

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский 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**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Ивашкина Елена Николаевна

Томск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ..... | 14 |
| 1.1 Современные технологии каталитического крекинга..... | 17 |
| 1.1.1 Каталитический крекинг тяжелых углеводородов (ВГО/мазут) на основе «жестких» условий работы (DCC, CPP, HS-FCC, NE _x CC TM)..... | 17 |
| 1.1.2 Каталитический крекинг тяжелых углеводородов (ВГО/мазут) на основе подхода рециркуляции нефти (PetroFCC TM , High Olefin FCC, MILOS, Petroriser, TMP, Indmax, Maxofin TM , SCC)..... | 21 |
| 1.1.3 Специальный процесс крекинга нефти (ACO TM) | 26 |
| 1.2 Обзор патентной литературы в области совершенствования технологии каталитического крекинга с целью интенсификации производства низших алкенов | 27 |
| 1.3 Обзор подходов к определению термодинамических свойств молекул | 30 |
| 1.4 Кинетический анализ реакций вторичного каталитического крекинга с образованием C ₂ -C ₄ алкенов на основе квантово-химического моделирования.... | 35 |
| 1.4.1 Термохимическое моделирование реакций вторичного каталитического крекинга n-алканов с образованием низших алкенов с использованием квантово- химических методов | 36 |
| 1.4.2 Термохимическое моделирование реакций вторичного каталитического крекинга изо-алканов с образованием низших алкенов с использованием квантово- химических методов | 40 |
| 1.5 Обзор подходов к описанию гидродинамики лифт-реактора каталитического крекинга..... | 44 |
| 1.5.1 Характеристика эффективности лифт-реактора каталитического крекинга | 44 |
| 1.5.2 Гидродинамическое моделирование реакционного потока лифт-реактора каталитического крекинга | 46 |
| Выводы по главе 1..... | 52 |
| 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ..... | 55 |
| 2.1 Схема промышленной установки каталитического крекинга..... | 55 |
| 2.1.1 Общая схема технологии каталитического крекинга..... | 55 |
| 2.1.2 Характеристики реакторного блока установки каталитического крекинга нефтехимического завода..... | 57 |
| 2.1.2.1 Технологическая схема лифт-реактора каталитического крекинга..... | 57 |
| 2.1.2.2 Технологический контроль процесса каталитического крекинга..... | 59 |
| 2.2 Теоретическое описание процесса каталитического крекинга | 64 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 2.2.1 | Химизм реакций процесса каталитического крекинга..... | 64 |
| 2.2.2 | Современные представления о механизме процесса каталитического крекинга..... | 65 |
| | Выводы по главе 2..... | 70 |
| 3 | ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ КРЕКИНГА С ОБРАЗОВАНИЕМ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ | 72 |
| 3.1 | Метод определения термодинамических параметров реакций с образованием легких алкенов на основе вклада функциональных групп и квантово-химического метода DFT | 72 |
| 3.2 | Анализ влияния условий процесса каталитического крекинга на термодинамические параметры реакций с образованием легких алкенов | 81 |
| 3.3 | Установление кинетических закономерностей реакций крекинга n-алканов с образованием легких алкенов | 99 |
| 3.4 | Установление кинетических закономерностей реакций крекинга изоалканов с образованием легких алкенов и изоалкенов..... | 113 |
| | Выводы по главе 3..... | 125 |
| 4 | ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОГО УЗЛА ЛИФТ-РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА | 129 |
| 4.1 | Макроскопические гидродинамические закономерности процесса каталитического крекинга нефтяного сырья в промышленном лифт-реакторе... .. | 129 |
| 4.1.1 | Модели газового и твердого потока | 129 |
| 4.1.2 | Модели теплопередачи | 131 |
| 4.1.3 | Кинетическая модель процесса каталитического крекинга | 132 |
| 4.1.4 | Основы вычислительных гидродинамических расчетов | 135 |
| 4.1.5 | Численные исследования процесса каталитического крекинга в условиях эксплуатации лифт-реактора при высокой температуре и кратности циркуляции катализатора | 137 |
| 4.1.6 | Матрица условий эксплуатации и анализа..... | 138 |
| 4.1.7 | Модели анализа и характеристики дисперсионного анализа ANOVA | 140 |
| 4.1.8 | Анализ оптимизации..... | 145 |
| 4.2 | Влияние конфигурации форсунок на гидродинамический режим и эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга..... | 150 |
| | Выводы по главе 4..... | 161 |
| | ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ | 163 |
| | ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 167 |
| | СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 169 |
| | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 170 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | Функции термодинамических параметров по методам K.S. Pitzer и L. Constantinou-R. Gani..... | 184 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | Технологический контроль процесса каталитического крекинга..... | 187 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В | Копия свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ..... | 190 |

ВВЕДЕНИЕ

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 усовершенствование 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 РФФИ № 19-71-10015-П «Фундаментальные математические модели процессов переработки нефтяного сырья в высокооктановые бензины и дизельное топливо».

Целью диссертационной работы является увеличение выхода газообразных алкенов в процессе каталитического крекинга путем совершенствования технологических режимов и аппаратурного 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 C_6-C_8 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 термохимические параметры реакций крекинга.
4. Построение гидродинамической модели промышленного лифт-реактора для установления закономерностей изменения профилей твердой газовой

фаз по температуре, объемной доле, векторам скорости, скорости реакции, выходу легких 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.

Методология и методы 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.

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-Эйлерово моделирования двухфазного твердо-жидкостного потока и трехмерного вычислительного моделирования с учетом теплопередачи и кинетики реакций крекинга.

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 788–903К, 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% (Т=788–903 К; Р=0,078 МПа), соответственно. Установлено, что при высокотемпературных условиях (Т~ 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 н-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 C–C-связи характеризуются более высокими значениями скоростей ($k=3,93E-06 \div 1,6E-03 \text{ c}^{-1}$, $k=1,63E-07 \div 9,13E-05 \text{ c}^{-1}$, $k=5,55E-06 \div 2,12E-03 \text{ c}^{-1}$, соответственно при 778–903 К) по сравнению с реакциями аналогичных углеводородов по иным C–C-связям. Установлено, что реакции крекинга изо-C₅ (крекинга 2-метилбутана с образованием пропена и этана) и изо-C₆ (крекинга 3-метилпентана с образованием н-бутена и этана) характеризуются более высокими значениями скоростей ($k=15,95E-08 \div 0,084E-05 \text{ c}^{-1}$, $k=35,6E-08 \div 2,00E-05 \text{ c}^{-1}$, соответственно при 778–903 К) по сравнению с реакциями аналогичных углеводородов по иным связям C–C 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 %).

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 .

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 заключается в следующем:

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.

Личный вклад соискателя 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 алкенов, расчете термодинамических параметров реакций крекинга с образованием легких алкенов, 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 Фуртан С.К., являются оригинальными.

Степень достоверности результатов. Достоверность представленных результатов диссертационной работы подтверждается сравнением результатов численных исследований с экспериментальными и расчетными данными, представленными в литературе. Все достигнутые результаты и положения представленной диссертационной работы обсуждены на международных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах.

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.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, из них 2 статьи в изданиях, индексируемых базой Scopus, а также 3 статья в издании, индексируемом 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.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Добыча нефти ведется в 60 странах мира и 73,4% (-0,1% к 2022 г.) глобальной промышленной добычи приходится на 10 стран. Рисунок 1 показывает Топ-10 стран и мощность добычи нефти в 2023 г. Россия находится на 3-м месте с 530,0 млн т добыча нефти. Рисунок 2 показывает динамику глобальной добычи нефти от 2014 до 2023. Кроме того, потенциал промышленной добычи нефти зависит от ее запасов. Рисунок 3 показывает Топ-10 стран по объемам запасов нефти (млрд т), что составляет 86,0% от глобальных мировых запасов. Россия находится на 6-ом месте с 19,1 млрд т запасов нефти в 2023 г. Динамика глобальных запасов представляет собой 183,6; 231,0 и 244,2 млрд т в 2000 г., 2010 г. и 2023 г., соответственно [1].

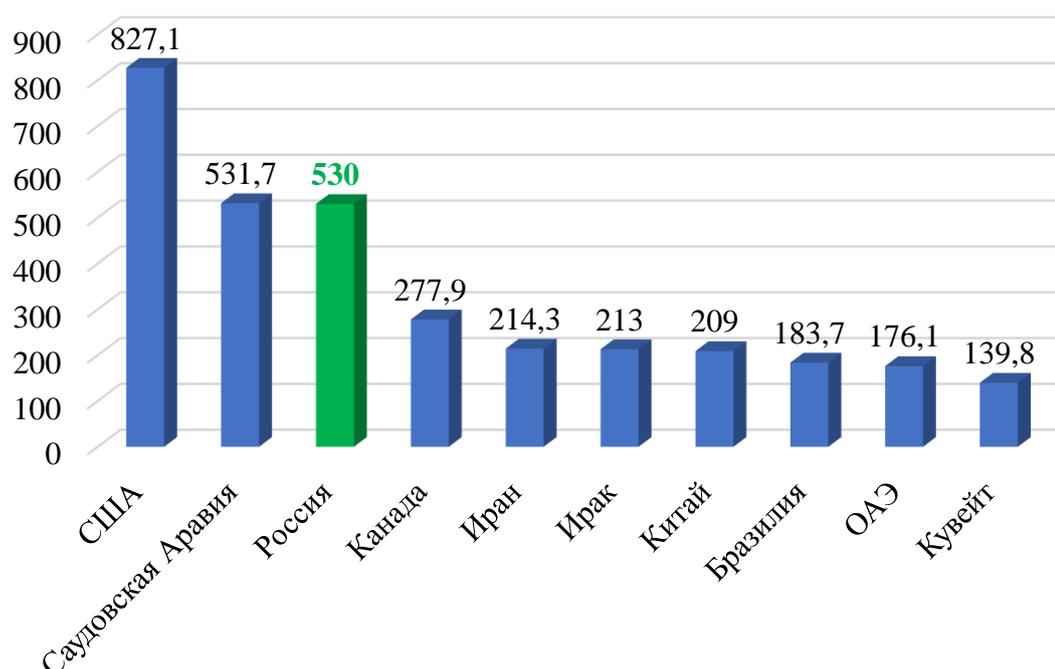


Рисунок 1 – Добыча нефти Топ-10 стран, млн т

В нефтехимической промышленности этилен, пропилен и бутилен являются ключевыми компонентами для производства различных полимеров. В 2023 г. этилен производился с мировой мощностью 227,3 мтвг в 50 странах мира (207 этиленовых комплексов). Россия производила 4,75 мтвг этилена в 2023 г. и находится на 12-ом месте в мире. Среднегодовые темпы роста производства

этилена являются 3,5% за последние 20 лет до 2020 г. и после этого значительно ускорились с 5,3%. Таким образом, ожидаемая мировая мощность производства этилена 234,2 и 268,8 мтвг до 2025 г и 2030 г., соответственно [1].

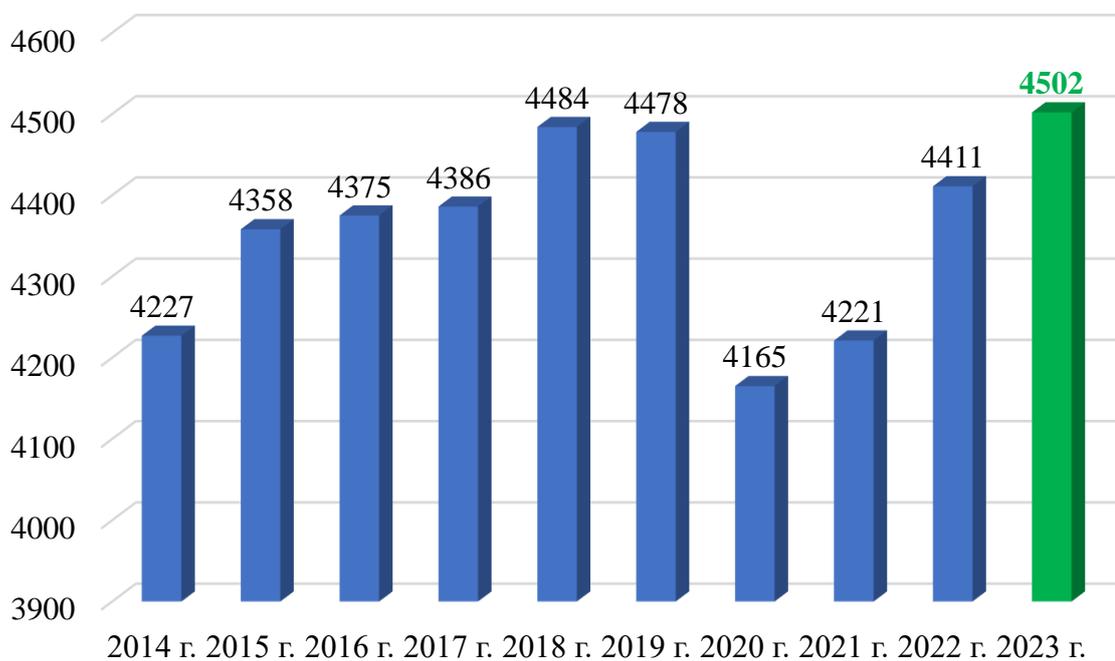


Рисунок 2 – Динамика добыча нефти 2014-2023, млн т

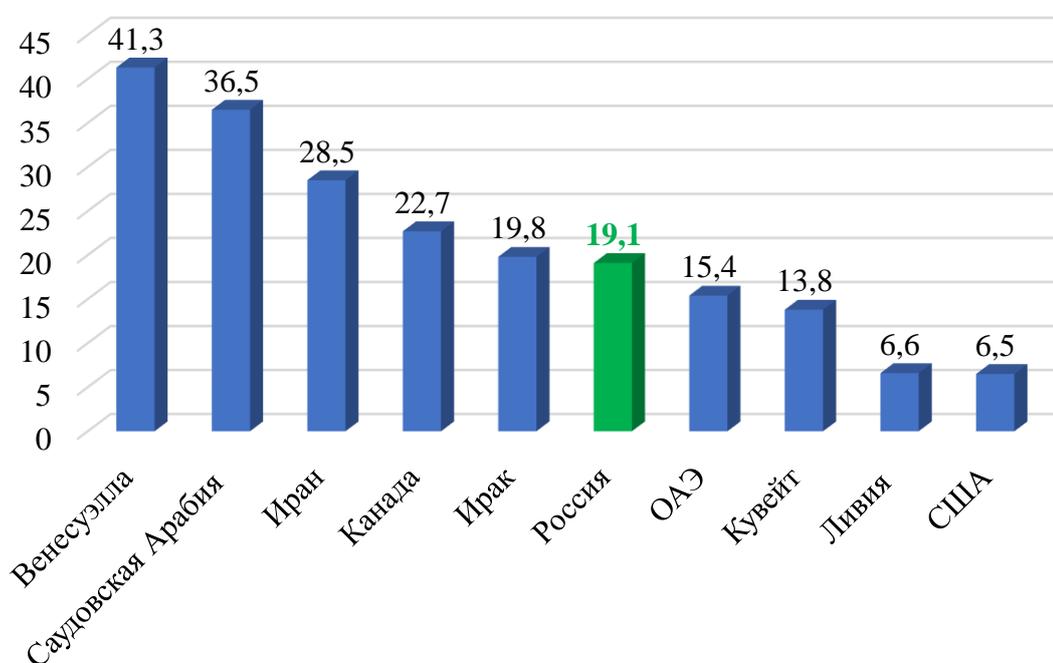


Рисунок 3 – Топ-10 стран на основе запасов нефти, млрд т.

Глобальная мощность производства пропилена составляла 147,1 и 154,7 мтвг в 2021 г. и 2022 г., соответственно. Она увеличилась на 8,3% до 167,5 мтвг в 2023 г. кроме того, увеличение мощности производства пропилена планируется до 179,2; 188,4 и 197,5 мтвг до 2025 г. 2027 г. и 2030 г., соответственно. В 2023 г. Россия имела 1,6% и 2,7% мировой мощности по производству и потребление пропилена, соответственно.

Мировая мощность по производству бутилена (н-бутилена) достигла 490 тыс. т в 2022 г. и, как ожидается, увеличится до 670 тыс. т. к. 2035 г. с среднегодовым темпом роста 3,12%. Страны Азиатско-Тихоокеанского региона (Китай, Япония, Южная Корея и Индия) занимают самую большую долю в мировых мощностях по производству бутена-1 и, по прогнозам, остаются крупнейшими производителями до 2032 г. [2]. Около 90% потребления бутилена идет на производство алкилатов и высокооктановых добавок, включая МТБЭ и ЭТБЭ [3].

Процесс каталитического крекинга является вторичным процессом переработки тяжелых фракций нефти. Тяжелые дистилляты атмосферной и вакуумной перегонки, деасфальтизаты и другие остаточные продукты подвергают процессу каталитического крекинга. Обычно вакуумный газойль является сырьем каталитического крекинга. В процессе каталитического крекинга получают ценные продукты, такие как углеводородные газы (C_1-C_4), бензин с октановым числом 85-93, легкий и тяжелый газойль.

Оригинальность каталитического крекинга в промышленных масштабах восходит к 1915 году, когда Almer M. McAfee из Gulf Refining Company разработал периодический процесс каталитического крекинга тяжелых нефтяных масел. Исследователи из Standard Oil of New Jersey (теперь компания Exxon-Mobil) разработали первую установку каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем на основе патента США № 2 451 804. Первая коммерческая установка каталитического крекинга (известная как Модель I FCC) начала переработку с 13000 баррелей в день на нефтеперерабатывающем заводе в Baton Rouge в 1942 году [4,5]. Обзор современных технологий каталитического крекинга представлен в разделах 1.1 и 1.2 на основе анализа современной литературы и патентов по

разработке технологии каталитического крекинга с целью производства низших алкенов.

1.1 Современные технологии каталитического крекинга

Процесс каталитического крекинга является важным процессом современной нефтепереработки, т.к. в силу высокой гибкости технологии позволяет получать как компоненты моторных топлив, так и ценные легкие углеводороды (C₁-C₄). В настоящее время наибольшее промышленное внимание уделяется крекингу тяжелого нефтяного сырья, такого как ВГО и мазут. Каталитический крекинг тяжелых углеводородов можно подразделить на: крекинг на основе «жестких» условий работы (технологии DCC, CPP, HS-FCC, NExCC™), крекинг на основе рециркуляции нефти (технологии PetroFCC™, High Olefin FCC, MILOS, Petroriser, TMP, Indmax, Maxofin™, SCC) и крекинг нафтосодержащего сырья (технологии ACO™). Таким образом оптимизация, обновление и инновация технологий и процессов на основе каталитического крекинга является актуальной задачей.

1.1.1 Каталитический крекинг тяжелых углеводородов (ВГО/мазут) на основе «жестких» условий работы (DCC, CPP, HS-FCC, NExCC™)

В данном разделе выполнен обзор технологий FCC для производства низших алкенов. Технология глубокого каталитического крекинга [Deep Catalytic Cracking-DCC] разработана компаниями Shaw Stone & Webster и RIPP-Sinopec. Сырьем по данной технологии являются тяжелые углеводороды ВГО и ВГО в смеси с атмосферным остатком с индексом CCR¹ 2,8% – 3,3%. Этот процесс работает между двумя режимами максимизации пропилена и максимизации изоалкенов. В режиме максимизации пропилена катализатором является СНР-1 и выход пропилена, этилена и бутена 13–23% мас., 4–7% мас. и 10–16% мас. соответственно. В режиме максимизации изоалкена катализаторами являются CS–1, CZ–1 и CZ–2, разработанными RIPP и выход изобутилена и изоамилена составляет 6,13% мас. и 6,77% мас. соответственно с выходами пропилена и нефти 14,29% мас. и 39,0% мас., соответственно. К концу 1980-х RIPP разработал процесс

¹ Conradson Carbon Residue

DCC. Первая операционная единица DCC введена в промышленную эксплуатацию с 1990 года, и в настоящее время в эксплуатации находятся 10 единиц DCC [6].

Технология процесса каталитического пиролиза [Catalytic Pyrolysis Process – CPP] является продолжением DCC, разработанная компаниями Shaw Stone & Webster и RIPP-Sinopec. Целью этого процесса является увеличение выхода этилена при сохранении производства пропилена. В продуктах процесса содержание 14,84% этилена, 22,21% пропилена и ароматических соединений в крекинг-нафте достигло 82,46% при температуре 610 °С. В этой технологии катализатор CEP-1(SY) разработан компанией RIPP и производится в отделение Qilu компании катализа SINOPEC. Основные черты этого процесса являются следующими: 1) катализатор может снизить необходимую энергию активации, что позволяет проводить реакцию при значительно более низкой температуре по сравнению с требуемым для парового крекинга; 2) катализатор обладает отличной гидротермальной стабильностью и высокой стойкостью к истиранию; 3) условия эксплуатации CPP более жесткие, чем RFCC; 4) тепло, необходимое для реакции крекинга, может быть обеспечено путем сжигания кокса и HCO в регенераторе, что делает реакцию полностью самоподдерживающейся; 5) стриппер специальной конструкции, расположенный между регенератором и реактором удаляет дымовой газ, который переносится от регенератора. Коммерческие пробные запуски были успешно завершены в начале 2001 г. на заводе PetroChina Daqing Refining & Chemical. Co. с использованием модернизированной установки DCC мощностью 80 тыс. т/год. В июне 2009 года на Shenyang Wax Chemical Company, входящей в состав Shenyang Chemical Group, была создана и введена в эксплуатацию первая в мире промышленная установка CPP мощностью 500 тыс. т/год [7].

Технология HS-FCC разработана совместно с Японским центром сотрудничества нефти (JCCP)/Nippon/Университетом нефти и минералов имени короля Фахата (KFUPM)/Saudi Aramco. В этом процессе были получены алкены C₂–C₄ 25–40% мас., в частности пропилен 15,919% мас. и ароматические соединения 35–50% мас. для крекинга тяжелого нефтяного сырья, в том числе ВГО, кубового остатка гидрокрекинга, DAO и атмосферного остатка. Полукоммерческая

установка с мощностью 3000 баррелей в сутки была введена в эксплуатацию на НПЗ JX Mizushima в начале 2011 года. Особенности этой технологии: 1) более жесткие условия эксплуатации, чем у традиционной FCC, температура 550–600 °С позволяет селективно производить пропилен; 2) реактор с нисходящим потоком, который обеспечивает меньшее время пребывания; 3) короткое время пребывания углеводородов (<0.5 с) используется для предотвращения термического крекинга и, следовательно, снижает выход сухого газа и кокса. Короткое время пребывания также подавляет нежелательные вторичные реакции, такие как реакции переноса водорода, которые потребляют алкены [8-9]. Рисунок 4 представляет схему процесса HS–FCC.

NExCC™ был разработан Fortum, имеет три особенности новой конструкции реактора с многоходовыми циклонами, более низкой скоростью газа, чем FCC, и другим режимом потока в регенераторе. Многоходовой циклон более эффективен для работы с более высокой загрузкой катализатора в циклон при более низких скоростях и меньшем перепаде давления, чем обычные однопортовые циклоны. Эта технология находится в стадии пилотного исследования, и был достигнут выход пропилена около 16% мас. Эта технология была разработана для работы в более тяжелых условиях с более высокой температурой, более коротким временем контакта и более высоким соотношением кат. к сырью. Наилучшим преимуществом этого процесса является компактность установки за счет возможности создания крупногабаритного оборудования с малым отношением высоты к диаметру [10]. Рисунок 5 представляет конструкцию реактора процесса NExCC™.

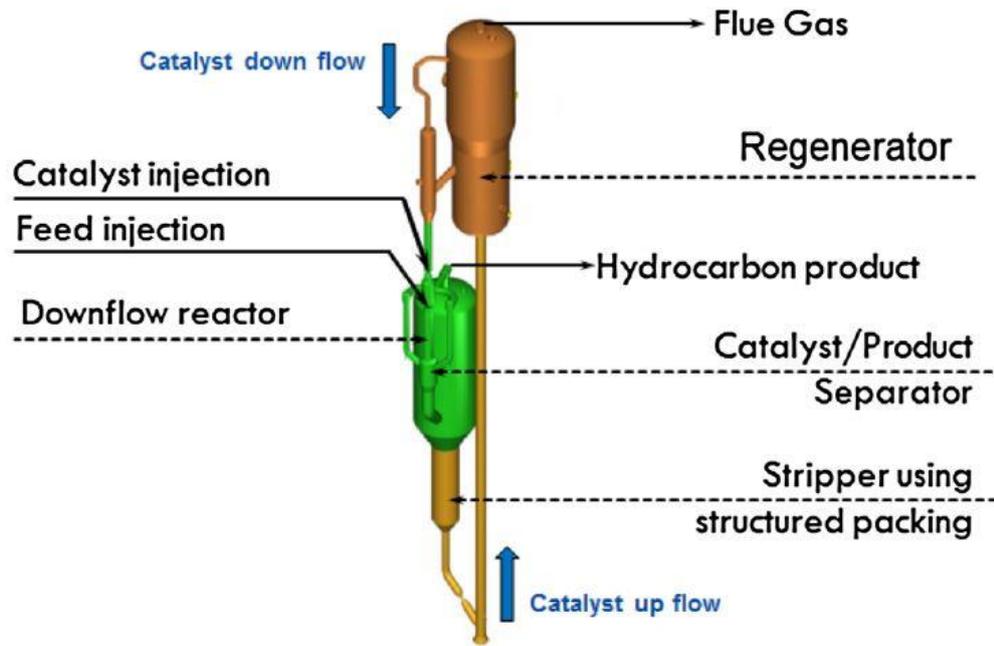


Рисунок 4 – Схема процесса HS-FCC

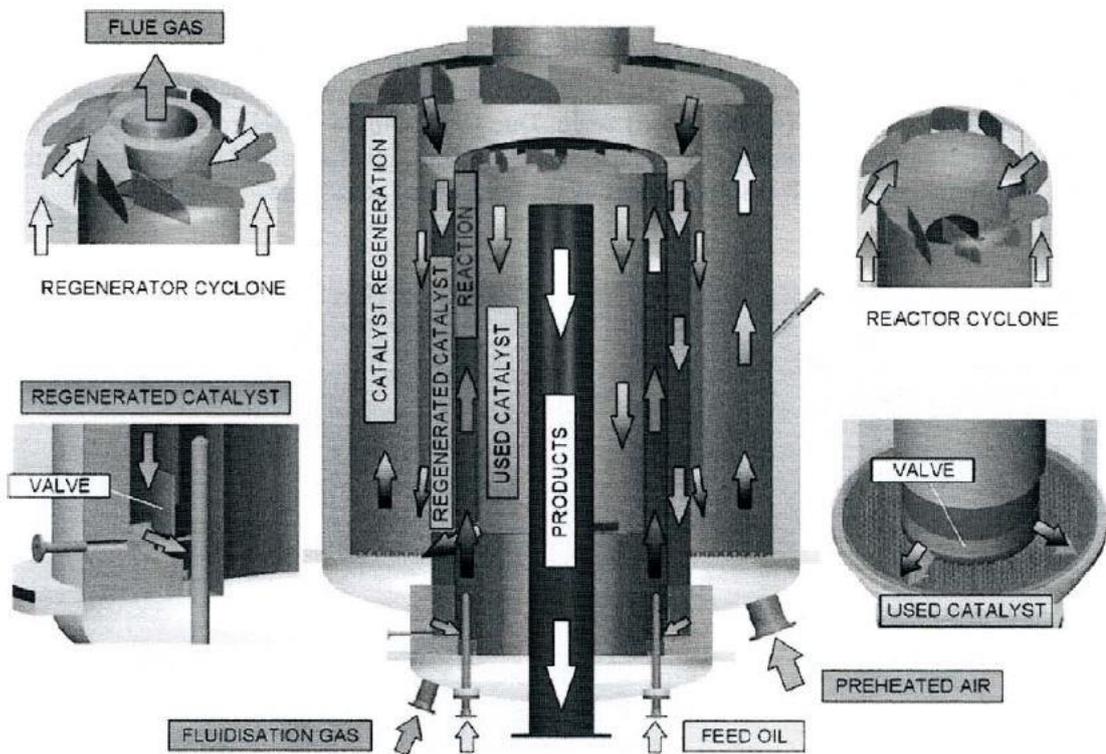


Рисунок 5 – Конструкция реактора процесса NExCC™

1.1.2 Каталитический крекинг тяжелых углеводородов (ВГО/мазут) на основе подхода рециркуляции нефти (PetroFCC™, High Olefin FCC, MILOS, Petrорiser, TMP, Indmax, Maxofin™, SCC)

Компания UOP разработала технологию PetroFCC™ с целью производства сырья для нефтехимии, в частности пропилена, с выходом около 22% мас. Рисунок 6 представляет конструкцию реактора и регенератора процесса PetroFCC.

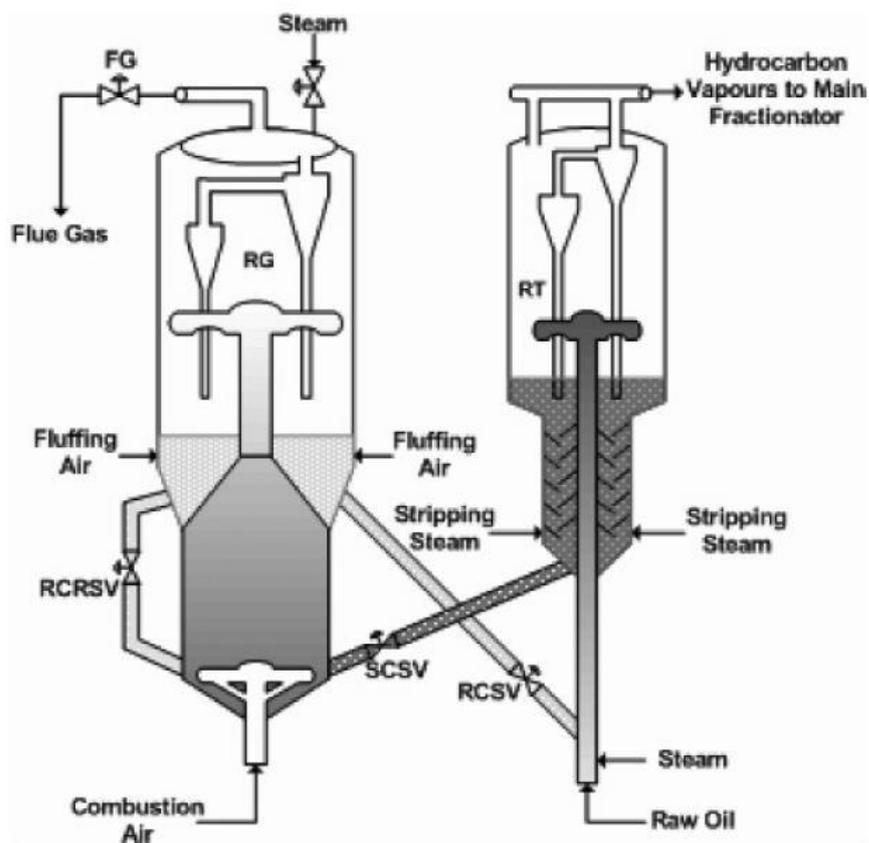


Рисунок 6 – Конструкция реактора и регенератора процесса UOP PetroFCC

Условия работы этой установки FCC очень уникальны: высокая температура 510–620 °С и рециркуляция нефти. Выход ароматических соединений также очень высок, и его можно объединить с ароматическим комплексом [11]. Компания Petrobras разработала технологию FCC с высоким содержанием алкенов (High Olefin FCC) с выходом пропилена около 22–25% мас. уникальной особенностью этой технологии является реактор с пониженным давлением и второй параллельный лифт-реактор для переработки нефти. Данная технология применялась для крекинга смеси ВГО и мазута [12].

Компания Shell предложила технологию MILOS (селективный процесс средних дистиллятов и низших алкенов²). Целью этой технологии является увеличение количества легких алкенов, а также дизельных фракций. Второй реактор не с восходящим потоком, а с плотным слоем работает при температуре 565–620 °С, температура достаточно высокая для достижения приемлемой конверсии нефти. Еще одним новым аспектом этой технологии являются моноблочные реакторные циклоны с коксоуловителем. Сообщается о выходе пропилена 10–17% мас. [13].

Две технологии Petroriser от IFP/S&W, лицензированные Axens в Абу-Даби (Ruwais НПЗ) для очень крупной установки RFCC производительностью 127 000 баррелей в сутки, и технология TMP от Sinopet являются еще одним примером производства пропилена с высоким выходом в параллельном лифт-реакторе рециркулируемой нефти из переработанного крекинга нефти из ВГО или смешанное сырье ВГО. В первом лифт-реакторе происходит крекинг AR и ВГО, а во втором лифт-реакторе происходит рецикл и крекинг нефти в более жестких условиях. Рабочая температура в первом и втором реакторе 510–540 °С и 550–600 °С, соответственно. В этих технологиях также изучались различные точки закачки оборотной нефти [14-16]. Рисунок 7 представляет конструкцию реактора процесса Petroriser.

Процесс Indmax разработан Индийской нефтяной корпорацией³ и лицензирован ABB Lummus Technology Inc., а первая промышленная установка была введена в эксплуатацию в 2003 году на Guwahati НПЗ (Ассам, Индия). Жесткие условия работы в этом процессе: температура 530–600 °С, соотношение кат/сырье 12–20, разбавляющий пар 3–50% мас. и температура регенерации 650–750 °С. Для увеличения производства низших алкенов часть продуктов рециркулируют в лифт-реактор и вводят выше (ниже по потоку) входа ВГО, а рециркулирующий поток нефти составляет около 40% мас. Состав катализатора в

² Middle distillates and lower olefins selective process

³ Indian Oil Corporation

этом процессе особенный: 1–6% масс. ультрастабильного Y-цеолита, 8–25% масс. пентасилового цеолита и 91–60% масс. неокислотного компонента и связующего. Этот состав делает катализатор устойчивым к металлам и может работать с высокой концентрацией ванадия на равновесном катализаторе. Эта способность принимать сырье с высоким содержанием металлов очень важна для переработки нефтяных остатков [17-18]. Рисунок 8 представляет конструкцию реактора и регенератора процесса Indmax.

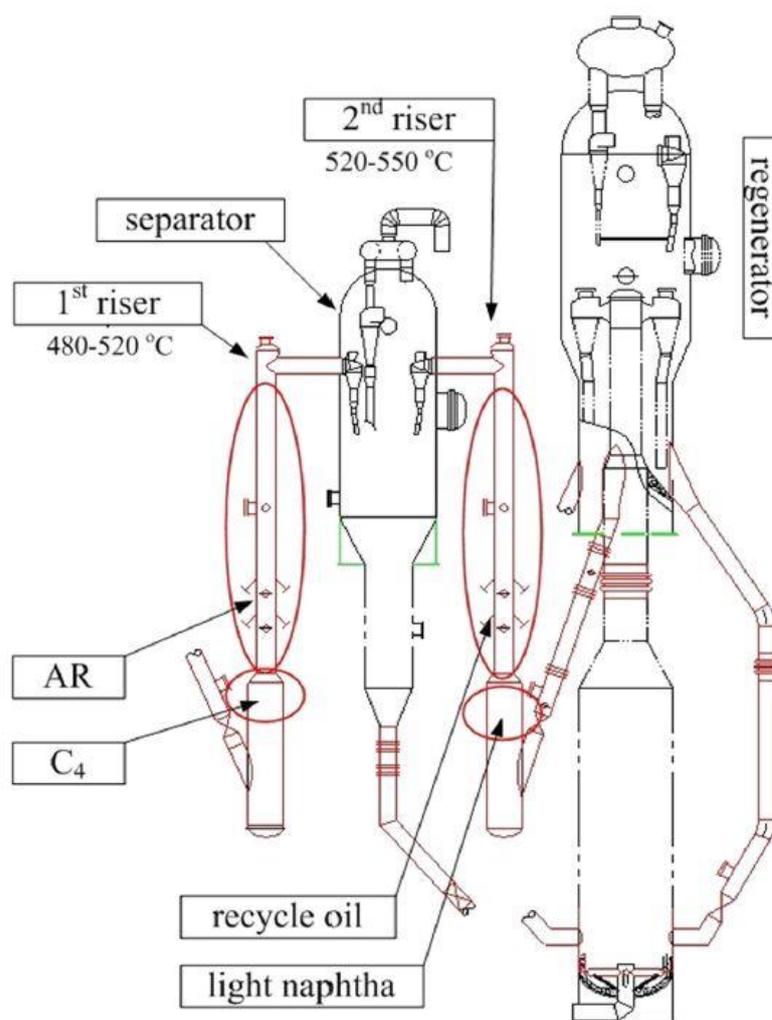


Рисунок 7 – Конструкция реактора процесса Petroriser

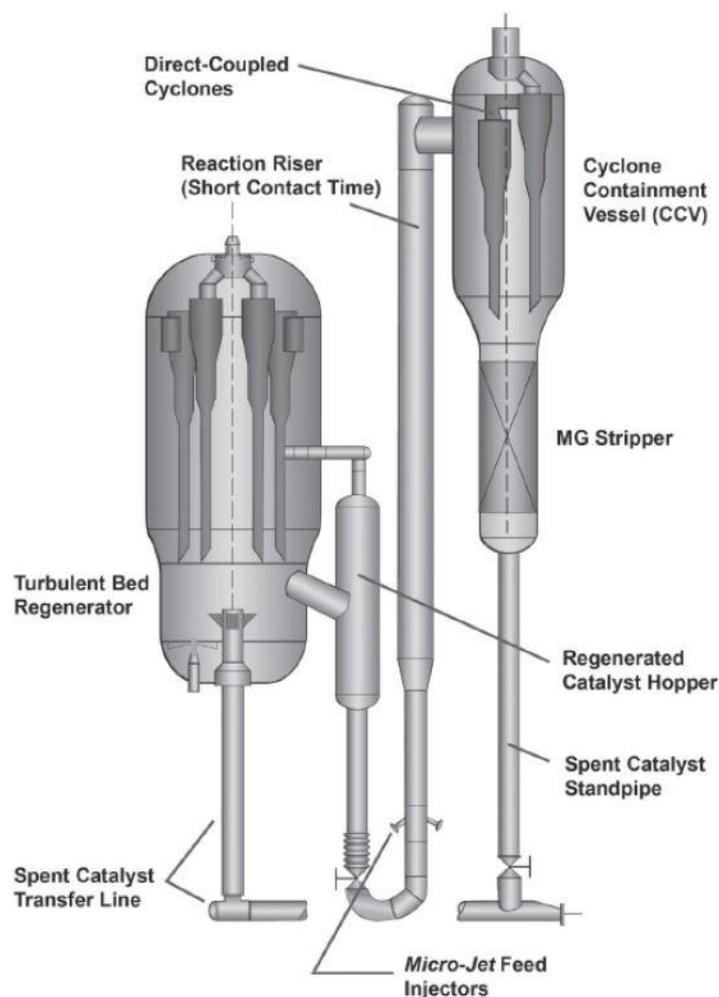


Рисунок 8 – Конструкция реактора и регенератора процесса Indmax [19].

Технология Maxofin™ (MAXimize OleFInS), разработанная совместно с Kellogg Mobil и лицензированная Kellogg Brown and Root LLC (KBR). Аспект новизны этого процесса состоит как в условиях работы, так и в конструкции аппаратуры. Условия процесса включают парафиновое сырье: C/O 23:1, алкеновое сырье: C/O 15:1 и катализатор фирмы Grace (сверхстабильный цеолит⁴ Y) и добавку катализатора Maxofin-3 с высоким содержанием цеолита ZSM-5, а также аппаратное обеспечение включает двухрядную конструкцию с системой внутренней циклонной сепарации, регенератор Regen Max и сырьевая насадка «Atomax-2». Выход пропилена по этой технологии составляет около 18–20% мас. [20-21]. Рисунок 9 представляет конструкцию реактора процесса Maxofin™.

⁴ Ultrastable zeolite

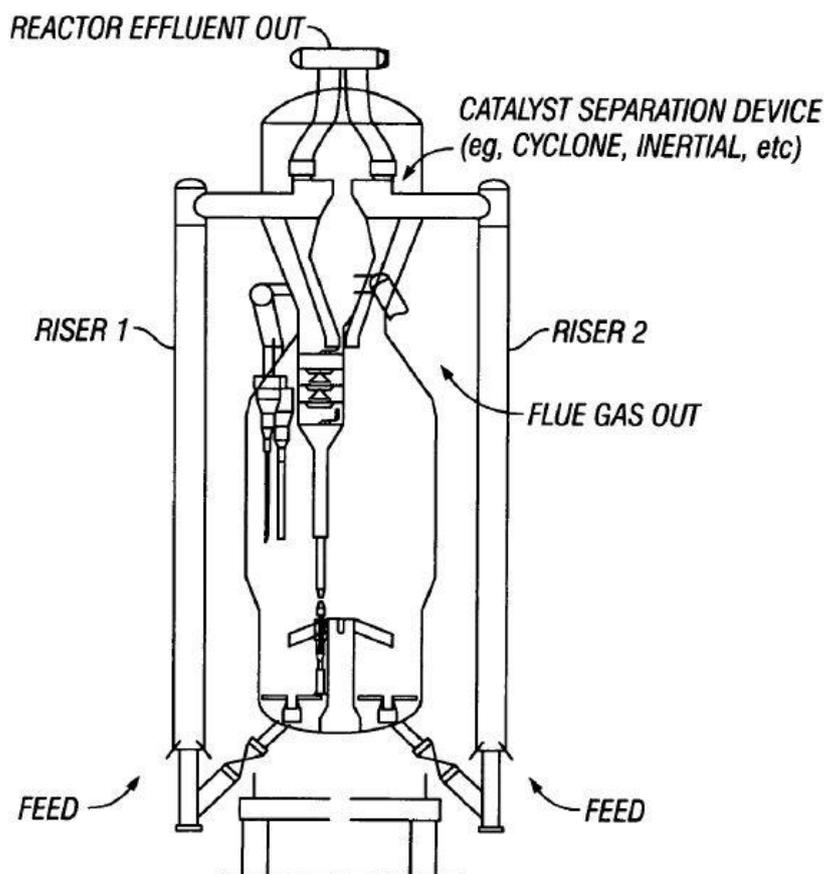


Рисунок 9 – Конструкция реактора процесса Maxofin™

Технология селективного крекинга компонентов (SCC⁵), разработанная компанией ABB LUMMUS включает инъекцию переработанных продуктов крекинга ниже по потоку от точки ввода свежего сырья через набор инжекторов в лифт-реактор, где условия идеальны для крекинга этих компонентов из-за высокой активности, а также высокой температуры. Циклон, расположенный на выходе из реактора, работает при более низком давлении, чем внутри сосуда в зоне разделения. Рисунок 10 представляет конструкцию реактора и регенератора процесса SCC.

⁵ Selective Component Cracking

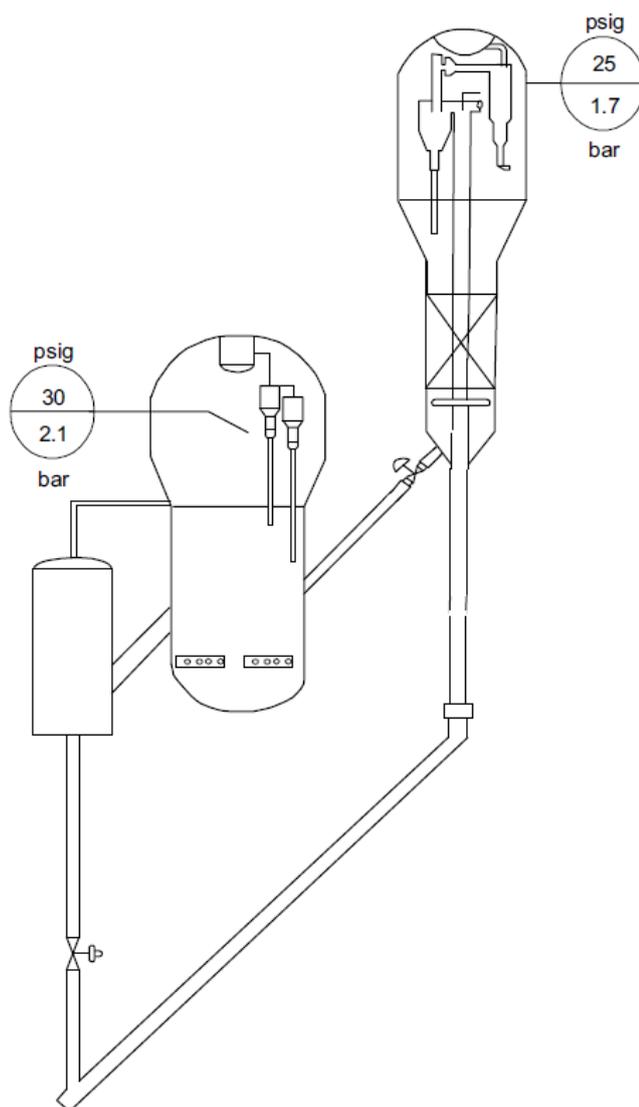


Рисунок 10 – Конструкция реактора и регенератора процесса SCC

Это обеспечивает полное отделение реагирующих углеводородов от катализатора и быстрое прекращение вторичных цепных реакций. Сообщается о выходе пропилена около 24% мас. [22].

1.1.3 Специальный процесс крекинга нефти (АСО™)

Технология АСО™⁶ (усовершенствованный крекинг алкенов), предложена совместно с Kellog, Brown and Root LLC (KBR). Сообщается, что производство пропилена в этом процессе составляет почти 27%. Это процесс прямого крекинга парафинового сырья с менее жесткими условиями эксплуатации. Особенностью данной технологии является конструкция оборудования: 1)

⁶ Advanced cracking olefins

высокопроизводительные форсунки, 2) центробежно-инерционные сепараторы, обеспечивающие быстрое разделение сырья и продуктов крекинга легкой нефти, 3) двухступенчатую отгонку отработанного катализатора что гарантирует полную десорбцию извлекаемых углеводородов, 4) трехступенчатые циклоны, которые гарантируют удаление мелкодисперсной пыли из дымовых газов регенерации [23]. Рисунок 11 представляет схему процесса АСО™.

В октябре 2010 г. в Ульсане, Южная Корея, был введен в эксплуатацию первый коммерческий демонстрационный завод АСО™ мощностью 67 000 т/год по базовому бензину.

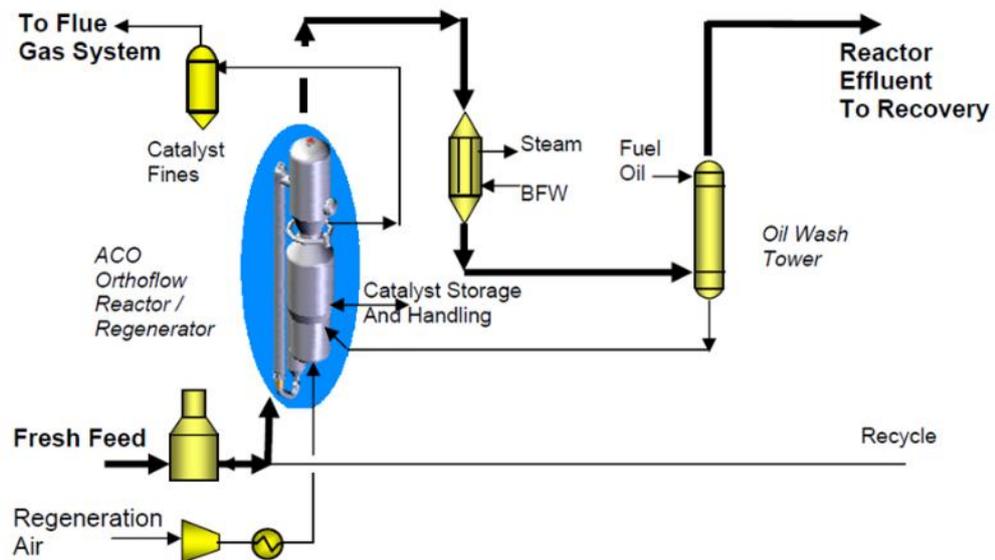


Рисунок 11 – Схема процесса АСО™

1.2 Обзор патентной литературы в области совершенствования технологии каталитического крекинга с целью интенсификации производства низших алкенов

В настоящее время для увеличения выхода низших алкенов, в частности, пропилена и бутилена, предложены различные варианты модернизации существующих технологий FCC, такие как, например, применение двух лифт-реакторов. В первом лифт-реакторе преобразовывается тяжелое газойлевое сырье, а во втором лифт-реакторе происходит крекинг более низших алкенов/нафты. Другой вариант заключается в том, что потоки алкенов, которые не подвергались

термическому или каталитическому крекингу подавали в реакционную зону совместно с первичным сырьем.

В патенте США 4,830,728 представлена установка FCC с двумя колоннами с восходящим потоком для селективной максимизации алкенов C_{2-4} . В первом лифт-реакторе преобразовывается тяжелое газойльное сырье, а во втором лифт-реакторе происходит крекинг более легких алкенов/нафты [24]. В патенте США 6,069,287 описано увеличение содержания алкенов C_{2-4} , особенно пропилена, в FCC с учетом состава и типа сырья. В этом изобретении использовалось сырье-нафта, полученное в результате каталитического крекинга газойля и остатка. Это сырье богато олефинами и/или диолефинами (20–70% мас.), и бедно парафинами (10–25% мас.). Такое сырье может также содержать нафтеносодержащие и ароматические углеводороды. Предпочтительными рабочими условиями в этом изобретении являются температура 525–600 °С, парциальное давление углеводородов 137,89–241,31 кПа и соотношение катализатора к нафте 4–10 мас./мас. [25]. Авторы патента [25] модифицировали процесс максимизации пропилена в сторону сбора головных продуктов из реакционной зоны и направили на фракционирование для извлечения алкена C_3 и рециркулировали поток, богатый C_4-C_5 , в отстойную зону [26].

В патенте США 6,106,697 предложен двухстадийный процесс каталитического крекинга для селективного получения алкенов C_2-C_4 . Сырьем в этом процессе является газойль или остаток, подаваемый на первую стадию крекинга, который превращается в поток нафты. При этом используется крупнопористый катализатор. Полученный поток низкокипящей нафты подают на вторую стадию крекинга, состоящую из зоны реакции, зоны отпарки, зоны регенерации и зоны фракционирования. Катализатор второй стадии содержит 10–50% мас. кристаллического цеолита с диаметром пор менее 0,7 нм. Рабочие условия: температура 500–650 °С и парциальное давление углеводородов 68,94–275,79 кПа [27].

Патент США 6,313,366 описывает способ повышения селективности образования пропилена по отношению к этилену путем совместной подачи

отдельного потока, содержащего ароматические соединения. Как и в предыдущем изобретении, сырьевой поток имеет диапазон кипения нефти. Сообщается, что при низком парциальном давлении алкенов вторичные реакции с образованием ароматических соединений и реакции диспропорционирования минимальны. Кроме того, добавление потока ароматических соединений сводит к минимуму реакции переноса водорода, которые приводят к превращению пропилена в пропан [28].

В патенте США 6,803,494 изобретение относится к а) предварительному закоксовыванию катализатора и б) совместной подаче потока нефти с предварительно закоксованным катализатором. Авторы предположили, что предварительное закоксовывание катализатора может улучшить селективность по отношению к пропилену. Это может быть сделано путем подачи коксообразующего углеродсодержащего сырья из точки, где нефть контактирует с катализатором. Еще одним преимуществом этого подхода является то, что он производит больше тепла в регенераторе, необходимом для теплового баланса процесса [29].

В патенте WO 2005/073347 A1 описано изобретение для увеличения выхода низших алкенов в процессе FCC с охватом всех трех подходов оптимизации катализатора, оптимизации рабочих условий и модернизации аппаратуры. В этой работе набор смешанных катализаторов применен к процессу для минимизации тенденции к перенасыщению низших алкенов. Желательной реакцией является крекинг, который кинетически быстрее, чем нежелательные вторичные реакции, поэтому более низкое время пребывания работает в пользу реакций крекинга. Желательное время контакта 0.5–10 с., при этом предпочтительно 1–3 с. является более предпочтительным. Компоненты, выделенные из продуктов переработки, не смешивают со свежим сырьем, а вводят из разных точек лифт-реактора для селективного производства алкенов. В этом процессе используются два циклона. Уникальность данной работы заключается в том, что второй циклон работает при более низком давлении, что обеспечивает полное отделение углеводородов от катализатора настолько быстро, что прекращаются вторичные реакции [30].

Патенты США 8,246,914 и США 8,889,076 раскрывают изобретение способа в трех вариантах: 1) в первый лифт-реактор поступает сырье с температурой кипения около 180–800 °С, а во второй лифт-реактор поступает сырье, содержащее более 70% мас. одного или нескольких алкенов более C₄⁺, 2) использование смеси первого катализатора с большими порами и второго катализатора с порами менее 0.7 нанометров, 3) использование каталитической смеси Y-цеолитов и ZSM-5. В этом изобретении второй лифт-реактор короче, чтобы использовать меньшее время контакта для селективного получения низших алкенов. Рекомендуемые рабочие условия: температура 530–600 °С, давление 110–310 кПа и парциальное давление углеводородов 60–140 кПа, а также рециркуляция потока алкенового продукта в другую реакционную зону [31,32].

В патенте США 11,274,257 В2 описан гибкий процесс, который может быть переключен либо на производство легких алкенов, либо на производство ароматических соединений путем осаждения кокса на катализаторе и оптимизированных рабочих условий. В этом изобретении используется реактор с подвижным слоем, а не обычный лифт-реактор FCC. В этом реакторе отношение пропилена к этилену увеличено с менее чем 1 в обычном реакторе до 5. Сообщаемые рабочие условия: контактирование смешанной алкеновой нефти крекинга с цеолитным катализатором различного состава кокса в течение приблизительно 35–65 минут при диапазоне давления 1–2 бар для производства 30–50% мас. низших алкенов [33].

Таким образом, оптимизация процесса каталитического крекинга в соответствии с потребностями мирового рынка осуществляется с помощью трех аспектов термодинамического, кинетического и гидродинамического анализа.

