

**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**



На правах рукописи

ФОРУТАН КАЗВИНИ САБА

**УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКЕНОВ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ КРЕКИНГЕ
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ И
УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических
веществ

Томск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Ивашкина Елена Николаевна

доктор технических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, профессор
отделения химической инженерии
Инженерной школы природных ресурсов

Официальные оппоненты:

Кудряшов Сергей Владимирович

доктор химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии нефти Сибирского
отделения РАН, г. Томск, заместитель
директора по научной работе

Дьячкова Светлана Георгиевна

доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет», г. Иркутск, профессор
кафедры химической технологии имени
Н.И. Ярополова

Защита состоится «14» октября 2025 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, 225 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в
научно-технической библиотеке Томского
политехнического университета и на сайте
dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета ДС.ТПУ.23, к.т.н.

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, flowing letters.

Назарова Г.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность диссертационной работы

Увеличение выхода светлых нефтепродуктов до 70 % является одной из важных задач нефтяной отрасли в Российской Федерации до 2035 г. Технология каталитического крекинга позволяет получать ценные непредельные газы, компоненты бензина и дизельного топлива из высококипящих фракций нефти и низкомаржинальных продуктов вторичной нефтепереработки. В настоящее время технология каталитического крекинга развивается в сторону производства сырья для нефтехимии – газообразных алкенов, наиболее востребованными среди них являются этилен, пропилен, бутилен. Ежегодно 400 млн т низших алкенов производятся различными способами. Около 60 % мирового нефтяного сырья используется в процессе каталитического крекинга, с применением этой технологии производится 59 % всего объема газообразных алкенов. Действующие установки каталитического крекинга в России – это 5 установок на основе шарикового катализатора по российской технологии и 11 установок с использованием микросферического катализатора, в том числе 7 по российской технологии и 4 по импортным технологиям, таким как Axens, UOP, Техасо и LUMUS. Актуальными задачами нефтеперерабатывающей промышленности России являются продолжение модернизации НПЗ для производства нефтепродуктов высокого класса экологической безопасности и обслуживание импортных технологий.

Для увеличения выхода алкенов в процессе каталитического крекинга применяют следующие подходы: оптимизация и регулирование условий проведения технологического процесса, усовершенствование химического состава катализатора и модернизация аппаратного оформления, либо технологической схемы.

В этой связи совершенствование условий проведения и аппаратного оформления процесса каталитического крекинга путем оптимизации конструкции лифт-реактора при переключении режима на производство газообразных алкенов является актуальным направлением исследований. При этом основной научной задачей является установление термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей реакторного процесса каталитического крекинга и определение условий интенсификации реакций образования низших алкенов с применением методов математического моделирования.

Работа выполнялась при поддержке гранта РНФ № 19–71–10015–П «Фундаментальные математические модели процессов переработки нефтяного сырья в высокооктановые бензины и дизельное топливо».

Цель научно-квалификационной работы

Целью диссертационной работы является увеличение выхода газообразных алкенов в процессе каталитического крекинга путем совершенствования технологических режимов и аппаратного оформления процесса каталитического крекинга с использованием методов математического, квантово-химического моделирования и инструментов вычислительной гидродинамики.

Для достижения цели поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследование промышленного процесса каталитического крекинга и установление закономерностей изменения выхода непредельных газов от условий проведения процесса, состава перерабатываемого сырья и гидродинамических режимов работы лифт-реактора.
2. Термодинамический анализ реакций крекинга с установлением влияния структуры изомеров углеводородов на термодинамическую вероятность реакций с образованием непредельных газообразных продуктов крекинга: теоретическая оценка потенциала для увеличения выхода легких алкенов; оценка влияния термобарических условий проведения процесса каталитического крекинга структурных изомеров алканов и алкенов C₆–C₈ на конверсию и равновесный состав продуктовой смеси лифт-реактора.
3. Детальный анализ кинетических параметров реакций протолитического крекинга n-алканов и изоалканов с участием брэнстедовских кислотных центров в различных положениях связи, а также оценка влияния температуры на термодинамические параметры реакций крекинга.

4. Построение гидродинамической модели промышленного лифт-реактора для установления закономерностей изменения профилей твердой и газовой фаз по температуре, объемной доле, векторам скорости потока в аппарате, скорости реакции, выходу углеводородных газов, бензина, газойля и кокса по высоте лифт-реактора.

5. Разработка научно-технических решений и рекомендаций по модернизации конструкции действующего промышленного лифт-реактора и поддержанию необходимых условий проведения процесса, обеспечивающих увеличение выхода низших алкенов в процессе каталитического крекинга.

Объектом исследования является технология и аппаратное оформление процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята, реализованного на установке КТ-1/1.

Предметом исследования являются термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности процесса каталитического крекинга.

Научная новизна

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Впервые установлены термодинамические закономерности вторичных реакций, протекающих в процессе каталитического крекинга: энергия Гиббса реакций крекинга уменьшается для изомеров C_6H_{12} $-[1,95 \div 74,81]$, $n-C_7H_{16}$ $-[35,01 \div 51,32]$, изомеров $i-C_7H_{16}$ $-[33,67 \div 71,05]$, изомеров C_8H_{16} $-[2,06 \div 89,85]$ кДж/моль в температурном диапазоне 788–903 К, соответственно. При этом реакции крекинга с участием изомеров C_6H_{12} и C_8H_{14} , наиболее чувствительны к изменению термобарических условий процесса каталитического крекинга. Равновесный выход пропилена при крекинге метилциклопентана увеличивается с 70,8 до 95,3% при увеличении температуры с 788 до 903 К при давлении процесса 0,078 МПа. Равновесный выход бутилена при крекинге 2-диметилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, 1,4-диметилциклогексана и пропилциклопентана изменяется в диапазонах – 75,8–97,0%; 76,6–97,2%; 85,3–98,5% и 71,1–95,4% ($T=788-903$ К; $P=0,078$ МПа), соответственно. Установлено, что при высокотемпературных условиях ($T \sim 903$ К) в зоне смешения сырья и катализатора лифт-реактора наблюдается практически полная конверсия циклических алканов и алкенов C_6-C_8 , что приводит к увеличению конверсии углеводородов в непредельные газы и позволяет приблизиться к достижению их теоретического выхода около 50%, в то время как в современных технологиях каталитического крекинга возможно получать газообразные алкены с выходом не более 20%.

2. Установлено, что реакции крекинга алканов, таких как бутан с образованием этана и этилена и пентана с образованием бутилена и метана, крекинга изо-алканов, таких как 2-метилбутан с образованием пропилена и этана; 3-метилпентана с образованием n -бутилена и этана, вносят основной вклад в образование легких алкенов в продуктах каталитического крекинга. При этом реакции крекинга бутана по второй, пентана по первой и гексана по второй С–С-связи характеризуются более высокими значениями скоростей ($k=3,93E-06 \div 1,6E-03$ с⁻¹, $k=1,63E-07 \div 9,13E-05$ с⁻¹, $k=5,55E-06 \div 2,12E-03$ с⁻¹, соответственно при 778–903 К) по сравнению с реакциями аналогичных углеводородов по иным С–С-связям. Установлено, что реакции крекинга 2-метилбутана с образованием пропена и этана и 3-метилпентана с образованием n -бутена и этана характеризуются более высокими значениями скоростей ($k=15,95E-08 \div 0,084E-05$ с⁻¹, $k=35,6E-08 \div 2,00E-05$ с⁻¹, соответственно при 778–903 К) по сравнению с реакциями аналогичных углеводородов по иным связям С–С-связям и образованием прочих продуктов.

3. Установлено, что увеличение числа форсунок для распыления сырья в лифт-реакторе с 4 до 8 на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра интенсифицирует тепломассоперенос и обеспечивает увеличение массовой доли легких газов с 12 до 50–60% по сравнению с традиционной существующей конструкцией при времени 8 секунд. Процесс коксообразования на поверхности цеолитсодержащего катализатора протекает менее интенсивно в лифт-реакторе с восемью форсунками в случае их расположения на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра (массовая доля кокса 9–10 %), чем при расположении форсунок на одном уровне (массовая доля кокса 14–15 %).

Теоретическая значимость работы

Результаты диссертационного исследования, включая установленные термодинамические, кинетические и гидродинамические закономерности процесса каталитического крекинга, протекающего в промышленном лифт-реакторе, позволяют расширить теоретические представления о технологии каталитического крекинга. Сформированные модели могут быть применены в широком диапазоне условий (температура от 490 до 630 °С, кратность циркуляции катализатора 6–18).

Полученные уравнения моделирования химической термодинамики, химической кинетики, результаты расчетов термохимических параметров могут быть применены к широкой группе реакций каталитического крекинга, преимущественно приводящих к образованию легких углеводородных газов.

Практическая значимость работы

На основании выполненных исследований разработан комплекс практических рекомендаций по увеличению выхода ценных продуктов крекинга – сырья нефтехимии (этилена, пропилена и бутиленов) путем модернизации промышленного лифт-реактора установки КТ-1/1 с расположением восьми форсунок на одном уровне и двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра, обеспечивающих повышение выхода газообразных алкенов до 50–60% мас. при концентрации кокса на катализаторе 15% мас. и 9% мас., соответственно.

