

УДК 66.011

## ФОРМАЛИЗОВАННЫЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Н.В. Чеканцев, А.В. Кравцов, Т.В. Дуброва

Томский политехнический университет

E-mail: domik86nik@mail.ru

*Предложена схема возможных реакций, протекающих на платинооксидном катализаторе среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции СИ-2. Расчеты, выполненные с использованием программно-реализованной кинетической модели, построенной на основе этой схемы, показали удовлетворительную сходимостью с экспериментальными данными, что подтверждает адекватность предложенного формализованного механизма реальному процессу, протекающему на поверхности катализатора.*

### Введение

В России вплоть до настоящего времени базовым и практически единственным процессом для производства высокооктановых бензинов остается реформинг.

Однако требования современных европейских и мировых стандартов по снижению как бензола так и ароматики в целом при одновременном сохранении высоких показателей по октановому индексу приводят к необходимости внедрения в производство моторных топлив комплекса технологий. Главным условием перевода производства автобензинов на сорта с пониженным содержанием ароматических углеводородов и требуемым фракционным составом является организация производства высокооктановых неароматических компонентов. Среди всего существующего набора продуктов — алкилаты, олигомеризаты, индивидуальные углеводороды, изомеризаты — последние наиболее привлекательны благодаря их относительно низкой себестоимости и доступности сырья [1].

Практически все действующие производства на основе каталитических процессов работают не в оптимальном режиме и имеют большие резервы по экономическим и технологическим критериям. Естественно, что на этих производствах в той или иной степени проводятся работы по моделированию и оптимизации действующих технологий. Например, для технологии промышленной подготовки и первичной заводской переработки нефти, газа и газового конденсата, представленных, в основном, процессами массо- и теплопередачи, уже разработаны и широко используются как в проектных и научно-исследовательских институтах, так и на предприятиях лучшие системы технологического моделирования — PRO-2 (разработка американской фирмы SIMSCI) и HYSYS (разработка канадской фирмы HYPROTTECH). Из отечественных аналогов заслуживает внимания GIBBS (разработка специалистов ООО «Топэнергобизнес», г. Москва). Однако все известные моделирующие системы, которые используются в расчетах процессов переработки углеводородного сырья, не учитывают реакционной способности компонентов углеводородного сырья, нестационарности состояния реакционной поверхности катализатора и его потенциала. По этой причине эти системы моделирова-

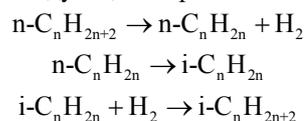
ния не могут быть использованы для мониторинга, прогнозирования и оптимизации промышленных процессов переработки углеводородного сырья.

Целью данной работы является разработка формализованного механизма превращений углеводородов пентан-гексановой фракции и создание на его основе математической модели.

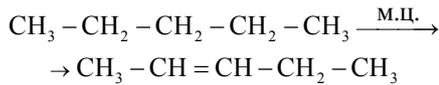
### Теоретическая часть

Построение математической модели начинается с составления формализованной схемы превращения реагентов на активной поверхности катализатора. Следует отметить, что метод математического моделирования значительно усложняется в случае процессов переработки углеводородного сырья. С одной стороны, учет в модели детального механизма позволяет решать задачи расчета контактных аппаратов и прогнозировать работу установки на длительный период. С другой стороны, это приводит к сложности математического описания, затрудняет практическое использование вследствие неточности определения параметров модели. Следовательно, необходимо формализовать механизм превращения реагентов и учитывать те реакции, которые оказывают наибольшее влияние на выход продукта (брутто-реакции). Процесс формализации начинается с анализа механизма и термодинамических расчетов вероятности протекания реакций по величине свободной энергии Гиббса.

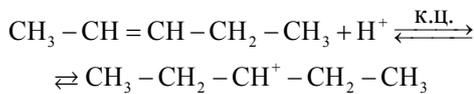
В процессе изомеризации происходит перегруппировка молекулярной структуры нормальных парафинов в их изомеры с более высоким октановым числом. Изомеризация парафинов на бифункциональных катализаторах протекает по механизму, который предусматривает участие в реакции как металлических, так и кислотных центров катализатора. Схему изомеризации парафинов можно представить следующим образом:



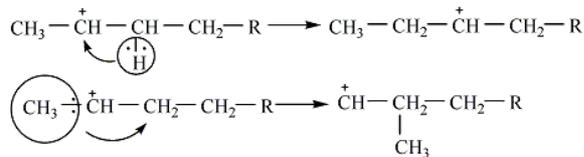
На начальной стадии происходит дегидрирование n-парафина на металлических центрах (м.ц.) катализатора [2]:



