

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ

© 2012 г. В. И. Топильников, М. Х. Сосна, А. Л. Лapidус

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина

E-mail: k-13@mail.ru; dr.michael.sosna@gmail.com; albert@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 21.09.2011 г.

Разработана математическая модель гидрокрекинга парафинов, получаемых методом Фишера–Тропша (Ф–Т), позволяющая учитывать такие характеристики катализаторов гидрокрекинга, как кислотность, количество металлических центров и центров адсорбции. Предлагаемая в работе модель может быть использована для исследований в области совершенствования катализаторов гидрокрекинга.

Задача получения синтетических углеводородных топлив из альтернативного сырья сегодня достаточно актуальна. Одним из наиболее доступных источников сырья являются каменные и бурые угли. Путем газификации углей получают синтез-газ, из которого по методу Ф–Т производят нормальные парафины различной молекулярной массы. Топлива, получаемые на основе продуктов процесса Ф–Т, как правило, не соответствуют требованиям, предъявляемым к современным моторным топливам, поэтому продукты процесса Ф–Т требуют предварительной химической переработки, позволяющей улучшить эксплуатационные характеристики будущих топлив. Продукты процесса Ф–Т, получаемые на кобальтовом катализаторе, преимущественно состоят из линейных парафинов и не содержат таких каталитических ядов, как сера и азот; эти особенности необходимо учитывать при их переработке. Эффективными методами химической переработки данных продуктов являются гидрогенизационные процессы, которые применяются в нефтяной промышленности для решения различных задач, от гидроочистки нефтяных фракций до гидроизомеризации бензинов [1]. Каждый из этих процессов имеет свои особенности [2], которые не позволяют применять их для гидрооблагораживания продуктов процесса Ф–Т.

Понятия и принципы, на которых базируется модель

В литературе [3] представлена математическая модель процесса гидрокрекинга нормальных парафинов. Данная кинетическая модель основывается на групповых объединениях, теории активированного комплекса и принципе

“единичного события”. Рассмотрим суть этих понятий.

Групповые объединения. В рассматриваемой модели процесса гидроизомеризации и гидрокрекинга учитываются изомеры парафинов, имеющие не больше трех метильных заместителей [3]. Количество изомеров, удовлетворяющих условиям моделирования, очень велико и рассматривать их все в одной модели невозможно, поэтому структурные изомеры с одинаковым числом метильных заместителей объединяются в групповые объединения; в дальнейшем уже эти групповые объединения рассматриваются как индивидуальные вещества (табл. 1). Например, изомеры гептана (C_7H_{16}) с одним, двумя и тремя метильными заместителями объединяются в следующие групповые объединения (этильные заместители нами не рассматриваются, так как вероятность их образования значительно ниже по сравнению с метильными заместителями [3]).

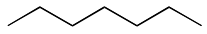
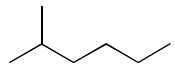
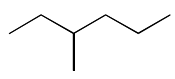
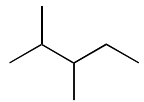
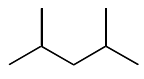
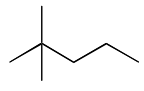
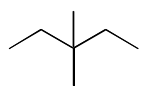
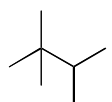
Теория активированного комплекса. Согласно теории активированного комплекса (ТАК) [4], значение константы скорости реакции зависит от изменения энтальпии и энтропии как функций строения промежуточного активированного комплекса и продукта реакции. В работе используется следующая рабочая гипотеза: если все изомеры с одинаковым числом метильных заместителей вошли в состав групповых объединений, то скорости реакций для этих изомеров, входящих в групповые объединения, будут одинаковыми.

Единичное событие. Скорость конверсии *n*-гептана записывается в виде

$$-w_{n-C_7} = k_1 C_{n-C_7} + k_2 C_{n-C_7}, \quad (1)$$

где k_i — константа скорости реакции *i*, C — концентрации *n*-гептана.