Зарегистрирована программа для ЭВМ № 2025614429/69, которая используется для создания строгих термодинамических моделей реакций каталитического крекинга и термодинамического анализа реакций каталитического с целью оптимизации технологии глубокой переработки нефти. Программа применима для использования в нефтеперерабатывающей промышленности, научных и образовательных организациях для теоретического анализа процесса каталитического крекинга и численных исследований.

Разработанные модели используются в учебном процессе студентами и аспирантами, обучающимися по направлению «Химическая технология» в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Методология исследования

Методологической основой представленной диссертационной работы является комплексный междисциплинарный подход, направленный на установление физико-химических закономерностей каталитического крекинга и исследование влияния условий процесса и аппаратного оформления лифт-реактора каталитического крекинга на выход газообразных алкенов.

В рамках исследования выполнены термодинамический и кинетический анализ реакций вторичного крекинга, а также гидродинамический анализ процесса, протекающего в промышленном лифт-реакторе, реализованные на базе современных методов математического, квантово-химического и гидродинамического моделирования.

Методы исследования

В данной работе для установления термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей применяются следующие методы:

1. Расчет термодинамических параметров реакций крекинга (энтальпия, энергия Гиббса и энтропия) выполнен с использованием методов Constantinou-Gani и Joback, учитывающих функциональные группы в структуре углеводородных молекул, а также методов квантовой химии на основе теории функционала плотности (DFT).

2. Кинетические параметры реакций вторичного крекинга алканов и их изомеров рассчитывались по теории переходного состояния с определением энергий активации и констант скоростей реакций на основе данных квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности (DFT).

3. Гидродинамические закономерности установлены с использованием метода вычислительной гидродинамики (CFD), а именно Эйлера-Эйлера моделирования двухфазного твердо-жидкостного потока и трехмерного вычислительного моделирования с учетом теплопередачи и кинетики реакций крекинга.

Положения, выносимые на защиту

1. Положение о высокой термодинамической вероятности вторичных реакций крекинга изомеров гексена, гептана, октена и возможности достижения равновесного выхода низших алкенов C_2-C_4 в них 50-99% в диапазоне изменения температуры 788–903 К и давления 0,078–0,16 МПа.

2. Положение об увеличении энергии переходного состояния реакций каталитического крекинга *n*-алканов и изо-алканов бутана, пентана, гексана при изменении структуры их изомеров и положения разрыва связи C–C, приводящей к увеличению скорости образования непредельных газов C_2-C_4 .

3. Положение о гидродинамических режимах работы промышленного лифт-реактора каталитического крекинга, установленных с использованием методов вычислительной гидродинамики с учетом теплопередачи, кинетики целевых и побочных реакций модернизации аппаратного оформления конструкции лифт-реактора в зоне форсунок, обеспечивающих увеличение выхода газообразных продуктов C_2-C_4 .

Апробация работы

Результаты научных исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: на XXVI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр», г. Томск, НИ ТПУ, 2022 г., на II Международной научно-практической конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов», г. Томск, НИ ТПУ, 2022 г., на XII Международной конференции «Химия нефти и газа», г. Томск, ИХН СО РАН, 2022 г., на Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию начала добычи первой башкирской нефти, г. Уфа, УГНТУ, 2022 г., на XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, НИ ТПУ, 2023 г., на 77-ой международной молодежной научной конференции «Нефть и газ – 2023», г. Москва, РГУНиГ им. И.М. Губкина, 2023 г., на X Международной конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», г. Томск, ИХН СО РАН, 2023 г., на XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, НИ ТПУ, 2024 г., на XII International conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», г. Владимир, ИК СО РАН им. Г.К. Борескова, 2024 г., на XIII Международной конференции «Химия нефти и газа», г. Томск, ИХН СО РАН, 2024 г., на XXVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», г. Томск, НИ ТПУ, 2025 г.

Личный вклад состоит в формулировке и обосновании актуальности направления проводимых исследований процесса каталитического крекинга, проведении термодинамических, кинетических и гидродинамических исследований реакций вторичного крекинга углеводородов с целью образования низших олефинов, расчете термодинамических параметров реакций крекинга с образованием легких олефинов, оценке кинетических параметров реакций на основе энергии переходного состояния реагентов с кислотными центрами катализатора крекинга, разработке гидродинамической модели промышленного лифт-реактора, проведении исследовательских и оптимизационных расчетов с использованием разработанной гидродинамической модели. Результаты исследований, полученные лично Форотан С.К., являются оригинальными.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 2 статьи в журналах из списка ВАК, из них 1 статьи в изданиях, индексируемых базой Scopus, а также 3 статьи в изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science, получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов, заключения, списка литературы. Работа изложена на 191 страницах машинного текста, содержит 51 рисунка, 33 таблицы, библиография включает 125 наименования.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

В первой главе проведен анализ современного состояния технологии каталитического крекинга. Показаны возможности увеличения выхода легких алкенов при реализации технологии каталитического крекинга тяжелых углеводородов (ВГО/мазут) на основе «жестких» условий работы (процессы DCC, CPP, HS-FCC, NExCCTM) и рециркуляции нефти (процессы PetroFCCTM, High Olefin FCC, MILOS, Petrорiser, TMP, Indmax, MaxofinTM, SCC, ACOTM). Кроме того, проведен патентный обзор в области совершенствования технологии каталитического крекинга с целью интенсификации производства низших алкенов.

Показано, что представленные в литературе технологические решения относятся к направлениям, предполагающим существенную модернизацию или реконструкцию действующих промышленных объектов, а значит, требуют колоссальных капиталовложений. Подход, основанный на регулировании режимов проведения процесса, считается наиболее экономичным.

Выполнен анализ литературных источников, описывающих закономерности термодинамики и кинетики процесса каталитического крекинга. Несмотря на значительное количество исследований по экспериментальному и квантово-химическому кинетическому анализу реакций каталитического крекинга, существует пробел в части детального анализа кинетических параметров реакций протолитического крекинга n-алканов и их изомеров с участием кислотных центров Бренстеда в различных положениях связей, а также оценке влияния температуры на термохимические параметры на энергетических уровнях адсорбции и переходного состояния.

На основе анализа литературы отмечено, что до настоящего времени не достаточно изученным оказалось влияние гидродинамических режимов работы лифт-реактора на выход продуктов и конверсию сырья. Кроме того, не были предложены гидродинамические модели, которые могут предсказать эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга в непрерывном диапазоне рабочих условий с оценкой выхода углеводородных газов, бензина и кокса на поверхности катализатора.

Во второй главе представлена характеристика объекта исследования, приведена принципиальная технологическая схема процесса и реакторного блока установки каталитического крекинга. Выполнено теоретическое описание химизма и механизма реакций крекинга.

На рисунке 1 представлена принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга. Процесс протекает при $T=470-550$ °C, давлении 0,1–0,2 МПа, с использованием микросферического цеолитсодержащего катализатора (таблица 1). На рисунке 2 представлены исследуемые геометрии зоны форсунок для существующей конструкции промышленного лифт-реактора каталитического крекинга и предлагаемые варианты модернизации.

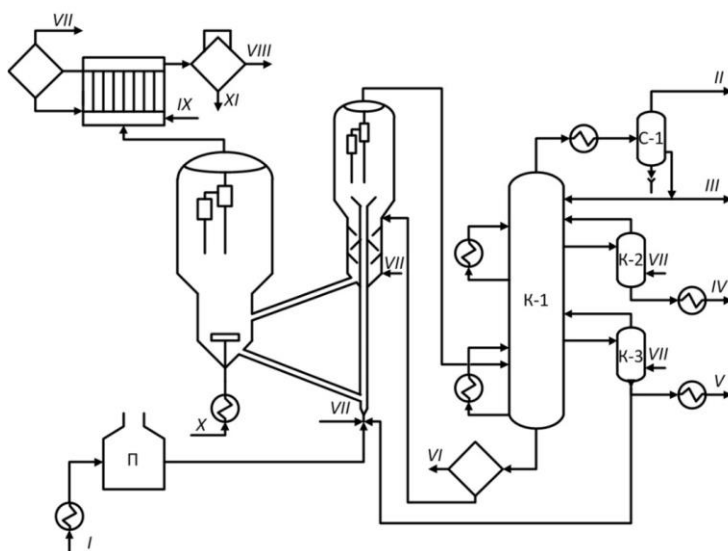


Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга; I– гидроочищенное сырье; II – жирный газ; III – нестабильный бензин ; IV – легкий газойль (фр. 195-310 °C); V – тяжелый газойль (фр. 310–420 °C); VII– рециркулятор и водяной пар; П– печь; Р-1– лифт-реактор; К-1– ректификационная колонна; Р-2– регенератор; К-2 и К-3– отпарные колонны

Геометрия зоны форсунок
существующего
промышленного лифт-реактора



Варианты модернизации зоны форсунок
а) б)



Рисунок 2 – Исследуемые геометрий зона форсунок в данной работе

Таблица 1 – Характеристика промышленного катализатора каталитического крекинга

Характеристика катализатора	Величина
Форма гранул катализатора	Микросферический
Насыпная плотность, г/см ³	0,7–0,9
Удельная площадь поверхности, м ² /г	170-300
Объем пор, (см ³ /г)	0,35
Химический состав Al ₂ O ₃ , % мас.	40
Размер частиц, микроны	80
Размер пор матрицы, нм	60
Размер пор цеолита Y, нм	0,74
Размер пор цеолита ZSM-5, нм	0,56
Сопротивление истиранию, % мас./час	0,3
Микроактивность (ASTM D 3907–03), % мас.	55–80

В таблице 2 представлен материальный баланс лифт-реактора каталитического крекинга.
Таблица 2 – Материальный баланс установки каталитического крекинга (% мас.)