1.3 Обзор подходов к определению термодинамических свойств молекул

В классической истории науки разные ученые предлагали уравнения для расчета термодинамических свойств молекул. В истории развития функций расчетов термодинамических параметров можно сделать вывод, что функционально-групповой термодинамический метод основан на данных статистико-механического метода. История развития функций начинается на

основе работ К.S. Pitzer. Так, в 1940 году Pitzer предложил термодинамические функции для расчетов частот вибраций длинноцепочечных нормальных парафинов с целью получения энтропии молекул. Эта интегральная функция делится на две части, такие как низкочастотная группа и высокочастотная группа [34]. Работа была продолжена, и в 1942 году Pitzer представил $(H^{\circ}-H_0^{\circ})/T$ и $-(F^{\circ}-H_0^{\circ})/T$ термодинамических функции для газообразных парафинов, в которых рассматривались постоянные для всех молекул, коэффициенты для связи С–С растяжения, изгиба и внутреннего вращения соответственно, а также коэффициент вибрации связи С–Н. В качестве функций рассматривались параметры группового взаимодействия и симметрии молекулы типа cis-trans. Основой работы Pitzer являются статистико-механические расчеты (в приложении А) [35]. С этого момента началась история функционально-групповых термодинамических функций. J.L. Franklin 1949 г. разработал функции Pitzer для разветвленных парафинов. Научная работа Franklin основана на установлении влияния атомных групп на свойства молекул. В работе показано, что ΔH° - аддитивная функция всех функциональных групп в структуре молекулы. Он представил данные $(H^{\circ}-H_0^{\circ})$, $(F^{\circ}-H_0^{\circ})$, ΔH° и Δf_f° для большинства групп углеводородов. Им показано, что суммарное влияние различных групп в молекуле предсказывает свойство молекулы довольно точно и результаты расчетов свойств углеводородов показали высокую точность с погрешностью 1 ккал/моль [36]. Метод Franklin позволил получить результаты при конкретных температурах, таких как 0, 298.15, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 и 1500К. По этой причине в 1951 году D.W. van Krevelen рассматривал вклад атомных групп как линейную функцию от температуры. Научная работа была направлена на изучение энтальпии образования: 1) углеводородов (алканов, алкенов, сопряженных алкенов ($H_2C\leftrightarrow$, $H-C\leftrightarrow$, $\overset{\cdot\cdot}{C}\leftrightarrow$), алкинов, ароматических соединений, в том числе с углеводородными заместителями); 2) неуглеводородных соединений, таких как соединения кислорода ($-OH$, $-CH=O$, $-C=O$, $CH_2=C=O$, $-O-$), соединения азота ($-NH_2$, $-NO_2$), соединения серы ($-SH$, $-S-$, SO_2), соединения галогенов ($-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$). Все функции в работе van Krevelen имеют

фигуру $A + \frac{B}{100}T$, в которых коэффициенты А и В зависят от функциональных групп. Результаты научной работы van Krevelen показали среднюю погрешность ± 0.6 ккал/моль. [37].

В работе D.R. Stull 1956 г. для первых 92 элементов табулированы экспериментальные термодинамические параметры для диапазона температур от 298 до 3000 К. Это такие параметры, как C_p^0 , $H_T^0 - H_{298.15}^0$, S_T^0 , $-(F^0 - H_{298.15}^0)/T$, ΔH_f^0 , ΔF_f^0 , а также даны вспомогательные параметры, такие как температура и теплота фазового перехода, плавления, испарения и давление пара [38]. В дальнейшем на основе экспериментальных данных Stull в научной работе S.W. Benson 1958 г. были предложены различные подходы к расчету термодинамических функций. В работе рассматривалось приближение нулевого, первого и второго порядка, показывающее аддитивность свойств атомов, аддитивность свойств связи и аддитивность свойств функциональных групп в молекуле соответственно. Каждая аддитивность минимизировала погрешность расчета термодинамических параметров. Аддитивность функциональных групп показала погрешность ± 0.5 ккал/моль.К в расчетах параметров C_p , S^0 и ± 0.6 ккал/моль.К для расчетов ΔH_f^0 . В работе Benson рассматривались 250 функциональных групп и 25 поправок для эффектов кольца и соседней группы. С одной стороны, достигнутые автором функции сложны, и рассмотрение функциональных групп затруднено, с другой стороны, функции метода Benson показали наиболее точные результаты [39]. В полученных функциях при исследовании van Krevelen [37] представлены разные коэффициенты в двух диапазонах температур: 300–600 К и 600–1500 К для каждой функциональной группы. В связи с этим в работе K.K. Verma 1956 г. разработаны линейные температурные зависимости функции по фигуре $A+B \times T$ для новых температурных диапазонов, а именно 300–750 К, 750–1500 К, или 300–850 К, 850–1500 К. Погрешность результатов теплоты образования для углеводородных компонентов составляет 0.35 ккал/г-моль и неуглеводородных компонентов 0.26 ккал/г-моль [40]. Параллельно в 1965 году D.N. Rihani представил функции

теплоемкости органических компонентов из функциональных групповых вкладов. В отличие от предыдущих линейных функций, в работе автора Rihani была предложена функция, зависящая от температуры в виде $a+bT+cT^2+dT^3$. Средняя погрешность результатов при 300К составляет 3%, а в диапазоне 400-1500К менее 2% [41]. Хотя в работах авторов [8,11-12] были предложены полиномиальные уравнения, в исследовательской работе Т.Р. Thinh проработана экспоненциальная функция вида $A + B_1 e^{\frac{-c_1}{T^{n_1}}} - B_2 e^{\frac{-c_2}{T^{n_2}}}$ для получения теплоемкости углеводородов с помощью техники группового вклада. В анализе Thinh внесены поправки с учетом симметрии молекул, а также результаты экстраполированы до 6000 К. При температуре более 2000 К, вследствие нестабильности углеводородов, использование лабораторных методов тестирования затруднено. Таким образом, не существует достаточных экспериментальных данных для сравнения результатов [42]. На пути развития термодинамических функций на основе функциональных групп, в 1973 году Н.К. Eigenmann посвятил научную работу кислородсодержащим группы из-за отсутствия термодинамических данных сложных эфиров, кислот и ангидридов. В этой работе тщательно анализировались более 300 кислородсодержащих соединений. Результаты показали хорошую точность и разницу ± 1.0 ккал/моль [43]. Результаты научной работы Venson были наиболее точными, но они были сведены в таблицы при температурах, таких как 300, 400, 500, 600, 800 и 1000 К. В 1981 году М. Bures модифицировал данные Venson с целью предложить аналитическую интегральную корреляцию C_p . Были предложены три варианта температурно-зависимых уравнений. Функции 1–3 показывают эти варианты [44].

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 \quad (1)$$

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (2)$$

$$C_p^0 = a + b \left(\frac{c}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{c}{T}\right)}{(1-\exp(-\frac{c}{T}))^2} \quad (3)$$

В 1987 году в работе К.Г. Joback предложены полиномиальные функции 11 термодинамических таких свойств, такие как $\Delta H_{f,298.15}^0$, $\Delta G_{f,298.15}^0$, C_p^0 , ΔH_{vb} , ΔH_f , T_b , T_f , T_c , P_c , V_c и η_L для 42 функциональных групп. Представляется важным метод Joback, который позволяет рассчитывать многие термодинамические параметры в постоянном диапазоне температур. Кроме того, 42 функциональные группы охватывают многие углеводородные компоненты. Кроме того, в работе Joback сравнивались результаты разных методов. Высокая точность не заявлялась, но предлагаемые методы столь же точны, как широко используемые, представленные в приложении А [45]. В работе Coniglio 1993 г. были рассмотрены теплофизические свойства тяжелых углеводородов на основе функций Peng-Robinson. Теплофизические свойства, такие как давление пара и объем насыщенной жидкости были рассчитаны на основе функциональных групп углеводородов и термодинамические свойства, получены из уравнения Peng-Robinson. В работе автора Coniglio были рассмотрены только несколько функциональных групп, таких как CH_3 , CH_2 , CH , C и ароматических колец [46]. В работе L. Constantinou-R. Gani 1994 г. получены полиномиальные функции термодинамических свойств, учитывающие структуру молекул. В методе Constantinou-Gani молекулярная структура представляет собой набор двух типов групп: простые функциональные группы, то есть группы первого порядка, и функциональные группы, составляющими которых являются группы первого порядка, то есть группы второго порядка. Группы второго порядка добавляют больше информации к структуре, по этой причине, в методе Constantinou-Gani возможны расчеты термодинамических параметров изомеров. Кроме того, представляется важным, что метод Constantinou-Gani рассматривает разные термодинамические параметры, такие как $\Delta H_{f,298.15}^0$, $\Delta G_{f,298.15}^0$, ΔH_v , T_b , T_m , T_c , P_c , V_c (в приложении А) [47]. После того, как был учтен вклад функциональных групп автором Constantinou-Gani [47] Coniglio в 1997 г. разработала расчетный метод для значительного количества веществ. Зависимость группового вклада от температуры была получена из статистической механики. Эта форма дает очень точную корреляция свойства в большом диапазоне температур от 150 К до 3000 К. В методе Coniglio средняя

погрешность расчета широкого спектра углеводородов составляет менее 0.7%. Однако метод не был исчерпывающим для многих углеводородов (в приложении А) [48]. В работе J. Marrero 2001 г. представлены функций 9 свойств компонентов, такие как нормальная температура кипения (T_m), критическая температура (T_c), критическое давление (P_c), критический объем (V_c), стандартная энтальпия образования ($H_{f,298K}$), стандартная энтальпия парообразования ($H_{v,298K}$), стандартная энергия Гиббса ($G_{f,298K}$), нормальная температура плавления (T_b) и стандартная энтальпия плавления (H_{fus}) (в приложении А). Функционально-групповые функции были разработаны на основе регрессии данных более чем 2000 компонентов в диапазоне углерода $C=3-60$. Этот метод основан на трех степенях. Первая степень относится к простым и монофункциональным соединениям. Второй уровень позволяет рассмотреть влияние разницы изомеров. Она относится к полифункциональным, полярным или неполярным, ароматическим и циклоалифатическим соединениям. Третья степень позволяет оценить свойства сложных гетероциклических и длинных полифункциональных ациклических соединений. Таким образом этот метод является точным [49]. Функции по методам K.S. Pitzer, K.G. Joback, L. Coniglio, L. Constantinou-R. Gani и J. Marrero представлены в приложение А.

1.4 Кинетический анализ реакций вторичного каталитического крекинга с образованием C_2-C_4 алкенов на основе квантово-химического моделирования

Детальный химический анализ механизма протекающих реакций в процессе каталитического крекинга и исследование его кинетических закономерностей позволяет создать научно-обоснованные подходы к оптимизации и переходу режима с топливного варианта реализации данной технологии (которая наиболее распространена в России и мире) на нефтехимический.

1.4.1 Термохимическое моделирование реакций вторичного каталитического крекинга n -алканов с образованием низших алкенов на основе квантово-химических методов

За последние несколько лет, начиная с 1990 г., опубликован ряд работ, посвященных квантово-химическим расчетам и анализу химических реакций на

основе теории функционала плотности (DFT) в сочетании с теорией переходного состояния для кинетического анализа. В 1994 г. Blaszkowski в соавторстве с коллегами выполнили работу по теоретическому кинетическому анализу водородного обмена и дегидрирования метана двумя тритетраэдрическими кластерами $\text{H}_3\text{SiOHAl}(\text{OH})_2\text{OSiH}_3$ и $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_2\text{OSiH}_3$ разного размера, которые представляют собой цеолит кислотного типа. Расчеты проводились на основе теории функционала плотности в сочетании с полуэмпирической теорией MNDO для нахождения переходных состояний и расчета активационных барьеров, констант скорости реакции дегидрирования метана [50]. В то же время в 1994 г. Казанский В.Б. сообщил о результатах квантово-химического исследования протолитического крекинга этилена на высококремнистом цеолите. Обсуждается, что традиционно каталитический крекинг парафинов рассматривается как цепная реакция с участием адсорбированного иона карбения в качестве активного интермедиата. Когда процесс идет при низком парциальном давлении алкенов, высокой температуре и низкой концентрации ионов карбения, кинетический механизм иной. Вовлеченные ионы карбения образуются при прямом протонировании парафинов, что приводит к реакциям крекинга с расщеплением связи. Квантово-химические расчеты были выполнены по программе GAUSSIAN 80 с базисным набором 3-21. Два кластера $\text{H}_2\text{O Al}(\text{OH})\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{O Al}(\text{OH})_3$ рассматривались как центры адсорбции ионов этилкарбения [51]. Collins и др. в 1995 г. работали над кинетическими исследованиями крекинга бутана (769 К, 1 атм) и гексана (773 К, 1 атм) на цеолите с образованием интермедиата в переходном состоянии. Кластер $\text{H}_3\text{SiOHAlH}_3$ рассматривался как цеолит кислотного типа. Расчет был выполнен с помощью пакета SPARTAN, работающего в системе Silicon Graphics Indigo, по методу AM1. В этой работе была представлена подробная структура, расстояние и угол связей в переходном состоянии [52]. В 1996 г. Blaszkowski и др. представили работу по двум возможным путям реакции для метана. Двумя возможными реакциями являются водородный обмен и дегидрирование. Первый путь протекает через образование структуры иона карбония, которая в значительной степени стабилизирована решеткой, а второй

путь требует разрыва связи C–H и образования переходного состояния карбений-подобной структуры и присоединения к цеолитовому каркасу. В этой работе с помощью теории переходного состояния были предложены элементарные константы скорости реакций, а также сопоставление кислотного и активационного барьеров [53]. В 1997 году Rigby et al. более подробно исследовали механизмы превращения с использованием квантово-химических расчетов *ab initio* и пришли к выводу, что виды алкоксидов, ковалентно связанные с одним из атомов кислорода в кислотном центре, более стабильны, чем ион карбения. Были проанализированы три структуры 1–метилбутилалкоксида (первичного), 2–метилбутилалкоксида (третичного), 3–метилбутилалкоксида (вторичного), и было обнаружено, что структура молекул мало влияет на их стабильность ионов карбения. В данной работе все расчеты проводились с использованием *ab initio* кода GAMES-UK и базиса 6–31G* [54].

В 1998 г. Frash с коллегами выполнили квантово-химический расчет механизма реакции β -расщепления 1-бутоксигруппа ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) и 2-пентоксигруппу ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}-)\text{CH}_2\text{CH}_3$) в цеолитах. Были идентифицированы три пути реакции: 1) «кольцевое» переходное состояние, 2) «водородно-связанное» переходное состояние и замещенный циклопропан, 3) прямое «водородно-связанное» переходное состояние. В данной работе использовались методы теории функционала плотности и Хартри-Фока на основе B3LYP/6–31++G**//B3LYP/6–31G* и кластера $\text{H}_3\text{Si}(\text{OH})\text{AlH}_2(\text{OSiH}_3)$ в качестве кислого цеолита [55]. В работе Macedonia и др. в 2000 году был использован метод интегрирования Монте-Карло, который представляет собой классическое силовое поле молекулярной механики, был применен для определения пути реакции *n*-гексана и 3–метилпентана на двенадцати различных цеолитах, включая FAU (X, Y), MOR (морденит), BEA (бета), MWW(MCM–22), EAO(ZSM–50), MTW(ZSM–12), OFF(оффретит), FER (ZSM–35), TON(ZSM–22), MFI(ZSM–5), MTT(ZSM–23), ERI(эрионит). Были получены относительные скорости крекинга и селективность индекса ограничения (CI) как для мономолекулярного, так и для бимолекулярного механизмов. Результаты показали, что для мелкопористых цеолитов преобладает

мономолекулярный механизм. Для крупнопористых цеолитов преобладает бимолекулярный механизм, а для цеолитов со средними порами, таких как MTW и TON, могут действовать оба механизма реакции [56]. В 2000 году Zygmunt и др. представили работу по протолитическому крекингу этана на цеолите квантово-химическим методом. В данной работе для расчетов использовались три уровня теории HF/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d) и MP2(FC)/6-31G(d). Сообщалось о реакции крекинга через протонированную структуру, подобную карбоний-подобному иону в переходном состоянии [57]. В 2005 г. Zheng и др. исследовали реакцию конверсии пропана на цеолите с помощью квантово-химического метода. В своей работе реагенты, продукты и структуры переходного состояния были оптимизированы с методами B3LYP/6-31G*; 6-31G**; 6-31++G**, а энергии рассчитаны с CBS-QB3. Реакции включали протолитический крекинг, первичный водородный обмен, вторичный водородный обмен и дегидрирование. Также было проанализировано влияние базового набора для оптимизации геометрии и кислотности цеолита на барьеры реакции. Авторами было установлено, что добавление дополнительной поляризации для оптимизации геометрии не влияет на активационные барьеры. Также барьеры активации реакции не менялись при изменении кислотности цеолитов [58]. В 2008 г. Hansen и др. исследовали алкилирование бензола этиленом на цеолите H-ZSM-5 с использованием теории функционала плотности. Было предложено два механизма реакции: 1) одновременное протонирование этилена и образование связи C-C; 2) образование стабильного промежуточного этоксида, который реагирует с бензолом с образованием продуктов. В этой работе использовались три кластера 5T, 17T и 33T, а энергии активации, полученные из DFT, были изменены с помощью одноточечных расчетов MP2. Было показано, что кластер 33T стабилизирует протонированный этилбензол как стабильное промежуточное соединение [59].

Roque-Malherbe в соавторстве с коллегами в 2008 г. разработали модели щелевых, цилиндрических и сферических пор для описания каналов и полостей кислых нанопористых кристаллических материалов, таких как цеолиты, для описания адсорбции алкана в цеолите. Для каждой геометрии были предложены

три математических выражения для описания энтальпии адсорбции и ее связи с энергией активации мономолекулярного крекинга *n*-парафинов [60]. Swisher et al. в 2010 г. провели кинетические исследования по крекингу алканов на цеолитах MFI и FAU. Термодинамика адсорбции была выполнена с помощью моделирования методом Монте-Карло, а константа скорости крекинга алканов была рассчитана с использованием теории функционала плотности в сочетании с теорией абсолютных скоростей химических реакций. Оказалось, что абсолютные значения теоретической кажущейся константы скорости в 10–100 раз меньше наблюдаемых. Был сделан вывод, что это расхождение связано с использованием в расчетах кластера T5. Расчеты крекинга пропана и бутана на MFI показали значительно лучшие результаты с использованием T23 как для кажущегося коэффициента скорости, так и для энергии активации [61]. В 2012 году Tranca et al. представили результаты исследований крекинга низших алканов на H-ZSM-5 с участием мономолекулярного механизма крекинга. Были получены кинетические параметры промежуточных стадий реакций с помощью DFT-расчетов в сочетании с теорией переходного состояния и на основании данных об экспериментальной скорости. Энтропия активации (барьерная) на основе кинетических параметров не зависит от температуры, поэтому результаты заметно различаются и являются точными [62]. В 2020 году Ding и др. выполнили исследования процесса дегидрирования *n*-алканов C₂–C₆ на Pt-катализаторах с получением алкенов с использованием квантово-химических расчетов на основе теории функционала плотности. Поверхность Pt(111) и кластер Pt₅₅ использовались для представления больших и малых наночастиц Pt. Процесс дегидрирования *n*-алканов C₂–C₆ в 1-алкены C₂–C₆ включает две элементарные стадии: 1) активация связи C–H метильной группы с образованием алкильной группы; 2) образование 1-алкена. В работе сообщалось, что энергетические барьеры первого разрыва связи C–H выше, чем барьеры второго разрыва связи C–H. Было определено, что первая стадия реакции дегидрирования является лимитирующей [63].

1.4.2 Термохимическое моделирование реакций вторичного каталитического крекинга изо-алканов с образованием низших алкенов с использованием квантово-химических методов

В этом разделе продолжается кинетическое исследование реакций каталитического крекинга изоалканов (изо- C_4 – изо- C_6) для получения низших нормальных и изоалкенов от C_2 до C_4 .

В 1984 году Vizreh и Gates сообщили об экспериментальных данных для реакций каталитического крекинга изо-бутана и н-бутана через H-ZSM-5 с меньшей тенденцией к образованию кокса, которые были предоставлены Mobil. Co. Конверсия изо-бутана и н-бутана контролировалась с помощью стандартного импульсного микрореактора длиной 50 см и внутренним диаметром кварцевой трубки 4 мм. Эксперименты проводились в диапазоне температур около 340–500 °С. Сообщалось, что крекинг и дегидрирование происходят одновременно из-за наблюдения бутенов и этилена с более высокими выходами, чем этана. Реакционная способность н-бутана и изо-бутана была почти одинаковой. Более того, было показано, что побочные реакции более вероятны в реакции крекинга изо-бутана из-за наблюдения образования C_5 . Для крекинга изо-бутана была предложена кажущаяся энергия активации 129,7 кДж/моль [64]. В 1988 году E.A. Lombardo et al. представили кинетическое исследование реакции крекинга изо-бутана в более широком диапазоне экспериментов. Они использовали катализаторы $SiO_2-Al_2O_3$, H-ZSM-5(74), H-ZSM-5(35), H-Y(8.1) и H-M(7.3). Распределение продуктов и конверсия изо-бутана были получены при пропускании $1,54 \times 10^{19}$ молекул изо-бутана через 400 мг катализатора с носителем в виде чистого газового потока He [65]. Stefanadis и Gates, 1991, работали над кажущимся барьером активации и скоростью крекинга изо-бутана с катализатором H-ZSM-5 через путь образования карбениевых ионов. Эксперименты проводились с однопроходным кварцевым реактором диаметром 1 см с нисходящим потоком. Температура экспериментов составляла 450–500 °С. Сообщалось, что пропилен и метан были преобладающими продуктами в схеме распределения продуктов.

Активационный барьер и скорость реакции крекинга при 500 °С составили 238,48 кДж/моль и $49,6 \times 10^7$ моль (г катализатора)⁻¹.с⁻¹, соответственно [66].

В 1995 году Yaluris et al. опубликовали исследование о разработке кинетической модели для реакций крекинга изо-бутана на Y-цеолитах. Эксперименты проводились в стандартном проточном реакторе Pyrex с внутренним диаметром 1,27 см, содержащем регуляторы потока Brooks и трехзонную печь. Использовались два типа катализаторов USY-C и USY-S. USY-C был подготовлен и обработан с последующим прокаливанием при 840 К, а USY-S был подготовлен путем его псевдооживления в чистом паре при 1060 К и давлении 1 атм. USY-C и USY-S имитировали свежий и отработанный катализатор FCC соответственно. Было предложено 21 вариация для схемы реакции крекинга изо-бутана. На втором этапе исследования экспериментальные данные были применены к уравнению Аррениуса, $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$ и сравнены с теорией переходного состояния, $K = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^*}{R}} e^{\frac{-\Delta H^*}{RT}}$, для оценки предэкспоненциального параметра кинетической модели. Эксперименты и расчеты проводились при температуре 773 К. Энергии активации 156,36 и 165,30 кДж/моль были зарегистрированы для крекинга изо-бутана на USY-C и USY-S, соответственно [67]. В 1997 году Narbeschuber et al. и др. сообщили о результатах кинетического исследования реакций крекинга пропана, изо-бутана, н-бутана, изо-пентана, н-пентана и н-гексана на цеолитах H-ZSM-5 (Si/Al=35) и H-Y между 773 и 823 К. Эксперименты проводились в стандартном реакторе идеального вытеснения с кварцевой стеклянной трубкой диаметром 4 мм. Для крекинга изо-бутана на H-ZSM-5 при 773 К энергия активации и скорость образования продуктов были зарегистрированы как 125 кДж/моль и $4,5 \times 10^9$ моль/г.с.мбар, соответственно. Для крекинга i-пентана на H-ZSM-5 при 773 К энергии активации составили 155 и 130 кДж/моль с образованием бутена и пропена соответственно, а скорости образования продуктов составили 17×10^9 и $6,6 \times 10^9$ моль/г.с.мбар, соответственно. Тип изопентана в реакции крекинга и относится ли сообщаемая скорость к образованию н-бутена или изо-бутена, неизвестны [68]. В 2000 году Yanping и

Brown сообщили о температурно-зависимой функции для константы скорости крекинга и дегидрирования изо-бутана на H-ZSM-5 при низком давлении, $K_{2a} \left(\frac{1}{^\circ\text{C}} \right) = 10^{17.3 \pm 1.1} \exp(-170 \pm 6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT)$. Энергия активации для крекинга изо-бутана на H-ZSM-5 (Si/Al=16.5) была получена 121.7 ± 1.7 кДж/моль [69].

DFT кинетическое исследование крекинга изо-алканов вошло в историю кинетики реакций крекинга благодаря работам Kazansky, 1996, и Rigby, 1997, как пионеров. Kazansky и др. работали над квантово-химическим кинетическим исследованием реакции крекинга изо-бутана с использованием программы GAUSSIAN-92. Был использован простой кластер T1, представляющий цеолит. Геометрии были оптимизированы с помощью метода расчета одной точки HF/6-31G*, а расчеты энергии выполнены с использованием MP2/6-31++G**. Была получена энергия активации барьера $240,57$ кДж/моль [70]. Rigby et al. представили похожую работу с рассмотрением детального механизма превращения изо-бутана на цеолитах. Расчеты проводились с помощью кода GAMESS-UK ab initio. Были применены две комбинации метода для оптимизации геометрии и расчета энергии; I) HF/6-31G**//HF/3-21G и II) MP2/6-31G**//HF/3-21G. Энергии активации для протолитического крекинга изо-бутана были сообщены как $347,27$ и $284,51$ кДж/моль для расчетных комбинаций I и II, соответственно [71].

В 2001 году Milas et al. исследовали реакции крекинга и дегидрирования изобутана на катализаторе цеолитного типа с использованием DFT, B3LYP, 6-31G** и 6.311G**. Расчеты выполнены с помощью программы JAGUAR V. 3.5. В их работе два кластера T3 $[\text{H}_3\text{SiOAl}(\text{OH})_2\text{OHSiH}_3]$ и T5 $[(\text{H}_3\text{SiO})_3\text{Al}(\text{OH})_2\text{SiH}_3]$ использовались при моделировании в качестве представления цеолитного катализатора. Было получено, что атом водорода, присоединенный к атому кислорода, соединяется с кремнием, а его соседний атом алюминия атакует атом C связи C-C молекулы изобутана, и расстояние между третичным атомом C и атомом O не изменяется, а образование алкоксида не участвует в механизме. Переходные виды карбокатиона напрямую перемещаются в образование бутена, когда удаленный протон восстанавливает кислотные центры катализатора. Рассчитанные

энергии активации составили 244,88, 220,45 и 223,21 кДж/моль для T3/6–31G**, T5/6–31G** и T5/6–311**, соответственно. Размер кластера и базисные наборы расчета DFT оказались неэффективными для механизма [72]. Milas и др. продолжили свою работу в 2003 году по оценке двухкольцевого кластера 20T для реакции крекинга изо-бутана над H-ZSM-5 с использованием расчетов DFT, B3LYP, 6–31G**. Никакой разницы в механизме не было замечено при увеличении размера кластера с 5T до 20T. Было получено падение энергии активации на 37–50 кДж/моль по сравнению с кластером 5T цеолита. Однако конкуренция реакции крекинга и дегидрирования осталась прежней [73]. Zheng et al. представили работу по реакционной способности изо-бутана на цеолите, 2006, с той же комбинацией расчетов DFT/B3LYP/3–21G* для оптимизации реагентов, продуктов и структур переходного состояния. Энергии, полученные с помощью программы CBS–QB3, GAUSSIAN98. Было сообщено, что в переходном состоянии, когда атом H, первоначально присоединенный к цеолиту, атакует атом C в молекуле углеводорода, расстояние H–O достигает 1,91 Å с 0,98 Å, а расстояние C–C расширяется с 1,54 Å до 2,00 Å, что можно определить как разрыв связи. В работе была получена энергия активации 218,82 кДж/моль [74]. Анализ литературы по кинетике реакций крекинга n-алканов показал, что кинетические закономерности вторичных реакций крекинга на цеолитсодержащих катализаторах остаются не до конца изученными с точки зрения определения кинетических параметров реакций крекинга нормальных алканов и изоалканов в широком диапазоне изменения температуры процесса каталитического крекинга, что является предметом настоящего исследования.

Другим направлением совершенствования технологии каталитического крекинга является оптимизация гидродинамического режима работы лифт-реактора. Поэтому следующий раздел (раздел 1.5) посвящен обзору работ в области гидродинамики процесса каталитического крекинга.

1.5 Обзор подходов к описанию гидродинамики лифт-реактора каталитического крекинга

С 1942 года, когда была создана первая установка каталитического крекинга, за последние шесть десятилетий этот процесс получил значительное развитие за счет: 1) усовершенствования конструкции лифт-реактора FCC и 2) разработки высокоактивных и селективных цеолитных катализаторов [75]. Уже сегодня продвигаются вперед инновационные инженерные решения по оптимизации технологического процесса каталитического крекинга и реконструкции лифт-реактора. Этот путь требует более глубокого понимания гидродинамического режима процесса и влияния условий его проведения на эффективность работы лифт-реактора.

1.5.1 Характеристика эффективности лифт-реактора каталитического крекинга

Первые научные работы в истории исследований динамического моделирования реактора FCC, начавшиеся с 1970-х годов, были посвящены только сообщению об изменениях выхода, конверсии и температуры по высоте реактора FCC. В 1976 году Paraskos et al. получили результаты пилотных экспериментов с реактором FCC. Было сделано 14 экспериментов. Диапазон параметров, включая долю газойля в сырье, соотношение катализатора и жидкости, время контакта, долю выхода бензина и температуру стенок изотермического реактора, составлял 0,314–0,435 (кг газойля/кг жидкости), 1,93–3,59 (кг катализатора/кг жидкости), 0,14–7,62 (с), 0,137–0,241 (кг бензина/кг газойля) и 508,3–540,5 °C соответственно. Сообщалось, что конверсия на выходе из лифт-реактора составляла 40–78%, а выход - 31,3–53% [76]. В 1977 году Shat et al. опубликовали работу о конверсии и выходе продуктов установки FCC в опытно-промышленном масштабе. Они сделали три эксперимента. Рабочие параметры, такие как скорость подачи, время контакта, температура и соотношение катализатора к маслу, составляли 44270,61–49396,20 (кг/час), 0–9,62 (с), 486,6–517,7 °C и 3,00–3,22 кг/кг соответственно. Выход продуктов бензина и легких газов составил 0–0,283 и 0–209 (фунт компонента/фунт жидкости) соответственно. Сообщалось о конверсии до 45% и

выходе до 67% [77]. В 1986 году Corella et al. представили работу по изменению конверсии, выхода бензина и концентрации кокса на катализаторе на выходе опытно-промышленной установки каталитического крекинга газойля. Эти параметры были получены при времени пребывания 0,5, 1, 2, 3 и 4 с. Сообщалось о конверсии до 70%, выходе бензина до 45% и концентрации кокса менее 38% [78]. В 2002 году Vollas et al. предложили работу по динамическому моделированию райзера FCC в лабораторном масштабе. Геометрия реактора имела высоту 1,465 м и диаметр 7 мм. В их работе конверсия и мас.% кокса были получены при 10, 15 и 18 г/мин ВГО при 970 и 1040 °F. В случае с ВГО 10 г/мин при температуре 1040 °F была продемонстрирована самая высокая конверсия до 80% при содержании кокса почти 7 % по массе [79].

В 1997 году Ali et al. выполнили динамическое моделирование для исследования поведения установки FCC промышленного масштаба на выходе из лифт-реактора и реактора-регенератора. Они рассмотрели 4 случая, и результаты всех случаев показали очень хорошее соответствие с промышленными данными. Однако случай 1 представлял собой наилучшее соответствие промышленному подразделению. В случае 1 скорость подачи и COR составляли 25,70 (кг/с) и 6,33, соответственно. Результаты лифт-реактора для случая 1: выход бензина 48,01%, кокса 5,41% мас. и температура на выходе из лифта 848 К [80]. Снова в 1997 г. Derouin et al. сообщили о конверсии и профиле выхода вдоль лифт-реактора для коммерческой установки FCC. В своей работе геометрия реактора и диапазон рабочих условий характеризовались высотой ~30 (м), внутренним диаметром райзера 0,7–1 (м), массовым расходом катализатора 300–600 (кг/м².с¹). и скорость газа 4–15 (м/с). Они сообщили о конверсии и выходе до 72% и 48%, соответственно [81]. В 2009 году Yang et al. опубликовал работу и сообщил о выходе продуктов на выходе промышленной установки FCC для вторичных реакций крекинга бензинов. Они провели многомасштабное моделирование с учетом теплопередачи, массопереноса, передачи импульса и потока реактивной жидкости в течение пяти экспериментов. Сообщалось, что второй эксперимент показал лучшее

распределение продукции. Эксперимент 2 характеризовался исходными компонентами, состоящими из 30,7% об. парафинов, 9,4% об. нафтенных и 18,1% об. ароматических соединений, а также рабочими условиями: температура 823 К, время пребывания пара 2,06 с и соотношение катализатора к сырью 8,20. В этом эксперименте получены следующие продукты: 16,3% мас. сжиженный углеводородный газ (LPG), 1,61% мас. сухой газ (DG), 4,66% мас. легкий газойль (LCO), 2,20% мас. кокс и 75% мас. выход бензина [82].

На основе литературного обзора основных направлений совершенствования процесса каталитического крекинга показано, что существует возможность увеличения выхода легких газов с менее чем 20 % до почти 40 % путем оптимизации гидродинамического режима работы лифт-реактора.

1.5.2 Гидродинамическое моделирование реакционного потока лифт-реактора каталитического крекинга

Приведенные в литературе исследования касательно гидродинамического моделирования реакционного потока в лифт-реакторе FCC можно базируются на двух подходах. Предположением первого подхода является мгновенное испарение сырья и игнорирование капельной фазы. В научных работах по этому подходу использовались эйлерово-эйлеровы модели газотвердого течения в сочетании с моделированием кинетики крекинга. Во втором подходе рассматривается течение капель углеводородного сырья с последующим испарением. Поэтому в исследованиях второго подхода использовались эйлерово-эйлеровы модели твердого потока в сочетании с моделированием капельной фазы, моделированием испарения капель и параметрами кинетики крекинга. Здесь мы сосредоточимся на обзоре литературы о первом подходе.

В 1999 году Theologos et al. работали над трехмерной двухфазной вычислительной гидродинамикой лифт-реактора каталитического крекинга. Их модель могла предсказать большинство практических инженерных параметров, таких как перепад давления, задержка катализатора, скорость межфазного скольжения, зона ускорения катализатора, распределение температуры как газовой, так и твердой фаз, а также производительность по всей высоте реактора. В

их работе рассматривались реакции крекинга с использованием простой трехкомпонентной кинетической модели. Сообщалось, что при приведенной скорости газовой фазы 1,8 кг/с наблюдался максимальный перепад давления. По мере увеличения приведенной скорости газовой фазы с 1,8 до 13,1 кг/с диапазон перепада давления значительно уменьшался. Интересным аспектом их работы является рассмотрение контурных графиков поля потока, графиков распределения температуры и распределения концентрации бензина в плоскостях поперечного сечения впрыска сырья и стояка. Было замечено, что после высоты подъема 4 метра температура газа и катализатора стабилизировалась в пределах 750–800 К. Более того, после высоты 30 метров конверсия достигает 80% и в конечном итоге 86%. Выход бензина стабилизировался на уровне 50 % после высоты реактора 20 метров [83]. Theologos et al. снова в 1997 году предложил трехмерную вычислительную гидродинамику стояка FCC с подробными параметрами десятикомпонентной кинетической реакции. В их работе было проанализировано влияние геометрии питающих инжекторов на общую производительность реактора. Сообщалось, что при увеличении числа впрысков сырья с 3 до 12 форсунок концентрация бензина увеличивалась, а выход сухого газа+кокса снижался на выходе из реактора. Кроме того, было отмечено, что конверсия осталась прежней – около 79,7–79,9% [84]. Кроме того, в 1999 году Theologos и его команда работали над влиянием распыления сырья на производительность лифт-реактора FCC для переработки тяжелого топлива. Они использовали простые трехкомпонентные кинетические реакции крекинга и рассматривали три размера капель: 30, 100 и 500 мкм. Сообщалось, что мелко распыленные капли сырья приводят к мгновенному испарению и, следовательно, к идеальному температурному профилю смешивания. Следовательно, идеальный режим перемешивания во входной зоне реактора влияет на селективность реакций крекинга. Было замечено, что при увеличении размера капель с 30 до 100 мкм скорость распыления сырья очень резко снижается с 9 до 1,8 мг/с, при увеличении размера капель до 500 мкм наблюдается плавная тенденция снижения скорости испарения. Сообщалось, что капельное распыление сырья влияет на конверсию и выход бензина [85]. В 1999 году Гао и др. провели

исследование по трехмерному моделированию реактивного двухфазного потока в стояке FCC. Они использовали 13-компонентные кинетические реакции. Сообщалось, что критическая высота составила 10 метров над входом сырья. На этой высоте наблюдались оптимальные выходы бензина и легких фракций, тогда как за пределами этой высоты происходили нежелательные реакции крекинга за счет потребления желательных углеводородных продуктов. Результаты их работы имеют высокую точность с промышленными данными, и большинство режимов рабочих параметров, включая скорость частиц, скорость газа и объемную долю частиц, были предложены в осевом режиме. Сообщалось, что максимальный выход бензина составил 32,9% на высоте 11,4 м [86].

В 2003 году Venyahia опубликовал работу по моделированию переходного изотермического потока газа/твердого тела для исследования гидродинамики промышленного реактора FCC в Мексике. Они использовали простые трехкомпонентные кинетические модели реакций. Они сообщили контуры объемной доли твердых частиц и осевой скорости твердых частиц на высотах 10, 22 и 34 метра. Сообщалось, что максимальный выход бензина и газа+кокса составил 54 и 35% мас. соответственно. Максимальный выход бензина был достигнут на высоте почти 15 метров [87]. В 2003 году Das et al. исследовали трехмерное гидродинамическое поведение реактора FCC промышленного масштаба с использованием нового алгоритма решения на основе плотности. Сообщалось, что режим потока на большей части лифт-реактора был кольцевым. Более низкая скорость твердой фазы и более высокая доля твердой фазы привели к большей конверсии в кольцевой зоне, а не в центральной зоне. Отличное радиальное перемешивание привело к получению плоского профиля концентрации газообразных компонентов. Они использовали 12 групп углеводородов (LUMP-компонентов) для моделирования кинетических реакций [88]. В 2006 году Souza et al. работал над упрощенным двумерным гидродинамическим моделированием каталитического крекинга газойля лифт-реактора FCC. В их работе применялось кинетическое моделирование 6-компонентных реакций. Их подход к моделированию оказался весьма успешным и позволил представить основной

параметр конверсии, такой как производительность реактора. Сообщалось, что при увеличении температуры на входе катализатора с 680 до 720°C выход бензина незначительно снизился с 46 до 30%, а выходы топливного газа, кокса, сжиженного нефтяного газа и легкого мазута были постоянными в этом диапазоне температур и равными 4, 8, 10 и 25%, соответственно. Критическая высота в их работе составляла 10 метров, на которой выходы указанных компонентов достигали постоянного значения. Выход бензина достиг почти значения 47% на высоте стояка 10 метров [89].

В 2009 году Lan et al. опубликовал работу о CFD-моделировании двухступенчатых лифт-реакторов FCC с кинетикой 14-компонентных реакций. В их работе исследовалось влияние условий эксплуатации на производительность промышленных лифт-реакторов TSRFCC. Было получено, что радиальная скорость частиц в центре первого и второго реакторов составила 22 м/с и 12 м/с соответственно. Радиальный профиль выхода бензина увеличился с 34–40% мас. и 45–48% мас. в первом и втором стояках соответственно. Критическая высота в их работе, соединившая первую и вторую ступени реактора, составила 12,2 метра до предельной высоты 24 метра. Сообщалось, что на высоте 24 метра конверсия постоянно увеличивалась до 70%, а выход продуктов, включая бензин, дизельное топливо, сжиженный нефтяной газ, кокс и сухой газ, увеличивался до 45, 30, 12,5, 6 и 4% мас. соответственно. При этом рекомендуемая температура составляла 525°C, при которой выход дизельного топлива в реакторе первой ступени составлял не более 27% мас. [90]. В 2011 году Gan et al. работал над трехмерной, двухфазной и 11-компонентной кинетической моделью промышленного лифт-реактора с двумя ступенями. Атмосферный остаток и газовая смесь C₄ перерабатывались в лифт-реакторе первой ступени, а рециркулирующий поток и легкий бензин первой ступени перерабатывались во втором реакторе. Кроме того, они рассмотрели влияние конфигурации впрыска корма на конверсию. Было замечено, что 29,67% тяжелого нефтяного сырья было преобразовано в зоне смешивания сырья по сравнению с 64,54% преобразования по всему лифт-реактору. Выход этилена, пропилена и жидких продуктов на выходе из зоны смешения сырья, составляющей

одну пятую общей высоты реактора, достиг 8,84%, 4,39% и 92,42%, соответственно. Только дизельное топливо производилось вблизи зоны впрыска форсунок тяжелой нефти и вблизи пристенной струи зоны смешения [91]. В 2011 году Zhu et al. разработали компьютерную модель для рассмотрения взаимодействия между потоком масла/катализатора и кинетикой реакций крекинга. В их работе рассматривались, в частности, сила столкновения частица-частица и межфазная сила частица-жидкость. Сообщалось, что критическая высота в их работе составляла 5 метров высоты стояка, при этом конверсия достигала 40% масс. и незначительно достигала почти 65% масс. на высоте 35 метров на основе гетерогенной модели, в то время как конверсия достигала 78% масс. на основе псевдооднородной модели. Модель, более близкая к экспериментальным данным. Выход бензина, легких газов и кокса в конце стояка составил 60% мас., 15% мас. и 4% мас., соответственно в соответствии с псевдогомогенной моделью. Они исследовали влияние трех СТО: 5, 7,2 и 9 на фракционный выход бензина/кокса. Было получено, что более высокий СТО приводит к большему фракционному выходу бензина, в то время как фракционный выход кокса остается постоянным [92]. В 2011 году Lopes et al. изучили трехмерное динамическое поведение двухфазного потока в промышленном стояке FCC с учетом кинетики четырехкомпонентной реакции и дезактивации катализатора. Интересным аспектом их работы было рассмотрение влияния размера и плотности ячеек, а также геометрии выпускного отверстия реактора на характеристики гидродинамического режима, включая объемную долю катализатора, скорость газовой фазы, кинетическую энергию турбулентности и графики температурного контура. Сообщалось, что относительные отклонения от промышленных данных по выходу бензина, выходу кокса и температуре составили 0,2%, 13,8% и -1,9%, соответственно [93].

В 2014 году Chang et al. применил CFD-моделирование для исследования гидродинамических, и кинетических закономерностей, процессов тепло- и массопереноса в промышленном реакторе FCC для мониторинга процесса производства большего количества пропилена и чистого бензина с низким

содержанием алкенов. Для моделирования они применили 9–компонентные кинетические реакции. Сообщалось, что тяжелые условия работы, включая высокую температуру и длительное время реакции, привели к увеличению производства пропилена и бензина с низким содержанием алкенов, в то время как низкий СТО был выгоден для бензинового стояка FCC. Исследованные температуры их работы составили 778,15, 828,15 и 69,57 К. Поскольку реакции крекинга являются эндотермическими, повышение температуры влияет на термодинамическое равновесие процесса в пользу реакций крекинга и скорости крекинга. Таким образом, бензин превращается в продукты крекинга и его содержание снижается с 74,99, 73,78 и 69,57%, а содержание алкенов снижается с 9,60%, 8,38% и 3,97%. Изменения содержания насыщенных и ароматических соединений были незначительными из-за стабильности этих компонентов при переработке бензина. Повышение температуры благоприятствует реакциям крекинга для получения более низших алкенов по мономолекулярному механизму крекинга. Поэтому производство пропилена увеличивалось по мере повышения температуры. Более длительное время реакции приводит к лучшему контакту между катализаторами и сырьем. Следовательно, происходит больше реакций крекинга, что приводит к снижению содержания бензина, а также к увеличению производства пропилена. Напротив, более длительное время реакции приводит к расходованию насыщенных и ароматических соединений из-за чрезмерного крекинга. Поэтому выход насыщенных и ароматических веществ сначала максимальный, затем снижается. Таким образом, влияние более длительного времени реакции на производство пропилена и содержание насыщенных и ароматических соединений имеет противоположную направленность, и необходимо найти оптимальную точку в соответствии с задачей установки FCC [94]. В 2015 году Alvarez-Castro et al. предложил две работы по оценке производительности промышленного райзера FCC на основе CFD, эйлерово-эйлерова подхода с 12–компонентным кинетическим моделированием. Лифт-реактор в своей работе имеет 12 питающих форсунок. Были сообщены такие параметры производительности, как конверсия и выход продуктов, а интересным

аспектом этой работы является влияние температуры сырья (443,15–643,15 К) и температуры катализатора (813,15–1013,15 К) на производительность реактора. Выход бензина, дизельного топлива, сжиженного нефтяного газа, сухого газа и кокса составлял почти 40, 30, 14, 8 и 5% мас. соответственно, и результаты вполне соответствовали промышленным данным. В случаях низких температур выходы бензина и дизельного топлива были выше, чем в случаях высоких температур, а конверсия была ниже. По мере повышения температуры конверсия усиливалась за счет большего количества вторичных реакций крекинга [95]. Развитием данного направления стала вторая работа Alvarez-Castro et al., посвященная гидродинамическому моделированию процесса крекинга в лифт-реакторе FCC с учетом дезактивации катализатора коксом и отравления катализатора щелочными нитридами и адсорбции полициклических ароматических соединений в кинетическом анализе [96].

Выводы по главе 1

1. Рассмотренные научно-технические решения по совершенствованию технологии каталитического крекинга относятся к направлениям, предполагающим существенную модернизацию или реконструкцию действующих промышленных объектов, а значит, требующим колоссальных капиталовложений. Первый подход из указанных выше, связанный с оптимизацией и регулированием режимов проведения процесса, считается наиболее экономичным. Обзор литературы показал, что изменение термобарических условий процесса каталитического крекинга без существенных материальных затрат позволяет увеличить выход ценных алкенсодержащих компонентов. Первоначальной целью является оценка влияния термобарических условий процесса каталитического крекинга структурных и межклассовых изомеров алканов и алкенов C_6 – C_8 на конверсию и равновесный состав смеси на основе детального термодинамического анализа химических реакций. С этой целью проведены математические термохимические расчеты реакций каталитического крекинга с целью получения C_2 – C_4 алкенов при изменении термобарических условий.

2. Несмотря на значительное количество исследований по экспериментальному и квантово-химическому кинетическому анализу реакций каталитического крекинга, необходимо восполнить пробел в предыдущих исследованиях. Пробел заключается в детальном анализе кинетических параметров реакций протолитического крекинга *n*-алканов и их изомеров с участием кислотных центров Бренстеда в различных положениях связей, а также в влиянии температуры на термодимические параметры на энергетических уровнях адсорбции и переходного состояния. Из обзора литературы по кинетическим параметрам реакций крекинга изо-алканов сделан вывод, что большинство исследовательских работ было посвящено кинетике реакции крекинга изо-бутана. Только в экспериментальной работе Narbeschuber [68] был изучен протолитический крекинг изо-пентана. Кинетика реакций крекинга различных изомеров изо-пентана и изо-гексана до сих пор не изучена. Кроме того, энергии активации барьера были опубликованы в литературе, в то время как константы скорости реакции были получены в редких работах, включая [66, 68-69] при низких температурах 500 и 773 К. Поэтому планируется тщательно изучить I) термодимические параметры, включая энтальпию, энтропию и энергию Гиббса, как адсорбционных, так и переходных стадий, II) энергию активации барьера и константы скорости протолитических реакций крекинга изоалканов и их изомеров. Все квантово-химические расчеты в нашем исследовании выполняются при трех температурах 773, 848 и 903 К для покрытия рабочего температурного диапазона промышленного процесса каталитического крекинга.
3. На основе обзора литературы, где приводятся результаты исследований гидродинамических закономерностей процесса каталитического крекинга, отмечено, что до настоящего времени не было предложено относительно простых гидродинамических моделей, которые могут предсказать эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга в непрерывном диапазоне рабочих условий.

Таким образом, 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.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЙ

Процесс каталитического крекинга тяжелых газойлевых фракций, таких как вакуумный дистиллят и смесь нефтяных остатков при температурном диапазоне 470–540 °С с использованием алюмосиликатных цеолитсодержащих катализаторов для получения высокооктановых компонентов бензина и низших алкенов (C₂–C₄) является одним из важнейших термокatalитических процессов на НПЗ, который обеспечивает углубление переработки нефтяного сырья [97].

Объектом диссертационной работы является промышленный процесс каталитического крекинга вакуумного дистиллята. Исходными материалами для данного исследования являются промышленные образцы сырья и продуктов установки каталитического крекинга, в том числе вакуумный дистиллят, бензиновая фракция, легкий и тяжелый газойли, а также технологические параметры режима работы и конструкционные характеристики лифт-реактора. В данной работе рассмотрены вторичные реакции крекинга с целью получения легких алкенов.

2.1 Схема промышленной установки каталитического крекинга

2.1.1 Общая схема технологии каталитического крекинга

На рисунке 12 представлена блок–схема установки каталитического крекинга, комбинированной с установкой гидроочистки сырья, установкой газофракционирования и стабилизации бензина. Такой конфигурации отвечает схема, например, типовой установки Г–43–107 (рисунок 13).

Гидроочищенное сырье I предварительно нагревается в теплообменниках II, смешивается с рециркулируемым продуктом и водяным паром VII и направляется в узел смешения с катализатором прямоточного лифт-реактора Р–1. Быстрый контакт сырья с горячим регенерированным цеолитсодержащим катализатором приводит к быстрому испарению углеводородного сырья. Продукты, полученные на основе каталитических реакций, отделяются от потока катализатора в двухступенчатых циклонах и вводятся в нижнюю часть ректификационной колонны К–1 для разделения.

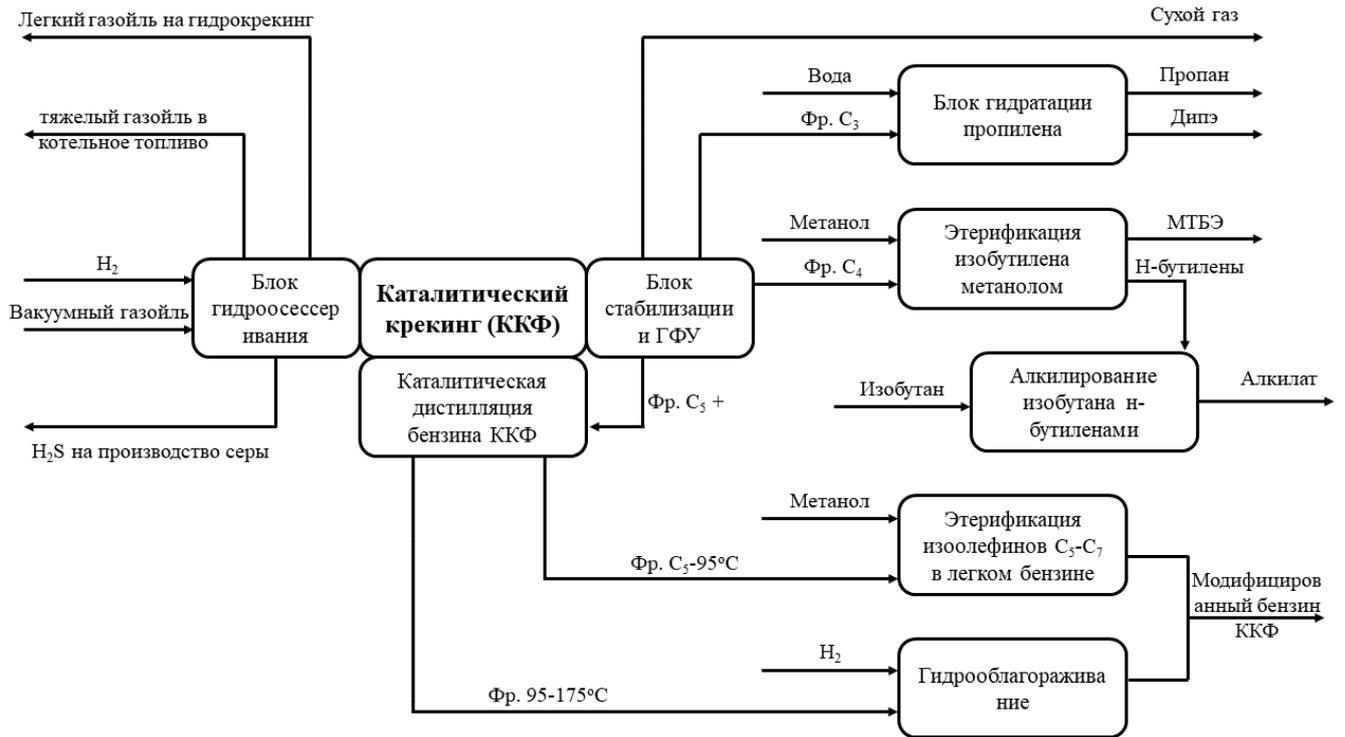


Рисунок 12 – Блок–схема процесса каталитического крекинга

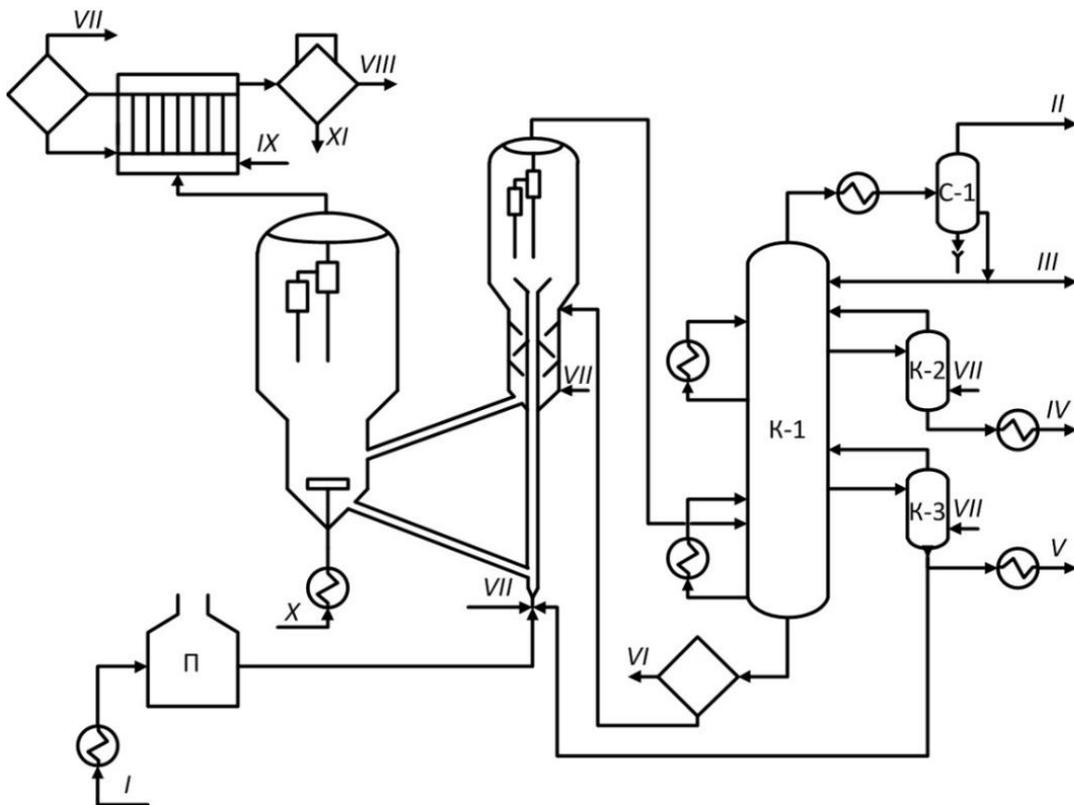


Рисунок 13 – Схема технологии установки каталитического крекинга [98]

Поток катализатора с образовавшимся коксом по наклонному катализаторопроводу поступает в зону псевдоожиженного слоя регенератора Р-2. В регенераторе кокс выжигается в режиме полного окисления, а оксид углерода превращается в диоксид. Затем регенерированный катализатор по нижнему катализаторопроводу направляется в узел смешения лифт-реактора. Продукты реакций каталитического крекинга вводятся в ректификационную колонну К-1 для разделения. Разделение легкого и тяжелого газойля осуществляется через отпарные колонны К-2 и К-3.