Таблица 1. Групповые объединения для изомеров с числом атомов углерода, равным 7

Нормального (<i>NP</i>)	<i>n</i> -Гептан	
Моноразветвленные (<i>MBP</i>)	2-Метилгексан	
	3-Метилгексан	
Диразветвленные (<i>DBP</i>)	2,3-Диметилпентан	
	2,4-Диметилпентан	
	2,2-Диметилпентан	
	3,3-Диметилпентан	
Триразветвленные (<i>TBP</i>)	2,2,3-Триметилбутан	

Скорости образования изомеров записываются в следующем виде

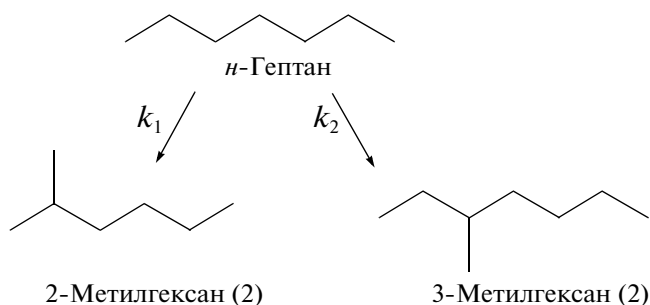
$$w_1 = k_1 C_{n-C_7}, \quad (2)$$

$$w_2 = k_2 C_{n-C_7}, \quad (3)$$

Так как 2-метилгексан и 3-метилгексан входят в одно групповое объединение $MB-C_7$ и *n*-гептан входит в объединение $NP-C_7$, соответственно значения скоростей реакций k_1 и k_2 равны (обозначим их как k_i), поэтому уравнение (1) записывается в следующем виде:

$$-w_{NP-C_7} = 2k_i C_{NP-C_7}. \quad (4)$$

Реакция изомеризации *n*-гептана представлена на рис. 1.

**Рис. 1.** Схема изомеризации *n*-гептана.

Число 2 в уравнении (4) — это так называемое число единичных событий n_e , которое показывает количество возможных направлений реакций данного типа; на основании этого уравнения (2)–(3) записываются в следующем виде:

$$w_{MB-C_7} = n_e k_i C_{NP-C_7}. \quad (5)$$

Число единичных событий рассчитывается численными методами, например, перебором путей образования продуктов [5].

Вывод уравнения скорости реакции

Гидрокрекинг и гидроизомеризация — процессы, протекающие на поверхности гетерогенных катализаторов. Катализаторы гидрокрекинга — это полифункциональные каталитические системы, обеспечивающие одновременное протекание различных химических и физических процессов [6].

Парафины в реактор гидрокрекинга поступают в виде газожидкостной смеси, поэтому вначале рассчитывается газожидкостное равновесие при температуре и давлении процесса.

Парафины, находящиеся в жидкой фазе, адсорбируются на поверхности катализатора [3, 7],

$$P_i^{liq} \leftrightarrow P_i^{ads}, \quad (6)$$

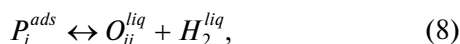
где P — парафин, i — число атомов углерода в молекуле.

Для описания этого процесса используется изотерма адсорбции Ленгмюра. Физическая адсорбция протекает равновесно, поэтому концентрация адсорбированных парафинов может быть описана с помощью изотермы Ленгмюра

$$C_{P_i}^{ads} = \frac{C_{sat} K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}{1 + \sum_i K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}, \quad (7)$$

где C_{sat} — насыщенная поверхность катализатора, $K_{L_{P_i}}$ — ленгмюровские равновесные коэффициенты адсорбции, liq — парафины жидкой фазы, ads — парафины, адсорбированные на поверхности катализатора.

Адсорбированные парафины дегидрируются на металлических центрах катализатора. Соответствующий парафин P_i превращается в олефин O_j :



где j — местоположение двойной связи.