Название потока	Псевдоожиженный слой с цеолитсодержащими катализаторами
Сырье (вакуумный газойль)	100,0
Продукты:	
Углеводородный газ (C_1-C_4)	22,4–24,0
Бензиновая фракция ($<195^\circ\text{C}$)	48,2–59,0
Фракция легкого газойля ($195-280^\circ\text{C}$)	9,0–16,5
Углеводородная фракция для производства технического углерода ($280-420^\circ\text{C}$)	8,5–10,0
Фракция тяжелого газойля ($> 420^\circ\text{C}$)	~3,2
Кокс	4,5–7,5
Потери	1,0

Анализ работы промышленного лифт-реактора показал, что температура лифт-реактора значительно влияет на конверсию сырья и, соответственно, на выход продуктов (бензина и непредельных газов). Повышение температуры лифт-реактора увеличивает конверсию, выход кокса. Но вместе с тем, при значительном увеличении температуры снижается выход бензина и увеличивает выход сухого газа. С другой стороны, при повышении температуры реактора до 540°C увеличиваются скорости вторичных реакций каталитического крекинга и, следовательно, выход ценных непредельных газов. Температура ввода сырья определяется из теплового баланса совместной работы реактора и регенератора и зависит от кратности циркуляции катализатора.

Процесс каталитического крекинга углеводородов основан на деструкции высокомолекулярных углеводородных компонентов сырья (вакуумного дистиллята) на углеводородные молекулы меньшей молекулярной массы (разрыв углерод-углеродной связи – первичные и вторичные реакции) в присутствии микросферического цеолитсодержащего катализатора. Таким образом, образуются продукты крекинга, такие как углеводородные газы (C_1-C_4), бензиновая фракция, среднедистиллятная фракция, тяжелый газойль. В качестве побочного продукта на поверхности катализатора откладывается кокс.

Механизм большинства реакций в процессе каталитического крекинга основан на образовании карбоний-ионов. Карбокатион является активным нестабильным промежуточным соединением в реакциях, который образуется при присоединении к углеводороду из электронодефицитных кислотных групп или при гетеролитическом разрыве связи углеводородной молекулы.

Схема механизма реакций крекинга с участием типов карбокатионов через переходные структуры карбокатионов представлена на рисунке 3 с оценкой энергетических характеристик промежуточных соединений.

Таким образом, реакции крекинга протекают через переходное состояние двух типов: I) протонирование и II) дегидрирование.

В третьей главе представлены методы и результаты определения термодинамических и кинетических параметров реакций крекинга с образованием легких алкенов.

Поскольку процесс каталитического крекинга в лифт-реакторе характеризуется значительным градиентом температуры по высоте аппарата ($50-60^\circ\text{C}$) расчеты термодинамических параметров были выполнены для условий, характерных как для максимальной температуры в зоны смешения сырья и катализатора (903°C), так и средней температуры процесса в отстойной зоне аппарата (788°C) и давлении 0,160 МПа.

Термодинамический анализ реакций крекинга гептана, гексена и октана (таблица 2) и всех типов изомеров выполнен на основе методов функциональных групп в структуре углеводородных молекул (методы Constantinou-Gani и Joback) и квантовой химии при условиях, соответствующих режимам работы промышленного реактора ($T=788-903^\circ\text{C}$, $P=0,1^\circ\text{C}$), таблица 3. В результате выполнена оценка энтальпии и энергии Гиббса приведенных реакций.

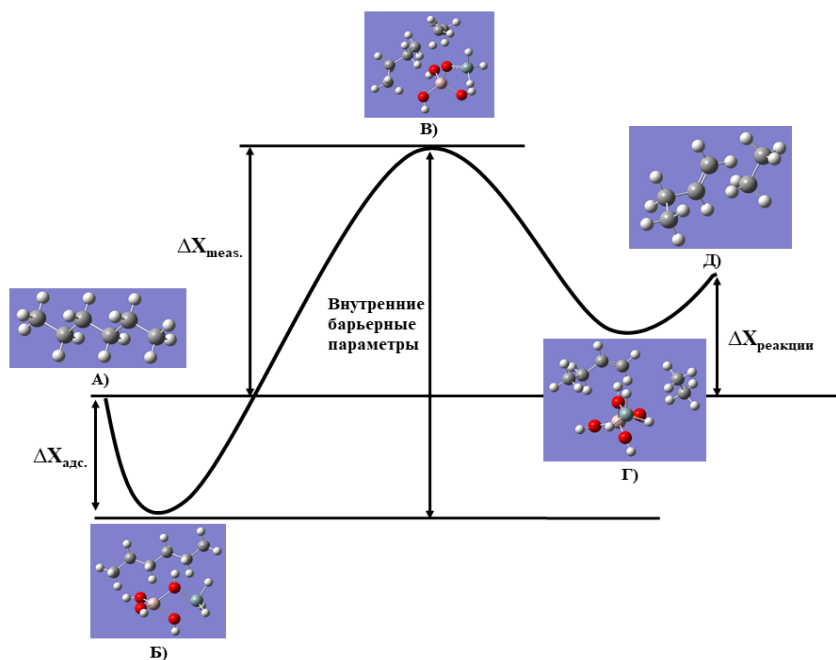


Рисунок 3 – Схема механизма реакций крекинга с оценкой энергетических характеристик переходного состояния; А – реагент в газовой фазе; Б – стадия адсорбции реагента; В – переходное состояние – промежуточное химическое соединение реагента на активном центре катализатора; Г – продукты крекинга с катализатором; Д – продукты химической реакции в газовой фазе; ΔX – изменение энтальпии, энергии Гиббса и энтропии

Суть методов Constantinou-Gani (уравнения 1–3) и Joback (уравнения 4–6) заключается в том, что термодинамические параметры рассчитывают на основе влияния каждой функциональной группы в молекулярной структуре соединения:

$$\Delta H_f^0(298.15K) = 10.835 + [\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j)] (kJ mol^{-1}). \quad (1)$$

$$\Delta G_f^0(298.15K) = -14.83 + [\sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j)] (kJ mol^{-1}). \quad (2)$$

$$C_p^0(T) = [\sum_k N_k(C_{pA1k}) + W \sum_j M_j(C_{pA2j}) - 19.7779] + [\sum_k N_k(C_{pB1k}) + W \sum_j M_j(C_{pB2j}) + 22.5981] \theta + [\sum_k N_k(C_{pC1k}) + W \sum_j M_j(C_{pC2j}) - 10.7983] \theta^2 (J mol^{-1} K^{-1}). \quad (3)$$

Здесь $\theta = \frac{T-298}{700}$; N_k – количество функциональных групп первого порядка в молекуле;

M_j – количество функциональных групп второго порядка в молекуле; $hf1$ и $hf2$ – параметры расчета стандартной энтальпии образования; $gf1$ и $gf2$ – параметры расчета энергии Гиббса; C_{pA1k} , C_{pA2} , C_{pB1} , C_{pB2} , C_{pC1} , C_{pC2} – параметры расчета стандартной теплоемкости образования. В методе Constantinou–Gani функциональная группа неароматического кольца не рассматривается, по этой причине в расчетах использовался метод Joback, содержащий коэффициенты для функциональной группы неароматического кольца:

$$\Delta H_f^0(298.15K) = [68.29 + \sum_k N_k(\Delta hf k)] (kJ mol^{-1}). \quad (4)$$

$$\Delta G_f^0(298.15K) = [53.88 + \sum_k N_k(\Delta gf k)] (kJ mol^{-1}). \quad (5)$$

$$C_p^0(T) = \{\sum_k N_k(C_{pAk}) - 37.93\} (10) + \{\sum_k N_k(C_{pBk}) + 0.210\} T + \{\sum_k N_k(C_{pCk}) - 3.91E - 04\} T^2 + \{\sum_k N_k(C_{pDk}) + 2.06E - 07\} T^3 (J mol^{-1} K^{-1}). \quad (6)$$

Здесь N_k – количество функциональных групп в структуре молекулы; Δhf – параметры расчета стандартной энтальпии образования; Δgf – параметры расчета стандартной энтальпии образования; C_{pA} , C_{pB} , C_{pC} – параметры расчета стандартной теплоемкости образования. Таблица

3 показывает полученные значения энтальпий и энергии Гиббса реакций вторичного крекинга с получением газообразных продуктов на основе метода функциональных групп.