Таблица 1 представляет материальный баланс лифт-реактора установки каталитического крекинга.

2.1.2 Характеристики реакторного блока установки каталитического крекинга нефтехимического завода

2.1.2.1 Технологическая схема лифт-реактора каталитического крекинга

Сырье – гидроочищенный тяжелый вакуумный газойль поступает в реакторный блок на прием сырьевых фильтров. Отфильтрованное сырье поступает в реактор через четыре сырьевые форсунки, расположенные равномерно по окружности лифт-реактора. Распыл сырья на форсунках осуществляется подачей пара. Водяной пар поступает на нижнюю секцию реактора по коллектору пара среднего давления, затем поступает в сепаратор сырьевого пара, где происходит удаление конденсата и далее осушенный перегретый пар поступает на распыл сырья в четыре сырьевые форсунки и на форсунку подачи шлама. На период пуска реакторно-регенераторного блока предусмотрена линия подачи бензина в основание прямоточного реактора, где расположена паровая форсунка.

В лифт-реакторе сырье контактирует с восходящим потоком регенерированного катализатора из регенератора. Для организации восходящего потока в основании прямоточного реактора (лифт-реактор) расположена паровая форсунка, которая предназначена для подачи водяного пара, обеспечивающего ускорение и транспорт регенерированного катализатора на участке прямотока ниже отметки ввода сырья.

Таблица 1 – Материальный баланс установки каталитического крекинга (%)

| Название потока | Псевдоожиженный слой с цеолитсодержащими катализаторами |
|---|---|
| Исходное углеводородное сырье (вакуумный газойль) | 100,0 |
| Продукты: | |
| Углеводородный газ (C ₁ –C ₄) | 22,4–24,0 |
| Бензиновая фракция (<195°С) | 48,2–59,0 |
| Фракция легкого газойля (195–280°С) | 9,0–16,5 |
| Углеводородная фракция для производства технического углерода (280–420°С) | 8,5–10,0 |
| Фракция тяжелого газойля (> 420°С) | ~3,2 |
| Кокс | 4,5–7,5 |
| Потери | 1,0 |

Диспергированное сырье смешивается в лифт-реакторе с регенерированным катализатором, поступающим из регенератора. При контакте с горячим катализатором происходит испарение жидких нефтепродуктов. Пары нефтепродуктов, продвигаясь по прямоточному реактору в смеси с катализатором, подвергаются каталитическому крекированию. Прокрекированное сырье с катализатором поступает в верхнюю часть прямоточного реактора, оборудованную системой вихревой сепарации (VSS). Проходя через центр камеры вихревой сепарации, смесь паров крекинга и катализатора проходит через специальные отводы, отбивается на периферию сборной камеры под действием центробежной силы и, вращаясь вдоль стенок вихревой камеры, собирается в плотный слой в нижней части камеры. Эффективность VSS-сепарации составляет приблизительно 95%.

Все пары углеводородов из отпарной секции находятся в камере системы вихревой сепарации и выходят из лифт-реактора в шесть циклонов со спиральным вводом, где происходит окончательное улавливание частиц катализатора, унесенных потоком продуктов реакции. После этого продуктовая смесь направляется в сборную камеру реактора и далее на разделение во фракционирующую колонну.

Катализатор с адсорбированными на его поверхности продуктами крекинга поступает в отпарную зону реактора (или зону десорбции), которая оборудована насадками. В зоне десорбции осуществляется отпарка адсорбированных смолистых нефтепродуктов из катализатора водяным паром низкого давления, который подается под насадку в конусную часть реактора. Водяной пар низкого давления поступает от сепаратора пара отпарной секции отработанного катализатора, где происходит полное удаление образовавшегося конденсата.

Отработанный катализатор непрерывно выводится из реактора по катализаторопроводу через шиберную задвижку и поступает в нижнюю часть регенератора. Регенерация катализатора осуществляется за счет выжига кокса с наружной поверхности и из внутренних пор катализатора воздухом, поступающим от компрессоров через общий распределительный коллектор внутри регенератора.

Таблица 2 показывает технологические характеристики работы лифт-реактора промышленной установки каталитического крекинга. В таблице 3 представлены режимы эксплуатации промышленной установки каталитического крекинга.

2.1.2.2 Технологический контроль процесса каталитического крекинга

Контроль физико-химических качеств сырья, продуктов и катализатора проведен на основе стандартных методов, таких как ASTM и ГОСТ, которые представлены в приложение Б.

Основные физико-химические характеристики сырья, продуктов и катализатора процесса каталитического крекинга и их диапазон представлены в таблице 4. Сырье – гидроочищенный вакуумный дистиллят имеет широкой фракционный состав и характеризуется плотностью 880–920 кг/м³ при 20 °С.

Таблица 2 – Технологические характеристики работы промышленной установки каталитического крекинга

| Наименование аппарата | Технологическая характеристика |
|---|---|
| Лифт-реактор | <p>Диаметр – 8000/4500/1600 мм.</p> <p>Высота – 55500 мм.</p> <p>Давление:</p> <p>$P_{\text{расч}} = 4,0 \text{ кгс/см}^2(\text{изб.})$</p> <p>$P_{\text{раб.}} = 1,4 \text{ кгс/см}^2(\text{изб.});$</p> <p>$P_{\text{раб.}} = 1,95 \text{ кгс/см}^2(\text{изб.});$</p> <p>$P_{\text{раб. (лифт-реактора)}} = 1,95/1,92 \text{ кгс/см}^2(\text{изб.});$</p> <p>Температура:</p> <p>$T_{\text{раб.}} = 538^{\circ}\text{C};$</p> <p>$T_{\text{раб. (лифт-реактора)}} = 596^{\circ}/687^{\circ}\text{C};$</p> <p>$T_{\text{расч. (стенки футер.)}} = 343^{\circ}\text{C}$</p> |
| Циклоны для улавливания частиц катализатора | <p>Диаметр – 4000/2800 мм.</p> <p>Высота - 15095 мм.</p> <p>Давление:</p> <p>$P_{\text{расч.}} = 3,4 \text{ кг/см}^2(\text{изб.});$</p> <p>$P_{\text{раб.}} = 1,7 \text{ кг/см}^2(\text{изб.});$</p> <p>Температура:</p> <p>$T_{\text{разреш.}} = \text{до } 700^{\circ}\text{C};$</p> <p>$T_{\text{раб.}} = \text{до } 700^{\circ}\text{C}$</p> |

Таблица 3 – Параметры технологического режима работы лифт-реактора

| Наименование технологического параметра | Величина |
|--|--------------|
| Расход сырья в реактор, м ³ /ч | не ниже 140 |
| Расход сырья на одну форсунку реактора, м ³ /ч | 35–83 |
| Расход шлама на форсунку реактора, м ³ /ч | не более 9,1 |
| Температура сырья на входе в реактор, °С | не ниже 177 |
| Перепад давления на штуцере ввода сырья форсунки реактора, кгс/см ² | не ниже 2,5 |
| Расход первичного водяного пара в сырьевую форсунку, т/ч | не ниже 0,6 |
| Расход водяного пара на транспортировку катализатора, т/ч | не ниже 5,5 |
| Расход водяного пара низкого давления в секцию отпарки катализатора, т/ч | 3,4–4,2 |
| Температура в верхней секции реактора, °С | не более 545 |
| Температура в нижней части зоны десорбции, °С | 495–560 |
| Температура газопродуктовой смеси на выходе из реактора, °С | 495–545 |
| Давление в отстойной зоне реактора, кгс/см ² (изб.) | 0,9–1,6 |
| Перепад давления на циклонах реактора, кгс/см ² | не выше 0,1 |
| Уровень катализатора в отпарной зоне реактора | 26–65 |
| Уровень закоксованного катализатора в конической зоне реактора | не выше 50 |

Содержание компонентов и металлов в сырье влияет на качество и выход продуктов, таких как тяжелые металлы (Ni и V), вода и сера. Содержание тяжелых металлов в исходном сырье оказывает дезактивирующее действие на катализатор и приводит к его необратимой дезактивации. В связи с этим происходит смещение селективности реакций в сторону получения целевых продуктов.

С повышением температуры кипения фракции увеличивается содержание аренов и тяжелых металлов в сырье процесса каталитического крекинга. Таким образом, увеличивается склонность сырья к коксообразованию. При этом

показатель коэффициента рефракции сырья изменяется в интервале 1,485–1,500, что свидетельствует об изменении группового состава сырья.

Таблица 4 – Характеристика исходного сырья, продуктов и катализатора установки каталитического крекинга

| Наименование сырья, продуктов и катализатора | Показатели качества | Величина нормы |
|--|--|----------------------------|
| Сырье | | |
| Гидроочищенный вакуумный дистиллят (фр.350–500 °С) | 1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ | 880–920 |
| | 2. Фракционный состав: - начало кипения, °С - 50% перегоняется при, °С - выход фр. до 350 °С, % об. - выход до 500 °С, % об. | не ниже 400 не более 10 |
| | 3. Коэффициент рефракции, °С | 1,485–1,500 |
| | 4. Содержание серы, % мас. | не более 0,15 |
| | 5. Содержание металлов (Ni+V), ppm | не более 3,0 |
| | 6. Коксуемость, % мас. | не более 0,3 |
| | 7. Содержание механических примесей, % мас. | не более 0,02 |
| | 8. Содержание воды, % мас. | следы |
| Продукты | | |
| Жирный газ | 1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ | не нормируется |
| | 2. Компонентный состав, % мас. - сумма C5 и выше | не более 20 |
| Нестабильный бензин | 1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ | не нормируется |
| | - 90 % перегоняется при температуре | не выше 210 |

| Продолжение таблицы 4 | | |
|--|--|---|
| | - температура конца кипения, °С - остаток в колбе, % об. | не выше 215 не более 1,5 |
| | Октановое число ММ, пункты | не нормируется |
| Легкий газойль (фр. 195–340 °С) | 1. Плотность при 20°С, кг/м ³ | не более 990 |
| | 2. Фракционный состав, °С: - температура начала кипения - температура конца кипения | не ниже 180 не выше 360 |
| | 3. Содержание серы, мг/кг, ррт | не более 1400 |
| | 4. Температура вспышки в закрытом тигле, °С | не ниже 80 |
| | 5. Температура застывания, °С | не выше минус 10 |
| Вакуумный газойль | 1. Содержание воды, % мас. | не более 0,3 |
| Катализатор крекинга микросферический свежий марки «Nadius–222p» | 1. Насыпная плотность с уплотнением, г/см ³ | не менее 0,65 |
| | 2. Гранулометрический состав, % масс. - фракция 0 – 0,02 мм - фракция 0 – 0,04 мм - фракция 0 – 0,08 мм - фракция 0 – 0,149 мм | не более 3 10 – 20 50 – 70 не менее 88 |

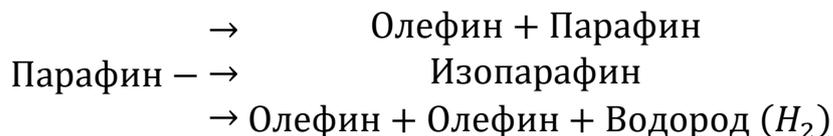
2.2 Теоретическое описание процесса каталитического крекинга

2.2.1 Химизм реакций процесса каталитического крекинга

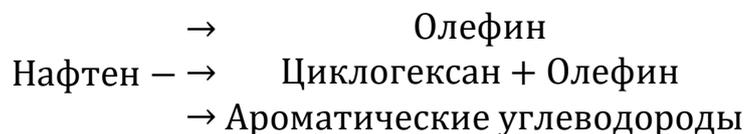
Процесс каталитического крекинга углеводородов основан на деструкции компонентов сырья (вакуумного дистиллята) на молекулы меньшей молекулярной массы (разрыв углерод-углеродной связи – первичные и вторичные реакции) в присутствии микросферического цеолитсодержащего катализатора. Таким образом, образуются продукты крекинга, такие как углеводородные газы (C₁–C₄),

бензиновая фракция, дистиллятная фракция, тяжелый газойль и кокс. Схемы наиболее значимых реакций каталитического крекинга углеводородов приведены ниже.

1. Крекинг парафиновых углеводородов с образованием более мелких алифатических углеводородных молекул:



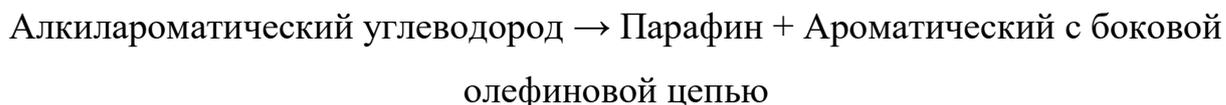
2. Крекинг нафтеновых углеводородов с образованием алкенов. Если нафтеновые углеводороды содержат циклогексановое кольцо, обычно образуется циклогексан:



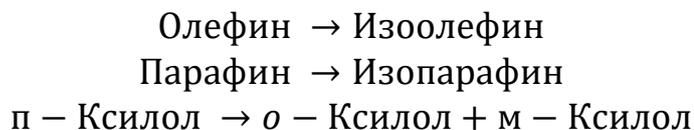
3. Крекинг олефинов с образованием более мелкие алифатических углеводородных молекул:



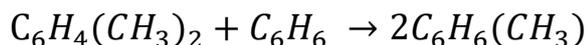
4. Деалкилирование алкилароматических углеводородов:



5. Изомеризация:



6. Алкильные группы перераспределяются между двумя ароматическими углеводородами.



7. Перераспределение водорода:

Нафтен + Олефин → Ароматический углеводород + Парафин

Олефин → 2 Парафина + Диен

Олефин → Ароматический углеводород + Парафин

Циклоолефин → Ароматический углеводород + Нафтен

Ароматический углеводород

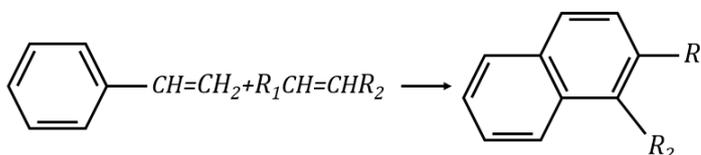
→ Олефин + (предшественных кокса) + Олефин

→ Кокс + Парафин

8. Диспропорционирование олефинов с образованием более мелкие олефинов.



9. Конденсация и коксообразование:



Условия крекинга, такие как тип сырья, тип катализатора, температура и давление процесса, время контакта и др. влияют на конверсию сырья, выход и качество продуктов.

2.2.2 Современные представления о механизме процесса каталитического крекинга

Механизмом 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.

В зависимости от числа углеводородных групп, которые связаны с заряженным атомом углерода карбокатионы подразделяются на три типа, включая первичный, вторичный и третичный (рисунок 14).

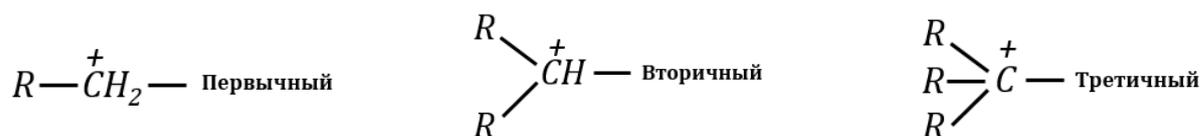


Рисунок 14 – Три типа карбокатионов

Механизм реакций крекинга с участием типов карбокатионов обсуждается через переходные структуры карбокатионов, которые представляют делокализованный электронодефицитный механизм с двухэлектронной трехцентрковой связью (рисунок 15).

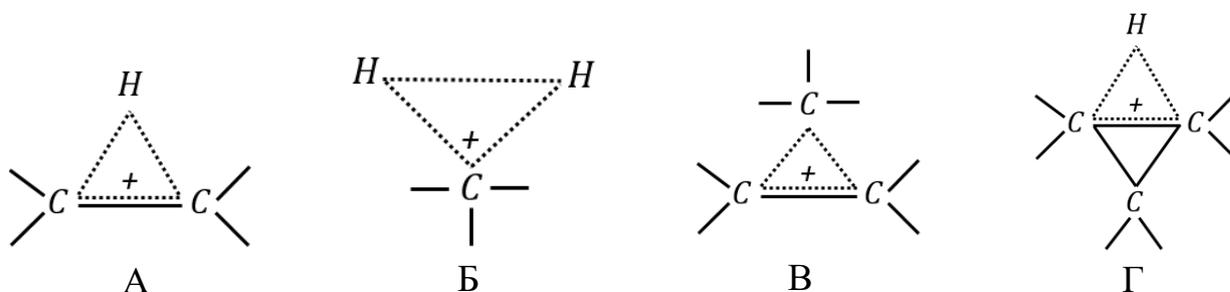


Рисунок 15 – Переходные структуры карбокатионов: А) протонирование двойной связи; Б) протонирование насыщенной связи углерод–углерод, В) сдвиг алкильной группы; Г) протонирование циклопропана.

Образование промежуточных компонентов карбокатионов основано на ассоциативном и диссоциативном механизмах и зависит от типа углеводорода и свойств катализатора. На основе ассоциативного механизма протон или карбениевый ион присоединяется к углеводороду. При диссоциативном механизме гетеролитический разрыв связи углерод–углерода или углерод–водорода происходит в результате атаки протона.

Крекинг насыщенных углеводородов происходит через диссоциативный механизм с участием протонов. Таким образом, RH или H_2 с карбениевым ионом образуются при крекинге $\text{C}-\text{C}$ или $\text{C}-\text{H}$ связи, соответственно (рисунок 16).

Основные реакции превращения карбениевого иона происходят через β -отщепление, изомеризацию, элиминирование протона, перенос водорода и присоединение с $+\text{CH}_2$ (рисунок 17). Также длинные олефиновые и аллильные карбокатионы участвуют в реакциях циклизации или конденсации на основе переноса водорода и элиминирования протона.

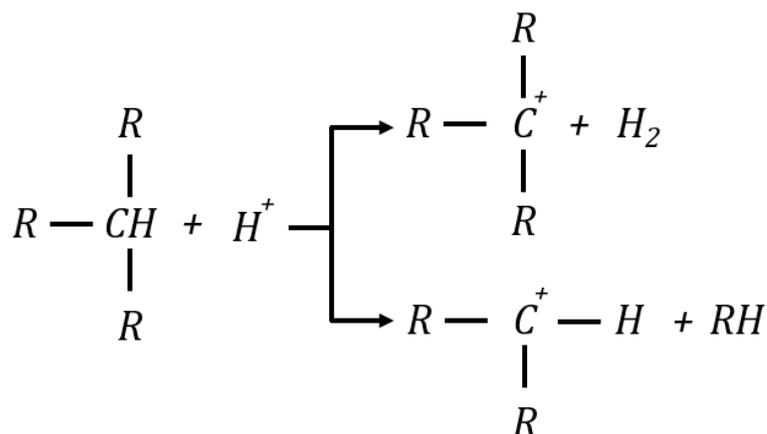


Рисунок 16 – Диссоциативный механизм крекинга насыщенных углеводородов

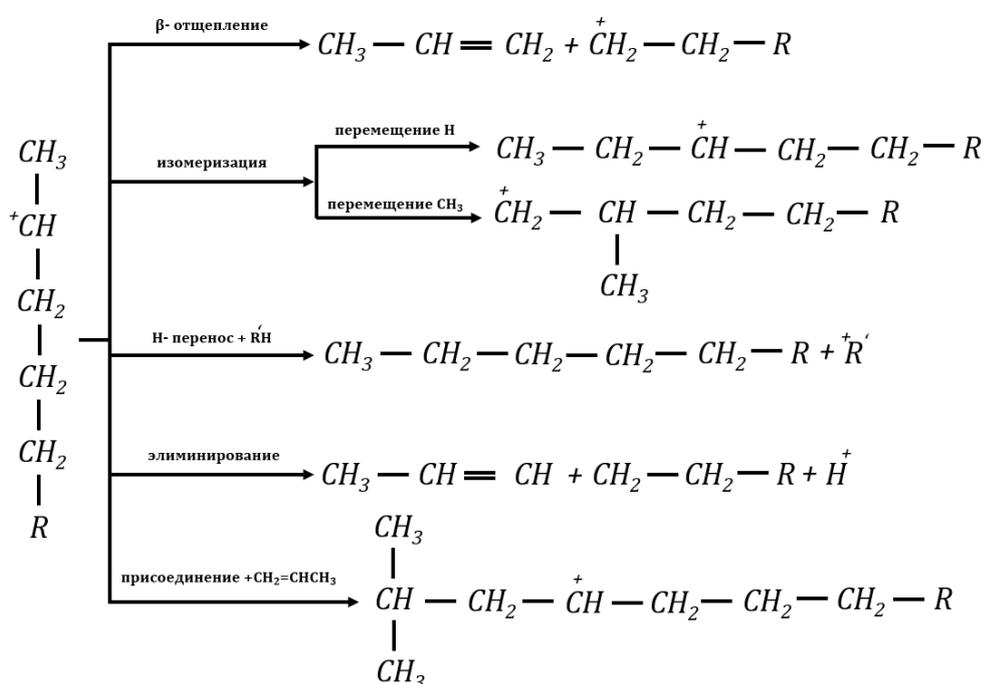


Рисунок 17 – Основные реакции превращения карбениевого иона

β -отщеплением является разрыв карбениевого иона по связи С—С в положении β с отношением атома углерода, у которого есть заряд. Расщепление алкилкарбениевых ионов через разрыв углерод–углерод связи приводит к образованию фрагментов с разными числами атомов углерода, например рисунок 18 показывает расщепление втор – $C_8H_{17}^+$ на основе разрыва С—С связи между 1, 2, 3, 4 и 5 атомами углерода, соответственно [99].

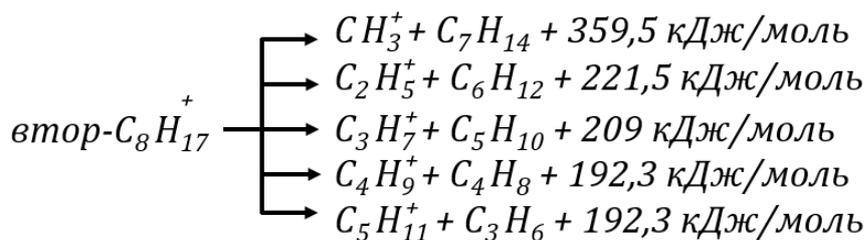


Рисунок 18 – Расщепление вторичного $-C_8H_{17}^+$ на основе разрыва связи С—С

Реакции каталитического крекинга нормальных алифатических углеводородов протекают через быструю изомеризацию карбениевого иона, которая получается при β -отщеплении. Изомеризация протекает через делокализацию водорода с образованием вторичного карбокатиона с меньшей молекулярной массой и α -олефинового углеводорода с числом атомом углерода 3 или более. При изомеризации с переположением алкильной группы и водорода, образуются олефиновые углеводороды с числом атомом углерода 4 и выше. В литературных исследованиях [100] показано возможное образование *n*-парафинов через образование промежуточного карбокатиона с трехцентрковой двухэлектронной связью из карбениевого иона.

Изомеризация первичного карбениевого иона в третичный карбениевый ион реализуется на основе трех стадий (рисунок 19). Рисунок 20 показывает механизм изомеризации на основе образования переходной структуры с трехцентрковой двухэлектронной связью.

Протекание изомеризации первичного карбокатиона более энергетически эффективно. При содержании олефиновых и ароматических углеводородов в сырье наблюдается, что парафиновые углеводороды практически не подвергаются селективной изомеризации.

Элиминирование протона основано на регенерации протонного кислотного центра приводит к получению продуктов крекинга. Реакция элиминирования протона протекает легче с меньшим количеством углеводородов (рисунок 21 по теплотам реакций элиминирования протона).

Перенос водорода осуществляется через отщепление гидрид-иона от донорной молекулы карбениевыми ионами. Гидрид-ион обычно отнимается из насыщенных углеводородов, алкенов, циклоалкенов и гидроароматических углеводородов, что приводит к образованию карбокатиона из донорной молекулы. Гидрид-ион наиболее легко отнимается от третичного атома углерода, таким образом нафтеновые и гидроароматические углеводороды интенсивно участвуют в реакции переноса водорода. Рисунок 22 показывает энергоэффективность реакции переноса водорода с участием с менее стабильных промежуточных карбокатионов на основе теплоты реакции. Перенос водорода с участием насыщенных углеводородов возможен с участием кислотных центров катализатора по схеме (рисунок 23), на примере изооктана.

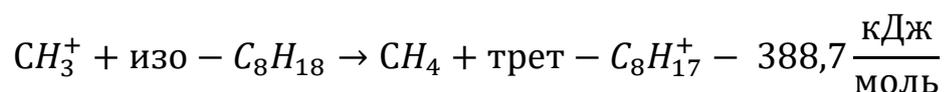
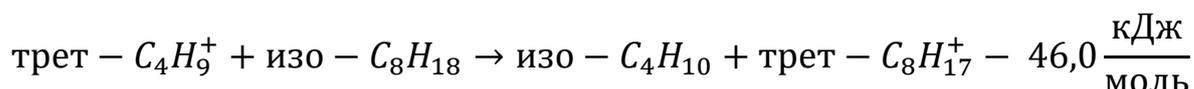


Рисунок 22 – Энерго-эффективность реакции переноса водорода

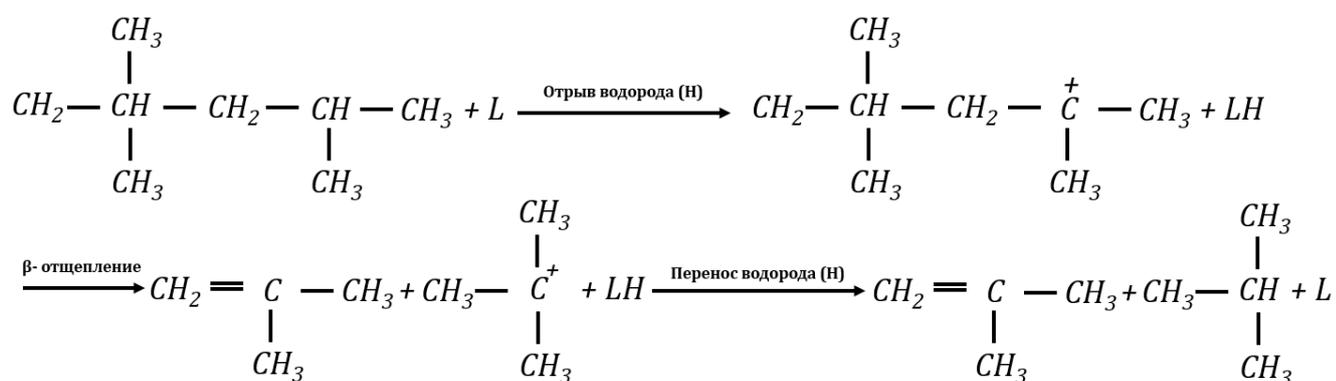


Рисунок 23 – Перенос водорода для насыщенных углеводородов

Выводы по главе 2

1. Материальный баланс процесса каталитического крекинга вакуумного газойля изменяется в широком диапазоне: выход углеводородных газов C_1-C_4 составляет 22,4–24,0 % мас., выход бензиновой фракции ($<195^\circ C$)– 48,2–59,0 % мас., выход легкого газойля ($195-280^\circ C$) – 9,0–16,5 % мас., выход углеводородной фракции для производства технического углерода ($280-420^\circ C$)

–8,5–10,0 % мас., выход фракции тяжелого газойля ($> 420^{\circ}\text{C}$) $\sim 3,2$ % мас., выход кокса – 4,5–7,5 % мас.

2. Ключевыми управляющими параметрами, определяющими эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга, являются: расход сырья в реактор, расход шлама на форсунку реактора, температура сырья на входе в реактор, кратность циркуляции катализатора, расход водяного пара.
3. Температура процесса в лифт-реакторе определяется температурой сырья и температурой регенерированного катализатора, что в свою очередь, значительно влияет на конверсию вакуумного газойля и выход продуктов, прежде всего, бензина и легких газов. Повышение температуры лифт-реактора увеличивает конверсию и выход кокса, а также температуру регенерированного катализатора. Повышение температуры процесса до 540°C увеличивает скорость вторичных реакций каталитического крекинга и, следовательно, выход легких газов.
4. Большинство реакций процесса каталитического крекинга протекает по карбоний-ионному механизму. Образование карбокатионов основано на ассоциативном и диссоциативном механизмах и зависит от типа углеводорода и свойств катализатора.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ КРЕКИНГА С ОБРАЗОВАНИЕМ ЛЕГКИХ АЛКЕНОВ

3.1 Метод определения термодинамических параметров реакций с образованием легких алкенов на основе вклада функциональных групп и квантово-химического метода DFT

Каталитический крекинг характеризуется разными реакциями. Получение целевых продуктов (пропан, пропилен, бутан, бутилен, изобутилен) осуществляется с помощью нескольких реакций. В таблице 5 показаны основные реакции, приводящие к образованию газообразных продуктов в процессе каталитического крекинга, в частности, пропана, пропилена, бутана и бутилена.

Таблица 5 – Реакции вторичного крекинга с целью получения газообразных
продуктов

| Реакции | Уравнения реакции |
|---|---|
| Крекинг n-алканов в алканы и алкены (реакция 1) | $n-C_7H_{16} \rightarrow C_3H_6 + C_4H_{10}$ |
| Крекинг изоалканов в алканы и изоалкены (реакции группы 2) | $изо-C_7H_{16} \rightarrow изо-C_4H_8 + C_3H_8$ |
| Крекинг алкенов с производством пропан-пропиленовой фракции (реакции группы 3) | $C_6H_{12} \leftrightarrow C_3H_6 + C_3H_6$ |
| Крекинг непредельных углеводородов с производством бутан-бутиленовой фракции (реакции группы 4) | $C_8H_{16} \leftrightarrow C_4H_8 + C_4H_8$ |

В данном исследовании классические методы Constantinou–Gani и Joback использовались для расчета таких термодинамических параметров, как стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость, энтальпия, энергия Гиббса. Суть указанных методов заключается в том, что термодинамические параметры рассчитывают на основе влияния каждой функциональной группы в молекулярной структуре соединения. На первом этапе для каждого углеводородного компонента и изомеров рассчитывались термодинамические параметры: стандартная энтальпия образования газа, теплоемкость, энтальпия и энергия Гиббса при

различной температуре каталитического крекинга: 490 °С (788,15 К), 550 °С (845,15 К) и 605 °С (903,15 К). На втором этапе для каждой реакции рассчитывались термодинамические параметры: энтальпия реакции, а также энергия Гиббса реакции при минимальной и максимальной температуре процесса каталитического крекинга. Уравнения (4)–(6) демонстрируют метод расчета получения термодинамических параметров по Constantinou–Gani.

$$\Delta H_f^0(298.15K) = 10.835 + [\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j)] (kJ mol^{-1}) \quad (4)$$

$$\Delta G_f^0(298.15K) = -14.83 + [\sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j)] (kJ mol^{-1}) \quad (5)$$

$$\begin{aligned} C_p^0(T) = & [\sum_k N_k(C_{pA1k}) + W \sum_j M_j(C_{pA2j}) - 19.7779] \\ & + [\sum_k N_k(C_{pB1k}) + W \sum_j M_j(C_{pB2j}) + 22.5981] \theta \\ & + [\sum_k N_k(C_{pC1k}) + W \sum_j M_j(C_{pC2j}) - 10.7983] \theta^2 (J mol^{-1} K^{-1}) \end{aligned} \quad (6)$$

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.

Уравнения (7)–(9) показывают метод получения термодинамических параметров по Joback:

$$\Delta H_f^0(298.15K) = [68.29 + \sum_k N_k(\Delta hfk)] (kJ mol^{-1}) \quad (7)$$

$$\Delta G_f^0(298.15K) = [53.88 + \sum_k N_k(\Delta gfk)] (kJ mol^{-1}) \quad (8)$$

$$C_p^0(T) = \{\sum_k N_k(C_{pAk}) - 37.93\} (10) + \{\sum_k N_k(C_{pBk}) + 0.210\}T \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
& + \left\{ \sum_k N_k (C_{pck}) - 3.91E - 04 \right\} T^2 \\
& + \left\{ \sum_k N_k (C_{pdk}) + 2.06E - 07 \right\} T^3 \quad (J \text{ mol}^{-1} K^{-1}).
\end{aligned}$$

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.

В таблице 6 показаны функциональные группы и их коэффициенты, используемые в методе Constantinou–Gani. Здесь рассматриваются углеводородные компоненты и их изомеры, участвующие в реакциях (таблица 5), которые имеют только функциональные группы первого порядка, поэтому M_j равно нулю при использовании метода Constantinou–Gani. В таблице 7 показаны функциональные группы и их коэффициенты в методе Joback.

Таблица 6 – Функциональные группы и их коэффициенты в методе Constantinou–Gani

| Функциональные группы | hf1k | gf1k | C_{pA1k} | C_{pB1k} | C_{pC1k} |
|-----------------------|---------|---------|------------|------------|------------|
| C (4) | 17,119 | 37,977 | 0,3456 | 74,0368 | -45,7878 |
| CH | -3,766 | 19,848 | 8,9272 | 59,9786 | -29,5143 |
| CH ₂ | -20,763 | 8,231 | 22,6346 | 45,0933 | -15,703 |
| CH ₃ | -45,947 | -8,03 | 35,1152 | 39,5923 | -9,9232 |
| CH ₂ =CH | 53,712 | 84,926 | 49,2506 | 59,384 | -21,7908 |
| CH ₂ =C | 64,145 | 88,402 | 37,6299 | 62,1218 | -26,0637 |
| CH=CH | 69,939 | 92,9 | 35,2248 | 62,1924 | -24,8156 |
| CH=C | 82,528 | 93,745 | 21,3528 | 66,3947 | -29,3703 |
| C=C | 104,293 | 116,613 | 10,2797 | 65,5372 | -30,6057 |

Уравнения (10), (11) позволяют рассчитать энтальпию и энергию Гиббса реакции соответственно:

$$\Delta H_{\text{реакция}}(T) = \Delta H_f^0(\text{реакция}) + \sum \vartheta_i \Delta H_{\text{продукты}}(T) - \sum \vartheta_i \Delta H_{\text{реагенты}}(T) \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{реакция}}(T) = \sum \vartheta_i \Delta G_{\text{продукты}}(T) - \sum \vartheta_i \Delta G_{\text{реагенты}}(T) \quad (11)$$

Таблица 7 – Функциональные группы и их коэффициенты в методе Joback

| Функциональные группы | Δh_{fk} | Δg_{fk} | $C_p A_k$ | $C_p B_k$ | $C_p C_k$ | $C_p D_k$ |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| CH ₂ | -20,64 | -8,42 | -0,909 | 0,095 | -5,44E-05 | 1,19E-08 |
| CH ₃ | -76,45 | -43,96 | 19,5 | -8,08E-03 | 1,53E-04 | -9,67E-08 |
| C (ss) | 79,72 | 87,88 | -90,9 | 0,557 | -0,0009 | 4,69E-07 |
| CH (ss) | 8,67 | 40,99 | 8,67 | 0,162 | -1,6E-04 | 6,24E-08 |
| CH ₂ (ss) | -26,8 | -3,68 | -6,03 | 8,54E-02 | -8E-06 | -1,8E-08 |

Квантово-химические методы основаны на квантовой механике из уравнения Schrödinger (уравнение (12)). Для решения электронного уравнения Schrödinger были предложены различные приближения, такие как орбитальное приближение, метод волновой функции и теория функционала плотности (DFT). Самым популярным и эффективным методом с точки зрения точности является метод DFT, теоретическое приближение B3LYP, базис 3-21G в отношении таких исследуемых термодинамических параметров, как энтальпия и энергия Гиббса [101, 102]. В данной работе использовался метод DFT, реализованный в программе Gaussian 9.0, а также метод DFT для расчетов термодинамических параметров и оптимальной 3D молекулярной конфигурации (в которой молекула имеет минимальную энергию) каждого компонента. Также рассчитывались термодинамические параметры каждой реакции, такие как энтальпия и свободная энергия Гиббса.

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle . \quad (12)$$

Здесь t – время; $|\Psi(t)\rangle$ – вектор состояния квантовой системы; \hat{H} – оператор Hamiltonian (наблюдаемый).

В справочной литературе [103] представлены экспериментальные данные, в виде табулированных параметров для органических соединений до C₂₀. Здесь обсуждены данные для группы алканов C₁–C₁₀. Для углеводородов от C₁₁ до C₂₀ обсуждены только нормальные парафины, а данные для углеводородов C₂₀₊ не представлены. Для группы алкенов C₁–C₆ представлены данные для всех изомеров.

Из углеводородов ряда C_7 – C_{20} представлены только нормальные алкены, сведений для C_{20+} не приведено.

Выполненный термодинамический анализ позволил установить принципиальную возможность протекания реакций каталитического крекинга. На рисунках 24, 25 показаны результаты математических расчетов (метод функциональных групп и метод квантовой химии) термодинамических параметров, таких как энтальпия для реакций 1 и 2, соответственно. В таблице 8 представлены результаты расчетов реакции 3 и 4 (все реакции показаны в таблице 5) при минимальной и максимальной температуре процесса каталитического крекинга. Также показано сравнение результатов расчетов энтальпии реакций с литературными данными [103–105]. Сравнение подтверждает достаточную точность полученных результатов. Энтальпия всех рассмотренных реакций положительна, что свидетельствует об их эндотермическом эффекте и подтверждается экспериментальными данными. Анализ энтальпии реакций важен при анализе теплового баланса реактора. Установлено, что изменение температуры каталитического крекинга не влияет на энтальпию реакции. С другой стороны, влияние структуры изомеров на термодинамические параметры реакции значительно.

Анализ реакций 1 и 2 показывает, что изомеры парафина (изо- C_7H_{16}) с более высокой термодинамической вероятностью, чем изомеры н-парафина (н- C_7H_{16}), которые потребляют меньше энергии на основе меньшей энтальпии по результатам математических расчетов. Среди изомеров изо- C_7H_{16} 2-метилгексан, 3-метилгексан и 3-этилпентан показывают наименьшую и одинаковую энтальпию. Анализ реакции 3 показывает, что крекинг изомера 1-гексен для получения пропилена имеет наименьшую среднюю энтальпию – 76,71 и 73,66 кДж/моль – между температурами 788,15 и 903,15 К на основе метода функциональных групп и квантовой химии соответственно. В реакции получения пропана максимальный вклад строения изомеров на энтальпии реакции составляет 10 кДж/моль (реакция 2), в то время как для получения пропилена – почти 50 кДж/моль (реакция 3) на основе того и другого методов. Анализ вариаций цис- и транс-конфигураций в

структуре молекулы по энтальпии невозможен в методе функциональных групп, поэтому рекомендуется использовать метод квантовой химии, хотя его применение требует гораздо больше времени. Для реакции крекинга циклогексана с использованием методов квантовой химии не удалось определить значение энтальпии с достаточной точностью. Поэтому в этом случае рекомендуется использовать метод функциональных групп. При анализе реакции 4 для получения бутилена в каталитическом крекинге определено, что среди изомеров октена 1-октен показал почти на 50% меньше энтальпии на основе двух методов. В промышленном масштабе это снижение имеет большое значение. Крекинг изомера циклооктана с целью получения 1-бутен имеет наибольшую среднюю энтальпию (143,16 кДж/моль на основе метода функциональных групп) среди всех вариантов. Как и в случае крекинга циклогексана, метод квантовой химии не представил удовлетворительного результата по определению энтальпии для крекинга циклооктана. Вместе с тем, если неароматическое кольцо имеет метил-, этилрадикалы или несколько метиленовых радикалов, метод квантовой химии является достаточно точным. В методе Constantinou–Gani (на основе учета функциональных групп) математические расчеты неароматических колец не рассматриваются. В этом случае использовался метод Joback. Выполненные расчеты показали, что метод Constantinou–Gani более точен, чем метод Joback.

На рисунках 26, 27 показаны результаты расчетов свободной энергии Гиббса реакций 1 и 2, соответственно, на основе метода функциональных групп и метода квантовой химии. В таблице 9 представлены результаты расчетов параметров реакции 3 и 4, а также приведены результаты сравнения термодинамических параметров реакций крекинга с литературными данными. Энергия Гиббса для всех реакций и изомеров отрицательна, и это значит, что все реакции при данных условиях термодинамически возможны. В отличие от энтальпии реакции, на величину которой температура практически не влияет, значение энергии Гиббса реакции изменяется значительно при изменении температуры из-за увеличения энтропии системы. Для всех рассматриваемых реакций с ростом температуры энергия Гиббса реакции увеличивается.

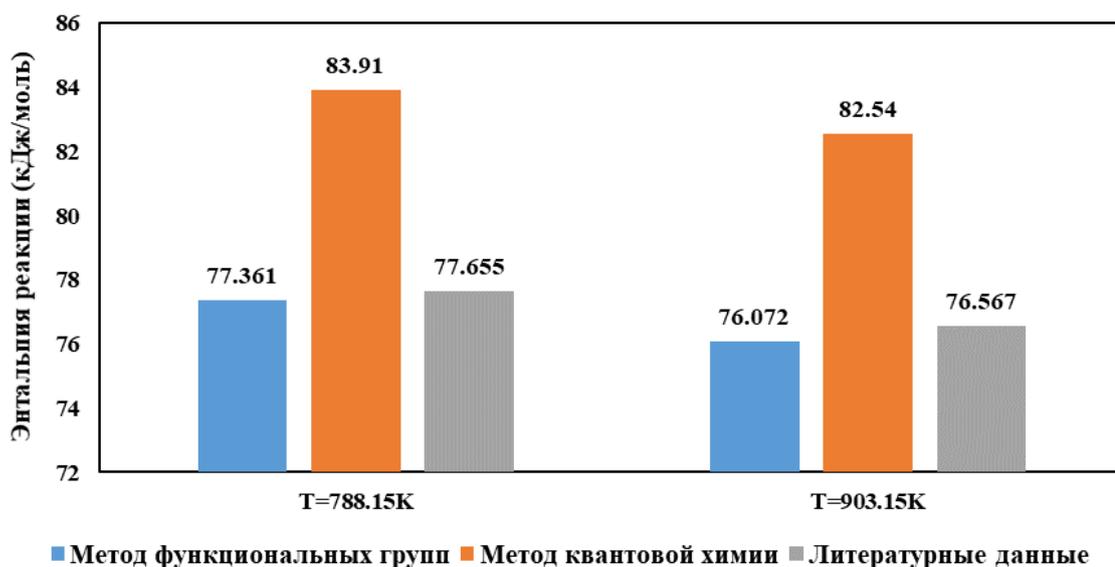


Рисунок 24 – Энтальпия реакции 1 (крекинг *n*-гептана) на основе функционально-группового метода и квантово-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Анализ реакций групп 1 и 2 показал, что свободная энергия Гиббса реакции крекинга 2,2,3-триметилбутан наибольшая абсолютная величина ($-|52,25|$ кДж/моль при 788,15 К и $-|71,41|$ кДж/моль при 903,15 К на основе метода функциональных групп. Это означает, что крекинг 2,2,3-триметилбутана более вероятен среди всех изомеров. Реакции крекинга с участием многоветвленных молекул углеводородов более вероятны. По причине трехмерной молекулярной структуры повышение температуры более значительно влияет на увеличение энтропии, таким образом наблюдается большее абсолютное значение величины энергии Гиббса реакции крекинга.

На основе этого принципа в реакциях группы 3 крекинга 3,3-диметил-1-бутена наблюдается наибольшее значение абсолютной величины энергии Гиббса реакции для получения пропилена ($-|53,41|$ кДж/моль при 788,15 К и $-|73,75|$ кДж/моль при 903,15 К на основе метода функциональных групп). Расчеты, выполненные с использованием метода квантовой химии, не представили точных результатов, поэтому здесь рекомендуется использовать литературные данные и метод функциональных групп. В случае других изомеров все используемые в

данной работе методы показали достаточную точность. Анализ реакции 4 показал, что для получения бутилена в крекинге изомеров октена более вероятно образование 2-метилпропена.

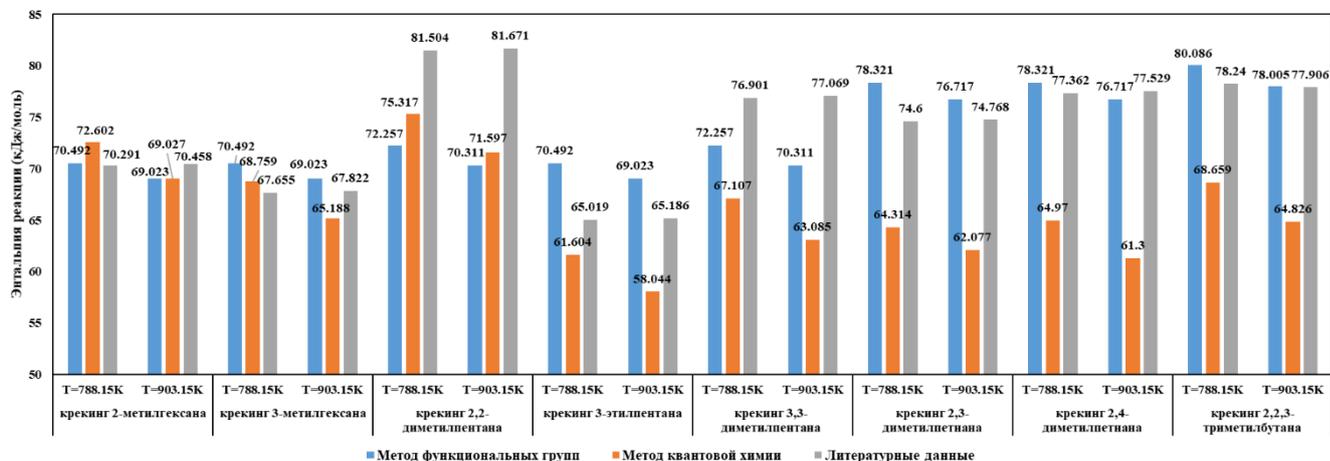


Рисунок 25 – Энтальпия реакций группы 2 (крекинг изомеров гептана) на основе функционально-группового метода и квантово-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Таблица 8 – Энтальпия целевых реакций групп 3 и 4 на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

| Реакции крекинга | Энтальпия реакции ΔH_f , кДж/моль | | | | | |
|---|--|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | 788,15 К | | | 903,15 К | | |
| | Метод функциональных групп | Метод квантовой химии | Литературные данные [38, 103] | Метод функциональных групп | Метод квантовой химии | Литературные данные [38, 103] |
| 3. Крекинг C_6H_{12} | | | | | | |
| C_6H_{12} (Циклогексан) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 130,60 | 74,24 | 162,04 | 128,91 | 76,48 | 159,61 |
| C_6H_{12} (Метилциклопентан) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 128,02 | 152,79 | 147,56 | 122,49 | 154,39 | 146,39 |
| C_6H_{12} (1-гексен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 77,36 | 67,82 | 77,86 | 76,07 | 79,50 | 76,77 |
| C_6H_{12} (2-этил-1-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 92,05 | 87,76 | 86,52 | 90,81 | 86,35 | 85,31 |

| Продолжение таблицы 8 | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C_6H_{12} (2-гексен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 87,12 | 86,71 | 90,70 | 86,06 | 91,08 | 89,87 |
| C_6H_{12} (2-метил-1-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 92,05 | 90,94 | 87,19 | 90,81 | 89,50 | 85,93 |
| C_6H_{12} (2-метил-2-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 100,73 | 96,50 | 97,73 | 99,86 | 95,67 | 96,90 |
| C_6H_{12} (2,3-диметил-1-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 99,88 | 91,27 | 88,07 | 98,50 | 89,67 | 86,65 |
| C_6H_{12} (2,3-диметил-2-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 104,19 | 97,78 | 99,78 | 103,41 | 93,82 | 99,11 |
| C_6H_{12} (3-гексен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 87,32 | 85,11 | 90,54 | 86,26 | 89,87 | 89,53 |
| C_6H_{12} (3-метил-1-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 85,18 | 72,32 | 77,19 | 83,76 | 77,13 | 75,68 |
| C_6H_{12} (3-метил-2-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 100,73 | 74,56 | 96,65 | 99,86 | 93,23 | 95,81 |
| C_6H_{12} (3,3-диметил-1-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 86,95 | 88,01 | 80,87 | 85,05 | 86,41 | 80,03 |
| C_6H_{12} (4-метил-1-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 85,18 | 78,41 | 82,46 | 83,76 | 84,70 | 81,79 |
| C_6H_{12} (4-метил-2-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | 95,15 | 73,97 | 87,98 | 93,95 | 95,31 | 86,69 |
| 4. Крекинг C_8H_{16} | | | | | | |
| C_8H_{16} (1-октен) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 77,36 | 82,49 | 78,19 | 76,07 | 78,09 | 77,06 |
| C_8H_{16} (1,1-диметилциклогексан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 134,58 | 78,81 | 176,06 | 132,72 | 80,75 | 172,84 |
| C_8H_{16} (1,2-диметилциклогексан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 139,00 | 182,54 | 167,19 | 129,33 | 181,45 | 164,26 |
| C_8H_{16} (1,3-диметилциклогексан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 139,00 | 159,56 | 171,87 | 129,33 | 158,53 | 169,07 |
| C_8H_{16} (1,4-диметилциклогексан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 139,00 | 159,86 | 171,96 | 129,33 | 158,80 | 169,15 |
| C_8H_{16} (Циклооктан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 144,15 | 92,19 | 127,40 | 142,17 | 92,32 | 125,60 |
| C_8H_{16} (Этилциклогексан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 134,68 | 151,79 | 166,27 | 129,07 | 150,81 | 163,38 |
| C_8H_{16} (Пропилциклопентан) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | 127,79 | 146,49 | 147,73 | 122,38 | 145,39 | 146,44 |
| C_8H_{16} (1-октен) \rightarrow $2C_4H_8$ (2-бутен) | 57,43 | 64,20 | 58,53 | 55,69 | 64,66 | 56,73 |
| C_8H_{16} (1,1-диметилциклогексан) \rightarrow $2C_4H_8$ (2-бутен) | 114,65 | 60,52 | 156,39 | 112,34 | 67,32 | 152,50 |

| Продолжение таблицы 8 | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C_8H_{16} (1,2-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | 119,07 | 164,25 | 147,52 | 108,95 | 168,02 | 143,92 |
| C_8H_{16} (1,3-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | 119,07 | 141,27 | 152,21 | 108,95 | 145,10 | 148,74 |
| C_8H_{16} (1,4-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | 119,07 | 141,57 | 152,29 | 108,95 | 145,36 | 148,82 |
| C_8H_{16} (Циклооктан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | 124,22 | 73,90 | 107,73 | 121,79 | 78,891 | 105,26 |
| C_8H_{16} (Этилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | 114,75 | 133,50 | 146,60 | 108,69 | 137,38 | 143,05 |
| C_8H_{16} (Пропилциклопентан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | 107,86 | 128,20 | 128,07 | 102,00 | 131,96 | 126,10 |
| C_8H_{16} (1-октен)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | 74,96 | 60,27 | 45,89 | 46,58 | 51,70 | 47,36 |
| C_8H_{16} (1,1-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | 105,18 | 56,60 | 143,76 | 103,24 | 54,36 | 143,13 |
| C_8H_{16} (1,2-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | 109,61 | 160,33 | 134,89 | 99,85 | 155,06 | 134,55 |
| C_8H_{16} (1,3-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | 109,61 | 137,35 | 139,57 | 99,85 | 132,14 | 139,36 |
| C_8H_{16} (1,4-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | 109,61 | 137,65 | 139,66 | 99,85 | 132,40 | 139,45 |
| C_8H_{16} (Циклооктан)→ $2C_4H_8$ (2- метилпропен) | 114,76 | 69,98 | 95,10 | 112,69 | 65,93 | 95,89 |
| C_8H_{16} (Этилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2- метилпропен) | 105,29 | 129,58 | 133,97 | 99,58 | 124,42 | 133,67 |
| C_8H_{16} (Пропилциклопентан)→ $2C_4H_8$ (2- метилпропен) | 98,39 | 124,28 | 115,43 | 92,90 | 119,00 | 116,73 |

3.2 Анализ влияния условий процесса каталитического крекинга на термодинамические параметры реакций с образованием легких алкенов

Получение низших алкенов относится к группе реакций вторичного крекинга. Рассмотренные в данной части работы реакции включают крекинг n-парафинов (n-гептана и и-гептана) и алкенов (гексена и октена) и их изомеров с образованием газообразных продуктов крекинга (таблица 5).

Термодинамические параметры, такие как энтальпия и энергия Гиббса, для всех реакций и изомерных соединений установлены в предыдущем разделе (раздел 3.1) на основе математических расчетных методов функциональных групп в структуре углеводородных молекул и квантово-химического моделирования [106]. В настоящем разделе представлены результаты математических расчетов по влиянию строения изомеров и термобарических условий процесса каталитического крекинга, а также исходного молярного состава смеси углеводородов на состав продуктов реакций и конверсию.