Предполагается, что олефины и водород остаются в жидкой фазе (водород растворяется в парафинах и олефинах), поэтому реакции гидрирования/дегидрирования равновесны. Это предположение позволяет записать концентрацию олефинов через адсорбированный парафин:

$$C_{O_j}^{liq} = \frac{K_{DH}^{P_i \leftrightarrow O_j} C_{P_i}^{ads}}{C_{H_2}^{liq}}. \quad (9)$$

Комбинированием уравнений (7) и (9) получаем:

$$C_{O_j}^{liq} = \frac{K_{DH}^{P_i \leftrightarrow O_j} C_{sat} K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}{C_{H_2}^{liq} \left(1 + \sum_i K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq} \right)}. \quad (10)$$

Олефины, образующиеся на металлических центрах, протонируются на кислотных центрах катализатора с образованием протонов:



где k — местоположение положительно заряженного атома углерода.

Необходимо отметить, что каждый олефин может образовать два карбокатиона в зависимости от положения двойной связи. Если двойная связь в крайней позиции, то получаемый карбокатион будет первичным, и не будет учитываться в реакциях. Индекс k используется для обозначения всех возможных карбокатионов, которые могут быть образованы из конкретного олефина. Реакция протонирования/депротонирования равно-

весная, из этого можно получить концентрацию карбокатиона через концентрацию олефина:

$$C_{R_{ik}^+} = K_{pr/de}^{O_{ij} \leftrightarrow R_{ik}^+} C_{O_{ij}}^{liq} C_{H^+} \quad (12)$$

(C_{H^+} — концентрация протонных центров на поверхности катализатора).

Константы (де)протонирования и (де)гидрирования теперь могут быть записаны в виде соответствующих констант единичного события с использованием следующих двух уравнений:

$$K_{pr/de}^{O_{ij} \leftrightarrow R_{ik}^+} = \frac{\sigma_{O_{ij}}^{gl}}{\sigma_{R_{ik}^+}^{gl}} \tilde{K}_{pr/de}^{O_{ij} \leftrightarrow R_{ik}^+}, \quad (13)$$

$$K_{DH}^{P_i \leftrightarrow O_{ij}} = \frac{\sigma_{P_i}^{gl}}{\sigma_{O_{ik}}^{gl} \sigma_{H_2}^{gl}} \tilde{K}_{DH}^{P_i \leftrightarrow O_{ij}}, \quad (14)$$

где $\sigma_{O_{ij}}$ — глобальное число симметрии олефина, σ_{P_i} — глобальное число симметрии парафина (равно 18 для n -парафина, 27, 81, 162, 243 для изомеров), σ_{H_2} — глобальное число симметрии водорода (равно 2).

Объединяя уравнения (13), (14) и (10), получаем

$$C_{R_{ik}^+} = \frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_{P_i}^{gl}}{\sigma_{R_{ik}^+}^{gl} \sigma_{H_2}^{gl}} \right) \times \sum_{j=1}^n \frac{\tilde{K}_{pr/de}^{O_{ij} \leftrightarrow R_{ik}^+} \tilde{K}_{DH}^{P_i \leftrightarrow O_{ij}} C_{sat} C_{H^+} K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}{C_{H_2}^{liq} \left(1 + \sum_i K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq} \right)}. \quad (15)$$

Сделано допущение, что соответствующие вторичные и третичные олефины (вторичными названы олефины, у которых двойная связь находится только при вторичных атомах углерода, третичными — олефины, у которых двойная связь находится при третичном атоме углерода) превращаются только во вторичные и третичные карбокатионы. На основании этого, концентрация соответствующего (вторичного или третичного) карбокатиона запишется в следующем виде:

$$C_{R_{ik}^+} = \frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_{P_i}^{gl}}{\sigma_{R_{ik}^+}^{gl} \sigma_{H_2}^{gl}} \right) \frac{\tilde{K}_{pr/de}^{O_{ij} \leftrightarrow R_{ik}^+} \tilde{K}_{DH}^{P_i \leftrightarrow O_{ij}} C_{sat} C_{H^+} K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}{C_{H_2}^{liq} \left(1 + \sum_i K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq} \right)}, \quad (16)$$

где индекс i обозначает число атомов углерода в молекуле, а k характеризует тип молекулы: вторичная или третичная.