Таблица 3 – Рассчитанные значения энтальпий и энергии Гиббса вторичных реакций крекинга (788–903 К и 0,1 МПа)

Химическая реакция	788 К		903 К	
	Энтальпия Реакции ΔH_f кДж/моль	Энергия Гиббса Реакции ΔG кДж/моль	Энтальпи я Реакции ΔH_f кДж/моль	Энергия Гиббса Реакции ΔG кДж/моль
1. Крекинг н-С ₇ H ₁₆				
н-С ₇ H ₁₆ (н-гептан) → С ₃ H ₆ (пропен) + С ₄ H ₁₀ (бутан)	77,36	-35,01	76,07	-51,32
2. Крекинг изо-С ₇ H ₁₆				
изо-С ₇ H ₁₆ (2-метилгексан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	70,49	-37,21	69,02	-52,83
изо-С ₇ H ₁₆ (3-метилгексан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	70,49	-33,95	69,02	-49,09
изо-С ₇ H ₁₆ (2,2-диметилпентан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	72,25	-52,92	70,31	-71,05
изо-С ₇ H ₁₆ (3-этилпентан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	70,49	-43,91	69,02	-60,50
изо-С ₇ H ₁₆ (3,3-диметилпентан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	72,25	-47,54	70,31	-64,89
изо-С ₇ H ₁₆ (2,3-диметилпентан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	78,32	-33,67	76,71	-49,90
изо-С ₇ H ₁₆ (2,4-диметилпентан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	78,32	-47,39	76,71	-65,62
изо-С ₇ H ₁₆ (2,2,3-триметилбутан) → изо-С ₄ H ₈ (2-метилпропен) + С ₃ H ₈ (пропан)	80,08	-52,25	78,00	-71,41
3. Крекинг С ₆ H ₁₂				
С ₆ H ₁₂ (Циклогексан) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	130,60	-48,75	128,91	-74,81
С ₆ H ₁₂ (Метилциклопентан) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	128,02	-1,95	122,49	-20,53
С ₆ H ₁₂ (1-гексен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	77,36	-35,08	76,07	-51,39
С ₆ H ₁₂ (2-этил-1-бутен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	92,05	-26,53	90,81	-43,74
С ₆ H ₁₂ (2-гексен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	87,12	-25,38	86,06	-41,73
С ₆ H ₁₂ (2-метил-1-пентен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	92,05	-22,14	90,81	-38,72
С ₆ H ₁₂ (2-метил-2-пентен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	100,73	-19,34	99,86	-36,80
С ₆ H ₁₂ (2,3-диметил-1-бутен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	99,88	-26,94	98,50	-45,35
С ₆ H ₁₂ (2,3-диметил-2-бутен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	104,19	-26,68	103,41	-45,72
С ₆ H ₁₂ (3-гексен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	87,32	-29,80	86,26	-46,82
С ₆ H ₁₂ (3-метил-1-пентен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	85,18	-31,04	83,76	-47,90
С ₆ H ₁₂ (3-метил-2-пентен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	100,73	-19,34	99,86	-36,80
С ₆ H ₁₂ (3,3-диметил-1-бутен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	86,95	-53,41	85,05	-73,75
С ₆ H ₁₂ (4-метил-1-пентен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	85,18	-40,17	83,76	-58,37
С ₆ H ₁₂ (4-метил-2-пентен) → 2С ₃ H ₆ (пропен)	95,15	-31,30	93,95	-49,67
4. Крекинг С ₈ H ₁₆				
С ₈ H ₁₆ (1-октен) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	77,36	-34,61	76,07	-50,86
С ₈ H ₁₆ (1,1-диметилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	134,58	-61,37	132,72	-89,85
С ₈ H ₁₆ (1,2-диметилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	139,00	-4,06	129,33	-24,27
С ₈ H ₁₆ (1,3-диметилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	139,00	-4,42	129,33	-24,69
С ₈ H ₁₆ (1,4-диметилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	139,00	-8,88	129,33	-29,79
С ₈ H ₁₆ (Циклооктан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	144,15	-54,97	142,17	-83,89
С ₈ H ₁₆ (Этилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	134,68	-24,04	129,07	-46,82
С ₈ H ₁₆ (Пропилциклопентан) → 2С ₄ H ₈ (1-бутен)	127,79	-2,06	122,38	-20,64
С ₈ H ₁₆ (1-октен) → 2С ₄ H ₈ (2-бутен)	57,43	-36,72	55,69	-50,34
С ₈ H ₁₆ (1,1-диметилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (2-бутен)	114,65	-63,48	112,34	-89,32
С ₈ H ₁₆ (1,2-диметилциклогексан) → 2С ₄ H ₈ (2-бутен)	119,07	-6,17	108,95	-23,75

Продолжение таблицы 3				
C ₈ H ₁₆ (1,3-диметилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-бутен)	119,07	-6,53	108,95	-24,16
C ₈ H ₁₆ (1,4-диметилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-бутен)	119,07	-10,99	108,95	-29,26
C ₈ H ₁₆ (Циклооктан)→ 2C ₄ H ₈ (2-бутен)	124,22	-57,08	121,79	-83,37
C ₈ H ₁₆ (Этилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-бутен)	114,75	-26,15	108,69	-46,29
C ₈ H ₁₆ (Пропилциклопентан)→ 2C ₄ H ₈ (2-бутен)	107,86	-4,17	102,00	-20,11
C ₈ H ₁₆ (1-октен)→ 2C ₄ H ₈ (2- метилпропен)	74,96	-45,45	46,58	-58,98
C ₈ H ₁₆ (1,1-диметилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-метилпропен)	105,18	-72,20	103,24	-97,96
C ₈ H ₁₆ (1,2-диметилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-метилпропен)	109,61	-14,89	99,85	-32,39
C ₈ H ₁₆ (1,3-диметилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-метилпропен)	109,61	-15,26	99,85	-32,80
C ₈ H ₁₆ (1,4-диметилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2-метилпропен)	109,61	-19,71	99,85	-37,90
C ₈ H ₁₆ (Циклооктан)→ 2C ₄ H ₈ (2- метилпропен)	114,76	-65,80	112,69	-92,01
C ₈ H ₁₆ (Этилциклогексан)→ 2C ₄ H ₈ (2- метилпропен)	105,29	-34,87	99,58	-54,93
C ₈ H ₁₆ (Пропилциклопентан)→ 2C ₄ H ₈ (2- метилпропен)	98,39	-12,89	92,90	-28,75

Для оценки термодинамических параметров реакций использован метод DFT, теоретическое приближение B3LYP, базис 3-21G в отношении таких исследуемых термодинамических параметров, как энтальпия и энергия Гиббса. Также метод DFT применен для расчетов термодинамических параметров и оптимальной 3D молекулярной конфигурации, в которой молекула имеет минимальную энергию, каждого компонента.

Исследованы реакции крекинга *n*-алканов C₄–C₆ (таблица 4) и их изомеров (таблица 5) с протолитическим мономолекулярным механизмом на бренстедовском кислотном центре катализатора цеолитного типа с оценкой энергетических характеристик переходного состояния. Для расчетов были выбраны три температуры 773 К, 848 К и 903 К на основе температуры переработки промышленной установки.

Выполнено моделирование конфигурации переходного состояния протолитического крекинга различных связей C–C для каждого *n*-алкана и изо-алканов (C₄–C₆). Определены термодинамические параметры, включая энтальпию (ΔH_{int}), энтропию (ΔS_{int}) и энергию Гиббса (ΔG_{int}) в переходных состояниях. Расчеты этого этапа были выполнены на основе уравнений 7–9.

$$\Delta X_{ads} = X_{комплекс} - (X_{n-алкан} + X_{катализатор}) \quad (7)$$

$$\Delta X_{meas} = X_{переходное\ состояние} - (X_{катализатор} + X_{n-алкан}) \quad (8)$$

$$\Delta X_{int} = \Delta X_{meas} - \Delta X_{ads} \quad (9)$$

Здесь X относится к энтальпии (H), энергии Гиббса (G) и энтропии (S).

В последствии энергия активации реакций крекинга и константа скорости реакции были получены с использованием классических уравнений 10 и 11, соответственно, на основе физико-химического молекулярного подхода:

$$E_a = \Delta H_{int} + RT \quad (10)$$

Здесь E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, а T — температура.

$$K(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{\frac{-\Delta G^{++}}{RT}} \quad (11)$$

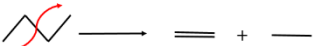
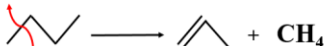
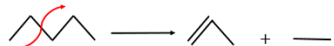
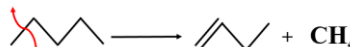
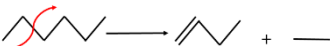
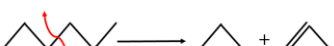
Здесь $K(T)$ – константа скорости реакции, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, ΔG^{++} – собственная энергия Гиббса (ΔG_{int}).