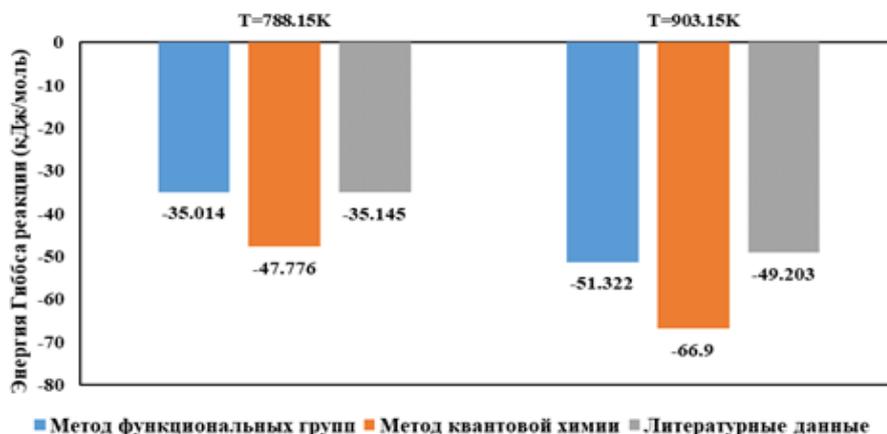


Рисунок 26 – Энергия Гиббса реакций 1 (крекинг n-гептана) на основе функционально-группового метода и квантово-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

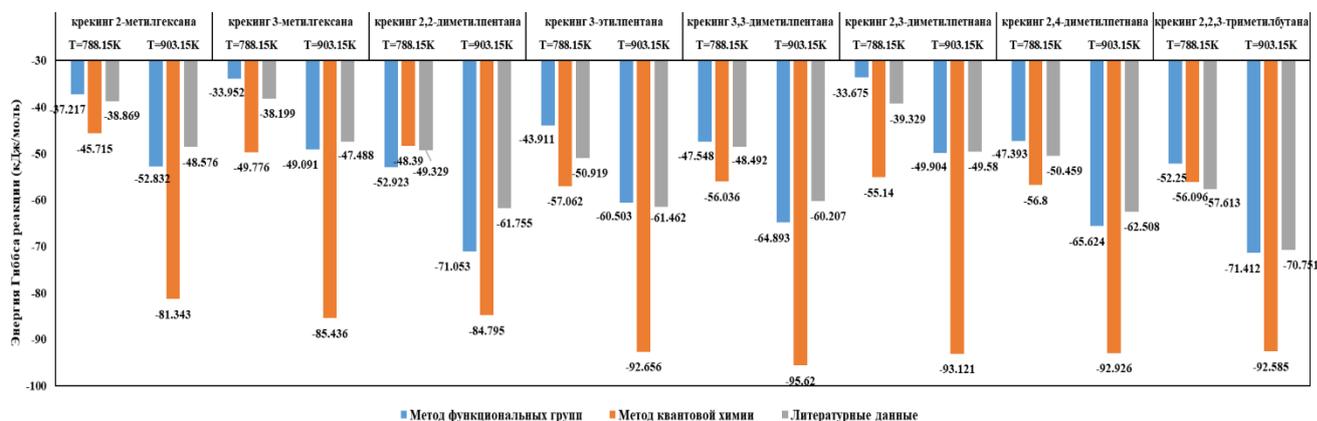


Рисунок 27 – Энергия Гиббса реакций группы 2 (крекинг изомеров гептана) на основе функционально-группового метода и квантово-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

Таблица 9 – Энергия Гиббса целевых реакций групп 3 и 4 на основе функционально-группового метода и кванто-химического метода и сравнение результатов со справочником при минимальной и максимальной температурах процесса каталитического крекинга

| Реакции крекинга | Энергия Гиббса реакций ΔG_f , кДж/моль | | | | | |
|--|---|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | 788,15 К | | | 903,15 К | | |
| | Метод функциональных групп | Метод квантовой химии | Литературные данные [38, 103] | Метод функциональных групп | Метод квантовой химии | Литературные данные [38, 103] |
| 3. Крекинг C_6H_{12} | | | | | | |
| C_6H_{12} (Циклогексан) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -48,75 | -138,39 | -26,35 | -74,81 | -169,58 | -49,83 |
| C_6H_{12} (Метилциклопентан) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -1,95 | -6,97 | -9,53 | -20,53 | -22,25 | -29,16 |
| C_6H_{12} (1-гексен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -35,08 | -63,06 | -34,60 | -51,39 | -67,13 | -48,61 |
| C_6H_{12} (2-этил-1-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -26,53 | -43,79 | -30,45 | -43,74 | -62,91 | -45,06 |
| C_6H_{12} (2-гексен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -25,38 | -40,75 | -24,01 | -41,73 | -53,73 | -38,36 |
| C_6H_{12} (2-метил-1-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -22,14 | -35,81 | -25,14 | -38,72 | -54,21 | -38,32 |
| C_6H_{12} (2-метил-2-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -19,34 | -62,17 | -22,67 | -36,80 | -46,47 | -37,73 |
| C_6H_{12} (2,3-диметил-1-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -26,94 | -37,78 | -32,96 | -45,35 | -56,88 | -48,07 |
| C_6H_{12} (2,3-диметил-2-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -26,68 | -35,01 | -35,85 | -45,72 | -45,49 | -52,84 |
| C_6H_{12} (3-гексен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -29,80 | -41,70 | -29,53 | -46,82 | -54,16 | -44,51 |
| C_6H_{12} (3-метил-1-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -31,04 | -63,82 | -34,81 | -47,90 | -74,99 | -11,12 |
| C_6H_{12} (3-метил-2-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -19,34 | -50,97 | -21,08 | -36,80 | -49,92 | -35,77 |
| C_6H_{12} (3,3-диметил-1-бутен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -53,41 | -50,09 | -58,65 | -73,75 | -70,14 | -85,52 |
| C_6H_{12} (4-метил-1-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -40,17 | -58,04 | -47,07 | -58,37 | -66,45 | -63,26 |
| C_6H_{12} (4-метил-2-пентен) \rightarrow $2C_3H_6$ (пропен) | -31,30 | -55,01 | -33,01 | -49,67 | -51,60 | -48,11 |
| 4. Крекинг C_8H_{16} | | | | | | |
| C_8H_{16} (1-октен) \rightarrow $2C_4H_8$ (1-бутен) | -34,61 | -48,98 | -33,93 | -50,86 | -67,97 | -47,86 |

| Продолжение таблицы 9 | | | | | | |
|--|--------|---------|--------|--------|---------|--------|
| C_8H_{16} (1,1-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -61,37 | -147,95 | -16,69 | -89,85 | -181,17 | -40,54 |
| C_8H_{16} (1,2-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -4,06 | 2,55 | -17,57 | -24,27 | -23,58 | -40,45 |
| C_8H_{16} (1,3-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -4,42 | -14,15 | -11,84 | -24,69 | -39,52 | -34,60 |
| C_8H_{16} (1,4-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -8,88 | -14,84 | -16,35 | -29,79 | -40,21 | -39,70 |
| C_8H_{16} (Циклооктан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -54,97 | -101,95 | -74,18 | -83,89 | -130,28 | -99,24 |
| C_8H_{16} (Этилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -24,04 | -22,56 | -11,04 | -46,82 | -47,92 | -33,01 |
| C_8H_{16} (Пропилциклопентан)→ $2C_4H_8$ (1-бутен) | -2,06 | -8,48 | -8,91 | -20,64 | -30,93 | -28,36 |
| C_8H_{16} (1-октен)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -36,72 | -46,84 | -36,19 | -50,34 | -89,11 | -47,94 |
| C_8H_{16} (1,1-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -63,48 | -145,80 | -18,95 | -89,32 | -202,31 | -40,62 |
| C_8H_{16} (1,2-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -6,17 | 4,70 | -19,83 | -23,75 | -44,72 | -40,54 |
| C_8H_{16} (1,3-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -6,53 | -12,01 | -14,10 | -24,16 | -60,67 | -34,68 |
| C_8H_{16} (1,4-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -10,99 | -12,70 | -18,61 | -29,26 | -61,35 | -39,78 |
| C_8H_{16} (Циклооктан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -57,08 | -99,81 | -76,44 | -83,37 | -151,42 | -99,32 |
| C_8H_{16} (Этилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -26,15 | -20,41 | -13,30 | -46,29 | -69,06 | -33,09 |
| C_8H_{16} (Пропилциклопентан)→ $2C_4H_8$ (2-бутен) | -4,17 | -6,34 | -11,17 | -20,11 | -52,07 | -28,45 |
| C_8H_{16} (1-октен)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | -45,45 | -43,12 | -49,41 | -58,98 | -94,97 | -61,25 |
| C_8H_{16} (1,1-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | -72,20 | -142,09 | -32,17 | -97,96 | -208,17 | -53,93 |
| C_8H_{16} (1,2-диметилциклогексан)→ $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | -14,89 | 8,41 | -33,05 | -32,39 | -50,58 | -53,84 |

| Продолжение таблицы 9 | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| C_8H_{16} (1,3-диметилциклогексан) → $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | -15,26 | -8,29 | -27,32 | -32,80 | -66,53 | -47,99 |
| C_8H_{16} (1,4-диметилциклогексан) → $2C_4H_8$ (2-метилпропен) | -19,71 | -8,99 | -31,84 | -37,90 | -67,21 | -53,09 |
| C_8H_{16} (Циклооктан) → $2C_4H_8$ (2- метилпропен) | -65,80 | -96,10 | -89,66 | -92,01 | -157,28 | -112,63 |
| C_8H_{16} (Этилциклогексан) → $2C_4H_8$ (2- метилпропен) | -34,87 | -16,70 | -26,52 | -54,93 | -74,92 | -46,40 |
| C_8H_{16} (Пропилциклопентан) → $2C_4H_8$ (2- метилпропен) | -12,89 | -2,63 | -24,39 | -28,75 | -57,93 | -41,75 |

Поскольку процесс каталитического крекинга в лифт-реакторе характеризуется значительным градиентом температуры по высоте аппарата (50–60 К) расчеты были выполнены для условий характерных, как для максимальной температуры в зоны смешения сырья и катализатора (903,15 К), так и средней температуры процесса в отстойной зоне аппарата (788 К). На рисунке 28 показана принципиальная схема распределения температуры в лифт-реакторе.

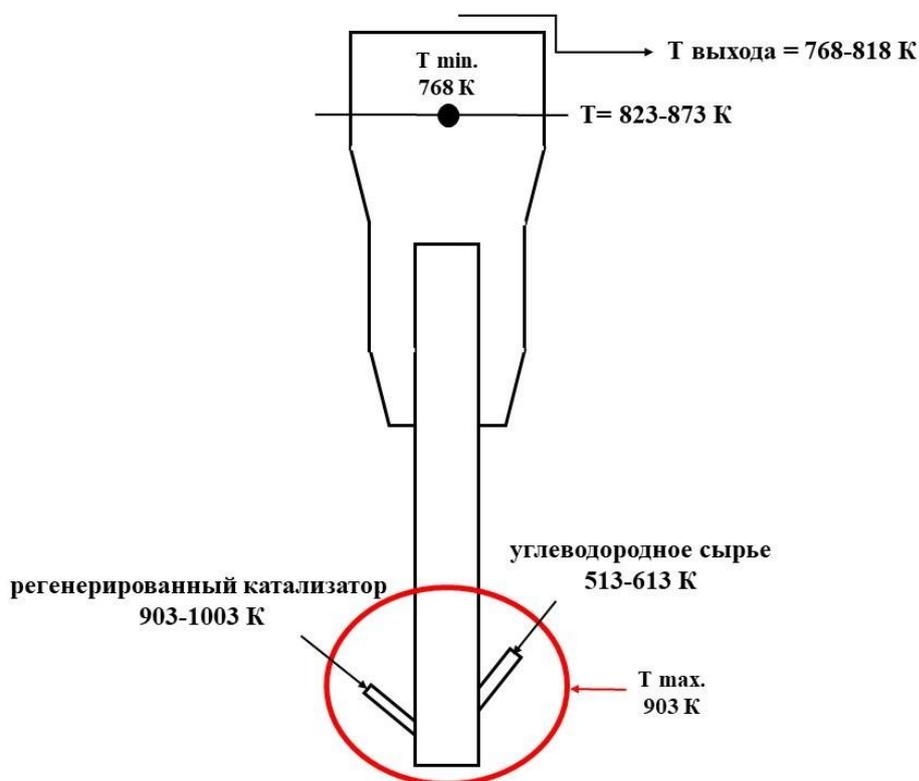


Рисунок 28 – Распределение температуры о высоте лифт-реактора

Такой температурный диапазон позволил оценить влияние термобарических условий на конверсию углеводородов бензиновой фракции, потенциально вовлекаемой в лифт-реактор для увеличения выхода легких алкенов. В таблице 10 показан диапазон изменения термобарических параметров, используемых в данной работе на основе минимального и максимального диапазона температуры и давления в промышленных условиях. Поскольку температура не является прямым параметром, влияющим на энтальпию и энергию Гиббса реакций, учитывалась только минимальная и максимально возможная температура, при которой проводят крекинг в промышленности.

Таблица 10 – Диапазон условий проведения процесса каталитического крекинга

| Параметр процесса | Диапазон условий работы |
|-------------------|-------------------------|
| Температура, К | А) 788 Б) 903 |
| Давление, бар | А) 0,78 Б) 1,60 |

Величины термодинамических параметров энтальпии и энергии Гиббса, определенные в нашей работе [106], связаны с термобарическими условиями через константу равновесия реакции K . Поскольку температура достаточно высока, а давление низкое, можно рассматривать поведение компонентов газа как идеального. Уравнения 13 и 14 использовались в расчетах для получения состава компонентов [107].

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \rightarrow \ln K = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (13)$$

$$P_i (y_i)^{\vartheta_i} = \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-\vartheta} K \quad (14)$$

Здесь K – константа равновесия реакции, T – температура процесса, ΔH – энтальпия реакции, R – универсальная газовая постоянная, P – давление процесса, P^0 – стандартное давление и ϑ_i – молярная константа компонентов реакции, которая положительна для продуктов и отрицательна для реагентов, ϑ реакции рассчитывается по уравнению 3, y_i – доля компонентов в пересчете на %, рассчитанная по уравнениям 15–17.

$$\vartheta = \sum_i \vartheta_i \quad (15)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad (16)$$

$$\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \vartheta_i \int_0^\varepsilon d\varepsilon \quad (17)$$

Здесь n_i – молярное количество компонента, n – молярное количество всех компонентов и ε – координата реакции показывает степень протекания реакции.

Расчеты проведены для условий, соответствующих отсутствию продуктов крекинга в системе.

На рисунке 29 представлены результаты расчетов, демонстрирующие влияние давления и температуры на равновесный состав смеси в отсутствие продуктов крекинга (реакция 1), полученные на основе величин изменения энергии Гиббса реакций, полученных при проведении как математических расчетов, так и литературных данных. На рисунке 30 показаны результаты расчетов равновесного состава смеси при протекании реакции 2.

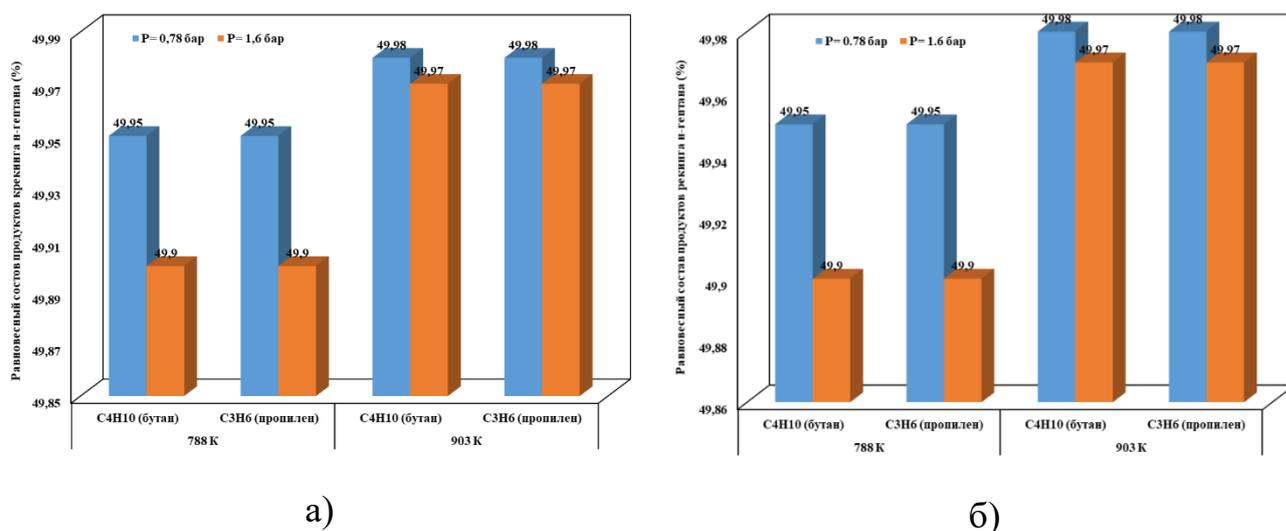
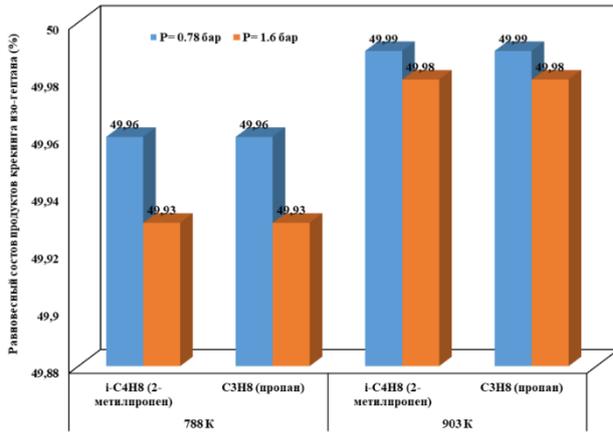
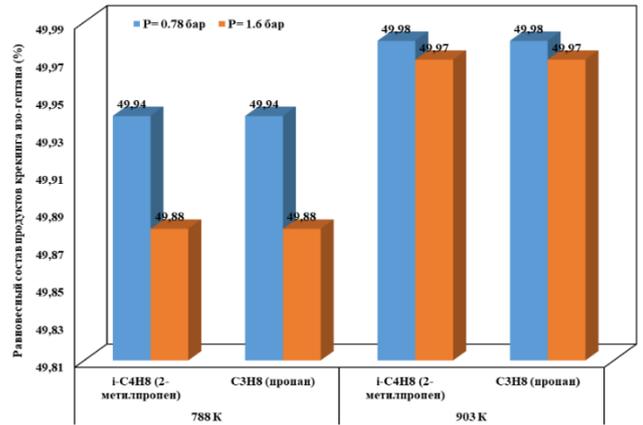


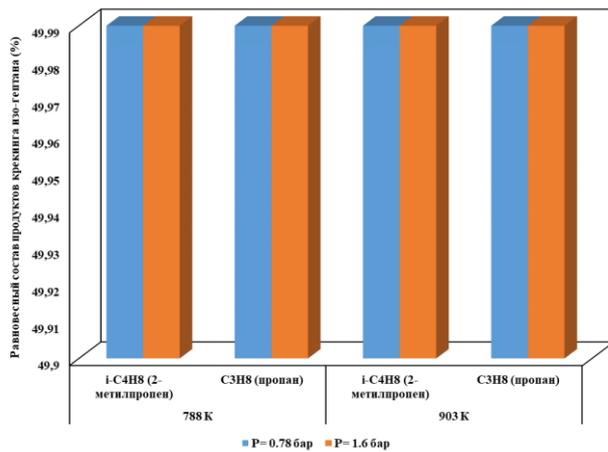
Рисунок 29 – Влияние температуры и давления процесса на равновесный состав углеводородных компонентов в отсутствие продуктов для крекинга н-гептана (реакция 1: $n-C_7H_{16} \rightarrow C_4H_{10} + C_3H_6$): а) ΔG на основе метода функциональных групп [106], б) ΔG на основе литературных данных [38, 103]



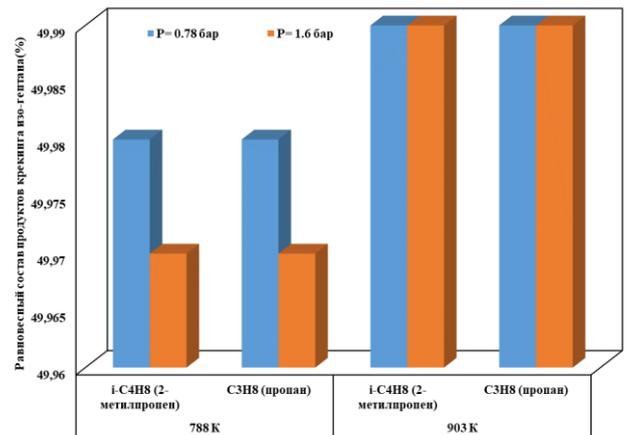
I) крекинг 2-метилгексана



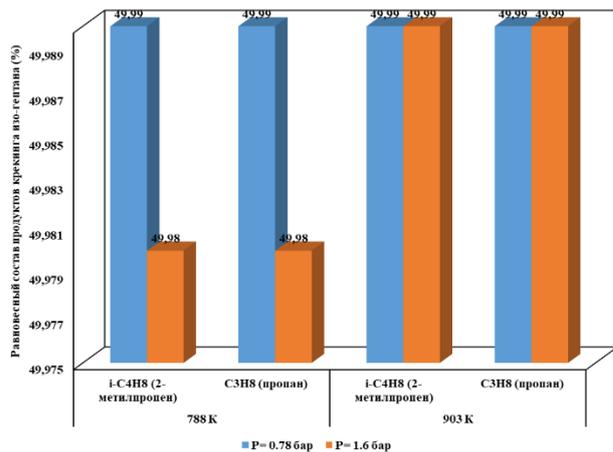
II) крекинг 3-метилгексана



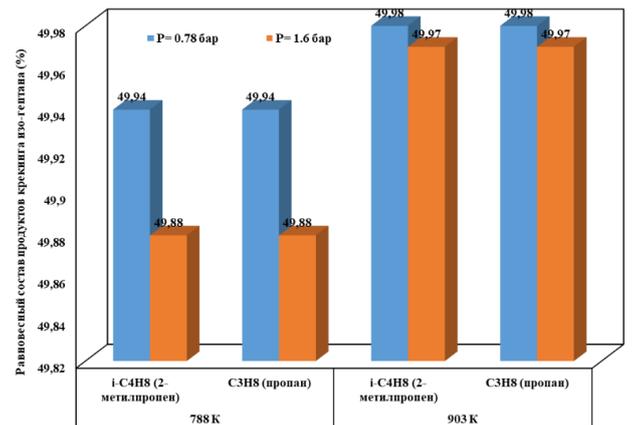
III) крекинг 2,2-метилпентана



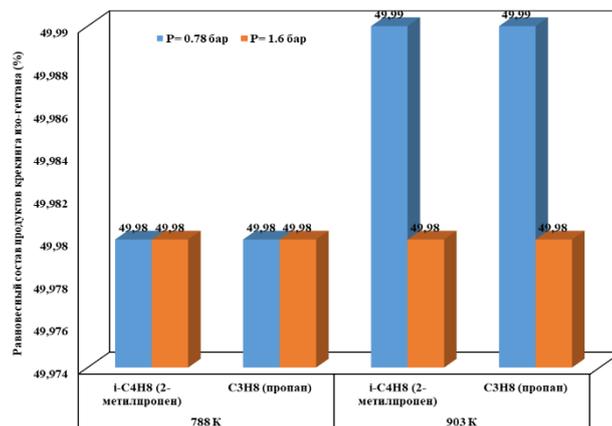
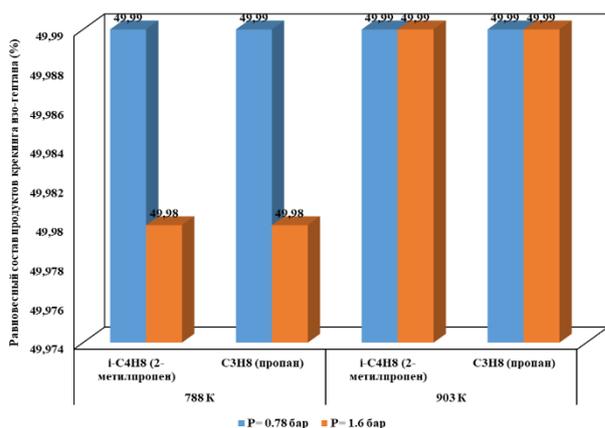
IV) крекинг 3-этилпентана



V) крекинг 3,3-диметилпентана



VI) крекинг 2,3-диметилпентана



VII) крекинг 2,4–диметилпентана

VIII) крекинг 2,2,3–триметилбутана

Рисунок 30 – Влияние температуры и давления процесса на равновесный состав углеводородных компонентов в отсутствии продуктов для крекинга изо–гептана

(реакции группы 2: изо– $C_7H_{16} \rightarrow$ изо– $C_4H_8 + C_3H_8$): ΔG на основе метода функциональных групп [106]

Расчеты показали, что в случае реакций групп 1 и 2 (крекинг н–гептана и изо–гептана) при исследуемом термобарическом диапазоне (таблица 10) может быть достигнута 100% конверсия и достижение состава продукта до 50% возможно для крекинга всех изомеров. Таким образом, изменение температуры и давления в данном случае неэффективно. Полученные результаты равновесного состава всех изомеров н–гептана и изо–гептана равно от 0,01% до 0,3%. Изменение энергии Гиббса реакций групп 1 и 2 для всех исследуемых изомеров и при различных температурах представлены в таблице 11.

Таблица 11 – ΔG реакций групп 1 и 2 на основе метода функциональных групп [106] и литературных данных при исследуемых температурах [38, 103]

| Реакции крекинга | Изменение энергии Гиббса реакции ΔG , кДж/мол | | | |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| | 788.15К | | 903.15К | |
| | Метод функциональных групп | Литературные данные | Метод функциональных групп | Литературные данные |
| 1. Крекинг н– C_7H_{16} | | | | |
| н– C_7H_{16} (н–гептан) \rightarrow C_4H_{10} (бутан) + C_3H_6 (пропилен) | -35,014 | -35,145 | -51,322 | -49,203 |

| Продолжение таблицы 11 | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|
| 2. Крекинг изо-С ₇ Н ₁₆ | | | | |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (2-метилгексан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -37,217 | -38,869 | -52,832 | -48,576 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (3-метилгексан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -33,952 | -38,199 | -49,091 | -47,488 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (2,2-диметилпентан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -52,923 | -49,329 | -71,053 | -61,755 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (3-этилпентан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -43,911 | -50,919 | -60,503 | -61,462 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (3,3-диметилпентан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -47,548 | -48,492 | -64,983 | -60,207 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (2,3-диметилпентан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -33,675 | -39,329 | -49,904 | -49,580 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (2,4-диметилпентан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -47,393 | -50,459 | -65,624 | -62,508 |
| изо-С ₇ Н ₁₆ (2,2,3-триметилбутан)→ изо-С ₄ Н ₈ (2-метилпропен) + С ₃ Н ₈ (пропан) | -52,250 | -57,613 | -71,412 | -70,751 |

В таблице 12 представлены результаты расчета по влиянию температуры и давления на равновесный состав смеси для реакций групп 3 и 4. Показано, что при протекании реакции группы 3 (крекинг гексена с получением пропилена) в исследуемом диапазоне температуры и давления конверсия всех структурных и межклассовых изомеров составила более 95%, за исключением метилциклопентана. В данном случае влияние термобарических условий на конверсию и состав продуктов гораздо более значительно. Увеличение температуры на 115 К повышает конверсию с 54% до 91% при минимальном давлении процесса (0.78 бар), и с 41% до 84% при 1.6 бар., при этом снижение давления увеличивает конверсию сырья на 7–13%.

Установлено, что конверсия октена и его изомеров (реакции группы 4) значительно выше в реакциях с образованием 2-метилпропена (90,97–99,9%), по сравнению с реакциями образования бутена-1 (71,14–99,98%) и бутена-2 (76,09–

99,98%) при температуре 788 К и давлении 0,78 бар, такая же закономерность наблюдается и при более высокой температуре (903 К). Вместе с тем, реакции крекинга изомеров октана (1,2–диметилциклогексана, 1,3–диметилциклогексана, 1,4–диметилциклогексана, пропилциклопентана) с получением 2-метилпропена более чувствительны к изменению термобарических условий процесса, в отличие от реакций крекинга октана, циклооктана и этилциклогексана, поскольку наблюдается высокая конверсия последних (более 96,22%). Увеличение температуры при крекинге 1,2–диметилциклогексана, 1,3–диметилциклогексана, 1,4–диметилциклогексана, пропилциклопентана с образованием 2-метилпропена на 115 К повышает конверсию с 90,97–96,41% до 98,35–99,5% при давлении процесса равном 0.78 бар, и с 84,15–93,14% до 96,74–99,99% при давлении равном 1,6 бар.

Таблица 12 – Влияние температуры и давления на равновесный состав углеводородных продуктов в отсутствии продуктов крекинга изо–гексена и октана (реакции групп 3 и 4): ΔG на основе метода функциональных групп [106]

| Давление, МПа | Исходный реагент в реакции 3 $C_6H_{12} \rightarrow 2C_3H_6$ | Состав смеси, % | | | | | |
|--------------------------|--|---|-----------------------|----------|-------------------------|-----------------------|----------|
| | | Температура, К | | | | | |
| | | 788,15 | | | 903,15 | | |
| | | Реакция 3 $C_6H_{12} \rightarrow 2C_3H_6$ | | | | | |
| | | ΔG , кДж/мол | Изомер C_6H_{12} | C_3H_6 | ΔG , кДж/мол | Изомер C_6H_{12} | C_3H_6 |
| 0,078 | Изомеры C_6H_{12} : | | | | | | |
| | Циклогексан | -48,757 | 0,04 | 99,95 | -74,814 | 0,03 | 99,99 |
| | Метилциклопентан | -1,950 | 29,11 | 70,88 | -20,535 | 4,60 | 95,39 |
| | 1-гексен | -35,080 | 0,03 | 99,63 | -51,397 | 0,08 | 99,91 |
| | 2-этил-1-бутен | -26,532 | 1,32 | 98,67 | -43,749 | 0,22 | 99,77 |
| | 2-гексен (транс) | -25,389 | 1,57 | 98,42 | -41,733 | 0,29 | 99,70 |
| | 2-метил-1-пентен | -22,146 | 2,52 | 97,47 | -38,723 | 0,04 | 99,55 |
| | 2-метил-2-пентен | -19,345 | 3,7 | 96,22 | -36,807 | 0,57 | 99,42 |
| | 2,3-диметил-1-бутен | -26,946 | 1,24 | 98,75 | -45,357 | 0,18 | 99,81 |
| | 2,3-диметил-2-бутен | -26,682 | 1,29 | 98,70 | -45,725 | 0,17 | 99,82 |
| | 3-гексен (транс) | -29,805 | 0,81 | 99,18 | -46,823 | 0,15 | 99,84 |
| | 3-метил-1-пентен | -31,043 | 0,67 | 99,32 | -47,903 | 0,13 | 99,86 |
| | 3-метил-2-пентен (транс) | -19,345 | 3,77 | 96,22 | -36,807 | 0,57 | 99,42 |
| | 3,3-диметил-1-бутен | -53,411 | 0,02 | 99,97 | -73,757 | 0,086 | 99,99 |
| | 4-метил-1-пентен | -40,178 | 0,16 | 99,83 | -58,371 | 0,03 | 99,96 |
| 4-метил-2-пентен (транс) | -31,307 | 0,64 | 99,35 | -49,676 | 0,10 | 99,89 | |
| 0,16 | Циклогексан | -48,757 | 0,09 | 99,90 | -74,814 | 0,075 | 99,99 |

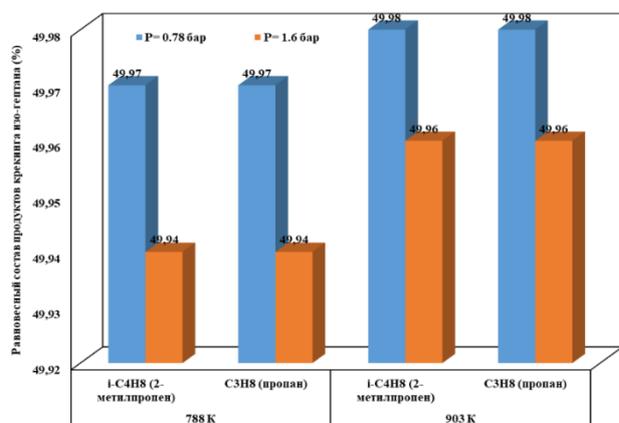
| Продолжение таблицы 12 | | | | | | | |
|------------------------|--|---|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| | Метилциклопентан | -1,950 | 41,14 | 58,85 | -20,535 | 8,66 | 91,33 |
| | 1-гексен | -35,080 | 0,74 | 99,25 | -51,397 | 0,17 | 99,83 |
| | 2-этил-1-бутен | -26,532 | 2,64 | 97,35 | -43,749 | 0,46 | 99,53 |
| | 2-гексен (транс) | -25,389 | 3,12 | 96,87 | -41,733 | 0,60 | 99,39 |
| | 2-метил-1-пентен | -22,146 | 4,92 | 95,07 | -38,723 | 0,90 | 99,09 |
| | 2-метил-2-пентен | -19,345 | 7,20 | 92,79 | -36,807 | 1,16 | 98,83 |
| | 2,3-диметил-1-бутен | -26,946 | 2,49 | 97,50 | -45,357 | 0,37 | 99,62 |
| | 2,3-диметил-2-бутен | -26,682 | 2,58 | 97,41 | -45,725 | 0,36 | 99,63 |
| | 3-гексен (транс) | -29,805 | 1,63 | 98,36 | -46,823 | 0,31 | 99,68 |
| | 3-метил-1-пентен | -31,043 | 1,36 | 98,63 | -47,903 | 0,27 | 99,73 |
| | 3-метил-2-пентен (транс) | -19,345 | 7,20 | 92,79 | -36,807 | 1,16 | 98,83 |
| | 3,3-диметил-1-бутен | -53,411 | 0,04 | 99,95 | -73,757 | 0,084 | 99,99 |
| | 4-метил-1-пентен | -40,178 | 0,34 | 99,65 | -58,371 | 0,06 | 99,93 |
| | 4-метил-2-пентен (транс) | -31,307 | 1,31 | 98,68 | -49,676 | 0,21 | 99,78 |
| | Исходный реагент в реакции 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (1-бутен) | Реакция 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (1-бутен) | | | | | |
| | | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 1- бутен | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 1-бутен |
| 0,078 | Изомеры C_8H_{16} : | | | | | | |
| | 1-октен | -34,618 | 0,39 | 99,60 | -50,869 | 0,08 | 99,91 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -4,066 | 24,15 | 75,84 | -24,275 | 2,90 | 97,09 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -4,428 | 23,34 | 76,65 | -24,691 | 2,75 | 97,24 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -8,880 | 14,65 | 85,34 | -29,792 | 1,43 | 98,56 |
| | Циклооктан | -54,974 | 0,017 | 99,98 | -83,899 | 0,011 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -24,045 | 1,91 | 98,08 | -46,821 | 0,15 | 99,84 |
| | Пропилциклопентан | -2,066 | 28,85 | 71,14 | -20,642 | 4,54 | 95,45 |
| 0,16 | 1-октен | -34,618 | 0,97 | 99,20 | -50,869 | 0,18 | 99,81 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -4,066 | 35,65 | 64,34 | -24,275 | 5,62 | 94,37 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -4,428 | 34,72 | 65,27 | -24,691 | 5,34 | 94,65 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -8,880 | 23,89 | 76,10 | -29,792 | 2,85 | 97,14 |
| | Циклооктан | -54,974 | 0,03 | 99,96 | -83,899 | 0,02 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -24,045 | 3,77 | 96,22 | -46,821 | 0,31 | 99,68 |
| | Пропилциклопентан | -2,066 | 40,85 | 59,14 | -20,642 | 8,56 | 91,43 |
| | Исходный реагент в реакции 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-бутен) | ΔG , кДж/мол | C_8H_{16} | C_4H_8 2- бутен | ΔG , кДж/мол | C_8H_{16} | C_4H_8 2-бутен |
| 0,078 | Изомеры C_8H_{16} : | $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-бутен) | | | | | |
| | 1-октен | -36,728 | 0,28 | 99,71 | -50,346 | 0,09 | 99,90 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -6,175 | 19,64 | 80,35 | -23,752 | 3,09 | 96,90 |

| Продолжение таблицы 12 | | | | | | | |
|------------------------|--|---|-------------|-----------------------------------|------------------------|-------------|-----------------------------------|
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -6,538 | 18,93 | 81,06 | -24,168 | 2,94 | 97,05 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -10,990 | 11,43 | 88,56 | -29,269 | 1,53 | 98,46 |
| | Циклооктан | -57,084 | 0,012 | 99,98 | -83,376 | 0,011 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -26,155 | 1,40 | 98,59 | -46,298 | 0,16 | 99,83 |
| | Пропилциклопентан | -4,176 | 23,90 | 76,09 | -20,119 | 4,85 | 95,15 |
| 0,16 | 1-октен | -36,728 | 0,58 | 99,41 | -50,346 | 0,19 | 99,80 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -6,175 | 30,31 | 69,68 | -23,752 | 5,98 | 94,017 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -6,538 | 29,41 | 70,58 | -24,168 | 5,69 | 94,30 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -10,990 | 19,42 | 80,57 | -29,269 | 3,05 | 96,94 |
| | Циклооктан | -57,084 | 0,02 | 99,97 | -83,376 | 0,024 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -26,155 | 2,79 | 97,20 | -46,298 | 0,33 | 99,66 |
| | Пропилциклопентан | -4,176 | 35,36 | 64,63 | -20,119 | 9,08 | 90,91 |
| | Исходный реагент в реакции 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-метилпропен) | $\Delta G,$ кДж/мол | C_8H_{16} | C_4H_8 2- метилп ропен | $\Delta G,$ кДж/мол | C_8H_{16} | C_4H_8 2- метилп ропен |
| 0,078 | Изомеры C_8H_{16} : | $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-метилпропен) | | | | | |
| | 1-октен | -45,450 | 0,075 | 99,92 | -58,986 | 0,03 | 99,96 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -14,897 | 6,96 | 93,03 | -32,392 | 1,02 | 98,97 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -15,260 | 6,62 | 93,37 | -32,807 | 0,96 | 99,03 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -19,712 | 3,58 | 96,41 | -37,909 | 0,49 | 99,50 |
| | Циклооктан | -65,806 | 0,034 | 99,99 | -92,015 | 0,037 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -34,876 | 0,37 | 99,62 | -54,938 | 0,05 | 99,94 |
| | Пропилциклопентан | -12,898 | 9,02 | 90,97 | -28,759 | 1,64 | 98,35 |
| 0,16 | 1-октен | -45,450 | 0,15 | 99,84 | -58,986 | 0,06 | 99,93 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -14,897 | 12,59 | 87,40 | -32,392 | 2,05 | 97,94 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -15,260 | 12,05 | 87,94 | -32,807 | 1,94 | 98,05 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -19,712 | 6,85 | 93,14 | -37,909 | 1,0 | 98,99 |
| | Циклооктан | -65,806 | 0,067 | 99,99 | -92,015 | 0,076 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -34,876 | 0,76 | 99,23 | -54,938 | 0,10 | 99,89 |
| | Пропилциклопентан | -12,898 | 15,84 | 84,15 | -28,759 | 3,25 | 96,74 |

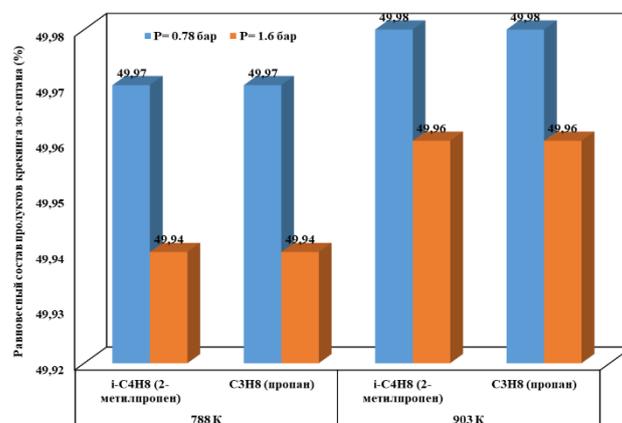
На следующем этапе были выполнены математические расчеты по оценке влияния условий проведения крекинга углеводородов (Т и Р) на состав продуктов рассмотренных реакций и конверсию, в присутствии продуктов в системе. Этот

вариант считается более приближенным к реальным условиям, поскольку в реакторе уже присутствуют продукты других реакций. Результаты расчетов по оценке влияния изомеров показали аналогичные закономерности.

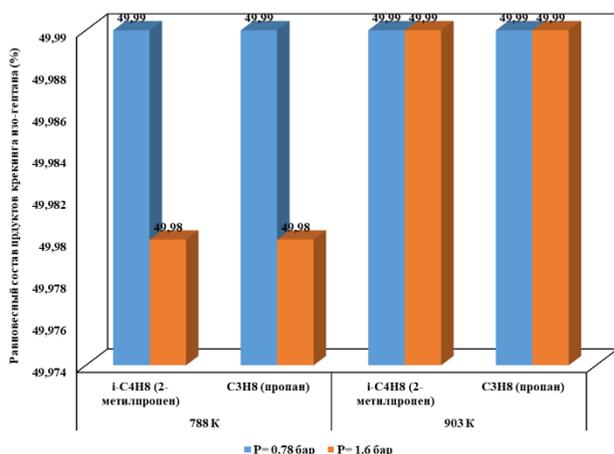
Представленные в таблице 12 результаты определены теоретически на основе метода функциональных групп, детали которого представлены и обсуждены в предыдущей работе (раздел 3.1) [106]. С целью оценки влияния погрешности метода при определении изменения энергии Гиббса реакций были выполнены расчеты с использованием справочных данных [38, 103, 106], рисунок 31 для реакций 2, и также таблица 13 для реакций 3 и 4.



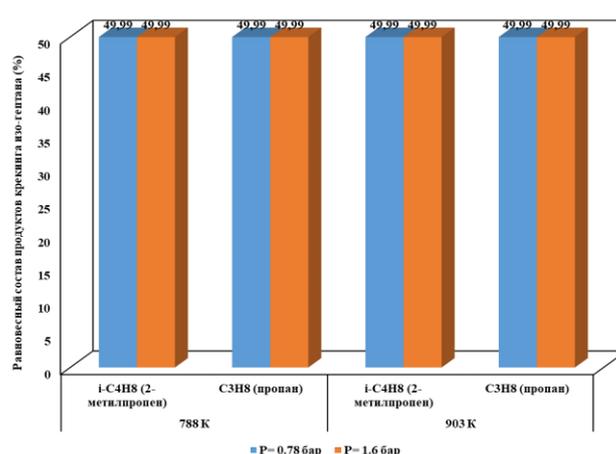
I) крекинг 2-метилгексана



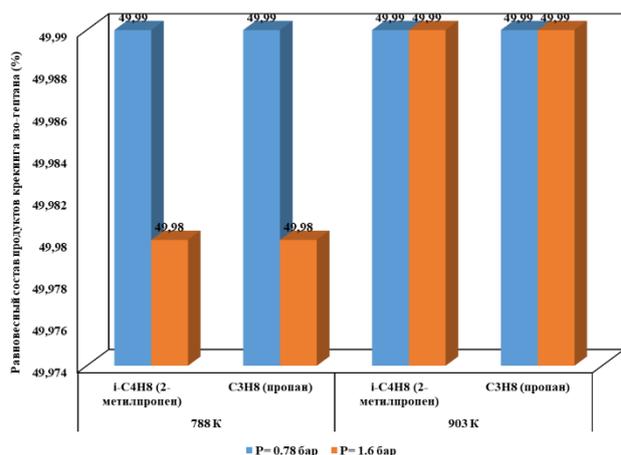
II) крекинг 3-метилгексана



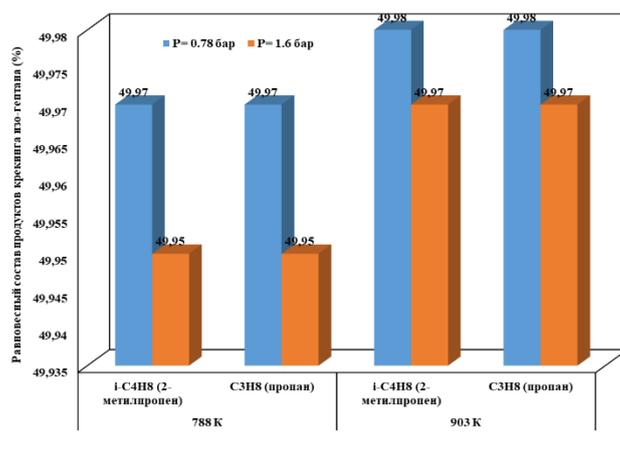
III) крекинг 2,2-метилпентана



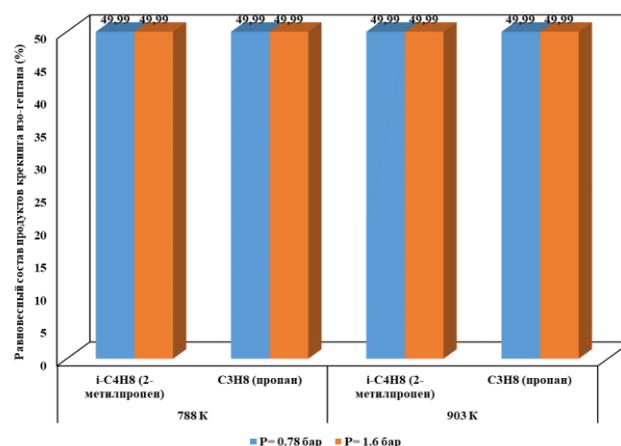
IV) крекинг 3-этилпентана



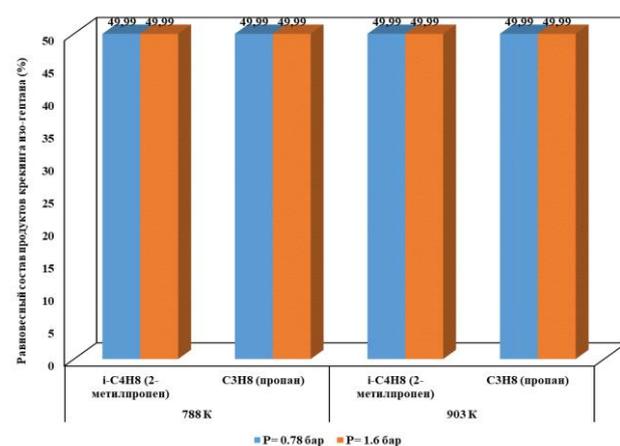
V) крекинг 3,3–диметилпентана



VI) крекинг 2,3–диметилпентана



VII) крекинг 2,4–диметилпентана



VIII) крекинг 2,2,3–триметилбутана

Рисунок 31 – Влияние температуры и давления процесса на равновесный состав углеводородных компонентов в отсутствие продуктов для крекинга изо-гептана (реакции группы 2: $\text{изо-C}_7\text{H}_{16} \rightarrow \text{изо-C}_4\text{H}_8 + \text{C}_3\text{H}_8$): ΔG на основе литературных данных [38, 103]

Таблица 13 – Влияние температуры и давления крекинга на равновесный состав углеводородных компонентов в отсутствие продуктов (ΔG на основе литературных данных [38, 103])

| Давление, МПа | Исходный реагент в реакции 3 $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6$ | Состав смеси, % | | | | | |
|---------------|---|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | Температура, К | | | | | |
| | | 788,15 | | | 903,15 | | |
| | | Реакция 3 $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6$ | | | | | |
| | | ΔG , кДж/мол | Изомер C_6H_{12} | C_3H_6 Пропиле Н | ΔG , кДж/мол | Изомер C_6H_{12} | C_3H_6 Пропиле Н |
| 0,078 | Изомеры C_6H_{12} : | | | | | | |
| | Циклогексан | -26,359 | 1,03 | 98,63 | -49,831 | 0,10 | 99,89 |
| | Метилциклопентан | -9,539 | 13,59 | 86,40 | -29,162 | 1,55 | 98,44 |

| Продолжение таблицы 13 | | | | | | | |
|---|---|-------------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------|
| | 1-гексен | -34,601 | 0,39 | 99,60 | -48,618 | 0,12 | 99,87 |
| | 2-этил-1-бутен | -30,459 | 0,73 | 99,26 | -45,061 | 0,19 | 99,80 |
| | 2-гексен (транс) | -24,016 | 1,92 | 98,07 | -38,367 | 0,46 | 99,53 |
| | 2-метил-1-пентен | -25,145 | 1,62 | 98,37 | -38,325 | 0,46 | 99,53 |
| | 2-метил-2-пентен | -22,677 | 2,33 | 97,66 | -37,739 | 0,50 | 99,49 |
| | 2,3-диметил-1-бутен | -32,969 | 0,50 | 99,49 | -48,074 | 0,12 | 99,87 |
| | 2,3-диметил-2-бутен | -35,856 | 0,32 | 99,67 | -52,843 | 0,06 | 99,93 |
| | 3-гексен (транс) | -29,539 | 0,84 | 99,15 | -44,517 | 0,20 | 99,79 |
| | 3-метил-1-пентен | -34,810 | 0,38 | 99,61 | -48,78 | 0,11 | 99,88 |
| | 3-метил-2-пентен (транс) | -21,087 | 2,94 | 97,05 | -35,773 | 0,65 | 99,34 |
| | 3,3-диметил-1-бутен | -58,659 | 0,01 | 99,98 | -85,520 | 0,001 | 9,999 |
| | 4-метил-1-пентен | -47,070 | 0,05 | 99,94 | -63,262 | 0,01 | 99,98 |
| | 4-метил-2-пентен (транс) | -33,011 | 0,50 | 99,49 | -48,116 | 0,12 | 99,87 |
| 0,16 | Циклогексан | -26,359 | 2,71 | 97,28 | -49,831 | 0,20 | 99,79 |
| | Метилциклопентан | -9,539 | 22,46 | 77,53 | -29,162 | 3,09 | 96,90 |
| | 1-гексен | -34,601 | 0,80 | 99,19 | -48,618 | 0,24 | 99,75 |
| | 2-этил-1-бутен | -30,459 | 1,48 | 98,51 | -45,061 | 0,39 | 99,60 |
| | 2-гексен (транс) | -24,016 | 3,79 | 96,20 | -38,367 | 0,94 | 99,05 |
| | 2-метил-1-пентен | -25,145 | 3,23 | 96,76 | -38,325 | 0,95 | 99,04 |
| | 2-метил-2-пентен | -22,677 | 4,58 | 95,41 | -37,739 | 1,03 | 98,96 |
| | 2,3-диметил-1-бутен | -32,969 | 1,02 | 98,97 | -48,074 | 0,26 | 99,73 |
| | 2,3-диметил-2-бутен | -35,856 | 0,66 | 99,33 | -52,843 | 0,14 | 99,85 |
| | 3-гексен (транс) | -29,539 | 1,70 | 98,29 | -44,517 | 0,42 | 99,57 |
| | 3-метил-1-пентен | -34,810 | 0,77 | 99,22 | -48,78 | 0,24 | 99,75 |
| | 3-метил-2-пентен (транс) | -21,087 | 5,70 | 94,29 | -35,773 | 1,32 | 98,67 |
| | 3,3-диметил-1-бутен | -58,659 | 0,02 | 99,97 | -85,520 | 0,001 | 99,999 |
| | 4-метил-1-пентен | -47,070 | 0,12 | 99,87 | -63,262 | 0,03 | 99,96 |
| | 4-метил-2-пентен (транс) | -33,011 | 1,01 | 98,98 | -48,116 | 0,26 | 99,73 |
| Исходный реагент в реакции 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (1-бутен) | Реакция $4 C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (1-бутен) | | | | | | |
| | | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 1-бутен | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 1-бутен |
| 0,078 | Изомеры C_8H_{16} : | | | | | | |
| | 1-октен | -33,932 | 0,43 | 99,56 | -47,864 | 0,13 | 99,86 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -17,572 | 4,83 | 95,16 | -40,459 | 0,35 | 99,64 |

| Продолжение таблицы 13 | | | | | | | |
|------------------------|---|---|-----------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------------|
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -11,840 | 10,30 | 89,69 | -34,601 | 0,76 | 99,23 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -16,359 | 14,65 | 85,34 | -39,706 | 1,43 | 98,56 |
| | Циклооктан | -74,182 | 0,0009 | 99,999 | -99,244 | 0,001 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -11,045 | 11,36 | 88,63 | -33,011 | 0,94 | 99,05 |
| | Пропилциклопентан | -8,911 | 14,60 | 85,39 | -28,367 | 1,72 | 98,27 |
| 0,16 | 1-октен | -33,932 | 0,88 | 99,11 | -47,864 | 0,27 | 99,72 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -17,572 | 9,06 | 90,93 | -40,459 | 0,72 | 99,27 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -11,840 | 17,76 | 82,23 | -34,601 | 1,54 | 98,45 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -16,359 | 23,89 | 76,10 | -39,706 | 2,85 | 97,14 |
| | Циклооктан | -74,182 | 0,001 | 99,99 | -99,244 | 0,002 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -11,045 | 19,31 | 80,68 | -33,011 | 1,89 | 98,10 |
| | Пропилциклопентан | -8,911 | 23,83 | 76,16 | -28,367 | 3,41 | 96,58 |
| | Исходный реагент в реакции 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-бутен) | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 2-бутен (цис) | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 2-бутен (цис) |
| 0,078 | Изомеры C_8H_{16} : | $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-бутен) | | | | | |
| | 1-октен | -36,191 | 0,30 | 99,69 | -47,948 | 0,13 | 99,86 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -19,832 | 3,52 | 96,47 | -40,542 | 0,35 | 99,64 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -14,100 | 7,72 | 92,27 | -34,685 | 0,75 | 99,24 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -18,618 | 4,18 | 95,81 | -39,789 | 0,38 | 99,61 |
| | Циклооктан | -76,441 | 0,006 | 99,99 | -99,328 | 0,0001 | 99,999 |
| | Этилциклогексан | -13,305 | 8,56 | 91,43 | -33,095 | 0,93 | 99,06 |
| | Пропилциклопентан | -11,171 | 11,18 | 88,81 | -28,451 | 1,70 | 98,29 |
| 0,16 | 1-октен | -36,191 | 0,63 | 99,36 | -47,948 | 0,26 | 99,73 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -19,832 | 6,74 | 93,25 | -40,542 | 0,71 | 99,28 |

| Продолжение таблицы 13 | | | | | | | |
|------------------------|---|---|-----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------|
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -14,100 | 13,81 | 86,18 | -34,685 | 1,53 | 98,46 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -18,618 | 7,92 | 92,07 | -39,789 | 0,78 | 99,21 |
| | Циклооктан | -76,441 | 0,001 | 99,99 | -99,328 | 0,0002 | 99,99 |
| | Этилциклогексан | -13,305 | 15,13 | 84,86 | -33,095 | 1,87 | 98,12 |
| | Пропилциклопентан | -11,171 | 19,06 | 80,93 | -28,451 | 3,37 | 96,62 |
| | Исходный реагент в реакции 4 $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-метилпропен) | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 2-метилпропен | ΔG , кДж/мол | Изомер C_8H_{16} | C_4H_8 2-метилпропен |
| 0,078 | Изомеры C_8H_{16} : | $C_8H_{16} \rightarrow 2C_4H_8$ (2-метилпропен) | | | | | |
| | 1-октен | -49,413 | 0,04 | 99,95 | -61,253 | 0,02 | 99,97 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -33,053 | 0,49 | 99,50 | -53,848 | 0,05 | 99,94 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -27,321 | 1,17 | 98,82 | -47,990 | 0,13 | 99,86 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -31,840 | 0,59 | 99,40 | -53,094 | 0,06 | 99,93 |
| | Циклооктан | -89,663 | 0,00007 | 99,999 | -112,633 | 0 | 100 |
| | Этилциклогексан | -26,526 | 1,32 | 98,67 | -46,400 | 0,16 | 99,83 |
| | Пропилциклопентан | -24,392 | 1,81 | 98,18 | -41,756 | 0,29 | 99,70 |
| 0,16 | 1-октен | -49,413 | 0,08 | 99,91 | -61,253 | 0,04 | 99,95 |
| | 1,2-диметилциклогексан (транс) | -33,053 | 1,01 | 98,98 | -53,848 | 0,12 | 99,87 |
| | 1,3-диметилциклогексан (транс) | -27,321 | 2,35 | 97,64 | -47,990 | 0,26 | 99,73 |
| | 1,4-диметилциклогексан (цис) | -31,840 | 1,21 | 98,78 | -53,094 | 0,13 | 99,86 |
| | Циклооктан | -89,663 | 0,00001 | 99,999 | -112,633 | 0 | 100 |
| | Этилциклогексан | -26,526 | 2,64 | 97,35 | -46,400 | 0,32 | 99,67 |
| | Пропилциклопентан | -24,392 | 3,59 | 96,40 | -41,756 | 0,60 | 99,39 |

Результаты, представленные на рисунках 29–б и 27 для реакций 1 и 2 соответственно, и также в таблице 13 для реакций 3 и 4, подтверждают, что в общем случае влияние структурных и межклассовых изомеров, температуры и давления

на равновесный состав смеси в каждой реакции согласуются с литературными данными. Вместе с тем, большая погрешность расчета характерна для реакций с участием межклассовых изомеров (циклоалканов). Для реакции 4 с участием циклоалканов абсолютная погрешность расчета изменения энергии Гиббса (8,5–23,9 кДж/моль) по методу функциональных групп привела к снижению конверсии на 0,95–7,21%. Вместе с тем, хотя метод функциональных групп менее применим для расчета циклических структур, общая тенденция по влиянию изомеров на равновесный состав смеси согласуется с литературными данными и не противоречит выводам о чувствительности реакций с участием данных углеводородов к рабочим условиям процесса.