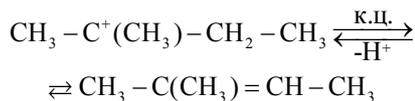
Образовавшийся олефин на кислотном центре (к.ц.) превращается в карбоний-ион, который легко изомеризуется:



Изомеризация карбониевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:



Изомерные карбоний-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализатора изомеризации:



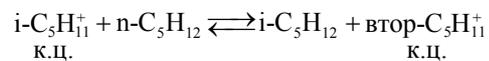
На металлических центрах адсорбируются большие количества водорода. Кроме того, металлы адсорбируют молекулы олефинов, взаимодействуя с электронами их двойных связей. Вероятно, связь Н-Н в молекуле водорода значительно ослаблена в результате адсорбции молекулы  $\text{H}_2$  на поверхности металлического катализатора; по этой

причине можно рассматривать каталитическую гидрогенизацию как реакцию радикального присоединения. Двойная связь в олефинах также до некоторой степени ослаблена, и ее электроны становятся более доступными в том случае, когда олефин адсорбирован на поверхности металла [2].

Таким образом, возникает ситуация, когда молекула олефина, адсорбированная в активированном состоянии на поверхности металла-катализатора, сближается с атомами водорода, расположенными в более глубоких слоях металла-катализатора.

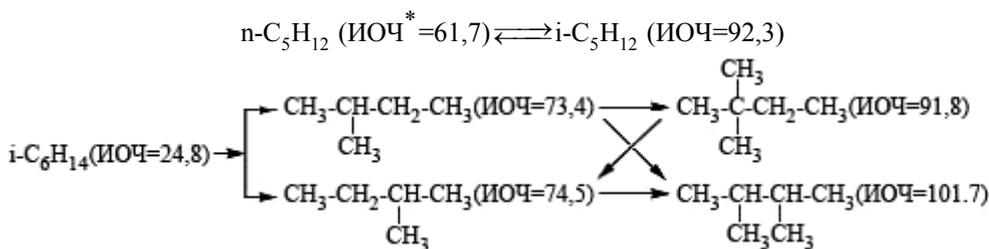
Реагирующие частицы, таким образом, фиксируются вместе на матрице до тех пор, пока между ними происходит реакция; образующаяся молекула парафина, не имеющая доступных электронов, не сорбируется металлом, поэтому отделяется от поверхности катализатора, освобождая место для адсорбции следующей молекулы олефина. Эта десорбция гидрированного продукта с реакционного участка очень важна, поскольку только очень небольшая часть общей поверхности катализатора имеет достаточную активность для влияния на гидрогенизацию. Это можно объяснить тем, что расстояния между атомами металлов в кристаллах катализаторов очень изменчивы, и только в том случае, когда эти расстояния соизмеримы с длиной связи С=С (или Н-Н), кристалл металла-катализатора содержит активный участок [3].

На кислотных центрах возможно также протекание реакции по схеме:

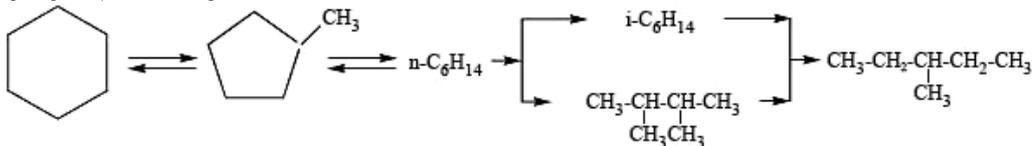


Помимо парафинов изомеризации подвергаются другие классы углеводородов. Рассмотрим основные схемы превращений [3]:

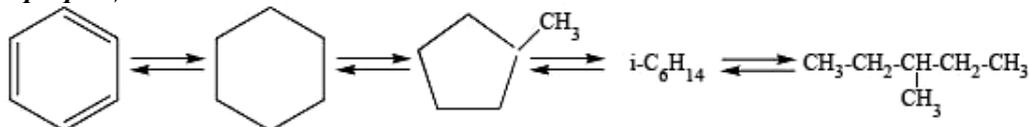
### Изомеризация парафинов:



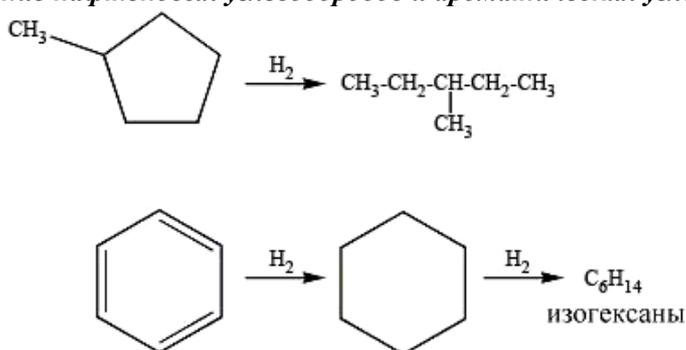
### Превращения нафтенов:



### Превращения бензола:



**Гидрирование нафтеновых углеводородов и ароматических углеводородов**



\*ИОЧ – исследовательское октановое число

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации n-алканов в качестве металлического компонента используются платина и палладий, а в качестве носителя – фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия.

Учет в модели детального механизма, включающего все промежуточные стадии и промежуточные вещества, не возможен, т. к. в используемых данных хроматографического анализа сырья и продуктов процесса не приводятся данные по промежуточным соединениям [2].

**Экспериментальная часть**

Нами была принята схема превращений, в которой компоненты фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> представлены индивидуально, а компоненты фракции C<sub>7+</sub> – агрегированным соединением (реакционной серией, которая объединяет 2,2 диметилпентан, 3 метилгексан, 3,3 диметилгектан и другие).

Была составлена следующая схема превращений:

**Реакции изомеризации:**

- 1) n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>;
- 2) n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> = i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>;
- 3) n-C<sub>6</sub>H<sub>16</sub> = 2-МП;
- 4) n-C<sub>6</sub>H<sub>16</sub> = 3-МП;
- 5) 2-МП = 3-МП;
- 6) 2-МП = 2,3-ДМБ;
- 7) 2,3-ДМБ = 2,2-ДМБ;
- 8) n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> = i-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>;
- 9) ЦГ = МЦП.

**Реакции гидрокрекинга:**

- 1) C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 2) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 3) C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 4) i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> + H<sub>2</sub> = Г;

- 5) C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 6) i-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 7) C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 8) 2-МП + H<sub>2</sub> = Г;
- 9) 3-МП + H<sub>2</sub> = Г;
- 10) 2,3-ДМБ + H<sub>2</sub> = Г;
- 11) 2,2-ДМБ + H<sub>2</sub> = Г;
- 12) C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> + H<sub>2</sub> = Г;
- 13) i-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> + H<sub>2</sub> = Г.

**Реакции дегидроциклизации:**

- 1) n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> = ЦГ + H<sub>2</sub>;
- 2) 2-МП = МЦП + H<sub>2</sub>;
- 3) 3-МЦП = МЦП + H<sub>2</sub>;
- 4) 2,3-ДМБ = МЦП + H<sub>2</sub>;
- 5) 2,2-ДМБ = МЦП + H<sub>2</sub>;
- 6) C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> = z-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> + H<sub>2</sub>;
- 7) i-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> = z-C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> + H<sub>2</sub>.

**Реакции дегидрирования нафтенов:**

- 1) ЦГ = БЗ + 3H<sub>2</sub>;
- 2) МЦП = БЗ + 3H<sub>2</sub>,

где МП – метилпентан, ДМБ – диметилбутан, ЦГ – циклогексан, МЦП – метилциклопентан, Г – газ, БЗ – бензол, ДМЦП – диметилциклопентан, МЦГ – метилциклогексан, i, z, n – углеводороды изо-, цикло- и нормального строения.

Данный набор реакций можно представить в виде схемы, рисунок.

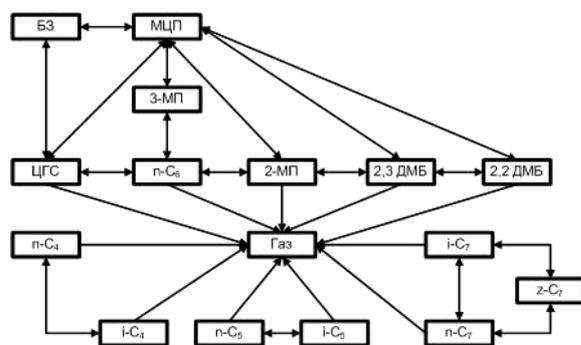
Математическая модель процесса изомеризации представляет собой систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^n \pm W_j, \quad i = 1...m, \quad j = 1...n.$$