На основе рассчитанных значений термодинамических параметров адсорбции алканов и изо-алканов на центре Бренстеда катализатора цеолитного типа (энтальпии (ΔH_{ads}), энтропии (ΔS_{ads}) и энергии Гиббса (ΔG_{ads})) получены значения энергий активации и констант скоростей реакций при 773–848 К (табл. 4 и 5, соответственно).

Расчеты показали, что в зависимости от строения структурных и изомеров алканов и алкенов C₆–C₈ влияние термобарических условий на равновесный состав смеси и конверсию сырья различается. В реакциях крекинга *n*-C₇H₁₆ и изо-C₇H₁₆ достигается стопроцентная конверсия углеводородов во всем диапазоне рассматриваемых условий. В этой связи, термобарические условия не оказывают значительного влияния на конверсию сырья и состав

равновесной смеси. Реакции с участием изомеров C_6H_{12} , таких как метилциклопентан и изомеров C_8H_{14} , таких как 1,2-диметилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан и пропилциклопентан, наиболее чувствительны к изменению термобарических условий процесса каталитического крекинга. Поэтому повышение температуры увеличивает конверсию превращения углеводородов в ценные непредельные газообразные углеводороды, а повышение давления приводит к ее снижению. Результаты работы показали, что при высокотемпературных условиях в зоне смешения сырья и катализатора наблюдается практически полная конверсия циклических алканов и алкенов C_6-C_8 , что является благоприятным с точки зрения увеличения производства легких непредельных газов.

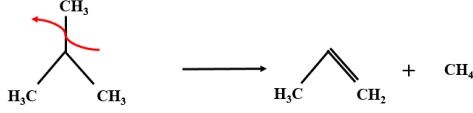
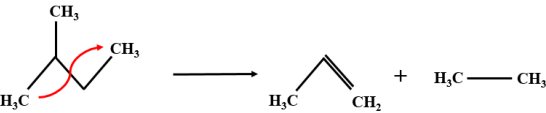
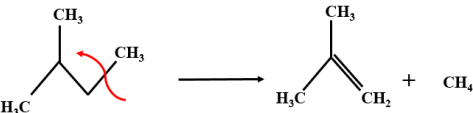
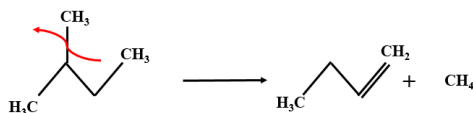
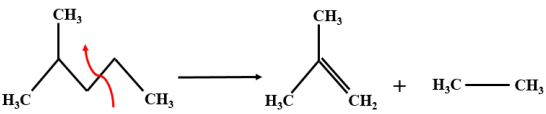
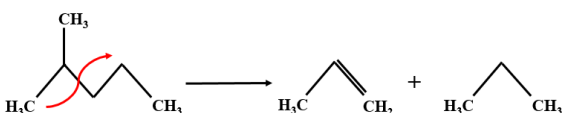
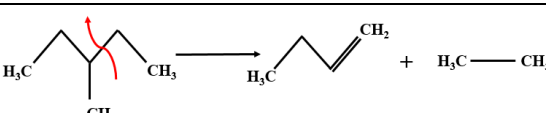
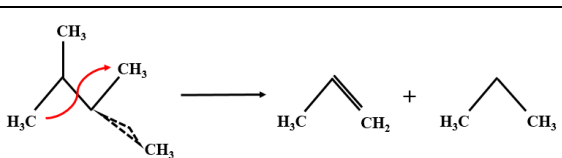
Таблица 4 – Энергия активации и константа скорости реакций крекинга н-алканов при 773–848 К и 0,1 МПа

№	Реакция крекинга	Продукты крекинга н-алканов	Энергия активации, E_a , кДж/моль	Константа скорости реакции при 773–848 К, k , 1/с
1		$C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	224,92	$3,93E-06$ ÷ $1,22E-04$
2		$C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	247,99	$4,34E-08$ ÷ $1,85E-06$
3		$C_5H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	233,54	$1,80E-09$ ÷ $1,12E-07$
4		$C_5H_{12} \rightarrow C_4H_8 + CH_4$	244,01	$1,63E-07$ ÷ $7,98E-06$
5		$C_6H_{14} \rightarrow C_4H_8 + C_2H_6$	199,61	$1,81E-07$ ÷ $9,24E-06$
6		$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	210,62	$4,89E-08$ ÷ $2,89E-06$

Показано, что разные изомеры по-разному чувствительны к изменению температуры. При этом с точки зрения термодинамики теоретический выход низших алкенов в крекинге может достигать 50%, в то время как в современных технологиях каталитического крекинга возможно получать газообразные алкены с выходом не более 20%.

Численные исследования показали, энергия активации крекинга бутана по второй связи с образованием этилена и этана почти на 23 кДж/моль меньше энергии активации крекинга бутана по первой связи с образованием пропилена и метана. Кроме того, константа скорости второй реакции в 90,5; 66,1 и 54,5 раза больше константы скорости первой реакции при 773; 848 и 903 К, соответственно. Определено, что энергия активации крекинга пентана по второй связи с образованием пропилена и этана практически такая же, как энергия активации той же реакции по первой связи (с образованием бутилена и метана). Константа скорости реакции превращения пентана в бутилен и метан в среднем в 5 раз больше, чем для аналогичной реакции с образованием пропилена и этана в исследуемом интервале температур. Далее было установлено, что энергия активации для крекинга второй связи гексана почти на 11 кДж/моль меньше энергии активации для крекинга третьей связи гексана. Константа скорости реакции для крекинга второй связи гексана с образованием бутилена в 3,7; 3,1 и 2,9 раза больше, чем реакция крекинга третьей связи гексана с образованием пропилена при 773; 848 и 903 К, соответственно.

Таблица 5 – Энергия активации и константа скорости реакций крекинга изо-алканов при 773–848 К и 0,1 МПа

№	Реакция крекинга	Продукты крекинга изо-алканов	Энергия активации, E_a , кДж/моль	Константа скорости реакции при 773–848 К, k , 1/с
1		изо- $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$	219,65	$7,79E-08 \div 4,42E-06$
2		изо- $C_5H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6$	203,88	$15,95E-08 \div 8,40E-06$
3		изо- $C_5H_{12} \rightarrow$ изо- $C_4H_8 + CH_4$	234,92	$0,37E-08 \div 0,30E-06$
4		изо- $C_5H_{12} \rightarrow$ н- $C_4H_8 + CH_4$	211,52	$8,94E-08 \div 5,23E-06$
5		изо- $C_6H_{14} \rightarrow$ изо- $C_4H_8 + C_2H_6$	239,68	$0,82E-08 \div 0,73E-06$
6		изо- $C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	219,46	$6,60E-08 \div 4,45E-06$
7		изо- $C_6H_{14} \rightarrow$ н- $C_4H_8 + C_2H_6$	190,91	$35,6E-08 \div 18,4E-06$
8		изо- $C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	206,69	$4,77E-08 \div 2,97E-06$

Результаты численных исследований показали, что изученные реакции крекинга изо-алканов имеют более низкий уровень адсорбции и переходного состояния энергии, чем соответствующие реакции крекинга н-алканов. Энергия активации образования изо-бутена через крекинг 2-метилбутана (изо-пентана) на 23 кДж/моль больше, чем образование н-бутена. В то время как константа скорости реакции крекинга 2-метилбутана с образованием н-бутена в 24 раза больше константы скорости реакции с образованием изо-бутена при 773 К. Энергия активации образования изо-бутена через крекинг 2-метилпентана (изо-гексана) на 48 кДж/моль больше, чем образование н-бутена через крекинг 3-метилпентана. Константа скорости реакции крекинга 3-метилпентана с образованием н-бутена в 43 раза больше, чем крекинга 2-метилпентана с образованием изо-бутена при 773 К. Энергия активации образования пропена

через реакции крекинга 2–метилбутана, 2–метилпентана, 2,3–диметилбутана составляет 203,8, 219,4 и 206,6 кДж/моль соответственно, в то время как константа скорости реакции образования пропена через крекинг 2–метилбутана оказалась самой высокой, $15,95 \cdot 10^{-8}$ 1/с, при 773 К. При повышении температуры от 773 до 848 К константы скорости реакции для всех реакций увеличиваются в 51–89 раз, что суммарно приводит к увеличению выхода ценных непредельных углеводородных газов.

В четвертой главе представлены результаты исследований гидродинамических закономерностей процесса каталитического крекинга. Предложены новые модели характеристик для макроскопического химико-динамического поведения процесса каталитического крекинга, включая образование углеводородных газов, бензина и кокса при конверсии газойля.

Представлены результаты моделирования двух вариантов расположения сырьевых форсунок в лифт-реактора, в том числе: 1) геометрия *a* с восьмью форсунками, распределенными в одной плоскости и углом между ними 45°; 2) геометрия *b* с восьмью форсунками, распределенными в двух плоскостях с расстоянием высоты между плоскостями 2 метра (рисунок 2). Две плоскости расположены на высоте 6,1 м и 8,1 м лифт-реактора. Каждая плоскость состоит из четырех форсунок, и угол между форсунками составляет 90°. Таблица 6 показывает геометрические размеры исследуемого лифт-реактора.