Таким образом, можно сделать вывод о применимости метода функциональных групп для расчета структурных и межклассовых изомеров алканов и алкенов. Установлено, что влияние термобарических условий более существенно при изменении энергии Гиббса реакции в диапазоне от 0 до –20 кДж/моль. При более высоких величинах изменения энергии Гиббса конверсия сырья близка к 100%, и влияние термобарических условий менее значительно.

Результаты расчета показали, что вовлечение углеводородов C_6 – C_8 в высокотемпературную зону смешения сырья и катализатора (788–903 К) является благоприятным для увеличения производства легких алкенов с термодинамической точки зрения.

3.3 Установление кинетических закономерностей реакций крекинга n-алканов с образованием легких алкенов

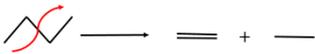
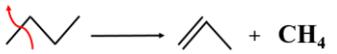
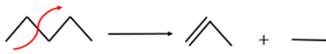
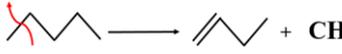
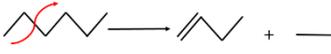
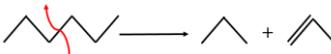
В процессе каталитического крекинга эксплуатируются катализаторы цеолитного типа. Свойства промышленного катализатора представлены в таблице 14. Таким образом, в данном разделе исследованы реакции крекинга трех легких углеводородов (бутана, пентана и гексана) с протолитическим мономолекулярным механизмом на брэнстедовском кислотном центре катализатора цеолитного типа. Для расчетов были выбраны три температуры 773 К, 848 К и 903 К на основе температуры переработки промышленной установки. Для каждого углеводорода от C_4 до C_6 возможен крекинг по двум различным связям C–C, что приводит к

получению различных продуктов. В таблице 15 приведен перечень крекинга бутана, пентана и гексана с получением различных легких алкенов.

Таблица 14 – Характеристика промышленного биеолитного катализатора каталитического крекинга

| | |
|---|------------------|
| 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 |

Таблица 15 – Список реакций, выбранных n-алканов для кинетического анализа

| Реакция № | Тип крекинга связи | Продукты крекинга n-алканов |
|-----------|---|---|
| 1 |  | $C_4H_{10} \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ |
| 2 |  | $C_4H_{10} \rightarrow C_3H_6 + CH_4$ |
| 3 |  | $C_5H_{12} \rightarrow C_3H_6 + C_2H_6$ |
| 4 |  | $C_5H_{12} \rightarrow C_4H_8 + CH_4$ |
| 5 |  | $C_6H_{14} \rightarrow C_4H_8 + C_2H_6$ |
| 6 |  | $C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$ |

Квантово-химические расчеты с использованием комбинации метода DFT/ B3LYP функционала широко используются в литературе. В 2008 году J.D. Chai и

М. Head-Gordon провели исследование по повторной оптимизации гибридного функционала плотности с поправкой на дальние расстояния для включения поправок на атом-атомную дисперсию. Результирующий функционал ω B97X–D показал высокую точность для термодинамических и кинетических расчетов [108–109]. Поэтому в этом исследовании обе комбинации DFT/B3LYP и DFT/ ω B97X–D использовались для расчетов с Gaussian 09. Для всех реакций использовались одни и те же расчетные комбинации метода и функционала.

На первом этапе была исследована точность различных базисных наборов, таких как 3–21G, 6–31G и 6–311G. Далее были рассчитаны и представлены три термодинамических параметра адсорбции бутана, пентана и гексана на центре Бренстеда катализатора цеолитного типа в соответствии с уравнением 18: энтальпия ($\Delta H_{\text{ads.}}$), энтропия ($\Delta S_{\text{ads.}}$) и энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{ads.}}$). Далее была получена конфигурация переходного состояния протолитического крекинга различных связей C–C для каждого n-алкана (C₄–C₆). Затем были определены внутренние термодинамические параметры, включая энтальпию ($\Delta H_{\text{int.}}$), энтропию ($\Delta S_{\text{int.}}$) и энергию Гиббса ($\Delta G_{\text{int.}}$) в переходных состояниях. Расчеты этого этапа были выполнены на основе уравнений 19–20. Где X относится к энтальпии (H), энергии Гиббса (G) и энтропии (S).

$$\Delta X_{\text{адс.}} = X_{\text{комплекс}} - (X_{\text{н-алкан}} + X_{\text{катализатор}}) \quad (18)$$

$$\Delta X_{\text{meas}} = X_{\text{переходное состояние}} - (X_{\text{катализатор}} + X_{\text{н-алкан}}) \quad (19)$$

$$\Delta X_{\text{int}} = \Delta X_{\text{meas}} - \Delta X_{\text{адс.}} \quad (20)$$

В последствии энергия активации реакций крекинга и константа скорости реакции были получены с использованием классических уравнений 21 и 22, соответственно, на основе физико-химического молекулярного подхода.

$$E_a = \Delta H_{\text{int}} + RT \quad (21)$$

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

$$K(T) = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{\frac{-\Delta G^{++}}{RT}} \quad (22)$$

Здесь $K(T)$ – константа скорости реакции, k_B – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, ΔG^{++} – собственная энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{int.}}$) [110].

Следует отметить, что для всех этапов оптимизация и математические расчеты проводились при трех температурах 773, 848 и 903 К.

В таблицах 16 и 17 показаны результаты исследования, посвященного проверке методов расчета. В таблице 16 представлена теплота адсорбции гексана в центре Бренстеда цеолита при 773 К и ее сравнение с литературными данными. Базис 3–21G для DFT/ ω B97X–D показал большую точность в расчете энтальпии адсорбции гексана. Расчетный результат составил $-42,58$ кДж/моль по сравнению с литературными данными [111], которые составили -45 кДж/моль. В таблице 17 представлены результаты расчетов собственной энтальпии (энтальпии активации) крекинга гексана при 773 К для реакций 5 и 6 (таблица 15), которые представляют собой крекинг второй и третьей связей C–C гексана, соответственно. Было обнаружено, что крекинг второй связи гексана, согласно расчетам DFT/ ω B97X–D/3–21G, имеет внутреннюю энтальпию $193,18$ кДж/моль, а крекинг третьей связи гексана с использованием того же метода, как было показано, характеризуется внутренней энтальпией $204,20$ кДж/моль. В то время как литературные данные для активационной (внутренней) энтальпии этой реакции (крекинг гексана) составляли 191 кДж/моль [111]. Таким образом, было снова доказано, что одни и те же комбинации DFT/ ω B97X–D/3–21G и DFT/B3LYP/3–21G вполне допустимы для дальнейшего моделирования, и эти же расчетные комбинации применялись для всех реакций. Из таблицы 17 можно сделать еще один вывод, что тип разрываемой связи влияет на термодимические параметры реакций крекинга. Этот эффект можно проанализировать с помощью квантово-химических расчетов и будет более подробно обсуждаться далее.

Хотя в дальнейших расчетах использовались те же функционалы B3LYP и ω B97X–D, было получено, что функционал ω B97X–D с базисом 3–21G предпочтительнее из-за его достаточно точных результатов. Функционал ω B97X–D более продвинул, чем функционал B3LYP. ω B97X–D включает дисперсионную коррекцию (не зависящую от плотности) на основе модели Гримме D2, в то время

как B3LYP не включает такую коррекцию. Однако было замечено, что ω B97X–D оказался неприменимым для случаев реакций крекинга бутана и крекинга пентана с образованием метана. В то время как функционал B3LYP можно было эффективно использовать для всех реакций (таблица 15).

Прежде чем приступить к дальнейшим термодинамическим расчетам адсорбции и переходных состояний (шаги 2 и 3), необходимо было оптимизировать геометрии для определения стационарных точек на поверхности потенциальной энергии: минимумов (которые будут реагентами, промежуточными продуктами, продуктами) и седловых точек (которые будут переходным состоянием, соединяющим два минимума). Поэтому были оптимизированы геометрии пяти стадий для энергетической оценки кинетического пути, реагенты – n-алканы C₄–C₆ в газовой фазе, адсорбцию n-алкана на участке Бренстеда цеолитных катализаторов, переходное состояние, образование продуктов (низший алкен и низший алкан) в решетке катализатора и продукты в газовой фазе.

Таблица 16 – Энтальпия адсорбции гексана при 773 К

| Метод | | Расчет $\Delta H_{\text{адс.}}$, кДж/моль | Литература $\Delta H_{\text{адс.}}$, кДж/моль |
|---------------------|--------|---|---|
| DFT, B3LYP | 3–21G | -22,17 | -45 |
| | 6–31G | -1,48 | |
| | 6–311G | -1,00 | |
| DFT, ω B97XD | 3–21G | -42,58 | |
| | 6–31G | -21,14 | |

Таблица 17 – Внутренняя энтальпия реакции крекинга гексана при 773 К

| Реакция № | Метод | Расчет $\Delta H_{\text{адс.}}$, кДж/моль | Литература $\Delta H_{\text{адс.}}$, кДж/моль |
|-----------|----------------------------|---|---|
| 5 | DFT, B3LYP, 3–21G | 214,11 | 191 |
| | DFT, ω B97XD, 3–21G | 193,18 | |
| 6 | DFT, B3LYP, 3–21G | 226,07 | |
| | DFT, ω B97XD, 3–21G | 204,20 | |

С помощью оптимизации геометрии вычисляются энергии и градиенты (силы). Таким образом, при конвергентной оптимизированной геометрии градиент равен нулю (или ниже выбранного порога конвергенции по градиенту). Стационарная точка — это точка на поверхности потенциальной энергии, где градиент равен нулю. Энергетический путь крекинга C_4 – C_6 по бренstedовскому кислотному центру с протолитическим механизмом с оценкой энергетической характеристики переходного состояния представлен на рисунке 32.

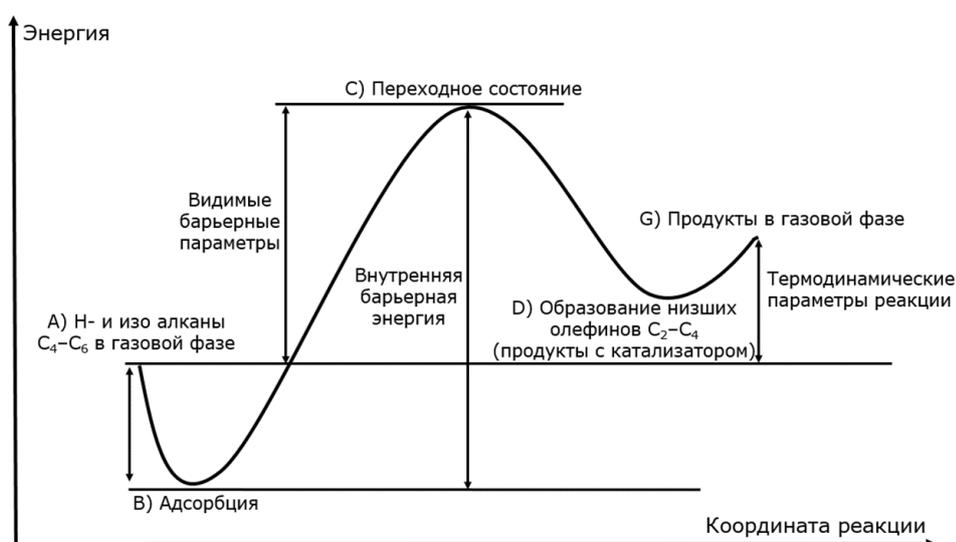


Рисунок 32 – Кинетический путь крекинга n -алкана (C_4 – C_6) с оценкой энергетических характеристик переходного состояния

Путь от А до В показывает адсорбцию n -алкана на бренstedовском активном центре катализатора. Переход к стадии С показывает переходное состояние крекинга n -алкана. Параметры термохимии от В до С являются внутренними (барьерными) параметрами, которые контролируют кинетический путь реакций, и они использовались в дальнейших расчетах для получения энергии активации и константы скорости реакций. Стадия D представляет собой образование продуктов в решетке катализатора, а состояние G показывает продукты в газообразной фазе. Подробные явления крекинга C_4 – C_6 в переходном состоянии состоят из I) протонирования и II) дегидрирования, которые представлены на рисунке 33. Сначала атом водорода из центра Бренстеда катализатора цеолитного типа атакует различные связи C–C алкана, что называется протонированием. Затем происходит

дегидрирование с образованием низкомолекулярного алкена и алкана в качестве продуктов.

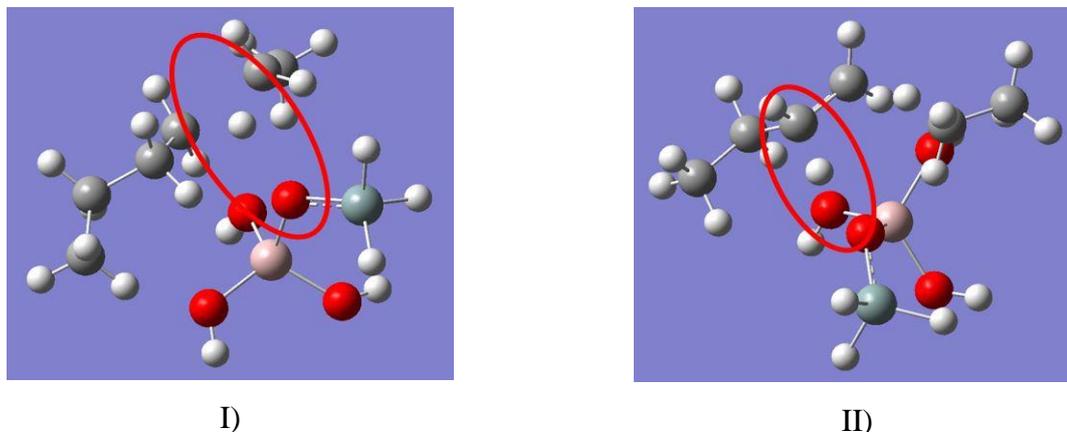
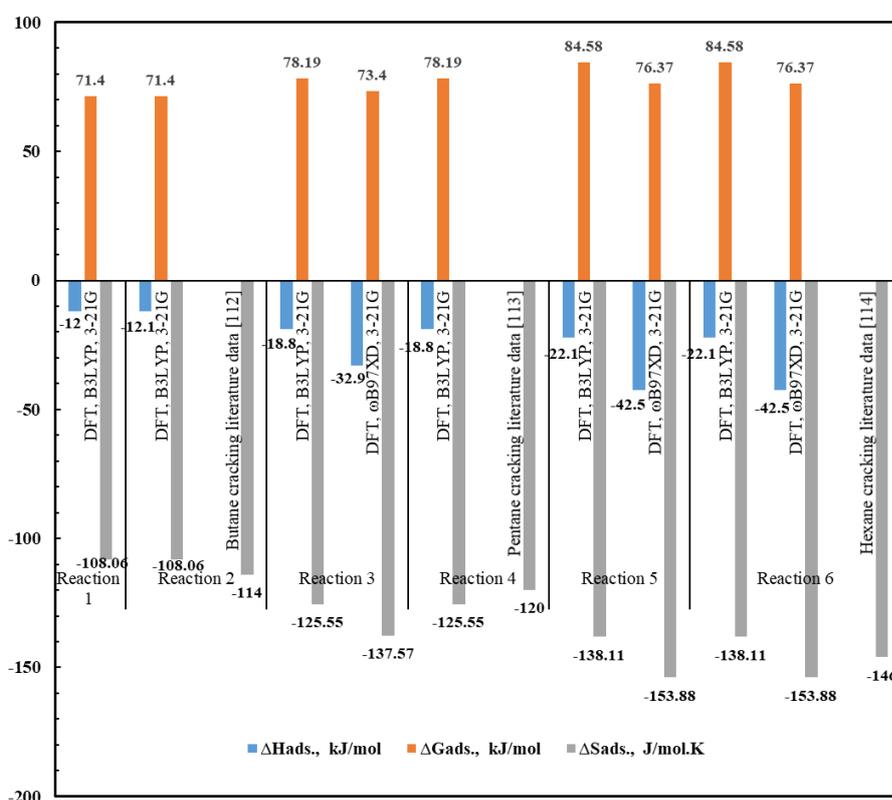


Рисунок 33 – Протолитический крекинг *n*-алкана в переходном состоянии на центре Бренстеда катализатора цеолитного типа: I) протонирование *n*-алкана, II) дегидрирование с образованием низшего алкена в качестве продукта

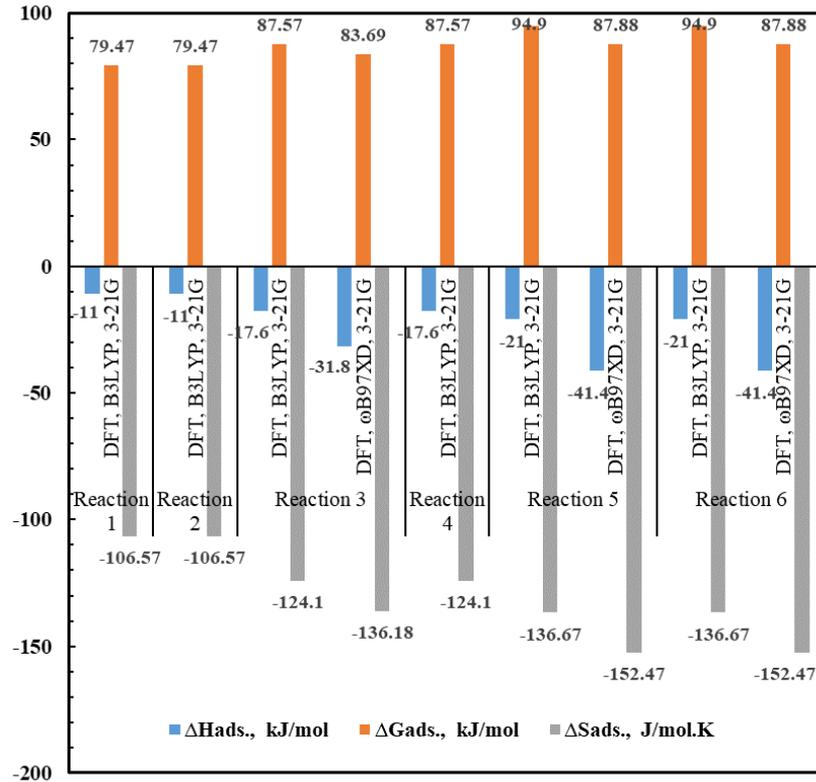
Результаты второго этапа исследований представлены в рисунке 34, которая представляет собой термодимические параметры адсорбции *n*-алканов C_4 – C_6 на бренстедовском центре катализатора цеолитного типа. Энтальпия адсорбции для реакции крекинга пентана с получением этана и пропилена при 848 К составила -17,68 кДж/моль и -31,81 кДж/моль на основе функционалов B3LYP и ω B97XD соответственно. Поэтому был сделан вывод о том, что точность результатов очень существенно зависит от выбора метода квантового расчета. Влияние температуры на энтальпию, энергию Гиббса и энтропию адсорбции составляет менее 2,1 кДж/моль, 13,9 кДж/моль и 2,5 кДж/моль, соответственно для крекинга бутана с получением этана-этилена методом B3LYP.

Аналогичным образом, влияние температуры на эти термодимические параметры для крекинга гексана с получением бутилен-этана с помощью метода ω B97XD составляет 2 кДж/моль, 19,9 кДж/моль и 2,4 кДж/моль соответственно. В 2015 году Janda et al. [112] сообщили об энтропии адсорбции *n*-бутана -114 Дж/моль·К, в то время как полученное расчетное значение того же параметра в этой работе составило -108 Дж/моль·К. Они утверждали, что предыдущие авторы приняли, что изменения кажущихся кинетических параметров зависят от типов

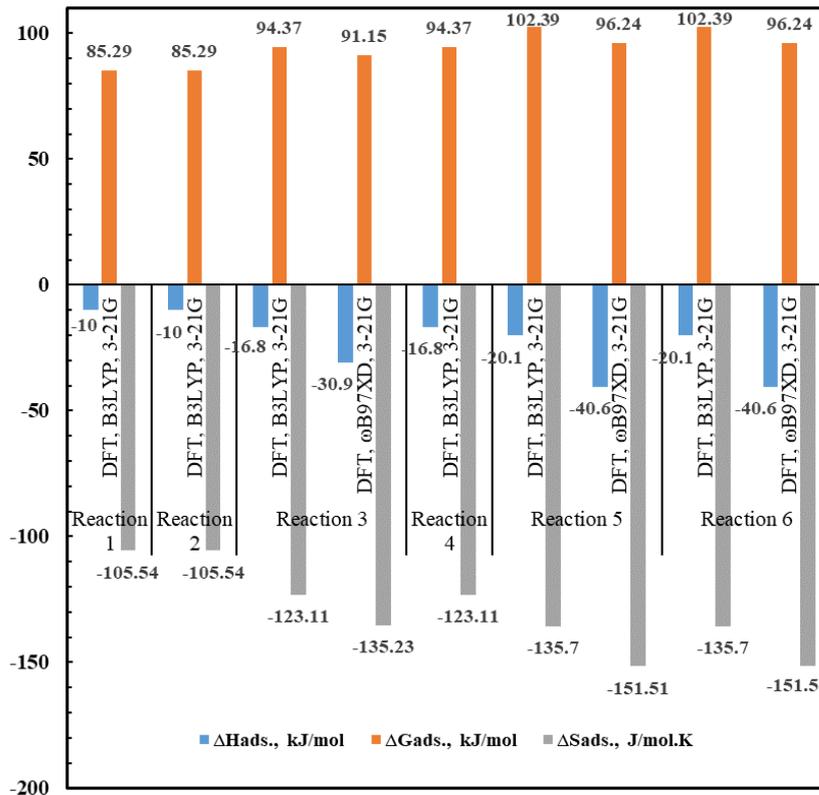
структуры цеолита. Поскольку термодинамические параметры адсорбции зависят от структуры цеолита, в то время как E_{int}^+ зависит от силы кислоты. В противоречие с этим, другие авторы сообщили, что ΔS_{int}^+ и разность $\Delta S_{\text{int}}^+ - E_{\text{int}}^+$ не зависят от каркаса цеолита. Поэтому Janda et al. работали под исследованием влияния цеолитного каркаса на кинетику мономолекулярного крекинга бутана с восемью цеолитами, имеющими каналы 10-MR с различной топологией. Однако их результаты были довольно близки к нашим расчетным результатам. Промышленным катализатором в этой работе является широкопористый цеолит Y-типа. Можно сделать вывод, что параметры адсорбции для бутана не зависят от структуры цеолита. Degnan et al. [113] сообщили экспериментальные данные для энтропии адсорбции пентана -120 Дж/моль·К. Naag et al. [114] экспериментально представили энтропию адсорбции гексана -146 Дж/моль·К. В этом исследовании была получена расчетная энтропия адсорбции -125 , -153 Дж/моль·К для пентана и гексана соответственно. Можно сказать, что независимость параметров адсорбции от структуры цеолита справедлива именно для крекинга углеводородов с низкой молекулярной цепью на широкопористом цеолитном катализаторе.



a)



б)



в)

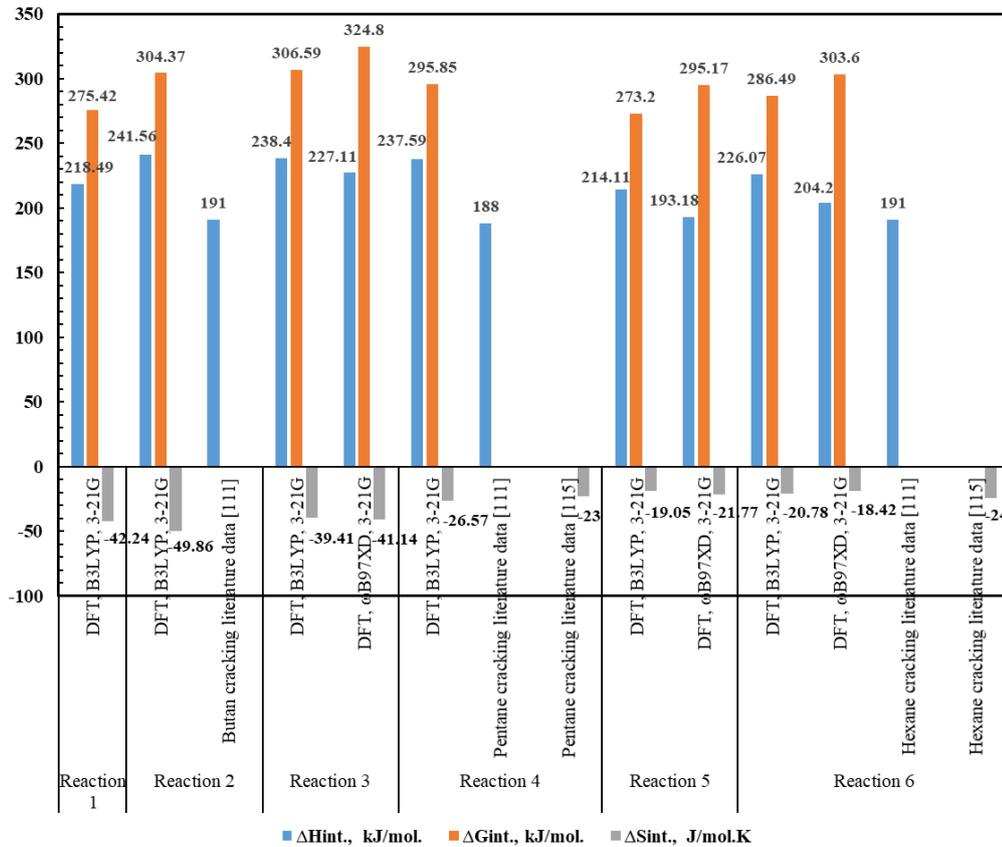
Рисунок 34 – Термохимические параметры адсорбции n-алканов на бренstedовском активном центре катализатора цеолитного типа и сравнение с литературными данными [112-114]: а) 773 К, б) 848 К, в) 903 К

Результаты термодинамических параметров энтальпии, энергии Гиббса и энтропии для протолитического крекинга *n*-алканов в переходных состояниях (третий этап исследования раздела 3.3) представлены в рисунке 35. Влияние температуры на внутреннюю энтальпию, внутреннюю энергию Гиббса и внутреннюю энтропию крекинга *n*-алкана составляет менее 4,7, 5,4 и 0,6 кДж/моль, соответственно, для крекинга бутана с получением этана и этилена с использованием метода B3LYP. Аналогично, согласно методу ω B97XD, влияние температуры на эти термодинамические параметры (внутреннюю энтальпию, внутреннюю энергию Гиббса и внутреннюю энтропию крекинга) для крекинга гексана с получением бутилена и этана составляет 3,5, 2,9 и 0,5 кДж/моль, соответственно. В 2016 году Janda et al. опубликовали работу [115] и охарактеризовали влияние структуры цеолита, включая SFV (как 10-, так и 12-MR прямые каналы) и MEL (с похожей топологией только 10-MR каналов) на кажущиеся и внутренние параметры активации. Они сообщили ΔS_{int} для мономолекулярного крекинга пентана и гексана -23 и -24 Дж/моль·К, соответственно. Полученные расчетные настоящих исследований: -26 Дж/моль·К для пентана ΔS_{int} и $-21,7$ Дж/моль·К (ω B97XD функционал), $-20,7$ Дж/моль·К (B3LYP функционал) для гексана ΔS_{int} . Полученные термодинамические параметры в переходном состоянии хорошо согласуются с литературными данными при 773К.

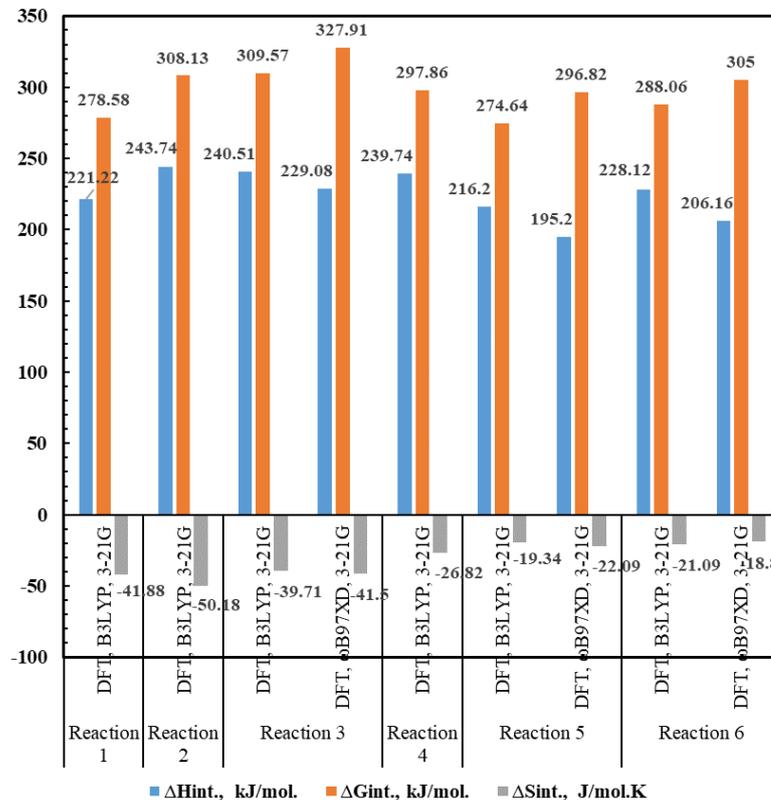
Далее были рассчитаны термодинамические параметры в переходных состояниях с целью определения внутренних (активационных или барьерных) термодинамических параметров по уравнению 20 для расчета кинетических параметров реакций, включая энергию активации и константу скорости реакции на основе уравнений 21 и 22. Эти результаты представлены в таблице 18.

Расчеты показали, что энергия активации реакции 2 (крекинг бутана с образованием пропилена) на 23 кДж/моль больше энергии активации реакции 1 (крекинг бутана с образованием этилена) при 773–903 К. Во всем диапазоне температур образование этана и этилена (реакция 1) происходит с большей скоростью, чем образование метана и пропилена при крекинге бутана. Получено, что константа скорости образования этилена в 90,5; 66,1 и 54,5 раза больше, чем

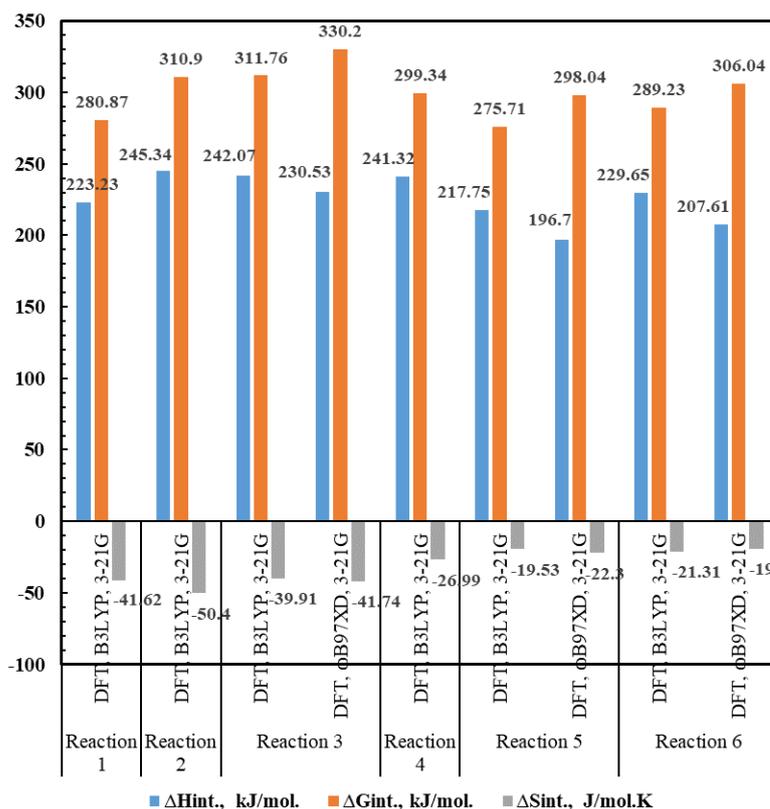
образование пропилена по реакциям крекинга бутана при 773, 848 и 903 К, соответственно.



a)



b)



в)

Рисунок 35 – Термохимические параметры реакций протолитического крекинга н-алканов в переходном состоянии и сравнение с литературными данными [111,115], а) 773 К, б) 848 К, в) 903 К

Таблица 18 – Полученные расчетные значения энергии активации и константы скорости реакции

| Температура, К | Реакция | Метод | Энергия активации (эта работа), E _a , кДж/моль | Константа скорости реакции (эта работа), k, 1/с | Энергия активации (литература), E _a , кДж/моль. |
|----------------|---------|--------------------|---|---|--|
| 773 К | 1 | DFT, B3LYP, 3-21G | 224,92 | 3,93259E-06 | 197 [116] |
| | 2 | DFT, B3LYP, 3-21G | 247,99 | 4,34181E-08 | |
| | 3 | DFT, B3LYP, 3-21G | 244,83 | 3,0743E-08 | 194 [116] |
| | | DFT, ωB97XD, 3-21G | 233,54 | 1,80915E-09 | |
| | 4 | DFT, B3LYP, 3-21G | 244,01 | 1,63529E-07 | |
| | 5 | DFT, B3LYP, 3-21G | 220,54 | 5,5517E-06 | 190 [117] 154 [111] |

| Продолжение таблицы 18 | | | | | | |
|-------------------------------|-------|-------------------------------|----------------------|-------------|-------------|--|
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 199,61 | 1,81707E-07 | | |
| | 6 | DFT, B3LYP, 3-21G | 232,49 | 7,0222E-07 | | |
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 210,62 | 4,89592E-08 | | |
| 848 K | 1 | DFT, B3LYP, 3-21G | 228,27 | 0,000122862 | | |
| | | DFT, B3LYP, 3-21G | 250,79 | 1,85755E-06 | | |
| | 3 | DFT, B3LYP, 3-21G | 247,57 | 1,51639E-06 | | |
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 236,13 | 1,12497E-07 | | |
| | 4 | DFT, B3LYP, 3-21G | 246,79 | 7,98024E-06 | | |
| | 5 | DFT, B3LYP, 3-21G | 223,25 | 0,00021469 | | |
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 202,26 | 9,24118E-06 | | |
| | 6 | DFT, B3LYP, 3-21G | 235,17 | 3,20138E-05 | | |
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 213,21 | 2,89637E-06 | | |
| | 903 K | 1 | DFT, B3LYP, 3-21G | 230,74 | 0,001068337 | |
| | | | DFT, B3LYP, 3-21G | 252,85 | 1,95845E-05 | |
| | | 3 | DFT, B3LYP, 3-21G | 249,58 | 1,74746E-05 | |
| DFT, ω B97XD, 3-21G | | | 238,04 | 1,49938E-06 | | |
| 4 | | DFT, B3LYP, 3-21G | 248,83 | 9,13789E-05 | | |
| 5 | | DFT, B3LYP, 3-21G | 225,26 | 0,002124517 | | |
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 204,21 | 0,000108532 | | |
| 6 | | DFT, B3LYP, 3-21G | 237,16 | 0,000351154 | | |
| | | DFT, ω B97XD, 3-21G | 215,12 | 3,73981E-05 | | |

Результаты показали, что энергия активации реакций 3 (крекинг пентана с образованием пропилена и этана) и 4 (крекинг пентана с образованием бутилена и

метана) составила около 244–246 кДж/моль при различных температурах процесса крекинга. Константа скорости реакции крекинга пентана с образованием бутилена в среднем в 5 раз больше, чем крекинга того же n-алкана с образованием пропилена в диапазоне температур 773–903 К. Сравнивая кинетические параметры крекинга гексана, включающего реакцию 5 (образование бутилена и этана) и реакцию 6 (образование пропилена и пропана), можно сказать, что энергия активации реакции 6 на ~11 кДж/моль больше, чем реакции 5 в исследованном в данной работе диапазоне температур. Константа скорости реакции образования бутилена составляет 3,7; в 3,1 и 2,9 раза больше, чем образование пропилена при 773 К, 848 К и 903 К, соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что значения основных термодинамических параметров реакций крекинга в значительной степени определяются местом разрыва связи C–C. Количественные оценки могут быть сделаны с использованием квантово-химических расчетов. Полученные в данном исследовании энергии активации были сопоставлены с экспериментальными работами [116,117]. Narbeshuber et al. [116] сообщили об энергиях активации для крекинга бутана и крекинга пентана 197, 194 кДж/моль, соответственно, в то время как наши результаты показали диапазон 224–235 кДж/моль также при мономолекулярном крекинге бутана и пентана. Катализатор, использованный в работе [116], был H-ZSM-5 с соотношением Si/Al равно 35, средним размером частиц 1 мкм и концентрацией кислотных центров Бренстеда $4,2 \times 10^{-4}$ моль/г. Хотя сравнение результатов показало хорошее согласие, это различие может быть связано со свойствами катализатора. A. Corma [117] сообщил об энергии активации для крекинга гексана 190 кДж/моль, в то время как наши расчетные результаты показали 199–210 кДж/моль (функционал ω B97XD) и 220–232 кДж/моль (функционал B3LYP). Наконец, делается вывод, что полученные кинетические параметры позволяют определить реакционную способность углеводородов с различной длиной цепи. Следовательно, можно определить соотношение скоростей химических реакций и распределения продуктов. Это дает нам перспективу в направлении оптимизации промышленной установки в режиме производства нефтехимических продуктов (ценных легких алкенов).

3.4 Установление кинетических закономерностей реакций крекинга изоалканов с образованием легких алкенов и изоалкенов

В этой части исследования использовались те же квантово-химические расчеты и характеристики катализатора, что и в разделе 3.3. В этом разделе были изучены восемь реакций крекинга изоалканов: изо-С₄; изо-С₄ и изо-С₆, которые перечислены в таблице 19. Реакция 1 представляет собой крекинг изо-бутана. Реакции 2,3 и 4 показывают крекинг изо-пентана (2-метилбутана) с различным расположением разрыва связей С-С, что приводит к образованию алкенов пропена, изо-бутена и н-бутена, соответственно. Реакции 5 и 6 представляют собой крекинг изо-гексана (2-метилпентана) с двумя вариантами расположения разрыва связей С-С для образования изо-бутена и пропена соответственно. Реакции 7 и 8 представляют собой крекинг 3-метилпентана и крекинг 2,3-диметилбутана, соответственно.

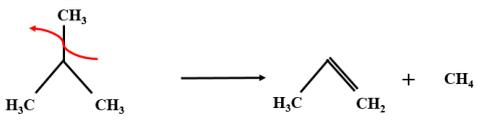
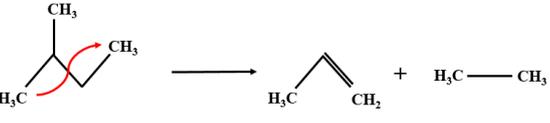
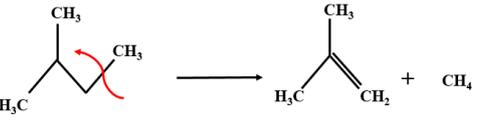
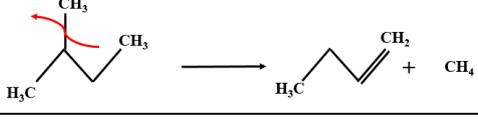
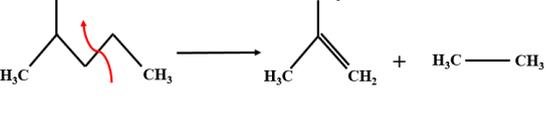
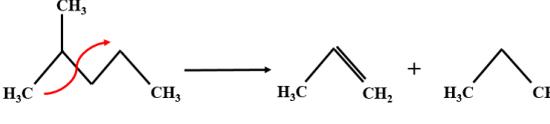
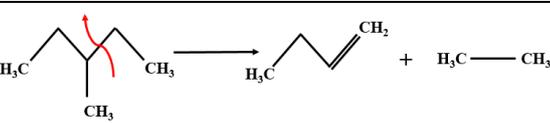
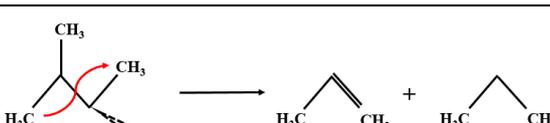
Оптимизированные геометрии сходились (поиск стационарных точек и седловой точки на поверхности потенциальной энергии для нулевого градиента) для пяти шагов энергетической координационной схемы, включая реагенты (изоалканы) в газообразной углеводородной фазе, адсорбцию изоалканов на активном кислотном центре Бренстеда, переходное состояние, продукты в решетке катализатора, продукты в газообразной углеводородной фазе. Для оптимизированной структуры в переходном состоянии использовались одноточечные расчеты.

Оптимизация геометрии и энергетические расчеты в этой работе выполнялись с помощью DFT/ ω B97X-D/3-21G. Выбор квантовой вычислительной комбинации изучался и подробно обсуждался в предыдущем разделе (3.3), включая функционалы B3LYP и ω B97X-D в сочетании с базисными наборами 3-21 G, 6-31 G и 6-311 G. Было получено, что DFT/ ω B97X-D/3-21G является наиболее точным методом для термодинамических расчетов, и он был применен в этой работе.

Уравнения 18-20 применяются для расчета термодинамических параметров адсорбции изоалканов на кислотных активных центрах участка Бренстеда и переходного состояния. Эти расчеты были выполнены для всех восьми реакций в

этом разделе. Термохимические параметры, включая энтальпию ($\Delta H_{\text{ads.}}$), энтропию ($\Delta S_{\text{ads.}}$) и энергию Гиббса ($\Delta G_{\text{ads.}}$), адсорбции были получены с помощью уравнения 18. В переходных состояниях внутренние термохимические параметры, включая энтальпию ($\Delta H_{\text{int.}}$), энтропию ($\Delta S_{\text{int.}}$) и энергию Гиббса ($\Delta G_{\text{int.}}$), были рассчитаны с использованием уравнений 19–20.

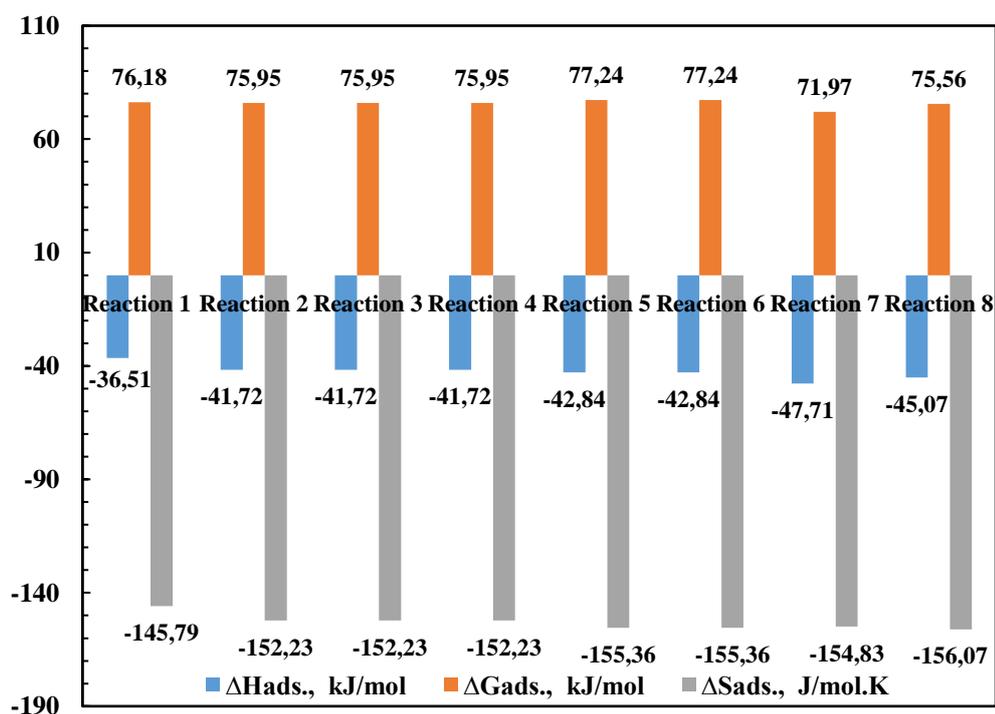
Таблица 19 – Список реакций крекинга изоалканов

| № | Типы реакций крекинга изоалканов (изо-C ₄ , изо-C ₅ , изо-C ₆) | |
|---|--|--|
| 1 |  | изо-C ₄ H ₁₀ → C ₃ H ₆ + CH ₄ |
| 2 |  | изо-C ₅ H ₁₂ → C ₃ H ₆ + C ₂ H ₆ |
| 3 |  | изо-C ₅ H ₁₂ → изо-C ₄ H ₈ + CH ₄ |
| 4 |  | изо-C ₅ H ₁₂ → н-C ₄ H ₈ + CH ₄ |
| 5 |  | изо-C ₆ H ₁₄ → изо-C ₄ H ₈ + C ₂ H ₆ |
| 6 |  | изо-C ₆ H ₁₄ → C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈ |
| 7 |  | изо-C ₆ H ₁₄ → н-C ₄ H ₈ + C ₂ H ₆ |
| 8 |  | изо-C ₆ H ₁₄ → C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈ |

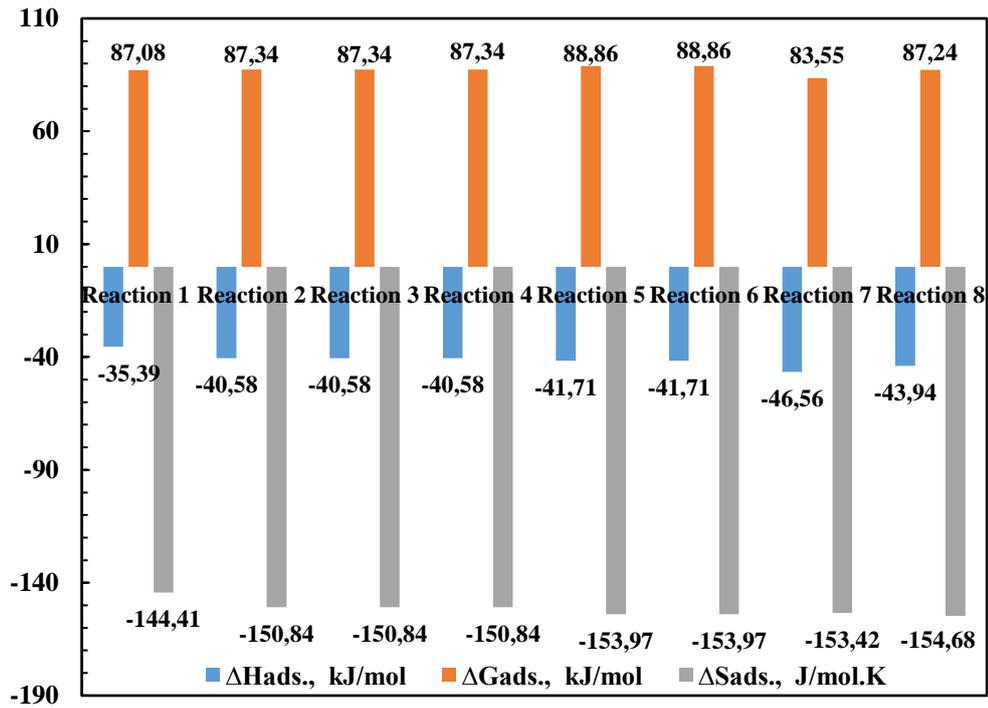
Расчеты энергии активации барьера и константы скорости реакции с помощью уравнений 21 и 22, соответственно. Все квантово-химические расчеты,

термохимические расчеты адсорбции и переходного состояния, а также кинетические расчеты были выполнены при 773, 848 и 903 К.

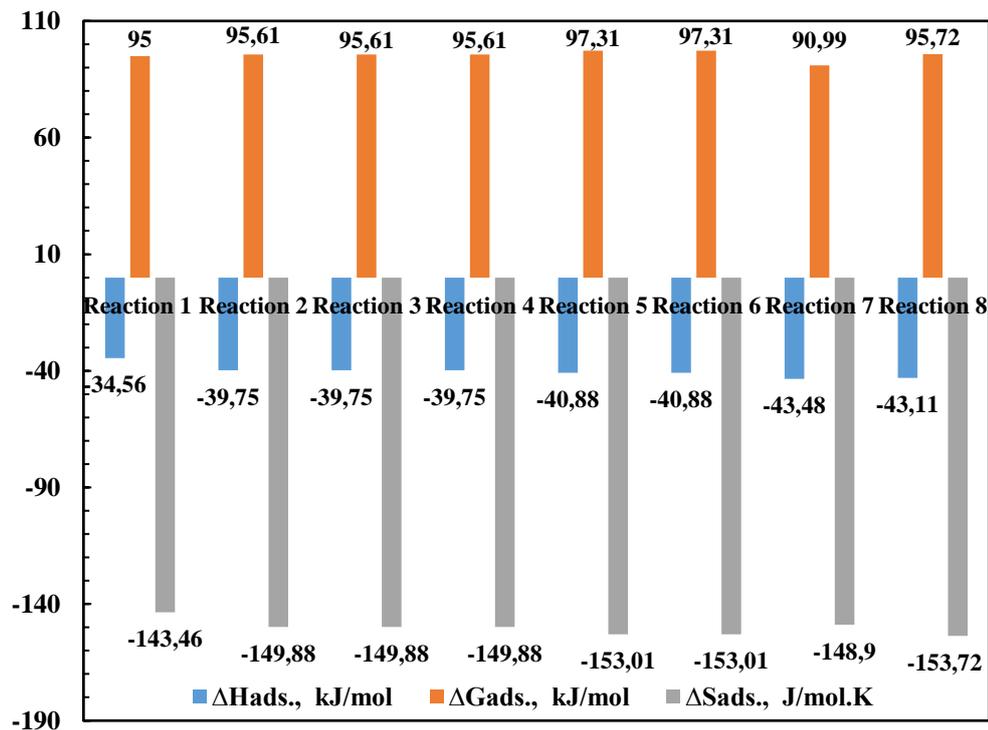
В рисунке 36 показаны результаты расчета термохимических параметров, включая энтальпию, энергию Гиббса и энтропию адсорбции изоалканов (реакции 1–8) на цеолитовом катализаторе при 773, 848 и 903 К. Влияние температуры на термохимические параметры адсорбции изобутана (реакция 1) составляет 1,9 кДж/моль, 18,8 кДж/моль и 2,3 Дж/моль.К изменения энтальпии, энергии Гиббса и энтропии, соответственно, в широком диапазоне от 773 до 903 К. Этот температурный диапазон для адсорбции изопентана (2-метилбутана), включая реакции 2–4, влияет на 1,9 кДж/моль, 19,6 кДж/моль и 2,3 Дж/моль.К изменения энтальпии, энергии Гиббса и энтропии, соответственно. Было замечено, что температура влияет на термохимические параметры адсорбции изобутана и изопентана очень схожим образом.



a)



б)



в)

Рисунок 36 – Рассчитанные термодинамические параметры адсорбции изоалканов (изо-С₄ – изо-С₆) на активном центре Бренстеда катализатора цеолитного типа при температурах а) 773, б) 848, в) 903 К с использованием DFT, ωB97X-D, 3-21

Реакции 2–4 представляют собой протолитический крекинг 2–метилбутана с различным расположением разрыва связи С–С и с образованием различных продуктов, которые влияют на термодимические параметры в переходном состоянии и, следовательно, на кинетические параметры, включая энергию активации и константы скорости реакции. Это влияние будет далее подробно обсуждаться. Однако термодимические параметры адсорбции зависят от реагента, которым в наших случаях в реакциях 2–4 является 2–метилбутан.