Уравнение теплового баланса

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{\rho c_p} \sum_{j=1}^n (\pm \Delta H_j W_j), \quad j = 1...n.$$

где  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, моль/м<sup>3</sup>,  $T$  – температура, К,  $\rho$  – плотность смеси, кг/м<sup>3</sup>,  $c_p$  – теплоемкость смеси, кДж/моль·К,  $\Delta H_i$  – энтальпия  $i$ -го углеводорода, кДж/моль,  $W_i$  – скорость реакции  $i$ -го углеводорода, моль/м<sup>3</sup>·с,  $\tau$  – время контакта, с,  $m$  – количество компонентов;  $n$  – количество реакций.



**Рисунок.** Формализованная схема механизма процесса изомеризации

Начальные и граничные условия:  $C_i(0) = C_{i,0}$ ;  $T(0) = T_{нач}$ .

Таким образом, размерность системы уравнений математической модели совпадает с количеством веществ, концентрация которых определяется в расчетах, плюс одно уравнение для определения профиля температуры по реактору.

Программная реализация модели выполнена в интегрированной среде Delphi 7. Исходными данными для расчета являются состав сырья и технологические условия ведения процесса (входное давление, входная температура, расход и плотность сырья и водородсодержащего газа, состав водородсодержащего газа).

На программно реализованной модели был проведен расчет процесса изомеризации на платинооксидном катализаторе СИ-2, таблица.

### Выводы

Выполненные расчеты с использованием программно-реализованной кинетической модели по-

казали удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными. Погрешность расчета по целевым реакциям сопоставима с погрешностью хроматографического анализа и составляет 3...6%. Это подтверждает правильность выбранного уровня детализации механизма, который позволяет полностью использовать все экспериментальные данные с реальной промышленной установки и одновременно отражает физико-химическую сущность процесса.

**Таблица.** Сравнительная таблица результатов расчета и экспериментальных данных

Дата	14.11.2006			13.03.2007		
	Сырье, мас. %	Катализат (расч.), мас. %	Катализат (эксп.), мас. %	Сырье, мас. %	Катализат (расч.), мас. %	Катализат (эксп.), мас. %
ИОЧ	67,13	80,52	80,60	69,67	82,19	82,00
Углеводороды						
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	0,13	0	0	0,18	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0,70	0,57	0	0,70	0,06
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,10	1,19	2,01	2,16	2,28	3,28
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,01	0,14	1,36	0,03	0,12	1,05
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	27,58	12,88	13,68	33,68	14,24	14,85
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	13,17	28,89	29,77	19,85	39,15	39,85
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	17,84	6,25	5,61	12,95	4,67	4,34
2-МП	14,36	15,73	14,07	12,12	11,75	11,12
3-МП	7,95	8,24	8,04	6,61	5,97	6,35
2.2ДМБ	0,34	10,54	10,48	0,36	9,73	9,40
2.3ДМБ	1,24	4,34	4,13	1,38	3,58	3,31
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,04	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
z-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,52	0,37	0,19	0,12	0,09	0,11
ЦП	4,41	4,25	3,24	3,95	3,83	2,62
МЦП	8,24	3,72	3,65	4,98	2,07	1,88
МГ	1,80	1,32	2,63	0,65	0,62	1,34
БЗ	1,17	1,04	0	1,08	0,94	0
ДМЦП	0,20	0,20	0,14	0,05	0,05	0,11
МЦГ	0,03	0,03	0,41	0	0	0,30

Впервые для процесса пентан-гексановой фракции предложен уровень детализации формализованного механизма превращений углеводородов, который заключается в рассмотрении компонентов фракции C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> индивидуально, а компонентов фракции C<sub>7+</sub> – агрегированным соединением.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полункин Я.М., Анисеев М.Н., Ромашкин В.А., Макеев С.А., Шакун А.Н., Федорова М.Л., Белый А.С. Опыт эксплуатации новых катализаторов в производстве современных бензинов в Рязанской нефтеперерабатывающей компании // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2007. – № 5. – С. 19–22.
2. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 759 с.
3. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс: Пер. с англ. – М.: Химия, 2000. – 176 с.

4. Мариманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 4. – С. 22–31.
5. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов: Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT, 2000. – 192 с.
6. Бурсиан Н.Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. – Л.: Химия, 1985. – 192 с.

Поступила 17.04.2008 г.