Выполнено математическое моделирование, включая гидродинамическое моделирование газо-твердых фаз и кинетическое моделирование каталитического крекинга с учетом геометрической конфигурации лифт-реактора.

Таблица 6 – Геометрические размеры исследуемого лифт-реактора

Геометрические параметры реактора	Значение	
	геометрия а)	геометрия б)
Длина лифт-реактора (м)	40,3	40,3
Диаметр лифт-реактора (м)	1,3 (расширяется до 1,4)	1,3 (расширяется до 1,4)
Длина форсунок (м)	0,3	0,3
Диаметр форсунок (м)	0,16	0,16
Количество форсунок	8 (на одной плоскости)	8 (на двух плоскостях)
Расстояние между плоскостями форсунок (м)	-	2
Угол форсунок (°) насадки с лифт-реактором	30	30
Диаметр трубы входа катализатора (м)	1,3	1,3

При кинетическом моделировании применена формализованная схема химических реакций, включающая превращения четырех lump-компонентов (рис. 3), сформированных на основе числа атомов углерода, включая кокс ($C_{24}H_{12}$), вакуумный газойль (ВГО (C_{13}^{+})), бензин (C_5 – C_{12}) и углеводородные газы (C_1 – C_4).

Физико-химические свойства углеводородных групп (кокс, ВГО, бензин, углеводородные газы), а также водяного пара и катализатора представлены в таблице 7. Пар является инертным компонентом и используется для пневмотранспорта катализатора.

При моделировании учтено, что катализатор и кокс представляют собой твердую фазу, тогда как газообразная фаза включает ВГО, бензин, углеводородные газы и водяной пар. Для описания кинетики использованы уравнения 12–15.

$$\varepsilon_s + \varepsilon_g = 1 \quad (12)$$

$$R_{ij} = (k_j a) \rho_g \varepsilon_s \prod_r \left(\frac{Y_r}{M_r} \right) \quad (13)$$

$$k_j = A_j e^{\frac{-E_r}{RT_g}} \quad (14)$$

$$a = e^{-K_d \cdot Y_{coke}} \quad (15)$$

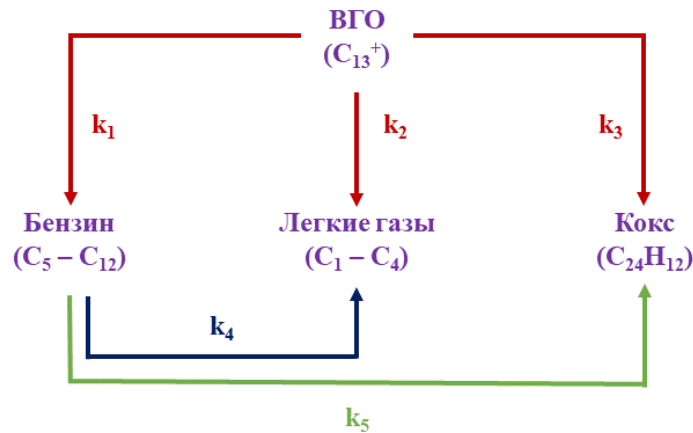


Рисунок 3 – Формализованная схема химических реакций каталитического крекинга
Таблица 7 – Физико-химические свойства углеводородных компонентов, пара и катализатора

Вещество	Плотность, кг/м ³	Теплоемкость, Дж/кг·К	Молекулярный вес, кг/кмоль	ΔH^0 , Дж/кмоль	Вязкость, кг/м·с
Кокс	2000	1090	300,3	$-1,71 \times 10^8$	$1,72 \times 10^{-5}$
ВГО	7,8008	2430	221,16	$-3,30 \times 10^8$	$7,00 \times 10^{-5}$
Бензин	3,5272	2420	100	$-2,80 \times 10^8$	$1,92 \times 10^{-5}$
УВ газы	1,7636	2420	50	$-1,25 \times 10^8$	$1,66 \times 10^{-5}$
Пар	0,635	2014	18	—	$1,34 \times 10^{-5}$
Катализатор	2100	1090	316	$6,92 \times 10^8$	—

Распределение твердых и газообразных фаз в моделях характеризуется термином объемной доли фаз, ε_s и ε_g . Непрерывность распределения фаз показана уравнением 12, которое равно единице во времени и пространстве. Молярная скорость образования и потребления компонента i в реакции j , R_{ij} , моделируется уравнением 13. Это уравнение применимо для сложных реакций, в которых участвуют несколько реагентов, поэтому скорость реакции основана на нескольких компонентах (индексированных r). Константа скорости реакции j , k_j , определяется уравнением Аррениуса (14). Образование кокса снижает активность катализатора крекинга, что учтено при моделировании через коэффициент дезактивации поверхности катализатора, уравнение 15. Удельная константа дезактивации катализатора, K_d , равна 0,729. На рисунке 4 показано распределение газовой и твердой фаз для двух типов геометрий. Показано, что в случае геометрии b имеет место высокая однородность в распределении фаз почти вдоль всего лифт-реактора, в частности, на высоте более 20 метров до конца высоты лифт-реактора. Это показывает, что в этом случае каталитическая (твердая) фаза удерживается в центре вдоль лифт-реактора. Эта однородность распределения увеличивает контакт между катализатором и газообразным углеводородным сырьем. При этом существует возможность улучшить гидродинамические параметры и распределение продуктов в аппарате за счет оптимального распределения фаз.

Рисунок 5 иллюстрирует поперечный профиль температуры катализатора на разных высотах лифт-реактора. Более холодный поток сырья (газа) охлаждает горячий регенерированный катализатор с 941 К до почти 820–840 К в зоне ввода сырья для обеих геометрий. Температура катализатора непрерывно снижается до 690–700 К и 640–650 К для геометрий а и b, соответственно, на высоте 20 м. На высоте 40 м (вблизи выходной зоны райзера) температура катализатора составила 670 К и 620 К для геометрии а и b, соответственно. Было получено, что температура катализатора для геометрии b достигает однородности на 50 К меньше, чем для геометрии а. В геометрии b, когда более холодное сырье вводится в лифт-реактор на высоте 6,1 м с четырьмя форсунками, оно снижает температуру катализатора.

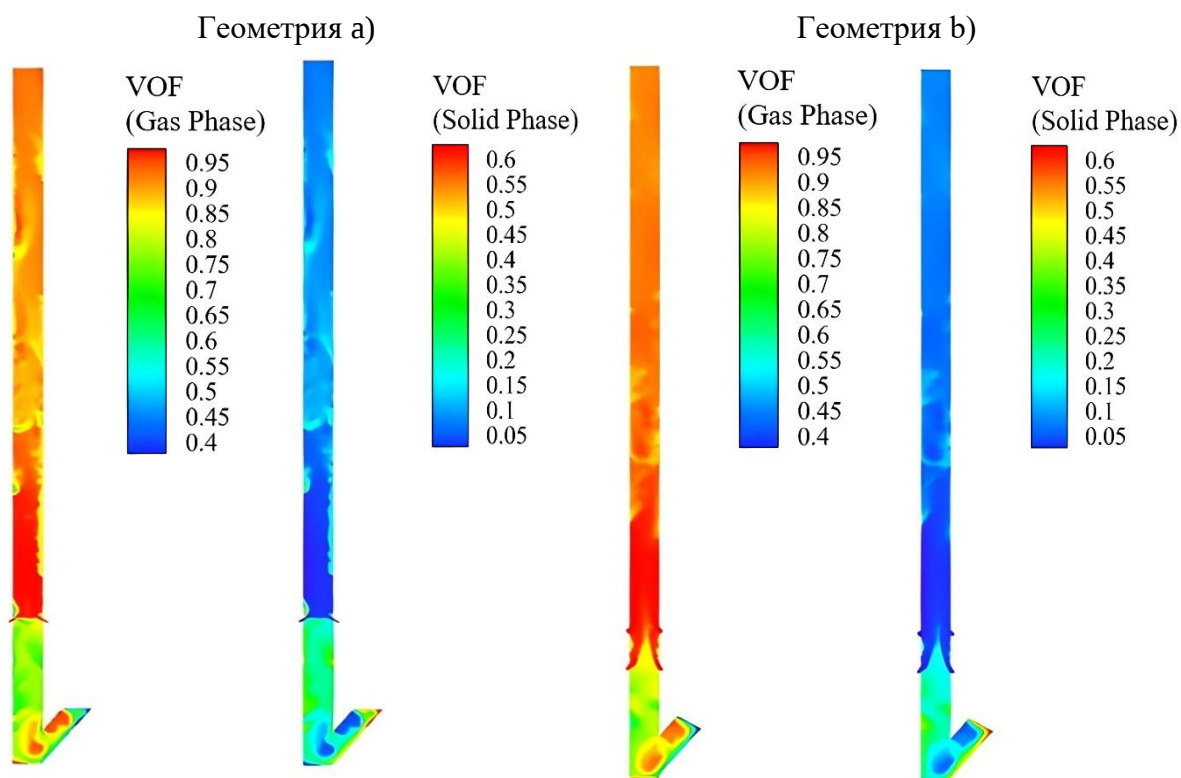


Рисунок 4 – Объемная доля газовой и твердой фаз для геометрии а и б

Численные исследования показали, что наибольший выход продуктов и конверсия газойля достигаются между 4 и 8 секундами. Большее время контакта не влияет на выход УВ газов, в то время как оно снижает выход бензина из-за побочных реакций и образования нежелательных продуктов. Максимальные значения выхода легких углеводородных газов 11,5, 11,8 и 12% масс. были получены при 8 секундах. При этом достигнутый уровень выхода бензина составляет 37,2, 38,5 и 38,5% масс. соответственно при конверсии газойля около 54%. Для этой традиционной геометрии промышленного реактора показатели выхода легких газов 12% масс., бензина 38–39% масс. и конверсии 54% могут быть улучшены за счет оптимизации условий работы, в большей степени кратности циркуляции катализатора.