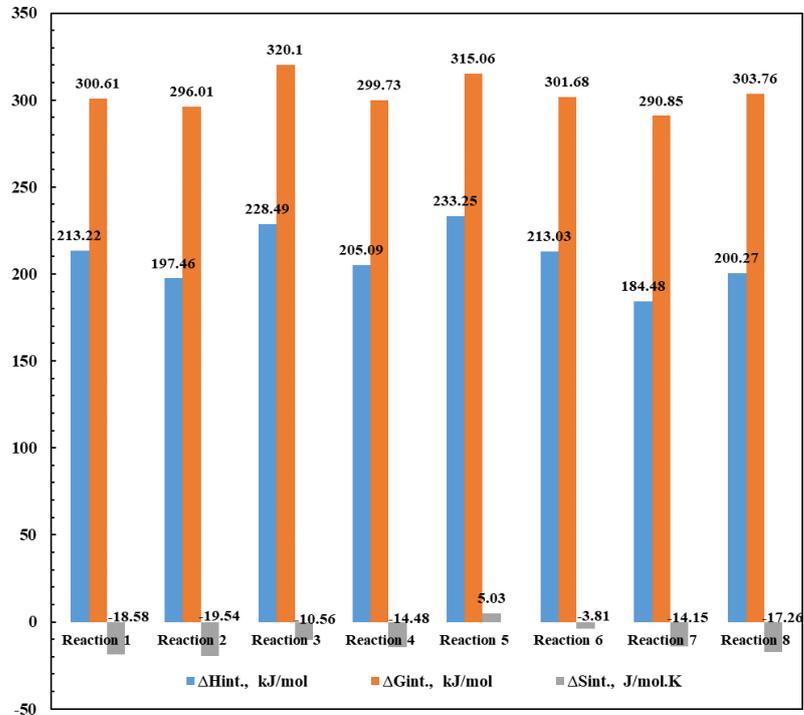
Получено, что изменения термодимических параметров для адсорбции изогексана (2–метилпентана; реакции 5 и 6) в изученном диапазоне температур в этом разделе составили 1,9 кДж/моль, 20,0 кДж/моль и 2,3 Дж/моль·К для энтальпии, энергии Гиббса и энтропии, соответственно. Адсорбция 3–метилпентана (реакция 7) и 2,3–диметилбутана (реакция 8) показала изменения термодимических параметров в диапазоне 773–903 К, аналогичные адсорбции 2–метилпентана. С другой стороны, среди изомеров изогексана (2–метилпентана, 3–метилпентана и 2,3–диметилбутана) изменения термодимических параметров адсорбции были менее 5 кДж/моль и 5 Дж/моль·К. Важность крекинга типа изомера для кинетических параметров будет представлена в следующих разделах этого сообщения.

В рисунке 37 приведены рассчитанные термодимические параметры, включая энтальпию, энергию Гиббса и энтропию для реакций протолитического крекинга изоалканов (реакции 1–8) в переходном состоянии на цеолитном катализаторе при 773, 848 и 903 К. Было отмечено, что влияние температуры на изменения термодимических параметров в переходном состоянии для каждого углеводорода было незначительным, например, изменения $\Delta H_{\text{int.}}$, $\Delta G_{\text{int.}}$ и $\Delta S_{\text{int.}}$ для крекинга изобутана составляют 3,55 кДж/моль, 2,45 кДж/моль и 0,41 Дж/моль·К, соответственно, а для 2,3–диметилбутана составляют 3,4 кДж/моль, 2,02 кДж/моль и 0,32 Дж/моль·К, соответственно, в диапазоне 773 и 903 К. Получено, что крекинг изоалканов по разному расположению связей С–С и типу изомеров влияет на термодимические параметры переходного состояния. Рассчитанные энтальпия, энергия Гиббса и энтропия переходного состояния для крекинга 2–метилбутана

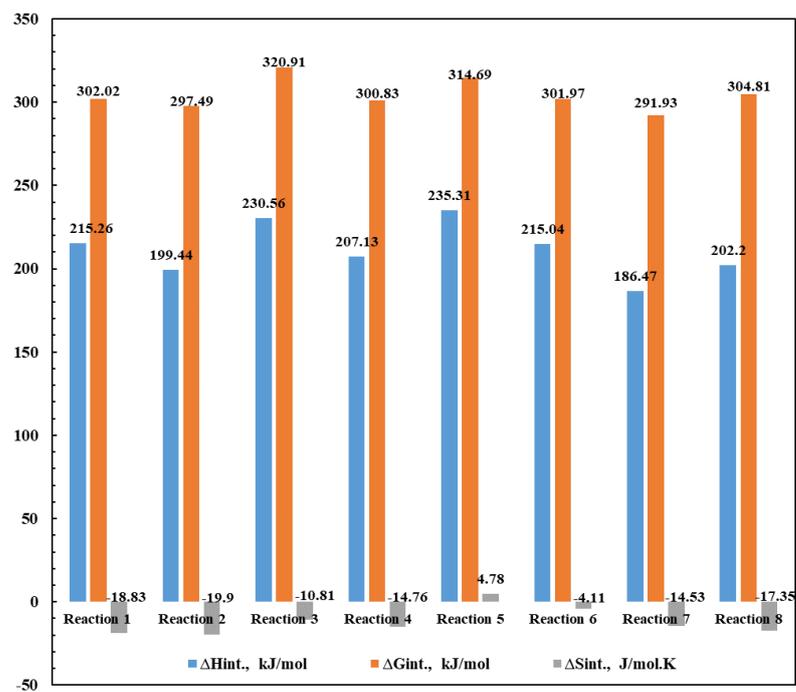
(изопентана) с образованием пропена составляют 200,9 кДж/моль, 298,59 кДж/моль и -20,13 Дж/моль·К, соответственно, в то время как с образованием изобутена составляют 228,49 кДж/моль, 320,10 кДж/моль и -10,56 Дж/моль·К, соответственно, при 773 К. Более того, среди изомеров изогексана крекинг 2-метилпентана с образованием изобутена (реакция 5) показал самые высокие значения $\Delta H_{\text{int.}}$, $\Delta G_{\text{int.}}$ и $\Delta S_{\text{int.}}$ равные 233,25 кДж/моль, 315,06 кДж/моль и 5,03 Дж/моль·К, соответственно, тогда как крекинг 3-метилпентана с образованием н-бутена показал самые низкие значения 184,48 кДж/моль, 290,85 кДж/моль и -14,15 Дж/моль·К, соответственно (773К).

Yaluris [67] сообщил об энтропии реакции крекинга изобутана (ΔS^+) в переходном состоянии -2,76 Дж/моль·К при 773 К, в то время как в этой работе было получено $\Delta S_{\text{int.}}$ в -18,58 Дж/моль·К. Результаты достаточно близки друг к другу. Однако следует учитывать точность результатов, так как в фундаментально экспериментальной работе Yaluris использовался катализатор USY, в то время как в нашем исследовании изучался H-ZSM-5. Kazansky [70] сообщил о полной энергии для крекинга изобутана в переходном состоянии -701,6196652 и -703,1492160 а.е. на основе методов расчета HF/6-31G* и MP/6-31++G**//6-31G*, соответственно. В то время как -989,868672 а.е. (Хартри/частица) полных энергий, полученных в представленном исследовании в переходном состоянии для крекинга изобутана с использованием метода расчета DFT, ω B97X-D, 3-21G при 773 К. Steves et al. [118] предложили энтальпию активации для крекинга изобутана на цеолите около 131,79 кДж/моль (31,5 ккал/моль) и 151,46 кДж/моль (36,2 ккал/моль) с использованием MP2/6-31G**//HF/6-31G** и B3LYP/6-31G**, соответственно. Квантово-химические расчеты с использованием DFT, ω B97X-D, 3-21G, выполненные в настоящей работе, дали 213,22 кДж/моль внутренней барьерной энтальпии при 773 К. В [118] утверждается, что энтальпия активации не имеет значительных колебаний по мере увеличения длины углеродной цепи от метана (C₁) до бутана (C₄), от 30,6 до 36,2 ккал/моль. Результаты этой работы показали, что увеличение длины углеродной цепи от изо-C₄ до изо-C₆, место разрыва связи C-C и типы изомеров изоалканов влияют на термохимические

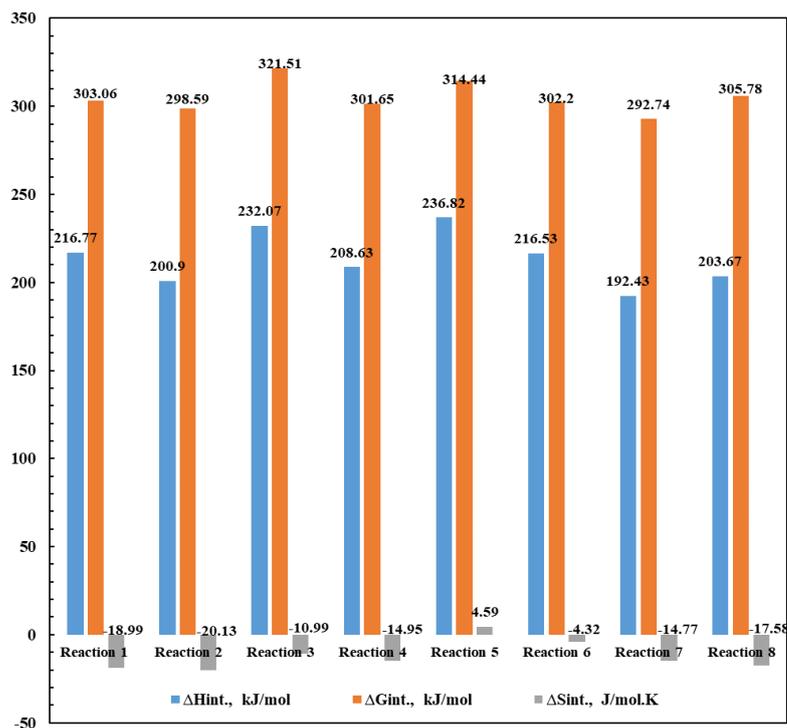
параметры активации. Например, максимальные изменения ΔH_{int} , ΔG_{int} и ΔS_{int} при 773К среди всех реакций крекинга были достигнуты 48,77 кДж/моль, 29,25 кДж/моль, 25,16 Дж/моль·К, соответственно, что является предметом рассмотрения.



a)



б)



в)

Рисунок 37 – Рассчитанные термохимические параметры реакций протолитического крекинга изоалканов (изо- C_4 – изо- C_6) в переходном состоянии при температурах а) 773, б) 848, в) 903 К с использованием DFT, ω B97X-D, 3-21G.

В представленном разделе рассматривается только кинетика реакций крекинга изоалканов (изо- C_4 до изо- C_6), основанная на энергетической оценке квантово-химических расчетов, тогда как в предыдущем разделе (3.3) сообщалось о реакциях крекинга n -алканов с тем же подходом для n - C_4 до n - C_6 (раздел 3.3). Было проведено сравнительное исследование для энергетической оценки адсорбции и переходного состояния между n -алканами из нашего предыдущего раздела и изоалканами в реакциях крекинга на активном центре Бренстеда цеолита. Результаты представлены на рисунке 38. Было отмечено, что все изоалканы от изо- C_4 до изо- C_6 имели более низкий энергетический уровень адсорбции, чем соответствующие n -алканы.

Такая же тенденция была получена на уровне энергии переходного состояния для изобутана и изопентана с соответствующими им n -алканами, в то время как небольшая разница наблюдалась между изомерами энергетического уровня

изогексана и н-гексана (рисунок 38в). Рисунок 38б показывает, что крекинг 2-метилбутана с образованием пропена имеет самые низкие термодинамические параметры активации по сравнению с образованием н-бутена и изобутена. Рисунок 38,с показывает, что реакции крекинга 3-метилпентана и 2,3-диметилбутана имеют более низкие термодинамические параметры барьера, чем реакция крекинга н-гексана, в то время как крекинг 2-метилпентана с образованием пропена или изобутана показывает более высокий энергетический уровень барьера, чем н-гексан. Однако следует отметить, что различия в энергетических уровнях между изомерами изогексана и между крекингом 2-метилбутана при различном месте разрыва связи С-С незначительны, менее 10 кДж/моль.



а)



б)

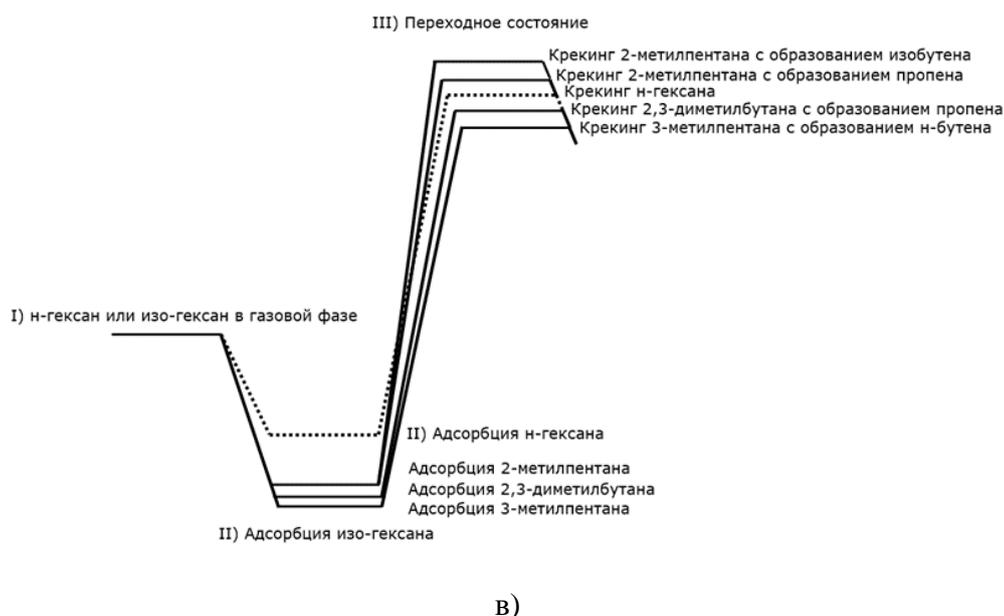


Рисунок 38 – Оценка энергетических уровней для адсорбции и переходного состояния между н-алканами (раздел 3.3) и изоалканами, а) н-бутаном и изобутаном, б) н-пентаном и изопентаном, в) н-гексаном и изогексаном, с использованием DFT, ω B97X-D, 3-21G.

Таблица 20 содержит результаты расчетов энергии активации и константы скорости для реакции крекинга изоалканов (изо- C_4 до изо- C_6) при 773, 848 и 903 К. Полученная энергия активации для крекинга изобутанов в этом сообщении составляет 219 кДж/моль, что много обсуждалось в литературе. Экспериментальные энергии активации для крекинга изо-бутана находятся в диапазоне 156–165 кДж/моль [67] и 121–125 кДж/моль [68,69] на USY и H-ZSM-5. Кроме того, расчетные энергии активации для крекинга изобутана на H-ZSM-5 находятся в диапазоне 218–240 кДж/моль [66,70,72,74] с различными методами расчета. Можно сделать вывод, что полученный результат 219 кДж/моль в данной работе с DFT, ω B97X-D, 3-21G является достаточно точным и представляет собой наилучший расчетный результат по сравнению с другим расчетным диапазоном 218–240 кДж/моль, представленным в литературе. Milas et al. [72] сообщили об энергии активации крекинга изобутана 244,88 и 220,45 кДж/моль для T3/6-31G**, T5/6-31G**. Они утверждали, что электростатический потенциал структуры цеолита не может быть хорошо описан малыми кластерами T3/T5. Поэтому в их

работе каркас цеолита был улучшен до двухкольцевого кластера 20Т, установлено снижение энергии активации на 37–50 кДж/моль [73]. Их результаты довольно близки к этой работе с простым кластером.

Таблица 20 – Энергия активации и константа скорости реакции крекинга изоалканов (изо–С₄ – изо–С₆) при температурах 773, 848, 903 К с использованием DFT, ωB97X-D, 3-21G

| Температура, К | Реакция | Энергия активации реакции (эта работа), E _a , кДж/моль | Константа скорости реакции (эта работа), k, 1/с | Энергия активации (литература), E _a , кДж/моль |
|----------------|---------|---|---|---|
| 773 К | 1 | 219,65 | 7,79E-08 | 238,4 (H-ZSM-5) [66] 156,3 (USY-C) [67] 165,3 (USY-S) [67] 125 (H-ZSM-5) [68] 121,7 (H-ZSM-5) [69] 240,5 (H-ZSM-5) [70] 244,8, 220,4 (H-ZSM-5) [72] 218,8 (H-ZSM-5) [74] |
| | 2 | 203,88 | 15,95E-08 | 130, 155 (H-ZSM-5) [68] |
| | 3 | 234,92 | 0,37E-08 | |
| | 4 | 211,52 | 8,94E-08 | |
| | 5 | 239,68 | 0,82E-08 | |
| | 6 | 219,46 | 6,60E-08 | |
| | 7 | 190,91 | 35,6E-08 | |
| | 8 | 206,69 | 4,77E-08 | |
| 848 К | 1 | 222,31 | 4,42E-06 | |
| | 2 | 206,49 | 8,40E-06 | |
| | 3 | 237,61 | 0,30E-06 | |
| | 4 | 214,18 | 5,23E-06 | |
| | 5 | 242,36 | 0,73E-06 | |
| | 6 | 222,09 | 4,45E-06 | |
| | 7 | 193,53 | 18,4E-06 | |
| | 8 | 209,26 | 2,97E-06 | |
| 903 К | 1 | 224,28 | 5,56E-05 | |
| | 2 | 208,41 | 0,084E-05 | |
| | 3 | 239,57 | 0,47E-05 | |
| | 4 | 216,14 | 6,71E-05 | |
| | 5 | 244,33 | 1,22E-05 | |

| Продолжение таблицы 20 | | | |
|------------------------|---|--------|----------|
| | 6 | 224,03 | 6,23E-05 |
| | 7 | 199,94 | 2,00E-05 |
| | 8 | 211,18 | 3,87E-05 |

Рассчитанные энергии активации для реакций крекинга 2-метилбутана (изопентана) с образованием пропена, изобутена были получены 211,52 кДж/моль и 234,92 кДж/моль. Это показывает влияние места разрыва связи С-С. В целом, литературные данные для реакций крекинга изопентана и изогексана также очень редки. В настоящем диссертационном исследовании энергия активации крекинга и-С₅ с образованием изобутена и н-бутена составила 234,9 кДж/моль и 211,5 кДж/моль, соответственно. Среди реакций крекинга изомеров изогексана (реакция 5-8) крекинг 2-метилпентана с образованием изобутена показал самую высокую энергию активации (239-244 кДж/моль), тогда как крекинг 3-метилпентана с образованием н-бутена показал самую низкую энергию активации (190-195 кДж/моль). Эти результаты синергически подтверждают значимость типа изомеров и расположения разрываемых связей в реакции крекинга.

Рассчитана константа скорости реакции крекинга изобутана, которая составила 7,79E-08 1/с при T=773 К. При повышении температуры от 773 К до 848 К и 903 К константа скорости реакции увеличилась в 56 и 12,5 раз. Это увеличение скорости между 773 и 848 К (500-575 °С) составляет более 848 до 903 К (575-630 °С). Поскольку температурный режим в промышленном реакторе составляет около 840 К по высоте лифт-реактора, это заметное увеличение константы скорости реакции может быть рассмотрено в будущем исследовании по оптимизации режимов работы аппарата. Реакция крекинга 2-метилбутана с образованием изобутена (реакция 3) показала минимальную константу скорости (0,37E-08 1/с) по сравнению с другим местом разрыва связи С-С. Константа скорости реакции образования пропена через крекинг 2-метилбутана (реакция 2) в 43 раза больше, чем образование изобутена (реакция 3) при 773 К. При повышении температуры от 773 до 848 К константы скорости образования пропена (реакция 2), изобутена (реакция 3) и н-бутена (реакция 4) увеличиваются в 52,6, 81 и 58,5 раза, соответственно. Среди изомеров крекинга изогексана крекинг 2-метилпентана с

образованием изобутена (реакция 5) имеет минимальную константу скорости $0,82E-08$ 1/с, в то время как крекинг 3-метилпентана (реакция 7) с образованием н-бутена показал самую высокую константу скорости реакции $35,6E-08$ 1/с при 773 К, что почти в 43 раза больше, чем реакция крекинга 2-метилпентана. При повышении температуры от 773 до 848 К константы скорости крекинга 2-метилпентана с образованием изобутена (реакция 5) и пропена (реакция 6), крекинга 3-метилпентана (реакция 7) и крекинга 2,3-диметилбутана (реакция 8) увеличиваются в 89, 67,4, 51,6 и 62,2 раза, соответственно.

Выводы по главе 3

1. Сравнивая описанные выше методы и подходы к определению термодинамических параметров органических соединений, можно сделать вывод о том, что функционально-групповой термодинамический подход основан на оценке влияния функциональной группы в структуре молекулы на такие свойства веществ, как энтальпия и свободная энергия Гиббса. Этот метод более практичен, чем квантово-химические расчеты. В справочной литературе не приводятся значения термодинамических параметров для углеводородов с длиной цепи C_{20+} , что ограничивает применение данных источников для анализа реакций с участием высокомолекулярных соединений нефти.

Сравнительная оценка различных методов расчетов показала, что для углеводородов C_6-C_7 (алканы и алкены) наиболее применим метод функциональных групп (погрешность расчетов энтальпии от 0,38 до 7,28% и энергии Гиббса от 0,37 до 14,96%). Для непредельных углеводородов C_8 наиболее применим метод DFT (B3LYP, 3-21G), погрешность расчетов энтальпии 12,22% и энергии Гиббса 35,84%.

2. В зависимости от строения структурных и изомеров алканов-алкенов C_6-C_8 влияние термобарических условий на равновесный состав смеси и конверсию сырья различаются. В реакциях крекинга н- C_7H_{16} и изо- C_7H_{16} 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 олефинсодержащие газы, 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 алкенов.

3. Выполнено теоретическое исследование по оценке влияния термобарических условий на равновесный состав смеси. В результате установлено, что разные изомеры по-разному чувствительны к изменению температуры. При этом с точки зрения термодинамики теоретический выход низших алкенов в крекинге может достигать до 50% в то время как в современных технологиях каталитического крекинга возможно получать газообразные алкены с выходом не более 20%.
4. Квантово-химическое моделирование на основе функционала $\omega B97XD$ с базисом 3-21G продемонстрировало достаточно высокую точность определения термохимических параметров реакций крекинга по сравнению с литературными данными, за исключением реакций с образованием метана, где функционал $\omega B97XD$ оказался неприменим.
5. Расчеты показали, что 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.

6. Наиболее практическим результатом является то, что при повышении рабочей температуры от 500°C до 570°C (773–848 К) для производства пропилена и бутилена скорость реакции увеличивается почти в 50 и 60 раз соответственно при крекинге как н-пентана, так и н-гексана.
7. Результаты показали, что изученные реакции крекинга изо-алканов имеют более низкий уровень адсорбции и переходного состояния энергии, чем соответствующие реакции крекинга н-алканов, описанные в разделе 3.3. 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 (500–575°C) константы скорости реакции для всех реакций улучшились в 51–89 раз. Поскольку температурный

режим в промышленном процессе каталитического крекинга составляет около 560–570°C вдоль подъемного реактора, это заметное увеличение констант скорости реакции будет использовано в будущих исследованиях оптимизации и распределения продукта.

4 ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОГО УЗЛА ЛИФТ-РЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

4.1 Макроскопические гидродинамические закономерности процесса каталитического крекинга нефтяного сырья в промышленном лифт- реакторе

Этот раздел посвящен исследованию гидродинамических режимов работы лифт-реактора в различных условиях эксплуатации. Предложены новые модели характеристик для макроскопического химико-динамического поведения процесса каталитического крекинга, включая образование легких газов, бензина при конверсии газойля. Модели получены и проверены на основе результатов анализа ANOVA на базе методологии поверхности отклика с помощью статистического инструмента расчета Design Expert (DX). Кроме того, выполнена оценка влияния на эти показатели рабочих параметров крекинга, таких как температура сырья, температура катализатора и соотношение катализатора к сырью, которые влияют на эффективность работы лифт-реактора, с помощью контурных графиков 2D/3D. Все модели и контурные графики изменения показателей процесса каталитического крекинга представлены для случаев: на 4, 8 и 12 секундах стабильного периода работы лифт-реактора. Целью данных численных исследований стало нахождение оптимального гидродинамического режима работы лифт-реактора, обеспечивающего достижение максимально возможного выхода легких углеводородных газов для текущей геометрии промышленной установки, состава сырья и типа цеолитсодержащего катализатора.

4.1.1 Модели газового и твердого потока

При математическом моделировании переходного двухжидкостного состояния трехмерный поток газа-твердого тела рассматривался с импортом уравнений теплопередачи и кинетики реакции. В работе принято допущение о мгновенном испарении сырья при входе в лифт-реактор и увеличении скорости газа из-за молярного расширения за счет протекающих химических реакций крекинга. Расчеты базируются на уравнениях моделирования динамики жидкости [119].

Уравнения (23, 24) непрерывности газа (уравнение 23) и твердого потока (уравнение 24) имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g U_g) = 0 \quad (23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s U_s) = 0 \quad (24)$$

Где ε — объемная доля, ρ — плотность, а U — скорость фаз. Индексы g и s относятся к газовой и твердой фазам.

Уравнения импульса для газовой и твердой фаз (25 и 26, соответственно) имеют вид:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g U_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g U_g U_g) = \nabla \cdot [\varepsilon_g \mu_g (\nabla U_g + (\nabla U_g)^T)] + \varepsilon_g \rho_g g - \varepsilon_g \nabla p + \beta (U_s - U_g) \quad (25)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s U_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s U_s U_s) = \nabla \cdot [\varepsilon_s \mu_s (\nabla U_s + (\nabla U_s)^T)] + \varepsilon_s \rho_s g - \varepsilon_s G \nabla \varepsilon_s + \beta (U_g - U_s) \quad (26)$$

Здесь, μ , g , p , G и β — это вязкость, ускорение силы тяжести, давление, модуль упругости и передача импульса на границе раздела, соответственно. Уравнения 27 и 28 определяют β для плотной области, когда $\varepsilon_s > 0,2$, и для разбавленной области, когда $\varepsilon_s = 0,2$, соответственно, на основе модели сопротивления Гидаспоу.

$$\beta = 150 \frac{\varepsilon_s^2 \mu_g}{\varepsilon_g d_s^2} + \frac{7}{4} \frac{|U_s - U_g| \varepsilon_s \rho_g}{d_s} \quad (27)$$

$$\beta = \frac{3}{4} C_d \frac{|U_s - U_g| \varepsilon_s \rho_g}{d_s} \quad (28)$$

d_s в уравнениях 27, 28 и C_d в уравнении 28 обозначают диаметр частицы и коэффициент сопротивления, соответственно. Для твердой фазы, когда число Рейнольдса велико ($Re > 1000$), коэффициент сопротивления не зависит от числа Рейнольдса, и применяется уравнение 29, в то время как при числе Рейнольдса меньше 1000 вязкие и инерционные коэффициенты являются эффективными и должны учитываться. Поэтому применяется уравнение 30. G в уравнении 31 представляет собой модуль упругости для прогнозирования давления твердого тела, где $\varepsilon_{s,max}$ — максимальная объемная доля для твердой (катализатор) фазы.

$$C_d = \frac{0.44}{\varepsilon_s^{1.65}} \quad (29)$$

$$C_d = \frac{1}{\varepsilon_s^{1.65}} \frac{24}{Re} (1 + 0.15Re^{0.687}) \quad (30)$$

$$G = \exp[C_G(\varepsilon_s - \varepsilon_{s,max})] \quad (31)$$

Уравнения 32-36 представляет турбулентности.

$$\mu_g = \mu_{lam,g} + \mu_{tur,g} \quad (32)$$

$$\mu_{tur,g} = C_\mu \rho_g \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (33)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g k) + \nabla \cdot (\rho_g U_g k) = \nabla \cdot \left[\left(\mu_{lam,g} + \frac{\mu_{tur,g}}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P^k - \rho_g \varepsilon \quad (34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho_g U_g \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu_{lam,g} + \frac{\mu_{tur,g}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \frac{\varepsilon}{k} (C_{\varepsilon,1} P^k - C_{\varepsilon,2} \rho_g \varepsilon) \quad (35)$$

$$P^k = \mu_{tur,g} \nabla U_g \cdot (\nabla U_g + (\nabla U_g)^T) \quad (36)$$

Уравнение 32 обозначает эффективную вязкость газовой фазы как сумму вязкости газа в ламинарной зоне и турбулентной зоне. Модель *k*-epsilon использовалась для моделирования турбулентной вязкости газовой фазы, уравнение 33, в котором C_μ является константой, а значения k и ε могут быть получены из уравнений 34, 35 соответственно. σ_k , σ_ε , $C_{\varepsilon,1}$ и $C_{\varepsilon,2}$ являются константами в уравнениях 34, 35. P^k является турбулентным производством и рассчитывается с помощью уравнения 36.

4.1.2 Модели теплопередачи

Уравнения 37-40 приведены для моделирования теплопередачи. В стояке каталитического крекинга явление теплопередачи происходит из-за быстрого контакта газообразного углеводородного сырья, в данной работе вакуумного газойля, и регенерированного горячего катализатора. При контакте газовой и твердой фаз в процессе каталитического крекинга сырье мгновенно испаряется и превращается в газ, и это предположение было учтено в нашем моделировании. Кроме того, горячий регенерированный катализатор обеспечивает тепло для эндотермических реакций крекинга. Уравнения энергии для газовой и твердой фаз представлены уравнениями 37 и 38, соответственно. В этих уравнениях статическая

энтальпия, температура и теплопроводность каждой фазы показаны с помощью H , T и λ .

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g U_g H_g) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \lambda_g \nabla T_g) + \gamma (T_s - T_g) + \varepsilon_g \rho_g \sum_r \Delta H_r \frac{\partial c_r}{\partial t} \quad (37)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s U_s H_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \lambda_s \nabla T_s) + \gamma (T_g - T_s) \quad (38)$$

Последний член уравнения 37 показывает изменение энергии из-за эндотермических реакций. γ в уравнении 38 устанавливает коэффициент теплопередачи между фазами и описывается уравнением 39, где d_s — средний диаметр частиц в твердой фазе. Поскольку твердые фазы рассматриваются как несжимаемая ньютоновская жидкость, число Nusselt описывается уравнением 40, корреляцией Ranz-Marshall, как функцией чисел Nusselt и Prandtl.

$$\gamma = \frac{Nu \lambda}{d_s} \quad (39)$$

$$Nu = 2 + 0.6 \sqrt{Re} Pr^{0.3} \quad (40)$$

4.1.3 Кинетическая модель процесса каталитического крекинга

В работе применена формализованная схема химических реакций, включающая превращения четырех lump-компонентов (рис. 39), на ее основе была составлена кинетическая модель процесса каталитического крекинга. В данном случае укрупненные 4 lump-компоненты [120] сформированы на основе числа атомов углерода, включая кокс ($C_{24}H_{12}$), вакуумный газойль (ВГО (C_{13+})), бензин (C_5-C_{12}) и легкие газы (C_1-C_4).

В таблице 21 приведены химические реакции, а также стехиометрические коэффициенты, которые учтены при моделировании. Положительный коэффициент означает образование компонента, отрицательный коэффициент означает расход компонента, а ноль означает, что компонент не принимает участия в реакции.

Физико-химические свойства углеводородных групп (кокс, ВГО, бензин, легкие газы), а также паров и катализаторов представлены в таблице 22. Пар

является инертным компонентом и используется для пневмотранспорта катализатора. Свойства пара, как и других веществ, показаны в таблице 22.

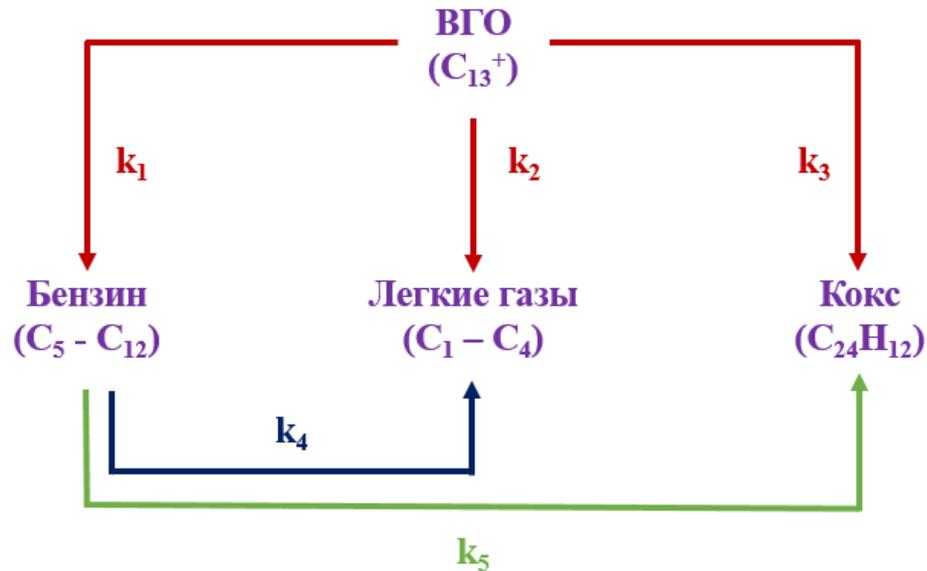


Рисунок 39 – Формализованная схема химических реакций каталитического крекинга

Таблица 21 – Список химических реакций и стехиометрических коэффициентов

| Реакции | Кокс | ВГО | Бензин | Легкий УВ газ |
|------------------------|------|------|--------|---------------|
| 1. ВГО → Бензин | 0 | -2 | 5 | 0 |
| 2. ВГО → Легкий газ | 0 | -1 | 0 | 5 |
| 3. ВГО → Кокс | 1 | -1.2 | 0 | 0 |
| 4. Бензин → Легкий газ | 0 | 0 | -1 | 2 |
| 5. Бензин → Кокс | 1 | 0 | -2 | 0 |

При моделировании учтено, что катализатор и кокс представляют собой твердую фазу, тогда как газообразная фаза включает ВГО, бензин, легкие газы и водяной пар. Для описания кинетики использованы уравнения 41-44.

$$\varepsilon_s + \varepsilon_g = 1 \quad (41)$$

$$R_{ij} = (k_j a) \rho_g \varepsilon_s \text{Pr} \left(\frac{Y_r}{M_r} \right) \quad (42)$$

$$k_j = A_j e^{\frac{-E_r}{RTg}} \quad (43)$$

$$a = e^{-K_d Y_{coke}} \quad (44)$$

Таблица 22 – Физико-химические свойства углеводородных блоков, паров и катализаторов [121, 122]

| Компонент ы | Плотность (кг/м ³) | Теплоемкость (Дж/кг ¹ ·К ¹) | Молекуляр ный вес (кг/кмоль ¹) | ΔH^0 (Дж/кмоль ¹) | Вязкость (кг/м ¹ ·с ¹) |
|----------------|-----------------------------------|---|--|--|--|
| 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 | $-2,80 \times 10^8$ | $1,92 \times 10^{-5}$ |
| Легкий газ | 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 характеризовалось термином объемной доли фаз, ϵ_s и ϵ_g . Непрерывность распределения фаз показана уравнением 41, которое равно единице во времени и пространстве. Молярная скорость образования и потребления компонента i в реакции j , R_{ij} , моделируется уравнением 42. 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 (43). Образование кокса снижает активность катализатора крекинга, что учтено при моделировании через коэффициент дезактивации поверхности катализатора, уравнение 44. Удельная константа дезактивации катализатора, K_d , равна 0,729 [123]. Данное значение получено для промышленного катализатора крекинга путем обработки данных мониторинга промышленной установки.

Кинетические и термодинамические параметры реакций, используемые в настоящей работе, включая предэкспоненциальные множители (A_j), энергию

активации (E_r) и количество выделяемого или поглощаемого тепла в каждой реакции (Q_r), представлены в таблице 23 [124].

Таблица 23 – Кинетические параметры реакций крекинга

| Реакции | A_j ($1/c^1$) | E_a (Дж/кмоль ¹) | Q_r (Дж/кмоль ¹) |
|------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. ВГО → Бензин | 8,0 | 5,74e+5 | 7,40e-8 |
| 2. ВГО → Легкий газ | 4,5 | 5,28e+5 | 2,95e-8 |
| 3. ВГО → Кокс | 2,0 | 3,18e+5 | -2,25e-8 |
| 4. Бензин → Легкий газ | 0,1 | 5,20e+5 | -3,00e-9 |
| 5. Бензин → Кокс | 0,005 | 3,18e+5 | -8,19e-8 |

4.1.4 Основы вычислительных гидродинамических расчетов

Численные исследования процесса каталитического крекинга в промышленном лифт-реакторе были выполнены с помощью ANSYS FLUENT 2020 R2. Соответствующие пользовательские функции были применены для связывания как гетерогенной кинетики, так и модели дезактивации катализатора в программ-решателе. FLUENT использует метод конечных объемов. Зона расчета разделена на конечное число контрольных объемов для расчета дискретных переменных. Геометрия промышленной установки каталитического крекинга, изучаемой в работе, подробно показана на рисунке 40. Реактор работает с техническими параметрами, представленными в таблице 24.

Для учета явлений в пограничной области требуется более плотная сетка. Поэтому сетка, применяемая для расчетов, состоит из 50656 узлов и 248741 треугольных элементов. Был выбран размер временного шага 10^{-2} с, что оказалось успешным при решении модели. Сходимость для продвижения по времени была подтверждена с помощью среднеквадратичных (RMS) отклонений, которые были меньше 10^{-4} .

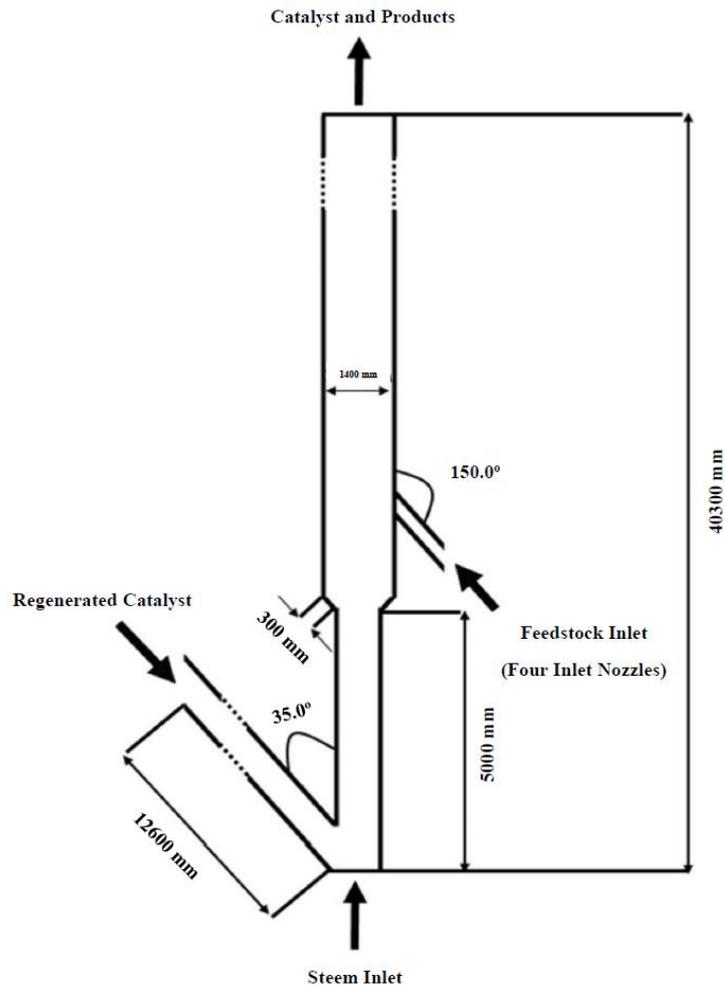


Рисунок 40 – Геометрия промышленного лифт-реактора FCC, использованная в данной работе

Таблица 24 – Технические параметры работы промышленного реактора каталитического крекинга

| Технические параметры | Значение |
|-------------------------------------|----------|
| Рабочее давление (кПа) | 200,00 |
| Массовый расход сырья (кг/с) | 63,30 |
| Температура сырья (К) | 682 |
| Массовый расход катализатора (кг/с) | 533,47 |
| Температура катализатора (К) | 923 |
| Массовый расход пара (кг/с) | 0,83 |
| Температура пара (К) | 582 |
| Массовая доля кокса на катализаторе | 1,00e-6 |

4.1.5 Численные исследования процесса каталитического крекинга в условиях эксплуатации лифт-реактора при высокой температуре и кратности циркуляции катализатора

Эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга была исследована с тремя параметрами выхода бензина (% мас.), легких газов (% мас.) и конверсии газойля (сырья) (% мас.) в «жестких» условиях эксплуатации. Методология поверхности отклика (RSM⁷) представляет собой статистический подход для мониторинга динамического поведения процесса, на который влияют различные условия эксплуатации. RSM также дает возможность выяснить оптимизированное состояние посредством анализа критических, макс.-мин.-седловых точек эксплуатационных факторов и их взаимодействия на контурных графиках. В этом исследовании были выбраны три рабочих параметра: температура сырья (К), температура катализатора (К) и соотношение катализатора к сырью (СТО), которые были обозначены как А, В и С, соответственно. Эти входные данные рабочих факторов были переданы в статистический вычислительный решатель Design Expert 13.0.0 (DX). Затем с помощью Central Composite Design (CCD) была получена схема экспериментов по вычислению CFD.

Таблица 25 – Схема расчетных экспериментов с центральным композитным дизайном (CCD⁸)

| Факторы | Символ | Единица | Уровень (кодированный и действительный) | | |
|---|--------|---------|--|-----|------|
| | | | -1 | 0 | 1 |
| 1. Температура сырья | А | К | 788 | 845 | 903 |
| 2. Температура катализатора | В | К | 813 | 903 | 1013 |
| 3. Соотношение катализатора к сырью (СТО) | С | - | 6 | 12 | 18 |

⁷ Response Surface Methodology

⁸ Central Composite Design

В таблице 25 представлены выбранные рабочие условия для данного аппарата, диапазон факторов и кодированные-реальные значения. Матрица расчетов таблицы 8 была выполнена при трех временах пребывания 4, 8 и 12 секунд.

4.1.6 Матрица условий эксплуатации и анализа

Выбранные параметры эффективности – выход легких газов (% мас.), выход бензина (% мас.), конверсия сырья – были оптимизированы с помощью пакета RSM решателя расчета DX. Этот решатель использует программу анализа дисперсии (ANOVA) для регрессии входных данных, чтобы предложить наилучшие подходящие полиномиальные модели, контурные графики и влияние интерактивных параметров, продемонстрированное с помощью коэффициентов. Матрица расчетных прогонов и полученные результаты параметров производительности для каждого прогона приведены в таблице 26.

Полученные расчетные результаты приведены в реальных значениях на 4, 8 и 12 секундах, что соответствует работе действующей установки. Было видно, что при СТО 6 (цикл расчета 1) выход легких газов увеличивается на 5% по мас. и 0,7% по мас. при увеличении времени с 4 до 8 секунд и с 8 до 12 секунд, соответственно. Эта тенденция для выхода бензина составила 16,7% по мас. и 1,8% по мас. в течение времени 4–8 с и 8–12 с, соответственно, а конверсия увеличилась на 23,7% по мас. и 1% по мас. в течение указанного времени. Этот анализ при СТО 18 (цикл расчета 5) показал, что выход легких газов увеличивается на 8,5% по мас. и -0,2% по мас. в течение 4–8 с и 8–12 с, соответственно. Наблюдаемая тенденция выхода бензина имела увеличение на 27,1% по мас. и -0,5% по мас. в указанном диапазоне времени, а конверсия изменилась на 37,8% по мас. и -4,4% по мас. за 4–8 с и 8–12 с, соответственно. Видно, что наибольший выход продуктов и конверсия были получены между 4 и 8 секундами. Большее время контакта не влияет на выход легких газов, в то время как оно снижает выход бензина из-за побочных реакций и нежелательных продуктов.

Максимальные значения выхода легких газов 11,5, 11,8 и 12% по мас. были получены при 8 с через циклы расчета 5, 7 и 8, соответственно с СТО 18. Эти оптимальные циклы расчета 5, 7 и 8 при 8 секундах дали выход бензина 37,2, 38,5

и 38,5% по мас., соответственно. Таким образом, температура сырья и особенно температура катализатора в значительной степени определяют выход бензина. Поскольку более высокая температура катализатора приводит к полному мгновенному испарению углеводородов сырья и, следовательно, усиливает реакции крекинга, выход бензина увеличивается с 37,2 до 38,5% по мас. при увеличении температуры катализатора с 813 до 1013 К (циклы расчета 5,7).

Таблица 26 – Матрица расчетных экспериментов

| № ци кла рас чет а | Входные данные | | | Полученные результаты | | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------|---------|-----|-------------------------|-------|--------|--------------------|-------|--------|-----------------------|-------|--------|
| | А | В | С | Легкие газы (% мас.) | | | Бензин (% мас.) | | | Конверсия (% мас.) | | |
| | | | | 4 (с) | 8 (с) | 12 (с) | 4 (с) | 8 (с) | 12 (с) | 4 (с) | 8 (с) | 12 (с) |
| 1 | 788,15 | 813,15 | 6 | 2,1 | 7,1 | 7,8 | 7,4 | 24,1 | 25,9 | 12,4 | 36,1 | 37,1 |
| 2 | 903,15 | 813,15 | 6 | 2,2 | 6,4 | 8,9 | 7,6 | 21,6 | 29,7 | 12,8 | 31,3 | 41 |
| 3 | 788,15 | 1013,15 | 6 | 2,1 | 6,4 | 8,4 | 7,4 | 21,5 | 27,7 | 12,4 | 32,8 | 39,6 |
| 4 | 903,15 | 1013,15 | 6 | 2,1 | 6,6 | 8,1 | 7,4 | 22,3 | 26,8 | 12,5 | 31,4 | 39,6 |
| 5 | 788,15 | 813,15 | 18 | 3 | 11,5 | 11,3 | 10,1 | 37,2 | 36,7 | 16,2 | 54 | 49,6 |
| 6 | 903,15 | 813,15 | 18 | 3,1 | 10,9 | 10,9 | 10,3 | 34,6 | 35,4 | 16,6 | 49,5 | 47,6 |
| 7 | 788,15 | 1013,15 | 18 | 3,1 | 11,8 | 12,3 | 10,2 | 38,5 | 39 | 16,5 | 54,1 | 53,8 |
| 8 | 903,15 | 1013,15 | 18 | 3,1 | 12 | 12,2 | 10,3 | 38,5 | 39,6 | 16,6 | 54,2 | 54,4 |
| 9 | 748,94 | 913,15 | 12 | 5 | 8,4 | 7,1 | 17,1 | 27,5 | 22,2 | 27 | 40,2 | 34,4 |
| 10 | 942,35 | 913,15 | 12 | 5 | 8,5 | 8 | 17,2 | 27,8 | 25,9 | 27,2 | 40,2 | 39,2 |
| 11 | 845,65 | 744,97 | 12 | 5 | 8,4 | 8,1 | 17,0 | 27,6 | 25,3 | 27 | 40,1 | 37,1 |
| 12 | 845,65 | 1081,33 | 12 | 4,9 | 8 | 7,1 | 16,8 | 26 | 22,7 | 26,5 | 37,8 | 34,5 |
| 13 | 845,65 | 913,15 | 1,9 | 0,9 | 3,1 | 4,5 | 3,2 | 10,7 | 15,3 | 5,6 | 15,6 | 22,2 |
| 14 | 845,65 | 913,15 | 22 | 3 | 11,6 | 10 | 9,6 | 36,9 | 29,2 | 16,3 | 56,2 | 46,9 |
| 15 | 845,65 | 913,15 | 12 | 4,8 | 8,5 | 6,9 | 16,5 | 27,4 | 20,5 | 25,8 | 40 | 32,1 |
| 16 | 845,65 | 913,15 | 12 | 4,8 | 8,5 | 6,9 | 16,5 | 27,4 | 20,5 | 25,8 | 40 | 32,1 |
| 17 | 845,65 | 913,15 | 12 | 4,8 | 8,5 | 6,9 | 16,5 | 27,4 | 20,5 | 25,8 | 40 | 32,1 |

Конверсия газойля для этих циклов расчета (5,7,8) составила почти 54%.

Таким образом, сделан вывод, для этой геометрии промышленной установки для данного типа сырья и катализатора достигается максимальный выход легких газов

около 12% мас., бензина 38–39% мас. и конверсия 54% при условиях экспериментов (циклов расчета) 5, 7, 8 (таб. 26) возможны. Было отмечено, что при снижении СТО с 18 до 12 или 8 максимальный диапазон выхода бензина (37,2–38,5% мас.) не достигается даже при высоких температурах сырья и катализатора. Более высокое значение СТО относится к большему количеству катализатора, вводимого в лифт-реактор за единицу времени, в то время как способность газообразного углеводородного сырья остается неизменной. Более высокое значение СТО обеспечивает большую возможность контакта сырья (газойля) и активных центров катализатора для реакций каталитического крекинга. Следовательно, более высокое значение СТО усиливает реакции крекинга с ростом выхода легких продуктов. Можно сделать вывод, что СТО является доминирующим фактором, способствующим увеличению выхода легких продуктов. Цикл расчета 14 с СТО, равном 22, также показало желаемые результаты, однако применение этого соотношения катализатора к сырью является сложным с промышленной и экономической точки зрения.

4.1.7 Модели анализа и характеристики дисперсионного анализа ANOVA

Для оценки достоверности и надежности результатов и моделей применялся анализ ANOVA. Достоверность результатов признавалась с помощью Р-значения, а надежность оценивалась с помощью R^2 и скорректированного R^2 . Результаты анализа ANOVA рабочих параметров; выход легких газов, выход бензина и конверсия за 4 секунды и 8 секунд представлены в таблицах 27 и 28, соответственно.

Соответственно, Р-значение для полученных моделей составляет 0,0006 (при 4 секундах) и $<0,0001$ (при 8 секундах), что намного меньше целевого значения $<0,001$. Можно сделать вывод, что подобранные модели с расчетными входными данными вполне допустимы и значимы. R^2 и скорректированный R^2 для моделей параметров эффективности при 4 секундах (таблица 27) составляют около 0,91 и 0,83, соответственно. В то время как R^2 и скорректированный R^2 для полученных моделей при 8 секундах (таблица 28) составляют 0,92 и 0,91, соответственно. Таким образом, значения R^2 и скорректированный R^2 , близкие к единице, показывают надежность сгенерированных моделей.

Таблица 27 – Анализ ANOVA I) легких газов, II) бензина и III) конверсии газойля
при 4 с

| Параметры | Сумма квадратов | | | df | | | Среднеквадратическое значение | | | P-Value (Prob. >F) | | | Значимость | | |
|--|-----------------|---------|---------|----|----|-----|-------------------------------|---------|---------|--------------------|---------|---------|------------|----|-----|
| | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| Модель | 0,6598 | 0,6586 | 0,5656 | 9 | 9 | 9 | 0,0733 | 0,0732 | 0,0628 | 0,0003 | 0,0003 | 0,0006 | Возна | | |
| A | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 1 | 1 | 1 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,9027 | 0,90048 | 0,9127 | | | |
| B | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 1 | 1 | 1 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,9577 | 0,9575 | 0,9581 | | | |
| C | 0,1598 | 0,1312 | 0,1161 | 1 | 1 | 1 | 0,1598 | 0,1312 | 0,1161 | 0,0005 | 0,0010 | 0,0015 | | | |
| AB | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 1 | 1 | 1 | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 0,9527 | 0,9470 | 0,9303 | | | |
| AC | 9,1E-09 | 3,9E-08 | 6,7E-08 | 1 | 1 | 1 | 9,1E-09 | 3,9E-08 | 6,7E-08 | 0,9991 | 0,9980 | 0,9974 | | | |
| BC | 0,0001 | 0,0001 | 0,0000 | 1 | 1 | 1 | 0,0001 | 0,00001 | 0,0000 | 0,9164 | 0,9154 | 0,9475 | | | |
| A² | 0,0046 | 0,0052 | 0,0041 | 1 | 1 | 1 | 0,0046 | 0,0052 | 0,0041 | 0,4114 | 0,3799 | 0,4336 | | | |
| B² | 0,0059 | 0,0064 | 0,0049 | 1 | 1 | 1 | 0,0059 | 0,0064 | 0,0049 | 0,3544 | 0,3357 | 0,3921 | | | |
| C² | 0,4998 | 0,5271 | 0,4493 | 1 | 1 | 1 | 0,4998 | 0,5271 | 0,4493 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | | | |
| Остатки | 0,0629 | 0,0622 | 0,0618 | 10 | 10 | 10 | 0,0063 | 0,0062 | 0,0062 | | | | | | |
| Кор итого | 0,7227 | 0,7208 | 19 | 19 | 19 | 19 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | I | | | II | | | III | | |
| Стандартное отклонение = | | | | | | | 0,0793 | | | 0,0789 | | | 0,0786 | | |
| Среднее значение = | | | | | | | 0,5370 | | | 1,06 | | | 1,27 | | |
| Коэффициент вариации (C.V.%) = | | | | | | | 14,77 | | | 7,41 | | | 6,18 | | |
| R ² = | | | | | | | 0,9129 | | | 0,9137 | | | 0,9014 | | |
| Скорректированный коэффициент детерминации | | | | | | | 0,8346 | | | 0,8361 | | | 0,8127 | | |
| Приемлемая точность = | | | | | | | 12,6342 | | | 12,6567 | | | 11,7704 | | |

Таблица 28 – Анализ ANOVA I) легких газов, II) бензина и III) конверсии газойля
за 8 с

| Параметры | Сумма квадратов | | | df | | | Среднеквадратическое значение | | | P-Value (Prob. >F) | | | Значимость | | |
|-----------|-----------------|--------|---------|----|----|-----|-------------------------------|--------|---------|--------------------|---------|---------|------------|----|-----|
| | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| Модель | 85,50 | 783,65 | 1621,86 | 3 | 3 | 3 | 28,50 | 261,22 | 540,62 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | Возна | | |
| A | 0,0392 | 1,14 | 8,24 | 1 | 1 | 1 | 0,0392 | 1,14 | 8,24 | 0,762 | 0,6429 | 0,3359 | | | |
| B | 0,0003 | 0,0145 | 0,2794 | 1 | 1 | 1 | 0,0003 | 0,0145 | 0,2794 | 0,979 | 0,9582 | 0,8573 | | | |
| C | 85,46 | 782,49 | 1614,35 | 1 | 1 | 1 | 85,46 | 782,49 | 1612,35 | <0,0001 | <0,0001 | <0,0001 | | | |
| Остатки | 6,65 | 81,67 | 133,86 | 16 | 16 | 16 | 0,4155 | 5,10 | 8,37 | | | | | | |
| Кор итого | 92,15 | 865,32 | | 19 | 19 | 19 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | I | | | II | | | III | | |

| | | | |
|---|---------|---------|---------|
| Стандартное отклонение = | 0,6446 | 2,26 | 2,89 |
| Среднее значение = | 8,63 | 28,02 | 70,73 |
| Коэффициент вариации (C.V.%) = | 7,47 | 8,06 | 7,10 |
| R^2 = | 0,9279 | 0,9056 | 0,9238 |
| Скорректированный коэффициент детерминации= | 0,9143 | 0,8879 | 0,9095 |
| Приемлемая точность = | 29,1895 | 25,1987 | 28,2661 |

Результаты ANOVA для моделей выхода легких газов и выхода бензина за 12 секунд приведены в таблице 29, а для конверсии представлены в таблице 30. Выход легких газов и бензина был подобран с помощью квадратичных полиномиальных моделей со значением P 0,045 и 0,075, соответственно (таблица 29). Это показывает, что сгенерированная модель для выхода легких газов является достоверной и значимой, в то время как модель выхода бензина является достоверной, но не значимой. Конверсия была подобрана с помощью кватрической полиномиальной модели со значением P , R^2 и скорректированным $R^2 < 0,0001$, 1,00 и 1,00, соответственно (таблица 30). Таким образом, подобранная модель является достаточно значимой, достоверной и надежной.