Оценена эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга с двумя конфигурациями аппарата с восемью форсунками. Показано, что при распределении восьми форсунок на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра (геометрия б) улучшается распределение твердых частиц и газовых фаз (объем фракции). Это приводит к лучшему контакту между горячими регенерированными частицами катализатора и газообразным сырьем, которые вступают в химические реакции для получения желаемых продуктов. Таким образом, достигается массовая доля легких газов до 50% масс. и 60% масс. для геометрии а и б соответственно. Массовая доля образовавшегося кокса составила максимум 14–15% масс. и 9–10% масс. для геометрии а и б соответственно. Таким образом, хотя в геометрии б был получен более высокий выход легких газов, коксообразование менее интенсивно, чем в геометрии а. Это указывает на эффект улучшенного распределения твердо-газовых фаз. Также удалось добиться того, что температурные контуры фаз выравниваются на высоте около 20 метров, а основная зона химического превращения (реакции 1–5) находится на 10 метров выше области инъекции сырья через форсунки.

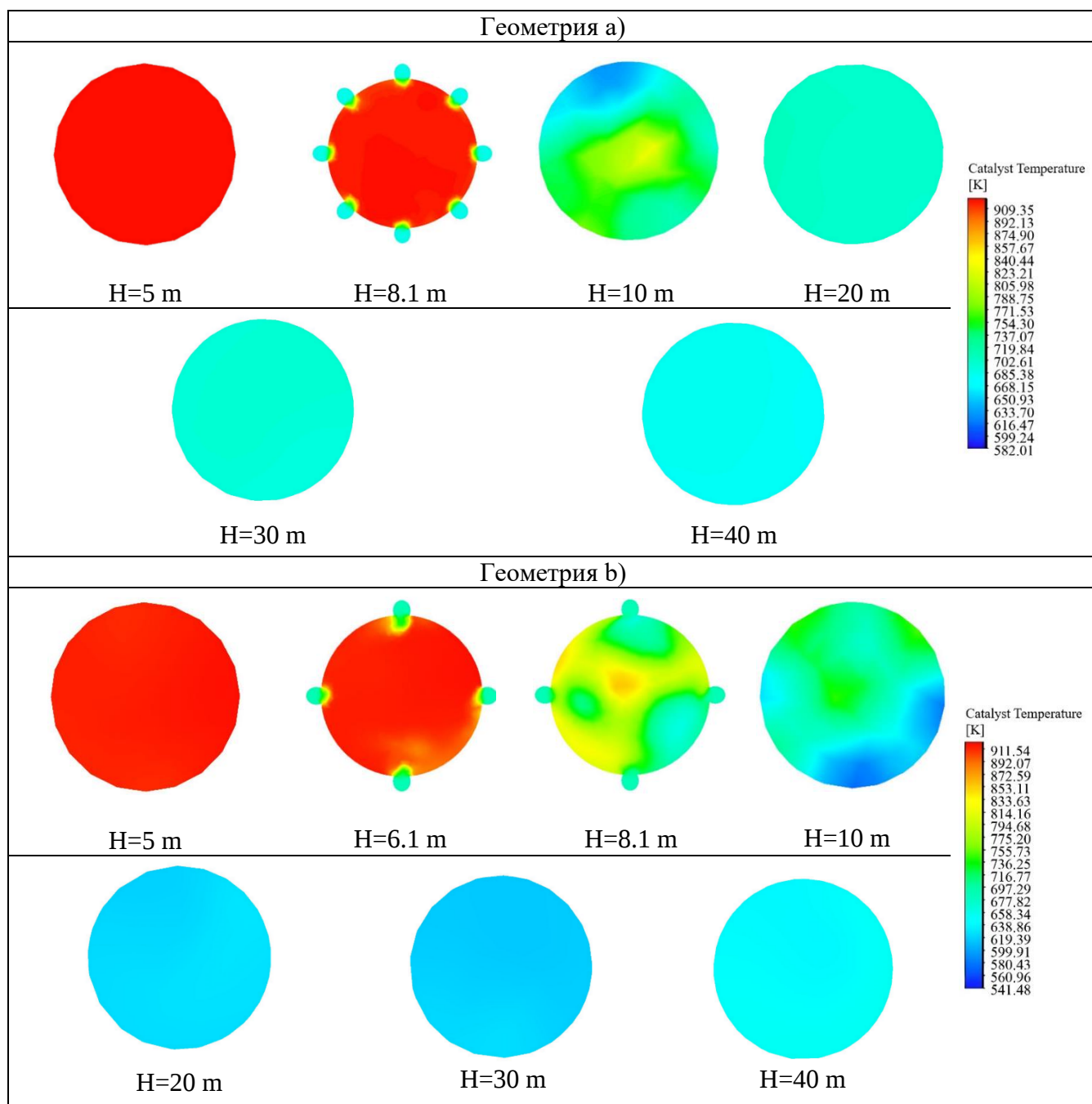


Рисунок 5 – Профиль температуры в поперечном сечении реактора на разных высотах

В заключении представлены итоги диссертационного исследования, даны рекомендации по совершенствованию условий работы процесса каталитического крекинга и реконфигурации зона форсунок установки лифт-реактора.

Выводы

1. На основе установленных термодинамических, кинетических и гидродинамических закономерностей процесса каталитического крекинга нефтяного сырья согласно выполненным численным исследованиям определены условия, обеспечивающие увеличение выхода непредельных газов до ~50% мас. путем оптимизации условий проведения и предложенных вариантов модернизации конструкции промышленного лифт-реактора.

2. Энтальпии реакций крекинга изомеров гексена с образованием пропилена, н- и изогептана; крекинга изомеров гептена с образованием пропилена, бутилена и крекинга изомеров октана с образованием бутилена изменяются в диапазонах [77,36–130,60], [69.02–80.08] и [77.36–144.15] кДж/моль, соответственно. Реакции крекинга изомеров гептана с образованием

пропилена и бутана наиболее термодинамически вероятны (энергия Гиббса = $-|33,67 \div 71,05|$ кДж/моль), чем реакции крекинга гексана и октана и их изомеров в условиях промышленного процесса каталитического крекинга ($T=788-903$ К, $P=0,078-0,16$ МПа).

3. В зависимости от строения структурных изомеров алканов и алкенов C_6-C_8 влияние термобарических условий на равновесный состав смеси и конверсию сырья различаются. Реакции с участием изомеров C_6H_{12} , таких как метилциклопентан и изомеров C_8H_{14} , таких как 1,2-диметилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан, 1,4-диметилциклогексан и пропилциклопентан, наиболее чувствительны к изменению термобарических условий процесса каталитического крекинга. Равновесный выход пропилена при крекинге метилциклопентана изменяется в диапазоне от 70,8 до 95,3% при температуре 788–903 К и давлении процесса 0,078 МПа и от 58,8 до 91,3% в аналогичном температурном диапазоне при давлении 0,16 бар. Равновесный выход 1-бутена при крекинге 2-диметилциклогексана, 1,3-диметилциклогексана, 1,4-диметилциклогексана и пропилциклопентана изменяется в диапазоне 75,8–97,0%; 76,6–97,2%; 85,3–98,5% и 71,1–95,4% ($T=788-903$ К; $P=0,078$ бар), соответственно, и 64,3–94,3%; 65,2–94,6%; 76,1–97,1% и 59,1–94% ($T=788-903$ К; $P=0,16$ бар), соответственно.

4. Повышение температуры каталитического крекинга увеличивает конверсию превращения углеводородов в ценные непредельные газы. В зоне смешения сырья и катализатора лифт-реактора каталитического крекинга, где температура достигает ~ 903 К, наблюдается практически полная конверсия циклических алканов и алкенов C_6-C_8 , что является благоприятным с точки зрения увеличения производства непредельных углеводородов и позволяет приблизиться к достижению теоретического выхода низших алкенов в крекинге около 50% в то время как в современных технологиях каталитического крекинга возможно получать газообразные алкены с выходом не более 20%.

5. Энергия активации крекинга бутана по второй связи с образованием этилена и этана почти на 23 кДж/моль меньше энергии активации крекинга бутана по первой связи с образованием пропилена и метана. При этом константа скорости крекинга бутана по первой связи равна $3,932E-06$; $1,228E-04$ и $10,683E-03$ с⁻¹ и константа скорости крекинга бутана по второй связи равна $4,341E-08$; $1,857E-06$ и $1,958E-05$ с⁻¹ при 773; 848 и 903 К, соответственно. Энергия активации крекинга пентана по второй связи с образованием пропилена и этана практически такая же, как энергия активации той же реакции по первой связи (с образованием бутилена и метана). Константа скорости реакции превращения пентана в бутилен и метан в среднем в 5 раз больше, чем для аналогичной реакции с образованием пропилена и этана в интервале температур 773–903 К. Энергия активации реакции крекинга гексана по второй связи почти на 11 кДж/моль меньше энергии активации крекинга гексана по третьей связи. Константа скорости реакции крекинга гексана по второй связи с образованием бутилена равна $1,817E-07$; $9,241E-06$ и $1,085E-04$ с⁻¹ и константа скорости реакции крекинга гексана по третьей связи с образованием пропилена равна $4,895E-08$; $2,896E-06$ и $3,739E-05$ с⁻¹ при 773; 848 и 903 К, соответственно.

6. Реакции крекинга изо-алканов имеют более низкий уровень адсорбции и энергии переходного состояния, чем соответствующие реакции крекинга н-алканов, описанные в выводе 4. Энергия активации образования изо-бутена через крекинг 2-метилбутана на 23 кДж/моль больше, чем реакции образования н-бутена. При этом константа скорости реакции крекинга 2-метилбутана с образованием н-бутена в 24 раза больше константы скорости аналогичной реакции с образованием изо-бутена при 773 К. Энергия активации образования изо-бутена через крекинг 2-метилпентана на 48 кДж/моль больше, чем образование н-бутена через крекинг 3-метилпентана. Константа скорости реакции крекинга 3-метилпентана с образованием н-бутена в 43 раза больше, чем реакции крекинга 2-метилпентана с образованием изо-бутена при 773 К. Энергия активации образования пропена через крекинг 2-метилбутана, 2-метилпентана, 2,3-диметилбутана составляет 203,8, 219,4 и 206,6 кДж/моль, соответственно, в то время как

константа скорости реакции образования пропена через крекинг 2–метилбутана равна $15,95 \times 10^{-8} \text{ с}^{-1}$, при 773 К.

7. Наибольший выход продуктов и конверсия газойля достигаются при времени контакта сырья и катализатора в традиционной технологии каталитического крекинга между 4 и 8 секундами. При времени контакта 8 секунд достигаются максимальные значения выхода непредельных газов 11,5, 11,8 и 12% мас. для гидроочищенного вакуумного дистиллята (фр.350–500°C, плотность 880–920 кг/м³ при 20°C) и цеолитсодержащего катализатора. При этом достигнутый уровень выхода бензина составляет 37,2, 38,5 и 38,5% мас. соответственно при конверсии газойля около 54%.

8. Согласно результатам гидродинамического моделирования лифт-реактора при размещении восьми форсунок на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра улучшается распределение твердых частиц и газовой фазы. Это приводит к более эффективному контакту между горячими регенерированными частицами катализатора и газообразным сырьем и интенсифицирует реакции вторичного крекинга с образованием непредельных углеводородных газов. Массовая доля образовавшегося кокса составляет 9–15% мас. в зависимости от расположения сырьевых форсунок.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Ивашкина Е.Н., **Форутан С.К.**, Назарова Г.Ю. Влияние термобарических условий на выход пропена и бутена в процессе каталитического крекинга нефтяного сырья // Химическая промышленность сегодня. – 2023. – № 3. – Р. 55-67.

2. Ивашкина Е.Н., **Форутан С.К.** Термодинамический анализ реакций получения низших олефинов в технологии FCC на основе учета функциональных групп в молекулах углеводородов и квантовой химии = Thermodynamic analysis of FCC reactions based on functional groups in hydrocarbon molecules and quantum chemistry for production of light olefins // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. – 2022. – Т. 333. – № 11. – Р. 101-114.

Статьи в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science

3. **Foroutan S.G.**, Ivashkina, E.N., Chuzlov, V.A. New characterization models for macroscopic chemical-hydrodynamic behavior of catalytic cracking riser-reactor with interactive patterns of severe operating conditions using CFD calculations // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2024. – № 165. – Р. 105767.

4. **Foroutan S.G.**, Ivashkina E.N., Chuzlov V.A. Influence of the configuration of feedstock injection nozzles on the hydrodynamic regime and performance of the catalytic cracking riser-reactor for production of light olefins using CFD modeling // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2025. – Vol. 98. – № 2. – Р. 91-107.

5. **Foroutan S.G.**, Ivashkina E.N. Kinetic analysis of monomolecular cracking of normal alkanes (C₄–C₆) over Brønsted acid site of zeolitic type catalyst with energetic tvaluation of transition states using quantum-chemical modeling // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2025. – (в печати).

Другие публикации

6. **Форутан С.К.** Термодинамический анализ реакций получения изобутилена и бутана в технологии FCC на основе учета функциональных групп в молекулах углеводородов // Сборник докладов XXVI Международной научной симпозиум имени академ. М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» –Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2022. – Т.2. – С. 168–170.

7. **Форутан С.К.** Влияние строения углеводородов с различными функциональными группами на термодинимические закономерности реакций FCC для получения газообразных продуктов пропилена и пропана // Сборник докладов II Международной научной практической конференции «Научная Инициатива иностранных студентов и аспирантов» –Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2022. – Т.1. – С. 744–749.

8. **Форутан С.К.**, Ивашкина Е.Н. Модели на основе методологии поверхности отклика для термодинамических расчетов FCC реакций с целью получения пропилена // Сборник докладов XII Международной конференции «Химия нефти и газа» –Томск: Изд-во ИОА СО РАН. – 2022. – С. 222–223.

9. **Форутан С.К.**, Ивашкина Е.Н. Анализ термодинамических условий процесса каталитического крекинга для увеличения выхода пропилена // Сборник докладов Международной научной практической конференции «90 лет начала добычи первой башкирской нефти» –Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2022. – Т.1. – С. 121–124.

10. **Форутан С.К.** Влияние условий проведения процесса крекинга на конверсию реакции получения бутилена // Сборник докладов XXIV Международной научной практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» –Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2023. Т.2. – С. 131–133.

11. **Форутан С.К.**, Назарова Г.Ю. Кинетический анализ реакции крекинга н-гексана с оценкой энергетических характеристик переходного состояния // Сборник докладов 77-ой Международной молодежной конференции «Нефть и газ 2023» –Москва: Изд-во РГУ нефти и газ (НИУ) имени И.М. Губкина. – 2023. Т.1. – С. 421–422.

12. **Форутан С.К.**, Назарова Г.Ю. Кинетический анализ реакции получения пропилена при крекинге пентана и гексана на основе метода переходного состояния // Сборник докладов X Международной конференции «Добыча, Подготовка, Транспорт нефти и газа» –Томск: Изд-во ИХН СО РАН. – 2023. – С. 101–103.

13. **Foroutan, S.G.**, Chuzlov, V.A. Macroscopic dynamic behavior characterization of catalytic cracking riser stationary-nonstationary zones at severe operating conditions // XXV Юбилейной Междунар. Науч.-практ. Конф. студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2024. Т.2. – С. 108–109.

14. **Foroutan, S.G.**, Ivashkina E.N. Quantum chemistry kinetic analysis for cracking reactions of normal and iso hexane based on transition state energetic evaluation for production of n-C4 and i-C4 in FCC process // Proceedings of XII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions» – Vladimir: Publication of Boreskov Institute of Catalysis. – 2024. – С. 168–169.

15. **Foroutan, S.G.**, Ivashkina E.N., Chuzlov, V.A. Dynamic hydro-chemical macroscopic behavior of FCC riser-reactor for production of light olefins at severe operating conditions // Сборник докладов XIII Международной конференции «Химия нефти и газа» –Томск: Изд-во ИОА СО РАН. – 2024. – С. 208–209.

16. **Foroutan, S.G.**, Chuzlov, V.A., Antonov, A.V. Redesigning of feed injection nozzles distribution for catalytic cracking riser-reactor aims for increasing the yield of light gases (C₁–C₄) // XXVI Международной научной практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2025. (в печати).

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

17. **Форутан С.К.**, Ивашкина Е.Н., Григораши М.С. Модуль расчета термодинамических параметров реакций каталитического крекинга методом функциональных групп в структуре углеводородных молекул № 2025614429/69. – 2025.

Подписано в печать 2025 г. Тираж 100 экз.
Кол-во стр. 20. Заказ №1985.
Бумага офсетная. Формат А5. Печать RISO.
Отпечатано в типографии ООО «Графика М»
634034, г. Томск, ул. Усова, 3.
Тел. 56-56-12