В таблицах 31 и 32 представлены полученные модели для характеристики химического динамического поведения (выходы и конверсия легких газов и бензина) процесса каталитического крекинга с использованием пакета RSM в решателе вычислений DX на основе кодированных значений и реальных значений, соответственно. Модели представлены в кодированных и реальных значениях. Было получено, что СТО (фактор С) является наиболее влиятельным фактором на параметры производительности в созданных моделях на 4 и 8 секундах, в то время как взаимодействие рабочих условий не может считаться значимым.

Считается, что соотношение катализатора к сырью является наиболее критическим рабочим условием для максимального выхода легких газов и бензина. На 12 секунде влияние рабочих условий следовало несколько иной схеме. Для выхода легких газов наибольшее влияние оказывает СТО (С), в то время как для выхода бензина вторая степень температуры подачи (A^2) и температуры катализатора (B^2) была довольно значительной. Интерактивные модели рабочих

факторов будут более подробно рассмотрены в разделе оптимизации (4.1.6) с графическими диаграммами.

Таблица 29 – Анализ ANOVA I) легких газов и II) бензина за 12 секунд

| Параметры | Сумма квадратов | | df | | Среднеквадратическое значение | | P-Value (Prob. >F) | | Значимость | |
|---|-----------------|--------|----|----|-------------------------------|--------|--------------------|--------|------------|----------|
| | I | II | I | II | I | II | I | II | I | II |
| Модель | 58,77 | 5,77 | 9 | 9 | 6,53 | 0,6417 | 0,0450 | 0,0759 | Возна | Не возна |
| A | 0,2907 | 0,516 | 1 | 1 | 0,2907 | 0,0516 | 0,7168 | 0,6570 | | |
| B | 0,0163 | 0,0001 | 1 | 1 | 0,0163 | 0,0001 | 0,9314 | 0,9874 | | |
| C | 38,57 | 2,70 | 1 | 1 | 38,57 | 2,70 | 0,0016 | 0,0079 | | |
| AB | 0,1588 | 0,0105 | 1 | 1 | 0,1588 | 0,0105 | 0,7883 | 0,8405 | | |
| AC | 0,1871 | 0,0145 | 1 | 1 | 0,1871 | 0,0145 | 0,7707 | 0,8132 | | |
| BC | 0,8516 | 0,0483 | 1 | 1 | 0,8516 | 0,0483 | 0,5373 | 0,6673 | | |
| A² | 8,13 | 1,39 | 1 | 1 | 8,13 | 1,39 | 0,0767 | 0,0389 | | |
| B² | 8,38 | 1,39 | 1 | 1 | 8,38 | 1,39 | 0,0729 | 0,0391 | | |
| C² | 5,84 | 0,7407 | 1 | 1 | 5,84 | 0,7407 | 0,1252 | 0,1135 | | |
| Остатки | 20,87 | 2,46 | 10 | 10 | 2,09 | 0,2463 | | | | |
| Кор итого | 79,64 | 8,24 | 19 | 19 | | | | | | |
| | | | | | I | | II | | | |
| Стандартное отклонение = | | | | | 1,44 | | 0,4962 | | | |
| Среднее значение = | | | | | 8,35 | | 5,08 | | | |
| Коэффициент вариации (C.V.%) = | | | | | 17,29 | | 9,76 | | | |
| R ² = | | | | | 0,7379 | | 0,7011 | | | |
| Скорректированный коэффициент детерминации= | | | | | 0,5021 | | 0,4320 | | | |
| Приемлемая точность = | | | | | 5,5337 | | 4,2591 | | | |

Таблица 30 – Анализ ANOVA конверсии газойля за 12 секунд

| Параметры | Сумма квадратов | df | Среднеквадратическое значение | P-Value (Prob. >F) | Значимость |
|----------------------|-----------------|----|-------------------------------|--------------------|------------|
| Модель | 1322,33 | 14 | 94,45 | <0,0001 | Возна |
| A | 11,19 | 1 | 11,19 | <0,0001 | |
| B | 3,23 | 1 | 3,23 | <0,0001 | |
| C | 305,66 | 1 | 305,66 | <0,0001 | |
| AB | 0,2312 | 1 | 0,2312 | <0,0001 | |
| AC | 3,59 | 1 | 3,59 | <0,0001 | |
| BC | 11,95 | 1 | 11,95 | <0,0001 | |
| A² | 33,47 | 1 | 33,74 | <0,0001 | |

| Продолжение таблицы 30 | | | | | |
|--|---------|----|---------|---------|--|
| B² | 20,71 | 1 | 20,71 | <0,0001 | |
| C² | 9,26 | 1 | 9,26 | <0,0001 | |
| ABC | 5,39 | 1 | 5,39 | <0,0001 | |
| A²B | 16,93 | 1 | 16,93 | <0,0001 | |
| A²C | 5,94 | 1 | 5,94 | <0,0001 | |
| AB² | 3,99 | 1 | 3,99 | <0,0001 | |
| A²B² | 281,80 | 1 | 281,80 | <0,0001 | |
| Чистая ошибка | 1,4E-09 | 5 | 2,8E-10 | <0,0001 | |
| Кор итого | 1322,33 | 19 | | | |
| Стандартное отклонение = 0,0000 | | | | | |
| Среднее значение = 38,52 | | | | | |
| Коэффициент вариации (C.V.%) = 0,0000 | | | | | |
| R ² = 1,0000 | | | | | |
| Скорректированный коэффициент детерминации = 1,000 | | | | | |

Таблица 31 – Модели кодированных значений характеристик выхода легких газов, выхода бензина и конверсии за 4, 8 и 12 секунд

| | |
|-----|---|
| 4s | $\text{Log}_{10}(\text{Light Gases Yield, wt\%}) = 0.6903 + 0.0027A - 0.0012B + 0.1082C - 0.0017A \cdot B + 0.003B \cdot C - 0.0179A^2 - 0.0203B^2 - 0.1862C^2$ |
| | $\text{Log}_{10}(\text{Gasoline Yield, wt\%}) = 1.22 + 0.0026A - 0.0012B + 0.0980C - 0.0019A \cdot B + 0.0001A \cdot C + 0.003B \cdot C - 0.0191A^2 - 0.021B^2 - 0.1912C^2$ |
| | $\text{Log}_{10}(\text{Conversion, wt\%}) = 1.42 + 0.0024A - 0.0011B + 0.0922C - 0.0025A \cdot B - 0.0001A \cdot C + 0.0019B \cdot C - 0.0169A^2 - 0.0185B^2 - 0.1766C^2$ |
| 8s | $\text{Light Gases Yield (wt\%)} = 8.6333 - 0.0536A + 0.0046B + 2.5015C$ |
| | $\text{Gasoline Yield (wt\%)} = 28.0199 - 0.2888A + 0.0325B + 7.5694C$ |
| | $\text{Conversion (wt\%)} = 40.7295 - 0.7766A - 0.143B + 10.8689C$ |
| 12s | $\text{Light Gases Yield (wt\%)} = 6.8856 + 0.1459A + 0.0345B + 1.6806C - 0.1409A \cdot B - 0.1529A \cdot C + 0.3262B \cdot C + 0.751A^2 + 0.7625B^2 + 0.6368C^2$ |
| | $\text{Gasoline Yield (wt\%)} = 4.5061 + 0.0614A - 0.0021B + 0.4443C - 0.0362A \cdot B - 0.0425A \cdot C + 0.0777B \cdot C + 0.3106A^2 + 0.3102B^2 + 0.2267C^2$ |
| | $\text{Conversion (wt\%)} = 32.1167 + 1.4066A - 0.7557B + 7.3507C - 0.17A \cdot B - 0.6698A \cdot C + 1.222B \cdot C + 1.6766A^2 + 1.3138B^2 + 0.8782C^2 + 0.8209A \cdot B \cdot C + 2.2599A^2 \cdot B - 1.3386A^2 \cdot C - 1.0966A \cdot B^2 + 9.3934A^2 \cdot B^2$ |

Таблица 32 – Модели реальных значений характеристик выхода легких газов, выхода бензина и конверсии за 4, 8 и 12 секунд

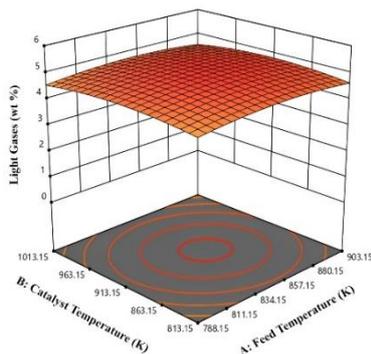
| | |
|-----|---|
| 4s | $\text{Log}_{10}(\text{Light Gases Yield, wt\%}) = -6.0404 + 0.0094(\text{T-Feed}) + 0.0038(\text{T-Cat.}) + 0.1376(\text{CTO}) - 2.9676e-07(\text{T-Feed}).(\text{T-Cat.}) - 9.7884e-08(\text{T-Feed}).(\text{CTO}) + 5.0309e-06(\text{T-Cat.}).(\text{CTO}) - 5.4166e-06(\text{T-Feed})^2 - 2.0291e-06(\text{T-Cat.})^2 - 0.0051(\text{CTO})^2$ |
| | $\text{Log}_{10}(\text{Gasoline Yield, wt\%}) = -5.8443 + 0.0101(\text{T-Feed}) + 0.004(\text{T-Cat.}) + 0.139(\text{CTO}) - 3.3067e-07(\text{T-Feed}).(\text{T-Cat.}) + 2.0323e-07(\text{T-Feed}).(\text{CTO}) + 5.0598e-06(\text{T-Cat.}).(\text{CTO}) - 5.7716e-06(\text{T-Feed})^2 - 2.101e-06(\text{T-Cat.})^2 - 0.0053(\text{CTO})^2$ |
| | $\text{Log}_{10}(\text{Conversion, wt\%}) = -5.0028 + 0.009(\text{T-Feed}) + 0.0037(\text{T-Cat.}) + 0.1304(\text{CTO}) - 4.3365e-07(\text{T-Feed}).(\text{T-Cat.}) - 2.669e-07(\text{T-Feed}).(\text{CTO}) + 3.1305e-06(\text{T-Cat.}).(\text{CTO}) - 5.1118e-06(\text{T-Feed})^2 - 1.8529e-06(\text{T-Cat.})^2 - 0.0049(\text{CTO})^2$ |
| 8s | $\text{Light Gases Yield (wt\%)} = 4.3761 - 0.0009(\text{T-Feed}) + 4.6547e-05(\text{T-Cat.}) + 0.4169(\text{CTO})$ |
| | $\text{Gasoline Yield (wt\%)} = 16.832 - 0.005(\text{T-Feed}) + 0.0003(\text{T-Cat.}) + 1.2615(\text{CTO})$ |
| | $\text{Conversion (wt\%)} = 31.7192 - 0.0135(\text{T-Feed}) - 0.0014(\text{T-Cat.}) + 1.8114(\text{CTO})$ |
| 12s | $\text{Light Gases Yield (wt\%)} = 212.1785 - 0.3539(\text{T-Feed}) - 0.1247(\text{T-Cat.}) - 0.2661(\text{CTO}) - 2.4506e-05(\text{T-Feed}).(\text{T-Cat.}) - 0.0004(\text{T-Feed}).(\text{CTO}) + 0.0005(\text{T-Cat.}).(\text{CTO}) + 0.0002(\text{T-Feed})^2 + 7.6259e-05(\text{T-Cat.})^2 + 0.0176(\text{CTO})^2$ |
| | $\text{Gasoline Yield (wt\%)} = 91.9929 - 0.1505(\text{T-Feed}) - 0.0529(\text{T-Cat.}) - 0.091(\text{CTO}) - 6.3045e-06(\text{T-Feed}).(\text{T-Cat.}) - 0.0001(\text{T-Feed}).(\text{CTO}) + 0.0001(\text{T-Cat.}).(\text{CTO}) + 9.3948e-05(\text{T-Feed})^2 + 3.1023e-05(\text{T-Cat.})^2 + 0.0062(\text{CTO})^2$ |

4.1.8 Анализ оптимизации

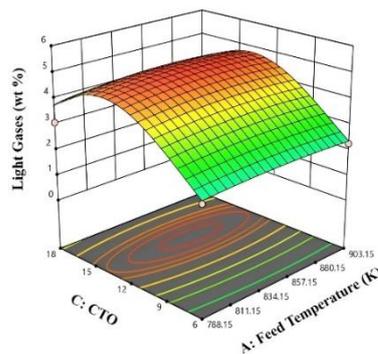
Результаты численных исследований процесса каталитического крекинга показали, что существует возможность оптимизировать процесс для достижения максимального выхода легких газов и бензинов, а также увеличения конверсии сырья. Оптимизация была выполнена на основе анализа результатов в виде 2D и 3D контурных графиков, построенных по поверхностям отклика. Рисунок 41 показывает влияние рабочих условий на выход легких УВ газов на 4, 8 и 12 секундах. На 4 секунде было замечено, что посредством взаимодействия А и В при каждой постоянной температуре катализатора или при каждой постоянной температуре сырья получают две минимальные и максимальные температуры с

одинаковым выходом легких газов. Выбор минимальной температуры катализатора или сырья зависит от экономических показателей работы установки. Модели АС и ВС показали, что при увеличении СТО с 6 до 10 это единственный доминирующий параметр по выходу легких газов, в то время как при более высоком значении СТО, особенно с 12 до 16, каждое значение СТО демонстрирует минимум и максимум как для температуры катализатора, так и для температуры сырья с одинаковым выходом легких газов. Результаты исследований показали, что работа установки при минимальных значениях температуры катализатора и сырья благодаря надлежащему оптимальному значению СТО возможна без снижения выхода целевых продуктов.

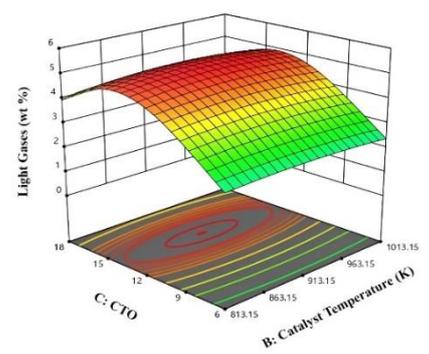
4 секунды



a) AB

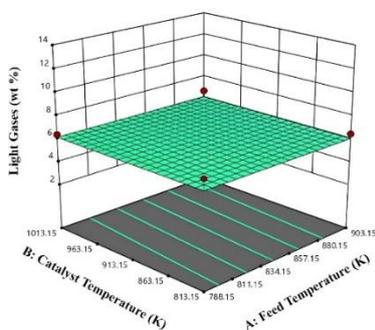


b) AC

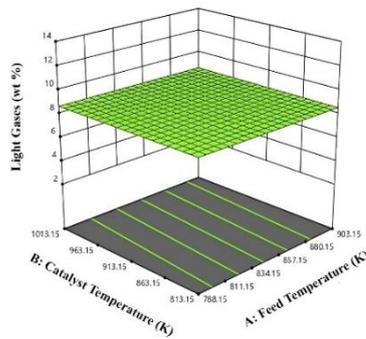


c) BC

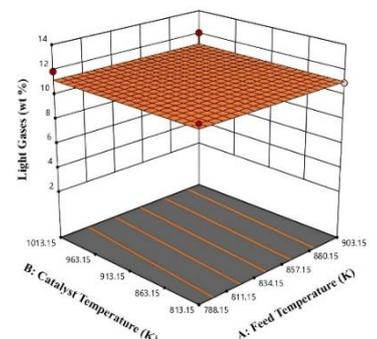
8 секунд



d) AB at C=6



e) AB at C=12



f) AB at C=18

12 секунд

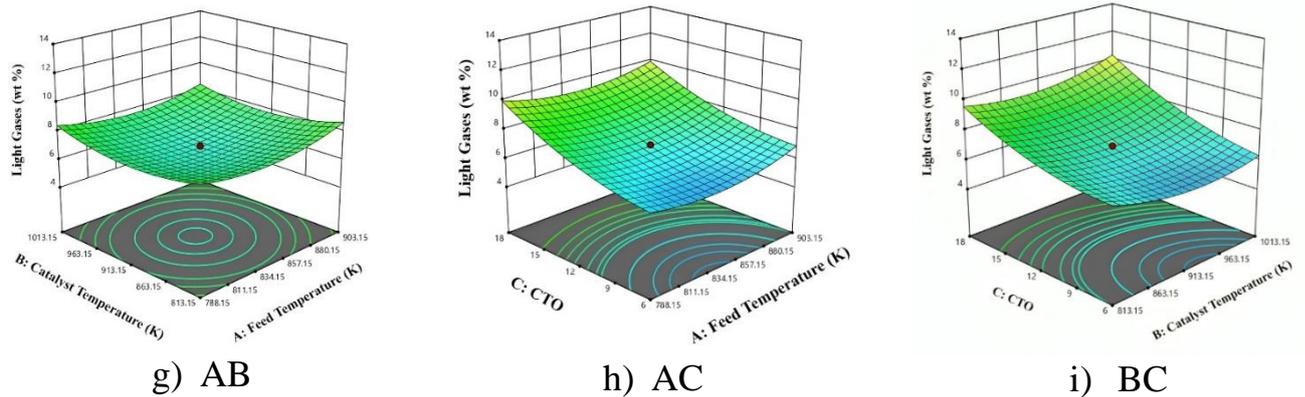


Рисунок 41 – Интерактивные модели рабочих условий по выходу легких газов с трехмерными контурными графиками

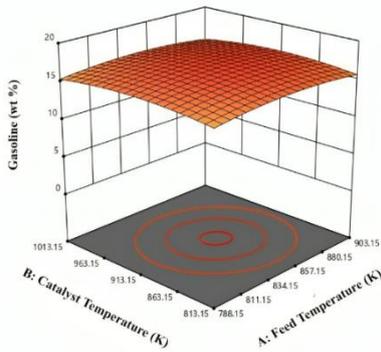
Три контурных графика (на рис 41) на 8 секундах иллюстрируют изменение выхода легких УВ газов, бензина и конверсии сырья при изменении температуры сырья, катализатора и СТО на основе линейных полиномиальных моделей. Части d, e и f показывают паттерны взаимодействия АВ при СТО 6, 12 и 18 соответственно. При постоянной температуре катализатора, по мере повышения температуры сырья, выход легких газов снижается. Однако это снижение очень незначительно при всех значениях СТО. Например, при СТО 12 выход легких газов уменьшается с 8,68 до 8,58% мас., что снова доказывает, что доминирующим влияющим параметром является СТО, а не температуры катализатора и сырья.

На рисунках 42 и 43 показано влияние условий эксплуатации (А, В и С) на выход бензина и конверсию соответственно на 4, 8 и 12 секундах. Анализ всех девяти контурных диаграмм на рисунке 42, посвященных выходу бензина, такой же, как на рисунке 41. На рисунке 43 анализ результатов моделирования показал (при 12 с.), что при низкой конверсии сырья 31,8% мас. диапазон рабочих температур для катализатора и сырья охватывает небольшую область, в то время как при повышении конверсии до 40% мас. возможно применение как минимальной температуры катализатора, так и минимальной температуры сырья для достижения максимальной конверсии.

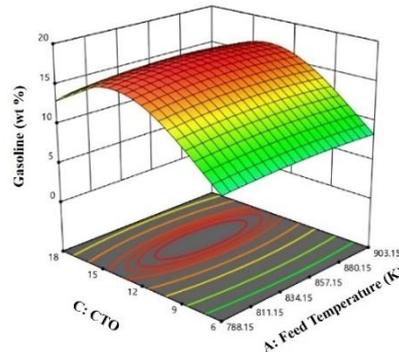
Однако управление работой установки в этом небольшом минимальном диапазоне является сложной задачей. На основе анализа графической части h

(рисунок 43) можно сделать вывод о том, что при низких значениях СТО одинаковая конверсия сырья достигается как при минимальной, так и максимальной температуре сырья. В то время как по мере повышения СТО при всем диапазоне температуры сырья получается желаемая конверсия (до 40%). С помощью части i было отмечено, что для каждой величине СТО одна температура катализатора соответствует желаемой конверсии (7 СТО и 840К кат. Т; 8 СТО и 860К кат. Т. дают одинаковую конверсию 29%). Можно сделать вывод, что температура катализатора оказывает большее влияние на конверсию, чем температура сырья.

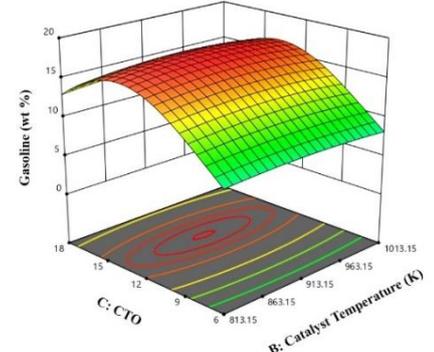
4 секунды



a) AB

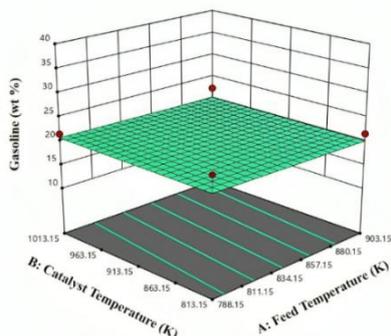


b) AC

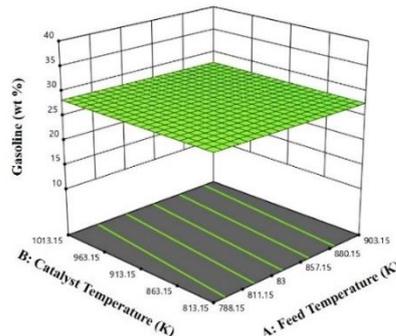


c) BC

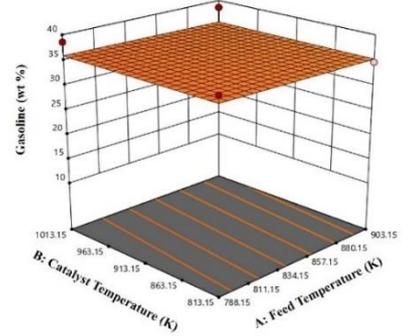
8 секунд



d) AB at C=6

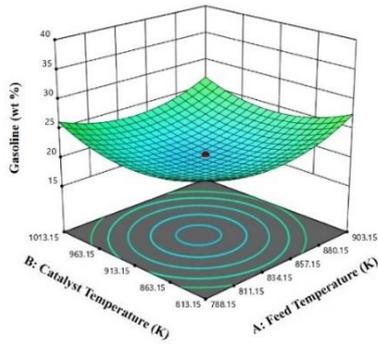


e) AB at C=12

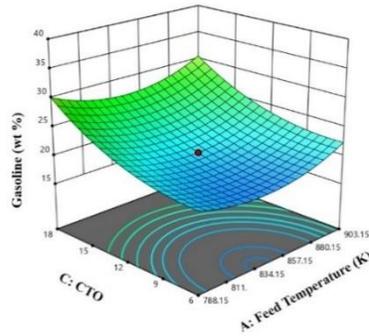


f) AB at C=18

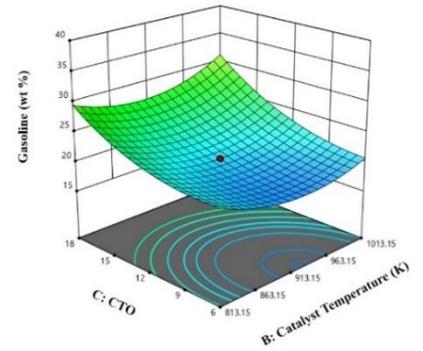
12 секунд



g) AB



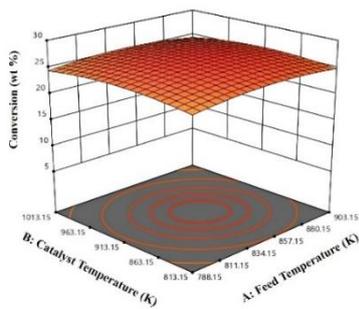
h) AC



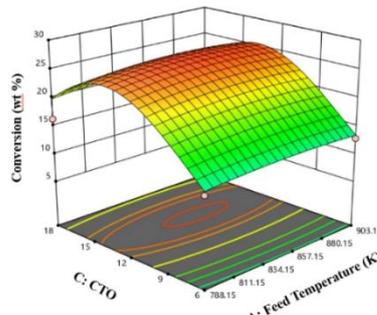
i) BC

Рисунок 42 – Интерактивные модели изменения выхода бензина при разных условиях эксплуатации лифт-реактора

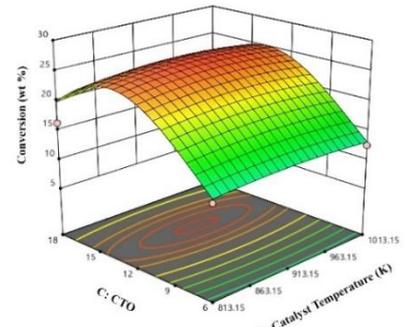
4 секунды



a) AB

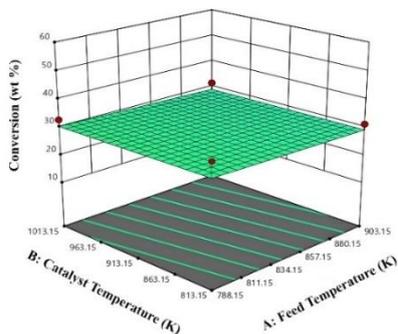


b) AC

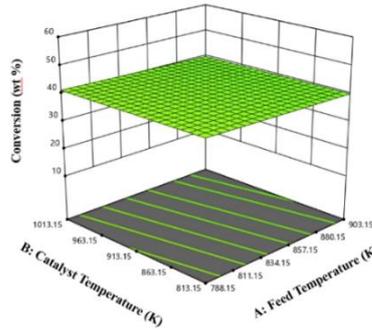


c) BC

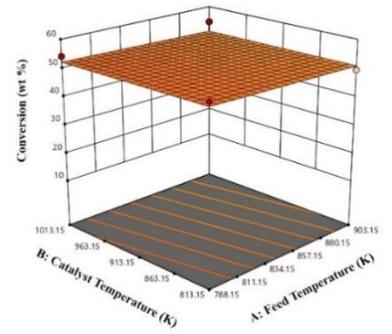
8 секунд



d) AB at C=6



e) AB at C=12



f) AB at C=18

12 секунд

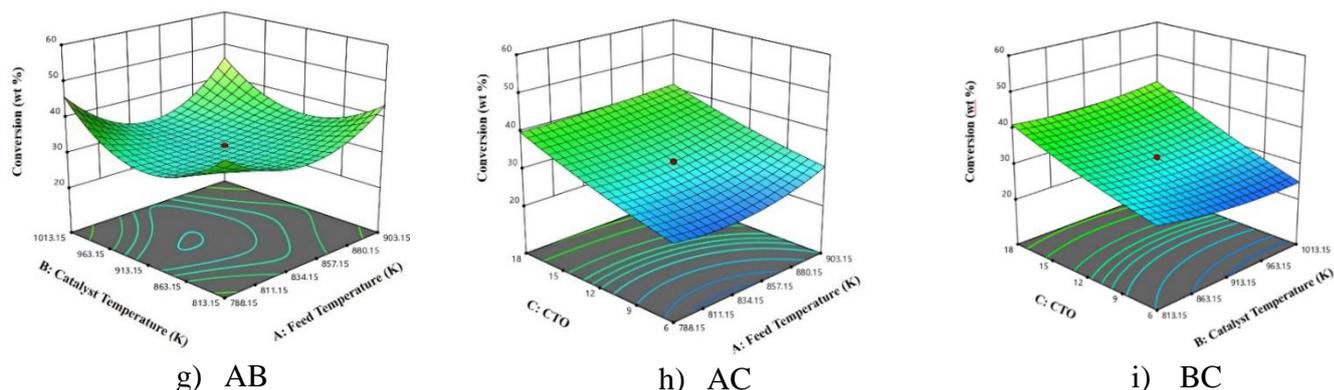


Рисунок 43. Интерактивные модели изменения конверсии газойля при разных условиях эксплуатации лифт-реактора

Таким образом, в работе изучены широкие диапазоны изменения рабочих условий лифт-реактора каталитического крекинга. Очевидно, что существует необходимость в оптимизации конструкции установки с целью повышения выхода ценных олефинсодержащих газов и бензина, что является предметом настоящих исследований, результаты которых отражены в следующем разделе.

4.2 Влияние конфигурации форсунок на гидродинамический режим и эффективность работы лифт-реактора каталитического крекинга

В этом разделе представлены результаты численных исследований по установлению влияния модификации конструкции лифт-реактора на основе распределения форсунок на выход легких углеводородных газов, а также выход бензина, коксование и гидродинамические закономерности поведения потока фаз в аппарате. Промышленный реактор каталитического крекинга имеет четыре форсунки с углом 90° [124]. В представленном исследовании были изучены две структурные конфигурации распределения форсунок, в том числе: 1) геометрия а с восемью форсунками, распределенными в одной плоскости и углом между ними 45° ; 2) геометрия б с восемью форсунками, распределенными в двух плоскостях с расстоянием высоты между плоскостями 2 метра. 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° . Выполнено математическое моделирование, включая гидродинамическое моделирование газо-твердых фаз и

кинетическое моделирование каталитического крекинга с учетом геометрической конфигурации лифт-реактора.

На рисунке 44 показана геометрия нижней зоны лифт-реактора для изученных геометрий а и б. Таблица 33 представляет подробные размеры геометрии лифт-реактора. Рабочие условия, при которых эксплуатируется промышленный лифт-реактор каталитического крекинга, представлены в таблице 24. Те же рабочие условия применялись к изученным двум геометриям аппарата.

На первом этапе необходимо было проанализировать структуру потоков течения для двух случаев оптимизации конфигурации форсунок. На рисунке 45 показано распределение фаз (газовой и твердой фаз) для двух типов геометрий, включая геометрию а и геометрию б. Было замечено, что вблизи зоны входа катализатора объем фракции фазы катализатора (твердой) достигает предела упаковки (0,63). Пар впрыскивается снизу реактора для псевдооживления катализатора. Таким образом, объем фракции фазы катализатора (твердой) достигает почти 0,45 в нижней зоне лифт-реактора. Когда сырье впрыскивается в лифт-реактор через форсунки, можно увидеть гораздо более сильное псевдооживление, которое изменяет объемную долю фазы катализатора до 0,05–0,10. Эти результаты и изменения для объема фракции фаз вполне согласуются с другими численными исследованиями в литературе, включая работы Vorbev et al. (2022) и Lee et al. (1989) [125, 120].

Далее было отмечено, что геометрии б имеет высокую 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 геометрии б каталитическая (твердая) фаза удерживается в центре вдоль лифт-реактора. Эта однородность распределения увеличивает контакт между катализатором (твердой фазой) и газообразным углеводородным сырьем (газовая фаза).

Далее проанализировано, как оптимальное распределение фаз улучшает гидродинамические параметры и распределение продуктов в аппарате.

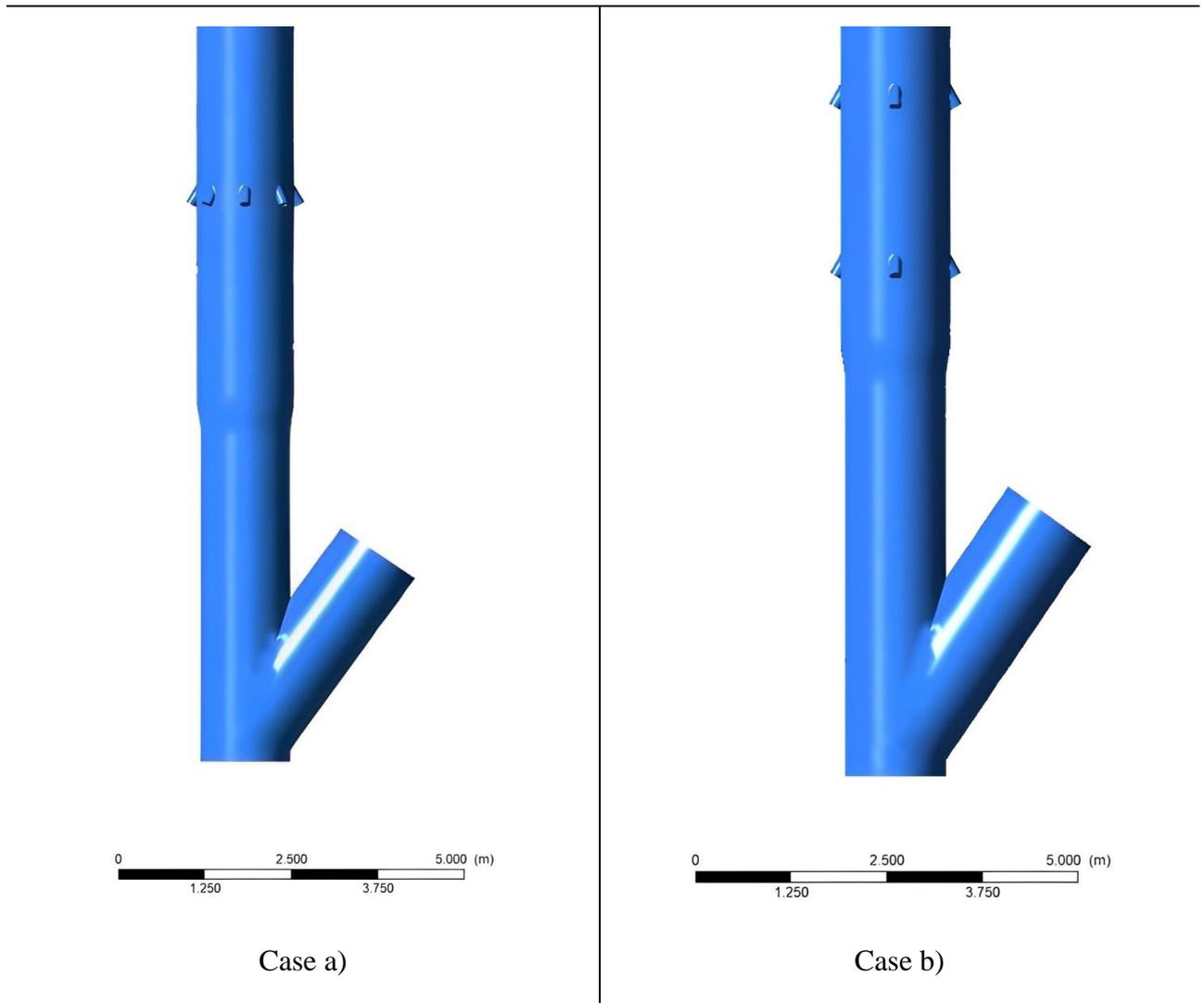


Рисунок 44 – Геометрия нижней зоны лифт-реактора с вариантами реконструкции форсунок

Рисунок 46 иллюстрирует результаты теплового баланса в лифт-реакторе. Он показывает температурные контуры твердой и газовой фаз вдоль 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. Рисунок 47 иллюстрирует поперечный профиль температуры катализатора на разных высотах райзер-реактора. Температура катализатора непрерывно охлаждается до 690–700 К и 640–650 К для геометрий а и б, соответственно, на высоте 20 метров.

На высоте 40 метров (вблизи выходной зоны райзера) температура катализатора составила 670 К и 620 К для геометрии а и б, соответственно. Было получено, что температура катализатора для геометрии б достигает однородности на 50 К меньше, чем для геометрии а. В геометрии б, когда более холодное сырье

вводится в лифт-реактор на высоте 6,1 метра с четырьмя форсунками, оно снижает температуру катализатора.

Таблица 33 – Геометрические размеры исследуемого лифт-реактора

| Параметры | 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 |

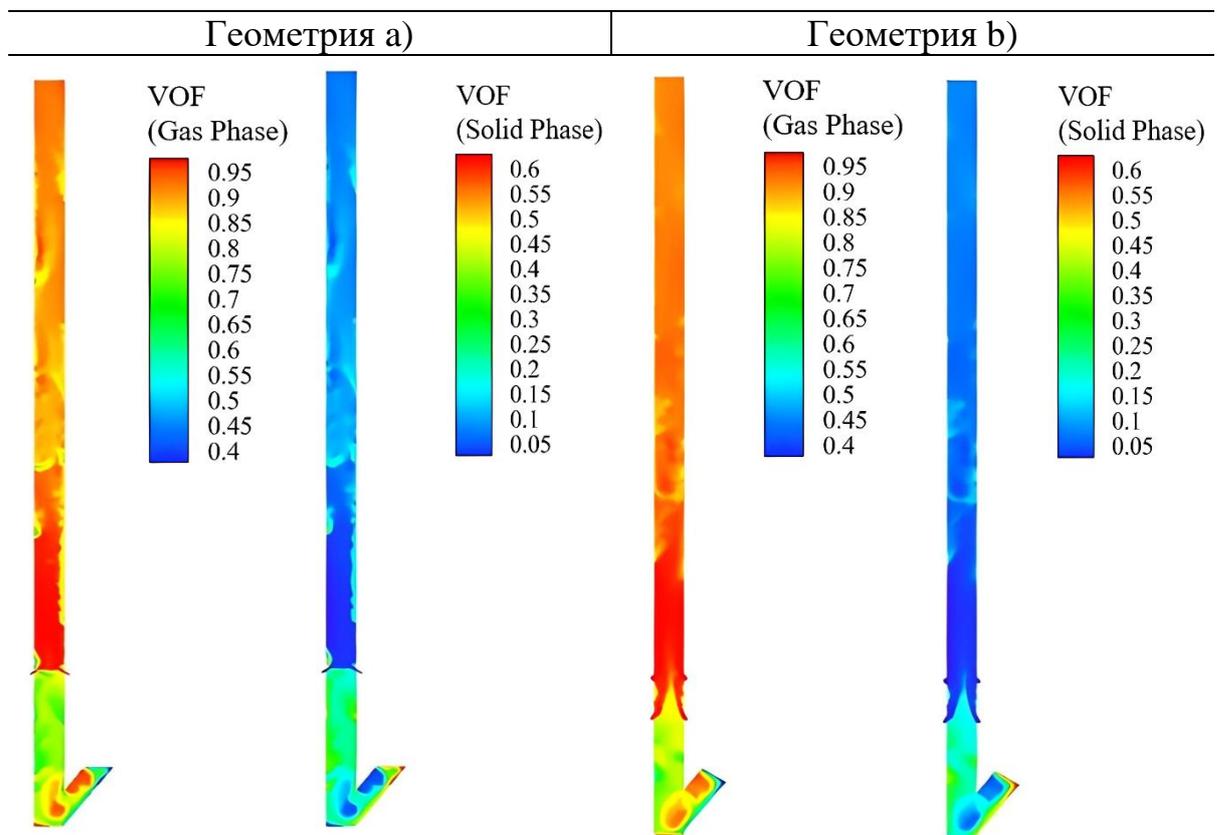


Рисунок 45 – Объемная доля газовой и твердой фаз для геометрии а и б

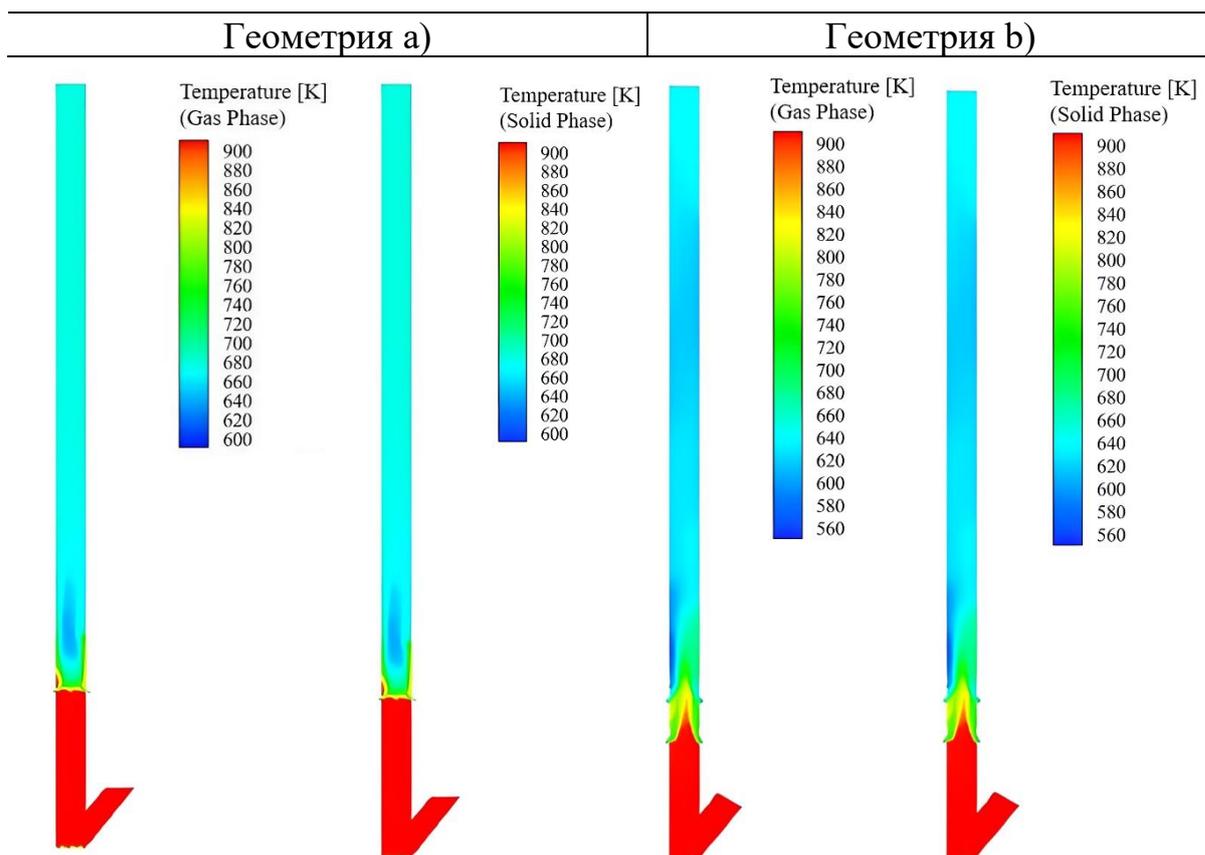


Рисунок 46 – Контуры температур твердой (катализатор) и газовой (сырье) фаз вдоль лифт-реактора

В то время при втором введении сырья на высоте 8,1 метра снова снижается температура потока катализатора до более низких величин чем в геометрии а. Более того, видно, что распределение фаз (объем фракции) лучше для геометрии б (рисунок 45). Следовательно, лучший контакт фаз приводит к лучшему тепловому балансу вдоль лифт-реактора и снижает температуру катализатора более эффективно для геометрии б.

Контуры скорости твердо-газовых фаз представлены на рисунке 48. В зоне входа потока катализатора и верхней зоне лифт-реактора скорость частиц катализатора варьируется в диапазоне 5–19 м/с и 2–11 м/с для геометрии а и геометрии б, соответственно. Однако зона впрыска сырья находится в центре нашего внимания и требует анализа из-за резких градиентов полей течения. Было отмечено, что в зоне впрыска сырья частицы катализатора ускоряются впрыском сырья, и скорости достигают таких высоких значений, как 67 м/с и 40 м/с для

геометрии а и в, соответственно. Максимальная скорость газовой фазы (газообразного сырья) в этой зоне составляла до 100 м/с и 50 м/с для геометрий а и в соответственно. Скорость газовой фазы уменьшается до 25–30 м/с (геометрия а) и 20–30 м/с (геометрия в) по мере смешивания с твердой фазой и перемещения вверх по высоте лифт-реактора.

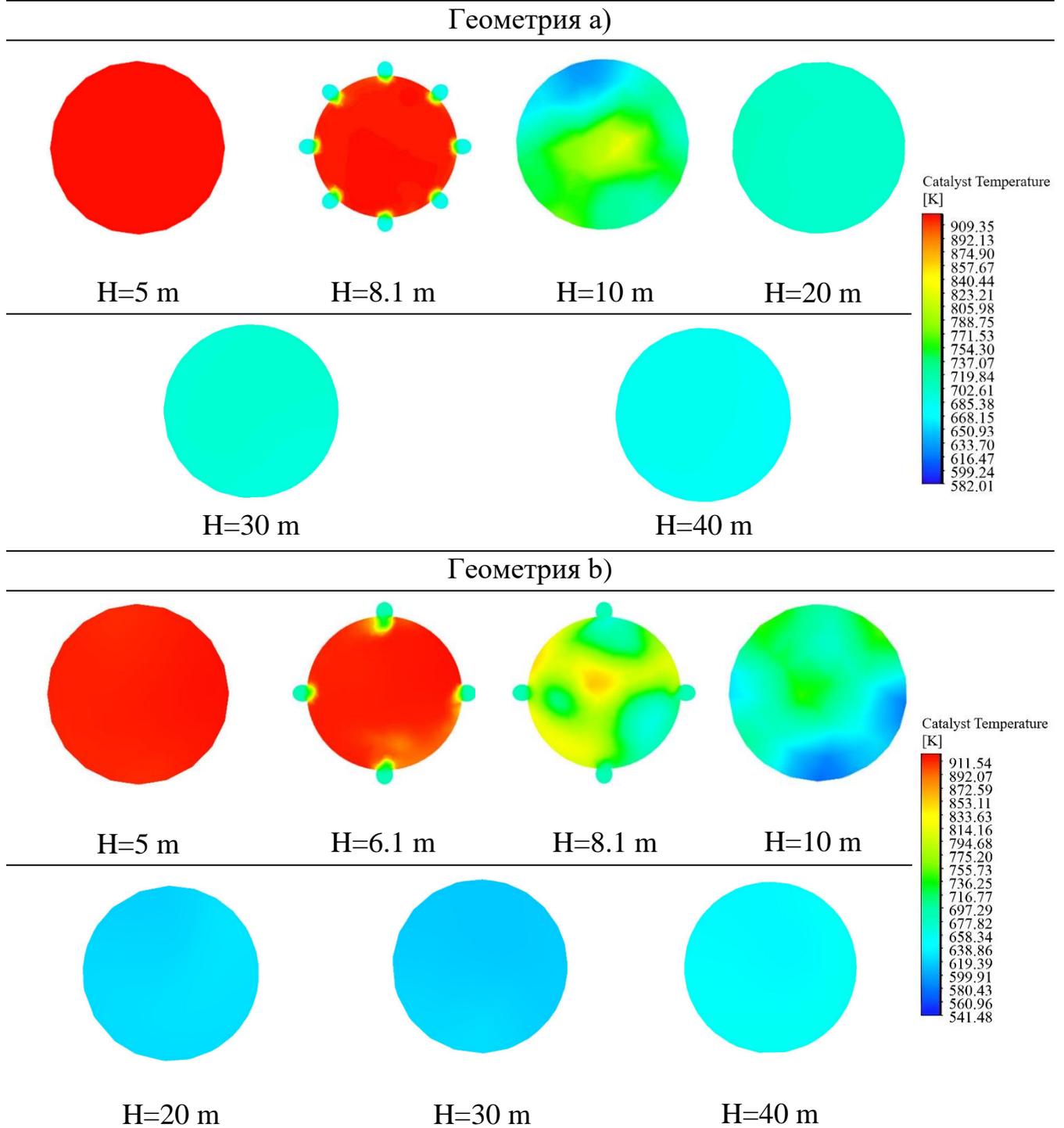


Рисунок 47 – Поперечное сечение температуры катализатора на разных высотах лифт-реактора

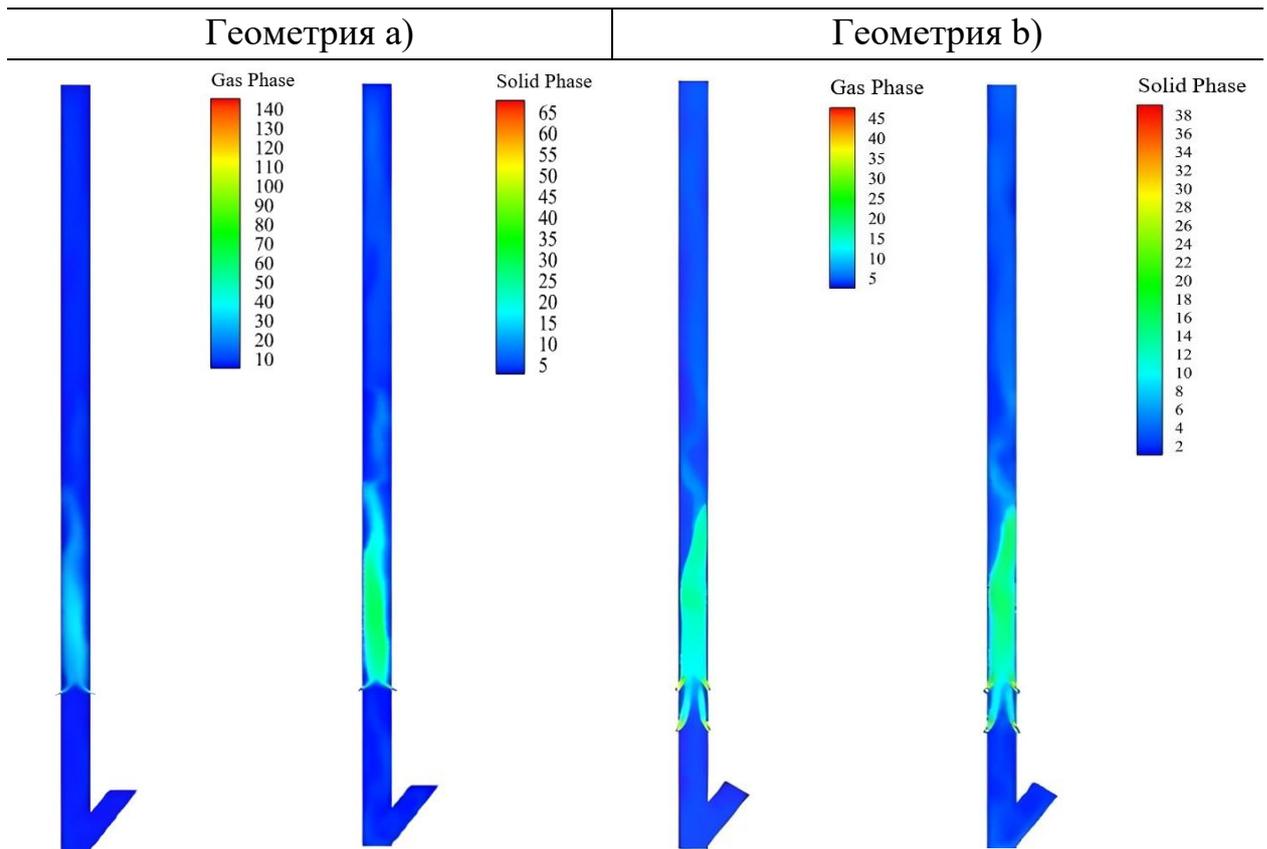


Рисунок 48 – Контуры скорости (м/с) для твердо-газовых фаз для геометрии а и б

В зоне форсунок скорость газовой фазы намного выше в геометрии а, чем в геометрии б. При этом скорость газовой фазы уменьшается и примерно одинакова для обеих геометрий вдоль лифт-реактора. Векторы скорости твердо-газовых фаз для случаев геометрий представлены на рисунке 49. Было замечено, что из-за хаотической и сильной турбулентной природы полей течения сырье проникает в нижнюю зону лифт-реактора. Следовательно, это приводит к некоторым неполное химическое превращение.

Далее проанализированы зоны основных химических реакций и распределение химических компонентов. Рисунок 50 иллюстрирует локализация химических превращений вдоль лифт-реактора и распределение скоростей реакций крекинга 1–5 (таблица 28) для обеих геометрии а и б лифт-реактора. Было отмечено, что реакция 1, которая идентифицирует превращение газойля в бензин, является наиболее интенсивной реакцией. В то время как превращение газойля в легкий газ и кокс (реакция 2 и 3 соответственно) показало меньшую интенсивность. Было замечено, что превращение бензина в легкий газ и кокс (реакция 4 и 5

соответственно) происходит в более широкой зоне райзера. Это связано с тем, что реакции 4 и 5 рассматриваются как вторичные реакции крекинга. В то время как реакции 1–3 (первичные реакции крекинга) происходят в области, прилегающей к форсункам. Это указывает на то, что эти реакции протекают довольно быстро. Такая картина характерна для обоих вариантов геометрии лифт-реактора.

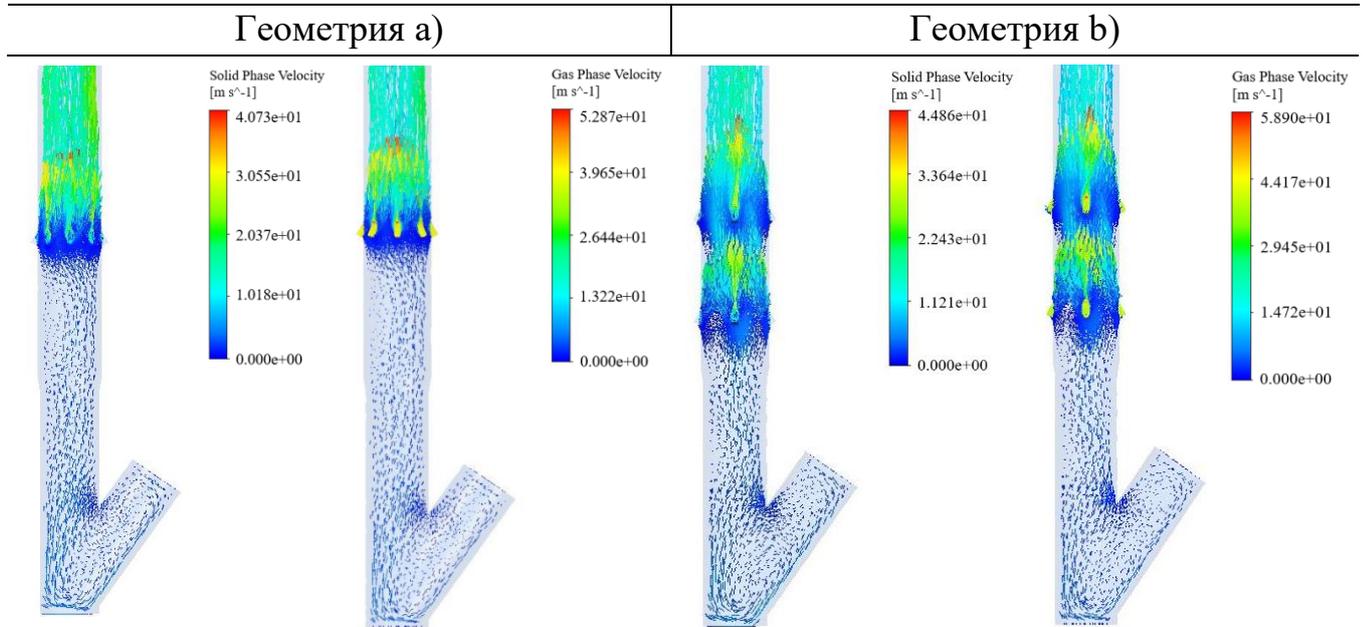
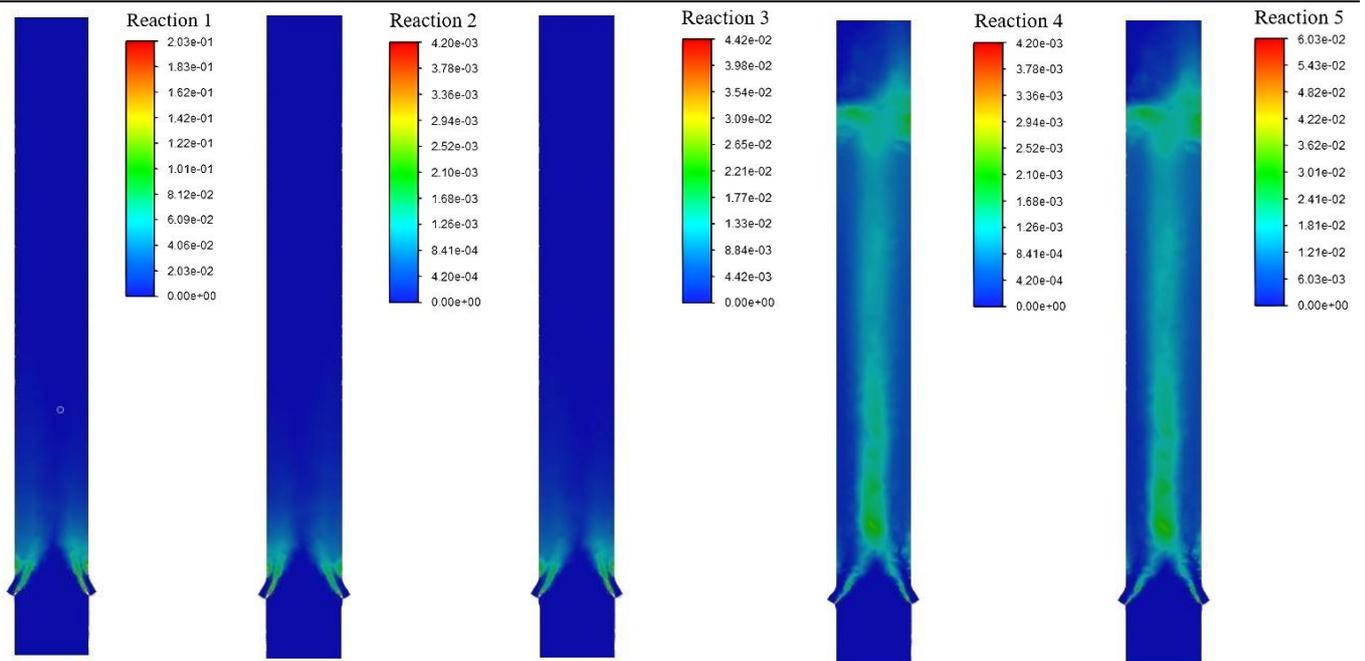


Рисунок 49 – Графики векторов скорости для твердо-газовых фаз для геометрии а и б

На рисунке 51 показано распределение химических компонентов вдоль лифт-реактора, включая компоненты легкого газа, бензина, газойля и количество кокса, образовавшегося на поверхности цеолита. Распределение химических компонентов на рисунке 51 представлено в массовых долях.

Вблизи зоны форсунок газойль является доминирующим компонентом в газовой смеси. Превращение газойля в бензин происходит преимущественно до высоты 10 метров над зоной ввода сырья. Поднимаясь по лифт-реактору к зоне выхода, превращение газойля затухает, и происходят вторичные реакции крекинга. Таким образом, образование компонентов, включая легкие газы и кокс, в максимально возможном количестве наблюдается на высоте более 10 метров над зоной ввода сырья за счет превращения бензина.

Геометрия а)



Геометрия б)

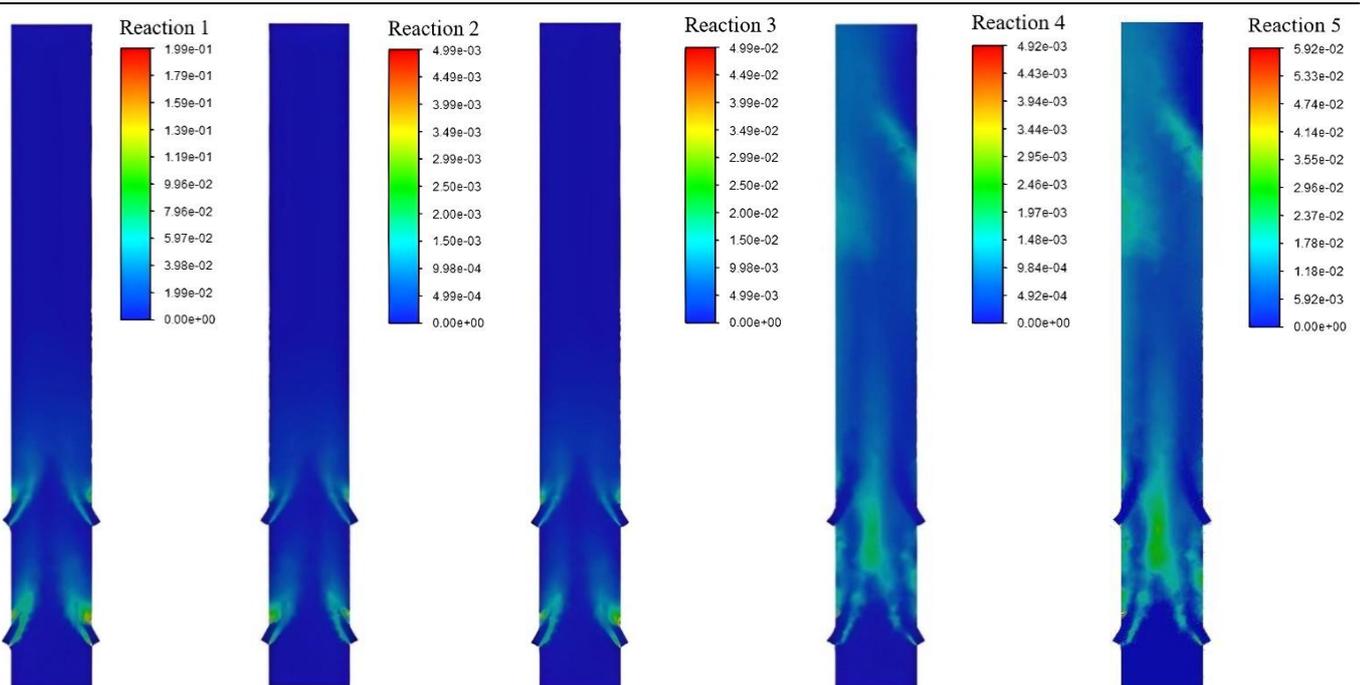


Рисунок 50 – Скорость реакций $[\text{кгмоль м}^{-3} \text{ с}^{-1}]$, указанная в таблице 28 для геометрий а и б

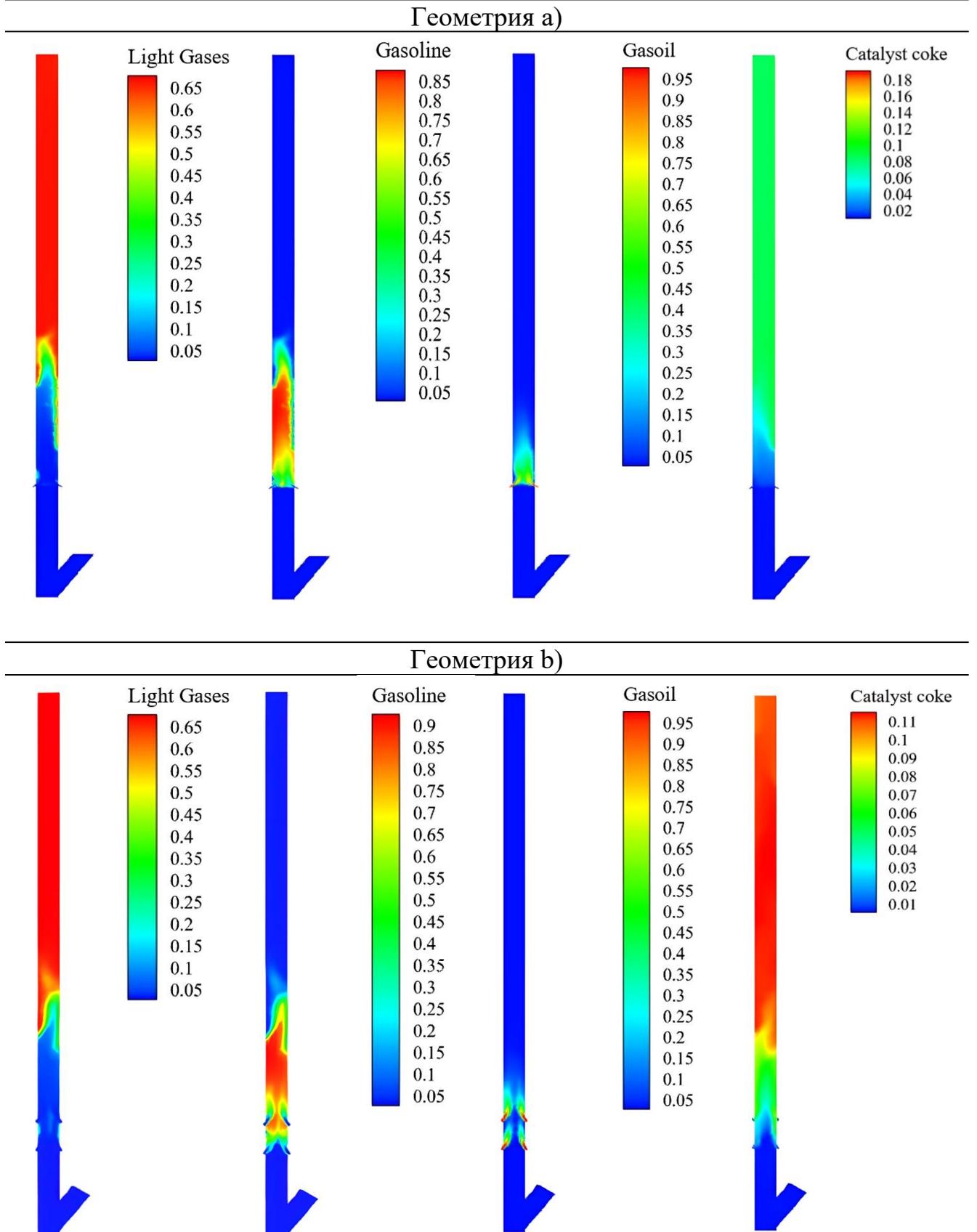


Рисунок 51 – Массовая доля легких газов, бензина, газойля и кокса для геометрий а и б

Гидродинамическое моделирование лифт-реактора с оптимизацией конфигурации инжекционных форсунок показало, что при для варианта геометрии а (размещение восьми форсунок на одной плоскости) достигается увеличение выхода легких углеводородных газов с 12 до 50% мас., в то время как для варианта геометрии б (размещение восьми форсунок на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра) – до 60 мас.% при прочих равных условиях. Можно сделать вывод, что при увеличении количества форсунок с четырех до восьми контакт между катализатором и газообразным сырьем улучшается по причине лучшего распределения газа и твердой фазы и приводит к полному превращению газойля в продукты.

В геометрии б, в которой восемь форсунок размещены в двух плоскостях, улучшено распределение твердо-газовых фаз (VOF). Поэтому в геометрии б было получено больше легких УВ газов. Другим значимым эффектом является снижение интенсивности образования кокса на поверхности катализатора цеолитового типа. Максимальная массовая доля кокса достигает 14–15% мас. и 9–10% мас. для геометрии а и б соответственно. Было обнаружено, что в случае геометрии б удастся достичь большего количества легких газов при меньшей интенсивности образования кокса. Это объясняется тем, что из-за более эффективного гидродинамического режима и распределения фаз контакт между катализатором и углеводородными компонентами улучшается. Таким образом, скорость реакций, в том числе вторичных реакций крекинга повышается. Реакции протекают через образование желаемых продуктов, включая легкие газы. Можно сделать вывод, что геометрия б более эффективна с точки зрения гидродинамического режима и выход легких газов.

Высота действующего промышленного лифт-реактора составляет 42 метра. Из рисунков 46 и 47 установлено, что температурные контуры фаз выходят на однородность на высоте более 20 метров. Также из рисунков 50 и 51 следует, что место химических превращений находится на высоте до 10 метров над местом ввода сырья.

Выводы по главе 4

1. Для оптимизации условий работы промышленного лифт-реактора были выбраны три рабочих параметра: температура сырья (А), температура катализатора (В) и соотношение катализатора к сырью, СТО, (С) в диапазоне 788–903 К, 813–1013 К и 6–18, соответственно. Было получено, что наибольший выход продуктов и конверсия газойля достигаются между 4 и 8 секундами. Большее время контакта не оказывает значительного влияния на выход легких газов, в то время приводит к усилению побочных реакций и образованию нежелательных продуктов. Максимальные значения выхода легких УВ газов 11,5, 11,8 и 12% мас. были получены при 8 секундах. При этом достигнутый уровень выхода бензина составляет 37,2, 38,5 и 38,5% мас. соответственно при конверсии газойля около 54%. Для этой традиционной геометрии промышленного реактора показатели выхода легких газов 12% мас., бензина 38–39% мас. и конверсии 54% могут быть улучшены за счет оптимизации условий работы, в большей степени кратности циркуляции катализатора.
2. 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% мас. и 60% мас. для геометрии а и б соответственно. Массовая доля образовавшегося кокса составила максимум 14–15% мас. и 9–10% мас. 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.

ОСНОВНЫЕ 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 гептана 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 = $-|33,67-71,05|$ кДж/моль), чем реакции крекинга гексена 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 олефинсодержащие 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 легких алкенов 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 $10,683E-03$ s^{-1} и константа скорости крекинга бутана по второй связи равна $4,341E-08$; $1,857E-06$ и $1,958E-05$ s^{-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 $1,085E-04$ s^{-1} и константа скорости реакции крекинга гексана по третьей связи с образованием пропилена равна $4,895E-08$; $2,896E-06$ и $3,739E-05$ s^{-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 $15,95E-08 \text{ с}^{-1}$, 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 сырья гидроочищенного вакуумного дистиллята (фр.350–500 °С, плотность 880–920 кг/м³ при 20 °С) и цеолитсодержащего катализатора (насыпная плотность 0,7–0,9 г/см³, удельная площадь поверхности 170-300 м²/г и размер частиц 80 микрон). 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 газовых фаз (объем фракции). 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты математического, квантово-химического и гидродинамического моделирования процесса каталитического крекинга нефтяного сырья, позволяют решить научно-технологическую задачу по увеличению выхода газообразных алкенов и представить рекомендации для оптимизации условий работы и аппаратурного оформления промышленного лифт-реактора.

Установлены термодинамические закономерности реакций вторичного каталитического крекинга с описанием влияния всех структурных типов изомеров углеводородов и условий работы процесса на теоретический потенциал увеличения выхода легких алкенов.

Установлены кинетические закономерности реакций вторичного каталитического крекинга *n*- и изоалканов с оценкой влияния положения разрыва связи C–C и температуры процесса на энергетические характеристики переходного состояния, а значит, скорости ключевых реакций.

Установлены гидродинамические закономерности процесса лифт-реактора каталитического крекинга и оценено влияние «жетских» условий проведения реакторного процесса и его аппаратурного оформления в зоне сырьевых форсунок на выход непредельных газов, бензина, кокса. Показаны режимы, обеспечивающие улучшение гидродинамических характеристик работы лифт-реактора. Установлено, что модернизация промышленного лифт-реактора путем увеличения числа форсунок для распыла сырья с 4 до 8 на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра обеспечивает для существующей технологии увеличение массовой доли непредельных газов с 12 до 50–60% по сравнению с традиционной существующей конструкцией (выход легких алкенов 12% мас., бензина – 38–39% мас. и конверсия сырья – 54% при времени контакта 8 секунд). Предложенное расположение восьми форсунок в лифт-реакторе на одном уровне (геометрия а) и в случае их расположения на двух плоскостях с расстоянием между ними в два метра (геометрия б) обеспечивает достижение массовой доли непредельных газов до 50% мас. и 60% мас. соответственно. Процесс коксообразования на поверхности

цеолитсодержащего катализатора протекает менее интенсивно в лифт-реакторе с геометрией б (массовая доля кокса 9–10 %), чем в случае геометрии а (массовая доля кокса 14–15 %).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

| | |
|----------|--|
| DCC | - Deep catalytic cracking |
| CPP | - Catalytic pyrolysis process |
| HS-FCC | - High severity fluid catalytic cracking |
| FCC | - Fluid catalytic cracking |
| MILOS | - Middle distillates and lower olefins selective process |
| Maxofin™ | - MAXimize OleFInS |
| SCC | - Selective component cracking |
| ACO™ | - Advanced cracking olefins |
| CCR | - Conradson carbon residue |
| DFT | - Density functional theory |
| CFD | - Computational fluid dynamics |
| ВГО | - Вакуумный газойль |
| AR | - Atmospheric residue |
| УВ | - Углеводороды |
| МТБЭ | - Метил-трет-бутиловый эфир |
| ЭТБЭ | - Этил-трет-бутиловый эфир |
| COR | - Coefficient of restitution |
| LPG | - Liquefied petroleum gas |
| DG | - Dry gas |
| LCO | - Light cycle oil |
| СТО | - Catalyst to oil ratio |
| RSM | - Response surface methodology |
| CCD | - Central composite design |
| ANOVA | - Analysis of variance |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Канделаки, Т.Л. Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ / Т.Л. Канделаки // Пресс-служба ИнфоТЭК-КОНСАЛТ. – 2024. – 922 с.
2. Decode the future of n-butylene. – Text : electronic // CHEMANALYST. – URL: <https://www.chemanalyst.com/industry-report/n-butylene-market-2944> (user data: Dec. 2023).
3. Blay, V. Engineering zeolites for catalytic cracking to light olefins / V. Blay, B. Louis, R. Miravalles, T. Yokoi, K.A. Peccatiello, M. Clough, B. Yilmaz // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7. – P. 6542–6566.
4. Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum / J.G. Speight // CRC Press. – 2006. – 4th Edition. – Boca Raton.
5. Buonora, P.T. Almer McDuffie McAfee (1886-1972): Commercial catalytic cracking pioneer / P.T. Bounora // Bulletin for the History of Chemistry. – 1998. – Vol. 21. – P. 12-18.
6. Li, Z. Chapter 4: Deep catalytic cracking process for light olefins production, Fluid Catalytic Cracking III / Z. Li, W. Shi, X. Wang, F. Jiang // ACS Publications. – 1994.
7. Genquan, Z. Research and commercial application of CPP technology for producing light olefins from heavy oil / Z. Genquan, X. Chaogang // China Petroleum Processing and Petrochemical technology. – 2013. – Vol. 15. – P. 7-12.
8. Parthasarathi, R.S. HS-FCC High severity fluid catalytic cracking: newcomer to the FCC family / R.S. Parthasarathi, S.S. Alabduljabbar // Applied Petrochemical Research. – 2014. – Vol. 4. – P. 441-444.
9. Lambert, N. HS-FCC for propylene: concept to commercial operation / N. Lambert, I. Ogasawara, I. Abba, H. Redhwi, K. Krug // Petroleum Federation of India. – 2014. – P. 45-52.
10. Hiltunen, J. NExCCTM-Novel short contact time catalytic cracking technology / J. Hiltunen, V.M. Niemi, K. Lipiäinen, I. Eilos, I., P. Hagelberg, P. Knuuttila, K. Jääskeläinen, J. Majander, J. Röppänen // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2001. – Vol. 134. – P. 111-132.

11. Wolschlag, L. UOP FCC innovations developed using sophisticated engineering tools / L. Wolschlag K. Couch // 10th International Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization technology – CFB 10. – 2011.

12. Pinho, A. Ultra-selective FCC process with down flow reactor and optimized catalyst system / A. Pinho, K. Maeshiro, W.K. Huziwara, E. Morgado, M.B.B. Almeida, M. Silva, N. Patricio // 17th World Petroleum Congress. – 2002. – Rio de Janeiro (Brazil). – P. WPC-32272.

13. Weijian, Mo. *Method and apparatus for making a middle distillate product and lower olefins from a hydrocarbon feedstock* / Mo. Weijian. G.A. Hadjigeorge, F.H.H. Khouw // US Pat. 7,632,977 B2. – Filed. 17.01.2006. – Published. 15.12.2009.

14. Margotin, J.P., Petrofed Leadership seminar on Innovations in Gas & Oil sectors, 2011, New Delhi.

15. Yang, C. Advances of two-stage riser catalytic cracking of heavy oil for maximizing propylene yield (TMP) process / C. Yang, X. Chen, J. Zhang, C. Li, H. Shan // Applied Petrochemical Research. – 2014. – Vol 4. – P. 435–439.

16. Zhang, J. Multifunctional Two-Stage Riser Catalytic Cracking of Heavy Oil / J. Zhang, H. Shan, X. Chen, C. Li, C. Yang // Industrial Engineering and Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – P. 658–668.

17. Mandal, S. *Process for catalytic cracking of petroleum based feed stocks* / S. Mandal, S. Kumarshah, D. Bhattacharyya, V.L.N. Murthy, A. Singh, R.M. Thakur, S. Sharma, J.K. Dixit, S. Ghosh, S.K. Das, M. Santra, L.L. Saroya, M.R. Rao, G.S. Mishra, S. Makhija // US Pat. 5,846,402. – Filed. 14.05.1997. – Published. 08.12.1998.

18. Jung, J.S. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites / J.S. Jung, J.W. Park, G. Seo // Applied Catalysis A. – 2005. – Vol. 288. – P. 149–157.

19. Meyers, R.A. Handbook of Petrochemicals Production Processes, Chapter 2.7 / R.A. Meyers // McGraw Hill. – 2nd edition. – 2018.

20. Eng, C.N. *Dual riser FCC reactor process with light and mixed light/heavy feeds* / C.N. Eng, R.B. Miller // US Pat. 7,491,315 B2. – Filed. 11.08.2006. – Published. 17.02.2009.

21. Xie, C. *Process for production of ethylene and propylene by catalytic pyrolysis of heavy hydrocarbons* / C. Xie, Z. Li, W. Shi, X. Wang // US Pat. 6,210,562 B1. – Filed. 15.10.1998. – Published. 03.04.2001.
22. Soni, D.S. *System and method for selective component cracking to maximize production of light olefins* / D.S. Soni, L.F. Castagnos // US Pat. 2005/0161369 A1. – Filed. 18.01.2005. – Published. 28.07.2005.
23. Solyar, B.Z. *Development of a catalytic cracking process with a high yield of light olefins: Technology and implementation* / B.Z. Solyar, L.Sh. Glazov, E.A. Klimtseva, I.M. Liberozon, M.W. Mnev, N.G. Godzhaev // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2010. – Vol. 46. – P. 164–169.
24. Herbst, J.A. *Upgrading naphtha in a multiple riser fluid catalytic cracking operation employing a catalyst mixture* / J.A. Herbst, H. Owen, P.H. Schipper // US Pat. 4,830,728. – Filed. 19.02.1988. – Published. 16.05.1989.
25. Ladwig, P.K. *Process for selectively producing light olefins in a fluid catalytic cracking process* / P.K. Ladwig, J.E. Asplin, G.F. Stuntz, W.A. Wachter, B.E. Henry // US Pat. 6,069,287. – Filed. 05.05.1998. – Published. 30.05.2000.
26. Ladwig, P.K. *Process for selectively producing C₃ olefins in a fluid catalytic cracking process* / P.K. Ladwig, J.E. Asplin, G.F. Stuntz, W.A. Wachter, B.E. Henry // US Pat. 6,093,867. – Filed. 05.05.1998. – Published. 25.07.2000.
27. Swan, G.A. *Two stage fluid catalytic cracking process for selectively producing C₂ to C₄ olefins* / G.A. Swan, M.W. Bedell, P.K. Ladwig, J.E. Asplin, G.F. Stuntz, W.A. Wachter, B.E. Henry // US Pat. 6,106,697. – Filed. 05.06.1998. – Published. 22.08.2000.
28. Ladwig, P.K. *Process for selectively producing C₃ olefins in fluid catalytic cracking process* / P.K. Ladwig, J.E. Asplin, G.F. Stuntz, W.A. Wachter, B.E. Henry, S.C. Fung, T.J. Chen, J.F. Carpency, R.G. Searle // US Pat. 6,313,366 B1. – Filed. 19.05.2000. – Published. 06.11.2001.
29. Ladwig, P.K. *Process for selectively producing propylene in a fluid catalytic cracking process* / P.K. Ladwig, J.E. Asplin, G.F. Stuntz, W.A. Wachter, B.E. Henry, S.C. Fung // US Pat. 6,803,494. – Filed. 19.05.2000. – Published. 12.10.2004.

30. Dalip, S. *System and method for selective component cracking to maximize production of light olefins* / S. Dalip, F. Leonce, T. Adrian // WO Pat. 2005/073347 A1. – Filed. 23.01.2004. – Published. 19.01.2005.
31. Mehlberg, R.L. *Fluid catalytic cracking system* / R.L. Mehlberg, K.A. Couch, B.W. Hedrick, Z. Fei // US Pat. 8,246,914. – Filed. 22.12.2008. – Published. 21.08.2012.
32. Mehlberg, R.L. *Fluid catalytic cracking system and process* / R.L. Mehlberg, L.L. Upson, J.P. Glavin // US Pat. 8,889,076. – Filed. 29.12.2008. – Published. 18.11.2014.
33. Saravanan, S. *Process for selective production of light olefins and aromatic from cracked light naphtha* / S. Saravanan, B.V.H. Prasadgupta, P. Maji, S.H. Khan, J.K. Dixit, S. Singh, R. Manna, M. Sau, D. Bhattacharyya, S.K. Mazumdar, S.S. Venkata Ramakumar // US Pat. 11,274,257 B2. – Filed. 04.09.2019. – Published. 15.03.2022.
34. Pitzer, K.S. The vibration frequencies and thermodynamic functions of long chain hydrocarbons / K.S. Pitzer // Journal of Chemical Physics. – 1940. – Vol. 8. – P. 711-720.
35. Pitzer, K.S. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation I. Rigid frame with attached tops / K.S. Pitzer, W.D. Gwinn // Journal of Chemical Physics. – 1942. – Vol. 10. – P. 428-440.
36. Franklin, J.L. Prediction of heat and free energies of organic compounds / J.L. Franklin // Industrial and Engineering Chemistry. – 1949. – Vol. 41. – P. 1070-1079.
37. Van Krevelen, D.W. Estimation of the free enthalpy (Gibbs free energy) of formation of organic compounds from group contributions / D.W. Van Krevelen, H.A.G. Chermin // Chemical Engineering Science. – 1951. – Vol. 1. – P. 66-80.
38. Stull, D.R. Thermodynamic properties of the elements / D.R. Stull, G.C. Sinke // Advances in Chemistry Series. – Washington DC: American Chemical Society, 1956. – 237 c.
39. Benson, S.W. Additivity rules for the estimation of molecular properties. Thermodynamic properties / S.W. Benson, J.H. Buss // Journal of Chemical Physics. – 1958. – Vol. 29. – P. 546-572.

40. Verma, K.K. Estimation of heats of formation of organic compounds / K.K. Verma, L.K. Doraiswamy // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1956. – Vol. 4. – P. 389-396.
41. Rihani, D.N. Estimation of heat capacity of organic compounds from group contributions / D.N. Rihani, L.K. Doraiswamy // *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. – 1965. – Vol. 4. – P.17-21.
42. Thinh, T.P. Estimation of ideal gas heat capacities of hydrocarbons from group contribution techniques / T.P. Thinh, J.L. Duran, R.S. Ramalho // *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1971. – Vol. 10. – P. 576-582.
43. Eigenmann, H.K. Revised group additivity parameters for the enthalpies of formation of oxygen-containing organic compounds / H.K. Eigenmann, D.M. Golden, S.W. Benson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77. – P. 1667-1691.
44. Bures, M. Modification of Benson method for estimation of ideal-gas heat capacities / M. Bures, V. Majer, M. Zabransky // *Chemical Engineering Science*. – 1981. – Vol. 36. – P. 529-537.
45. Joback, K.G. Estimation of pure-component properties from group-contributions / K.G. Joback, R.C. Reid // *Chemical Engineering Communications*. – 1987. – Vol. 57. – P. 233-243.
46. Coniglio, L. Representation and prediction of thermophysical properties of heavy hydrocarbons / L. Coniglio, E. Rauzy, C. Berro // *Fluid Phase Equilibria*. – 1993. – Vol. 87. – P. 53-88.
47. Constantinou, L. New group contribution for estimating properties of pure compounds / L. Constantinou, R. Gani // *AIChE Journal*. – 1994. – Vol. 40. – P. 1697-1710.
48. Coniglio, L. A group contribution method for estimating ideal gas heat capacities of hydrocarbons // L. Coniglio, J.L. Daridon // *Fluid Phase Equilibria*. – 1997. – Vol. 139. – P. 15-35.

49. Marerro, J. Group-contribution based estimation of pure component properties // J. Marerro, R. Gani // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – Vol. 183-184. – P. 183-208.
50. Blaszkowski, S.R. Density functional theory calculations of the transition states for hydrogen exchange and dehydrogenation of methane by a Bronsted zeolitic proton / S.R. Blaszkowski, A.P.J Jansen, M.A.C. Nascimento, R.A. van Santen, // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – P. 12938-12944.
51. Kazansky, V.B. A quantum-chemical study of adsorbed nonclassical carbenium ions as active intermediates in catalytic transformations of paraffins. I: Protolytic cracking of ethane on high silica zeolites / V.B. Kazansky, I.N. Senchenya, M. Frash // *Catalysis Letters*. – 1994. – Vol. 27. – P. 345-354.
52. Collins, S.J. A theoretical description for the monomolecular cracking of C-C bonds over acidic zeolites / S.J. Collins, P.J. O'Malley // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 153. – P. 94-99.
53. Blaszkowski, S.R. Activation of C-H and C-C bonds by an acidic zeolite: A density functional theory / S.R. Blaszkowski, M.A.C. Nascimento, R.A. van Santen // *Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – P. 3463-3472.
54. Rigby, A.M. Mechanisms of hydrocarbon conversion in zeolites: A quantum mechanical study / A.M. Rigby, G.J. Kramer, R.A. van Santen // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 170. – P. 1-10.
55. Frash, M.V. Cracking of hydrocarbons on zeolite catalysts: Density functional and Hartree-Fock calculations on the mechanism of the β -scission reaction / M.V. Frash, V.B. Kazansky, A.M. Rigby, R.A. van Santen // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1998. – Vol. 102. – P. 2232-2238.
56. Macedonia, M.D. Impact of confinement on zeolite cracking selectivity via Monte Carlo integration / M.D. Macedonia, E.J. Maginn // *AIChE Journal*. – 2000. – Vol. 46. – P. 254-2517.
57. Zygmunt, S.A. Ab initio and density functional study of activation barrier for ethane cracking in cluster models of zeolite H-ZSM-5 / S.A. Zygmunt, L.A. Curtiss, P. Zapol, L.E. Iton // *Journal of Physical Chemistry*. – 2000. – Vol. 104. – P. 1944-1949.

58. Zheng, X. Reactivity of alkanes on zeolites: A computational study of propane conversion reactions / X. Zheng, P. Blowers // *Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – Vol. 109. – P. 10734-10741.
59. Hansen, N. Theoretical investigation of benzene alkylation with ethene over H-ZSM-5 / N. Hansen, T. Brüggemann, A.T. Bell, F.J. Keil // *Journal of Physical Chemistry*. – 2008. – Vol. 112. – P. 15402-15411.
60. Roque-Malherbe, R. Calculation of the energy of adsorption of n-paraffins in nanoporous crystalline and ordered acid catalysts, and its relationship with the activation energy of the monomolecular catalytic cracking reaction / R. Roque-Malherbe, F. Diaz-Castro // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol. 280. – P. 194-202.
61. Swisher, J.A. Theoretical simulation of n-alkane cracking on zeolites / J.A. Swisher, N. Hansen, T. Maesen, F.J. Keil, B. Smit, A.T. Bell // *Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – Vol. 114. – P. 10229-10239.
62. Tranca, D.C. Combines density functional theory and Monte Carlo analysis of monomolecular cracking of light alkanes over H-ZSM-5 / D.C. Tranca, N. Hansen, J.A. Swisher, B. Smit, F.J. Keil // *Journal of Physical Chemistry*. – 2012. – Vol. 116. – P. 23408-23417.
63. Ding, X. Adsorption and dehydrogenation of C₂-C₆ n-alkanes over Pt catalyst: Theoretical study on size effects of alkane molecule and Pt substrate / X. Ding, H. Zhu, H. Ren, D. Liu, Z. Yu, N. Shi, W. Guo // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 22. – P. 1-24.
64. Bizreh, Y.W. Butane cracking catalyzed by the Zeolite H-ZSM-5 / Y.W. Bizreh, B.C. Gates // *Journal of Catalysis*. – 1984. – Vol. 88. – P. 240-243.
65. Lombardo, E.A. The mechanism of isobutene cracking over amorphous and crystalline aluminosilicates / E.A. Lombardo, W.K. Hall // *Journal of Catalysis*. – 1988. – Vol. 112. – P. 565-578.
66. Stefanadis, C. Rates of isobutene cracking catalyzed by HZSM-5: The carbonium ion route / C. Stefanadis, B.C. Gates, W.O. Haag // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1991. – Vol. 67. – P. 363-367.

67. Yaluris, G. Isobutane cracking over Y–Zeolites I. Development of a kinetic model / G. Yaluris, J.E. Rekoske, L.M. Aparicio, R.J. Madon, J.A. Dumesic // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 153. – P. 54-64.
68. Narbeschuber, T.F. Dehydrogenation of light alkanes over zeolites / T.F. Narbeschuber, A. Brait, K. Seshan, J.A. Lercher // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 172. – P. 127-136.
69. Yanping, S. Kinetic of isobutene dehydrogenation and cracking over HZSM–5 at low pressure / S. Yanping, T.C. Brown // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 194. – P. 301-308.
70. Kazansky, V.B. Quantumchemical study of the isobutene cracking on zeolites / V.B. Kazansky, M.V. Frash, R.A. van Sante // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 146. – P. 225-247.
71. Rigby, A.M. Mechanism of hydrocarbon conversion in zeolites: A quantum mechanical study / A.M. Rigby, G.J. Kramer, R.A. van Santen // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 170. – P. 1-10.
72. Milas, I. A density-functional study of the dehydrogenation reaction of isobutene over zeolites / I. Milas, M.A.C. Nascimento // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 338. – P. 67-73.
73. Milas, I. The dehydrogenation and cracking reactions of isobutene over the HZSM–5 Zeolit / I. Milas, M.A.C. Nascimento // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – Vol. 373. – P. 379-384.
74. Zheng, X. Reactivity of isobutene on zeolites: A first principles study / X. Zheng, P. Blowers // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – Vol. 110. – P. 2455-2460.
75. Oloruntoba, A. State-of-the-art review of fluid catalytic cracking (FCC) catalyst regeneration intensification technologies / A. Oloruntoba, Y. Zhang, C.S. Hsu // *Energies*. – 2022. – Vol. 15. – P. 2061-2136.
76. Paraskos, J.A. A kinematic model for catalytic cracking in a transfer line reactor / J.A. Paraskos, Y.T. Shah, J.D. McKinney, N.L. Carr // *Industrial & Chemistry Engineering Process Design and Development*. – 1976. – Vol. 15. – P. 165–169.

77. Shah, Y. A kinematic model for an adiabatic transfer line catalytic cracking reactor / Y. Shah, G. Huling, J. Paraskos, J. McKinney // *Industrial & Chemistry Engineering Process Design and Development*. – 1977. – Vol. 16. – P. 89–94.
78. Corella, J. Pilot plant for the fluid catalytic cracking process: determination of the kinetic parameters of deactivation of the catalyst / J. Corella, A. Fernandez, J.M. Vidal // *Industrial & Chemistry Engineering Process Design and Development*. – 1986. – Vol. 25. – P. 554–562.
79. Bollas, G. Modeling small-diameter FCC riser reactors. A hydrodynamic and kinetic approach / G. Bollas, I. Vasalos, A. Lappas, D. Iatridis // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41. – P. 5410–5419.
80. Ali, H. Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit / H. Ali, S. Rohani // *Chemical Engineering and Technology*. – 1997. – Vol. 20. – P. 118–130.
81. Derouin, C. Hydrodynamics of riser units and their impact on FCC operation / C. Derouin, D. Nevicato, M. Forissier, G. Wild, J.R. Bernard // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Vol. 36. – P. 4504–4515.
82. Yang, B.L. Multi-scale study on the secondary reactions of fluid catalytic cracking gasoline / B.L. Yang, X.W. Zhou, X.H. Yang, C. Chen, L.Y. Wang // *AIChE Journal*. – 2009. – Vol. 55. – P. 2138–2149.
83. Theologos, K.N. Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactor / K.N. Theologos, N.C. Markatos // *AIChE Journal*. – 1993. – Vol. 39. – P. 1007–1017.
84. Theologos, K.N. Simulation and design of fluid catalytic cracking riser-type reactor / K.N. Theologos, I.D. Nikou, A.I. Lygeros, N.C. Markatos // *AIChE Journal*. – 1997. – Vol. 43. – P. 486–494.
85. Theologos, K.N. Feedstock atomization effects on FCC riser reactors selectivity / K.N. Theologos, A.I. Lygeros, N.C. Markatos // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – Vol. 54. – P. 5617–5625.

86. Gao, J. Advanced model for turbulent gas-solid flow and reaction in FCC riser reactors / J. Gao, C. Xu, S. Lin, G. Yang // *AIChE Journal*. – 1999. – Vol. 45. – P. 1095-1113.
87. Benyahia, S. Numerical analysis of a reacting gas/solid flow in the riser section of an industrial fluid catalytic cracking unit / S. Benyahia, A.G. Ortiz, J.I. Paz Paredes // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2003. – Vol. 1. – P. 1024-1037.
88. Das, A.K. Three-dimensional simulation of a fluid catalytic cracking riser reactor / A.K. Das, E. Baudrez, G.B. Marin, G.J. Heynderickx // *Industrial Engineering and Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. – P. 2602-2617.
89. Souza, J.A. A two-dimensional model for simulation, control and optimization of FCC risers / J.A. Souza, J.V.C. Vargas, O.F. Von Meien, W. Martignoni, S.C. Amico // *AIChE Journal*. – 2006. – Vol. 52. – P. 1895-1905.
90. Lan, X. CFD modeling of gas-solid flow and cracking reaction in two-stage riser FCC reactors / X. Lan, C. Xu, G. Wang, L. Wu, J. Gao // *Chemical Engineering Science*. – 2009. – Vol. 64. – P. 3847-3858.
91. Gan, J. Numerical simulation of hydrodynamics and cracking reactions in the feed mixing zone of a multiregime gas-solid riser reactor / J. Gan, H. Zhao, A.S. Berrouk, C. Yang, H. Shan // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50. – P. 11511-11520.
92. Zhu, C. Interactions of flow and reaction in fluid catalytic cracking risers / C. Zhu, Y. Jun, R. Patel, D. Wang, T.C. Ho // *AIChE Journal*. – 2011. – Vol. 57. – P. 3122-3131.
93. Lopes, G.C. Three-dimensional modeling of fluid catalytic cracking industrial riser flow and reactions / G.C. Lopes, L.M. Rosa, M. Mori, J.R. Nunhez, W.P. Martignoni // *Computers and Chemical Engineering*. – 2011. – Vol. 35. – P. 2159-2168.
94. Chang, J. Computational investigation of the hydrodynamics, heat transfer and kinetic reaction in an FCC gasoline riser / J. Chang, W. Cai, K. Zhang, F. Meng, L. Wang, Y. Yang // *Chemical Engineering Science*. – 2014. – Vol. 111. – P. 170-179.

95. Alvarez-Castro, H.C. Evaluation of the performance of the riser in the fluid catalytic cracking process / H.C. Alvarez-Castro, E.M. Matos, M. Mori, W. Martignoni, R. Ocone // *Petroleum Science and Technology*. – 2015. – Vol. 33. – P. 579-587.
96. Alvarez-Castro, H.C. Analysis of process variables via CFD to evaluate the performance of a FCC riser / H.C. Alvarez-Castro, E.M. Matos, M. Mori, W. Martignoni, R. Ocone // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol. 2. – P. 1-13.
97. Капустин, В.М. Технология переработки нефти- часть вторая Физико-химические процессы / В.М. Капустин, А.А. Гуреев // РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2015. – 400 с.
98. Ивашкина, Е.Н. Технология переработки нефти и газа / Е.Н. Ивашкина, Е.М. Юрьев, Н.И. Кривцова, Н.С. Белинская // ФГАОУ ВО НИ ТПУ. – 2021. – 172 с.
99. Романовский, Б.В. Современные проблемы физической химии / Б.В. Романовский, К.В. Топчева, Т.М. Иванова // Изд-во МГУ. – 1975. – Т. 8. – с. 78-110.
100. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо / Под ред. Х.М. Миначево // Мир. – 1980. – Т. 2. – 422 с.
101. Ivanchina, E. Mathematical modeling of catalytic cracking riser reactor / E. Ivanchina, E. Ivashkina, G. Nazarova // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 329. – P. 262–274.
102. Игнатов, С.К. Квантовая химия- Химическая связь и теория молекул / С.К. Игнатов // Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. – 2016. – 136 с.
103. Stull, D.R. The chemical thermodynamics of organic compounds / D.R. Stull // New York: Wiley. – 1969. – 865 с.
104. Stull, D.R. The thermodynamic transformation of organic chemistry / D.R. Stull // *American Scientist*. – 1971. – Vol. 59. – P. 734–743.
105. Nazarova, G. Integrated mathematical modeling of catalytic cracking and zeolite-containing catalyst oxidative regenerative / G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, A. Oreshina, E. Vymyatnin, G. Burumbaeva // *Petroleum Science and Technology*. – 2020. – Vol. 38. – P. 754–762.

106. Ивашкина Е.Н., Форулан С.К. Термодинамический анализ реакций получения низших олефинов в технологии FCC на основе учета функциональных групп в молекулах углеводородов и квантовой химии / Е.Н. Ивашкина, С.К. Форулан // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333. – 11. – P. 101-114.

107. Smith, J.M. Introduction to chemical engineering thermodynamics / J.M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, M.T. Swihart // McGraw-Hill Education. – 8th Edition. – New York. – 2018.

108. Chai, J.D. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections / J.D. Chai, M. Head-Gordon // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – Vol. 10. – P. 6615-6620.

109. Chai, J.D. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals / J.D. Chai, M. Head-Gordon // The Journal of Chemical Physics. – 2008. – Vol. 128.

110. McQuarrie, D.A. Physical chemistry: A molecular approach / D.A. McQuarrie, J.D. Simon // University Science Books. – Sausalito CA. – 1997.

111. Horsley, J.A. Producing bulk and fine chemicals using solid acids / J.A. Horsley // Chemtech. – 1997. – Vol. 27. – P. 45–49.

112. Janda, A. Adsorption thermodynamics and intrinsic activation parameters for monomolecular cracking of N-alkanes on Brønsted-acid sites in zeolites / A. Janda, B. Vlasisavljevich, L. Lin, S. Sharda, B. Smit, M. Head-Gordon, A. J. Bell // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – P. 10427-10438.

113. Degnan, T. F. Applications of zeolites in petroleum refining / T.F. Degnan // Topics in Catalysis. – 2000. – Vol. 13. – P. 349-356.

114. Haag, W.O. Catalysis by Zeolites – Science and Technology / W.O. Haag // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – Vol. 84. – P. 1375-1394.

115. Janda, A. Effects of zeolite structural confinement on adsorption thermodynamics and reaction kinetics for monomolecular cracking and dehydrogenation of n-Butane / A. Janda, B. Vlasisavljevich, L.C. Lin, B. Smit, A. Bell // Journal of the American Chemical Society. – 2016. – Vol. 138. – P. 4739–4756.

116. Narbeshuber, T.F. Monomolecular conversion of light alkanes over H-ZSM-5 / T.F. Narbeshuber, H. Vinek, J.A. Lercher // *Journal of Catalysis*. – 1995. – Vol. 157. – P. 388-395.
117. Corma, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts / Corma, A. // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 216. – P. 298–312.
118. Steves, P.M. Reactivity of alkanes on zeolites: A theoretical ab initio study of the H/H exchange / P.M. Steves, M.A.C. Nascimento, C.J.A. Mota // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – Vol. 103. – P. 10417-10420.
119. Ansys Inc. (US). ANSYS fluent theory guide. Release 19.0. – Canonsburg, PA. – 2021.
120. Lee, L. S. Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process / L.S. Lee, Y.W. Chen, T.N. Huang, W.Y. Pan // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1989. – Vol. 67. – P. 615–619.
121. Lopes, G.C., Rosa, L.M., Mori, M., Nunhez, J.R., Martignoni, W.P. CFD study of industrial FCC risers: The Effect of outlet configurations on hydrodynamics and reactions // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2012. – Vol. 12. – P. 88–103.
122. Воробьев, А., Ивашкина, Е.Н., Чузлов, В.А., Антонов, А.В., Максимова, У.В. Математическое моделирование промышленного реактора каталитического крекинга / А. Воробьев, Е.Н. Ивашкина, В.А. Чузлов, А.В. Антонов, У.В. Максимова // *Химическая промышленность сегодня*. – 2023. – № 3. – P. 28-37.
123. Nazarova, G.Y. A model of catalytic cracking: Product distribution and catalyst deactivation depending on saturates, aromatics and resins content in feed / G.Y. Nazarova, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, A.V. Vosmerikov, L.N. Vosmerikova, A.V. Antonov // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – P. 701-718.
124. Vorbev, A. Simple model of an industrial catalytic cracking riser reactor / A. Vorbev, V. Chuzlov, E. Ivashkina, A. Antonov // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2023. – Vol. 62. – P. 22005-220

125. Vorobev, A. Development of a Two-Fluid Hydrodynamic Model for a Riser Reactor / A. Vorobev, A. Antonov, G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, V. Chuzlov, T. Kaliyev // *Chemical Engineering and Technology*. – 2022. – Vol. 45. – P. 709–716.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Функции термодинамических параметров по:

✓ методе К.С. Pitzer:

$$\frac{(H_0^0 - F_T^0)}{T} = R \left[\frac{3}{2} \ln M + 4 \ln T - \ln P + \frac{1}{2} \ln(I_1 I_2 I_3 \times 10^{117}) - \ln \delta \right] - 10.23$$

$$\frac{(H_T^0 - H_0^0)}{T} = C_p = 4R = 7.948$$

$$S_T^0 = \frac{(H_0^0 - F_T^0)}{T} + \frac{(H_T^0 - H_0^0)}{T}$$

✓ методе К.Г. Joback:

$$T_b = 198.2 + \sum$$

$$T_f = 122.5 + \sum$$

$$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \sum - (\sum)^2]^{-1}$$

$$P_c = (0.113 + 0.0032 n_A - \sum)^{-2}$$

$$V_c = 17.5 + \sum$$

$$\Delta H_{f298}^0 = 68.29 + \sum$$

$$\Delta G_{f298}^0 = 53.88 + \sum$$

$$C_p^0 = \sum (a) - 37.93 + [\sum (b) + 0.210]T + [\sum (c) - 3.91 \times 10^{-4}]T^2 \\ + [\sum (d) + 2.06 \times 10^{-7}]T^3$$

$$\Delta H_{vb} = 15.30 + \sum$$

$$\Delta H_f = -0.88 + \sum$$

$$\eta_L = MW \times \exp\left\{\left[\sum \eta_A - 597.82\right]/T + \sum \eta_B - 11.202\right\}$$

✓ методе L. Coniglio:

$$C_P^*(T) = 4R + R \sum_{j=1}^{n_G} N_j GC_{P_j}^*(T)$$

Где:

$$GC_{P_j}^*(T) = \sum_{i=1}^5 A_{ji} E\left(\frac{i\theta_j}{T}\right)$$

✓ методе L. Constantinou-R. Gani:

$$\Delta H_f^0(298.15K) = 10.835 + \left[\sum_k N_k(hf1k) + W \sum_j M_j(hf2j)\right]$$

$$\Delta G_f^0(298.15K) = -14.83 + \left[\sum_k N_k(gf1k) + W \sum_j M_j(gf2j)\right]$$

$$(T_b^0)^2 = \sum_i N_i e_i t_i$$

$$\Delta H_v^0 = h_0 + \sum_i N_i e_i h_i$$

$$(T_c - t_0)^2 = t_{dom} + \sum_i N_i e_i t_{ci}$$

$$P_c^{-0.5} = p_{dom} + \sum_i N_i e_i p_{ci}$$

$$V_c = v_{dom} + \sum_i N_i e_i v_{ci}$$

✓ методе J. Marrero:

$$\exp\left(\frac{T_m}{T_{m0}}\right) = \sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k}$$

$$\exp\left(\frac{T_b}{T_{b0}}\right) = \sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k}$$

$$\exp\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k}$$

$$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2} = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$$

$$(V_c - V_{c0}) = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$$

$$(G_f - G_{f0}) = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k}$$

$$(H_f - H_{f0}) = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k}$$

$$(H_V - H_{V0}) = \sum_i N_i H_{V1i} + \sum_j M_j H_{V2j}$$

$$(H_{fus} - H_{fus0}) = \sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б.1 – Технологический контроль процесса каталитического крекинга

| Наименование стадий процесса каталитического крекинга | Контролируемые параметры | Метод контроля (Стандарт) |
|---|--|------------------------------|
| Сырье | | |
| фр.350–500 °С (гидроочищенный вакуумный дистиллят) | 1. Плотность при 15°С и 20°С, кг/м ³ | ГОСТ 31072, ГОСТ 31392 |
| | 2. Фракционный состав: - начало кипения, °С | ASTM D 1160 |
| | 3. Содержание серы, % мас. | ГОСТ 32139 |
| | 3 Содержание металлов (Fe, Cu, Ni, V, Na), ppm | ASTM D5863 |
| | 5. Коксуемость, % мас. | ГОСТ 19932 |
| | 6. Содержание механических примесей, % мас. | ГОСТ 6370 |
| | 7. Содержание воды, % масс. | ГОСТ 2477 |
| | 8. Коэффициент рефракции при 20°С | ASTM D1747 |
| | 9. Анилиновая точка, °С | ASTM D 611 |
| | 10. Вязкость кинематическая при 50°С, сСт | ГОСТ 31391 |
| | 11. Содержание общего азота, % мас. | ASTM D4629, ASTM D4620 |
| | 12. Бромное число, г/100 г | ASTM D 1159, |
| продукты | | |
| Жирный газ | 1. Компонентный состав, % мас. - сумма C5 и выше | ГОСТ 14920 |

| Продолжение таблицы Б.1 | | |
|--|---|---|
| Нестабильный бензин | 1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ | ГОСТ 3900 |
| | 2. Фракционный состав: - температура начала кипения, °С | ГОСТ 2177, |
| фр. 195–340 °С (легкий газойль) | 1. Плотность при 20°С, кг/м ³ | ГОСТ 3900, |
| | 2. Плотность при 15°С, кг/м ³ | ГОСТ 31072, ГОСТ 31392 |
| | 3. Фракционный состав, °С: - температура начала кипения | ГОСТ 2177, ГОСТ ИСО 3405, ASTM D 86 |
| | 4. Содержание серы, мг/кг, ppm | ГОСТ ISO 20884, ГОСТ ISO 20846 ГОСТ 32139, ASTM D 2622 |
| | 5. Содержание воды, % мас. | ГОСТ 2477 |
| | 6. Температура вспышки в закрытом тигле, °С | ГОСТ 6356 |
| | 7. Температура застывания, °С | ГОСТ 20287, ASTM D 6749 |
| | 8. Содержание азота, мг/кг (ppm). | ASTM D6749 |
| | 9. Бромное число, г/100 г топлива | ASTM D 1159 |
| | 10. Содержание ароматиче- ских углеводородов, % мас. | ASTM D 6591, ГОСТ ЕН 12916 |
| фр. более 340 °С (компоненты котельного топлива) | 1. Плотность при 20 °С, кг/м ³ | ГОСТ 3900 |

| Продолжение таблицы Б.1 | | |
|-------------------------|---|----------------------------|
| | 2. Содержание воды, % масс | ГОСТ 2477 |
| | 3. Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с | ГОСТ 31391 |
| | 4. Содержание механических примесей, % масс. | ГОСТ 6370 |
| | 5. Зольность, % мас. | ГОСТ 1461 |
| | 6. Коксуемость, % мас. | ГОСТ 19932, |
| | 7. Содержание серы, % масс. | ГОСТ 32139 |
| | 8. Температура застывания, °C | ГОСТ 20287, ASTM D 6749 |

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Копия свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU2025615789

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ**

Номер регистрации (свидетельства):
2025615789
Дата регистрации: 07.03.2025
Номер и дата поступления заявки:
2025614429 07.03.2025
Дата публикации и номер бюллетеня:
07.03.2025 Бюл. № 3

Автор(ы):
Форутан Саба Казвини (IR),
Ивашкина Елена Николаевна (RU),
Григораш Михаил Степанович (RU)
Правообладатель(и):
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» (RU)

Название программы для ЭВМ:

Модуль расчета термодинамических параметров реакций каталитического крекинга методом функциональных групп в структуре углеводородных молекул

Реферат:

Программа предназначена для расчета термодинамических параметров реакций каталитического крекинга на основе функциональных групп в структуре углеводородных молекул. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: _ расчет термодинамических параметров реакций, таких как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса; - расчет термодинамических параметров реакций с участием всех типов изомеров углеводородов – реагентов и продуктов; - расчет термодинамических параметров реакций при любом значении температуры процесса каталитического крекинга.

Язык программирования: Python

Объем программы для ЭВМ: 1,56 Мб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2025615789

**Модуль расчета термодинамических параметров
реакций каталитического крекинга методом
функциональных групп в структуре углеводородных
молекул**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Форутан Саба Казвини (IR), Ивашкина Елена
Николаевна (RU), Григориаш Михаил Степанович (RU)*



Заявка № 2025614429

Дата поступления 07 марта 2025 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 07 марта 2025 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 0692e7c1a6300b542401670bca2026
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025

Ю.С. Зубов