Реакции изомеризации и крекинга имеют первый порядок по карбокатиону [3], уравнения скорости реакции имеют следующий вид:

$$r_{R_{ik}^+} = n_e \tilde{k}_{isom}(m, n) C_{R_{ik}^+}, \quad (17)$$

$$r_{R_{ik}^+} = n_e \tilde{k}_{cr}(m, n, no) C_{R_{ik}^+}, \quad (18)$$

где n_e — число событий, $\tilde{k}_{isom}(m, n)$, $\tilde{k}_{cr}(m, n, no)$ — константа скорости реакции “единичного события” изомеризации и крекинга, соответственно, m , n — тип исходного и образующегося группового объединения, no — тип образующегося при крекинге олефина (вторичный или третичный), $C_{R_{ik}^+}$ — концентрация карбокатионов на поверхности цеолита.

Концентрация карбокатиона на поверхности цеолита определяется по уравнению (19) [3]

$$C_{R_{ik}^+} = \frac{1}{n} \left(\frac{\sigma_{P_i}^{gl}}{\sigma_{R_{ik}^+}^{gl} \sigma_{H_2}^{gl}} \right) \times \frac{\tilde{K}_{pr/de}^{(O_{ij} \leftrightarrow m_{ik})} C_{sat} C_{H^+} K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq}}{C_{H_2}^{liq} \left(1 + \sum_i K_{L_{P_i}} C_{P_i}^{liq} \right)} \sum_{j=1}^n \tilde{K}_{isom}^{(O_{ij} \leftrightarrow O_r)} \tilde{K}_{DH}^{(P_i \leftrightarrow O_{ij})}, \quad (19)$$

где $\sigma_{R_{ik}^+}^{gl}$ — глобальное число симметрии карбокатиона [8] (i — число атомов углерода в молекуле, k — тип карбокатиона), $\sigma_{P_i}^{gl}$ — глобальное число симметрии парафина, $\sigma_{H_2}^{gl}$ — глобальное число симметрии водорода, n — параметр, зависящий от типа карбокатиона (для вторичного $n = 2$, для третичного $n = 3$), $K_{pr/de}$ и K_{DH} — константы (де)протонирования и (де)гидрирования, соответственно, C_{sat} — концентрация адсорбционных центров на поверхности катализатора, $K_{L_{P_i}}$ — ленгмюровские равновесные коэффициенты адсорбции; C_{H^+} — концентрация протонных центров на поверхности катализатора, $C_{P_i}^{liq}$ — концентрация парафина в жидкой фазе, n_e — число событий, $\tilde{k}(m_{ik}, w_{ik})$ — константа скорости соответствующей реакции.

Постоянные C_{sat} , C_{H^+} и константа равновесия протонирования/депротонирования $\tilde{K}_{pr/de}^{(O_r \leftrightarrow m_{ik})}$ выносятся из уравнения (3) и объединяют с константой скорости реакции “единичного события”, получая комплексную константу скорости реакции “единичного события”

$$\tilde{k}_a^*(m_{ik}, w_{ik}) = \tilde{k}(m_{ik}, w_{ik}) \tilde{K}_{pr/de}^{(O_r \leftrightarrow m_{ik})} C_{sat} C_{H^+}, \quad (20)$$

где $\tilde{k}_a^*$ — комплексная константа скорости реакции единичного события изомеризации или крекинга.

Объединяя уравнения (17), (18) и (19), получают уравнение скорости расходования карбокатиона:

$$r_{R_{ik}^+} = n_e \tilde{k}_a^*(m_{ik}, w_{ik}) C_{R_{ik}^+}. \quad (21)$$

Комплексную константу скорости реакции единичного события вычисляют на основании экспериментальных данных, поэтому все постоянные и переменные, характеризующие свойства катализатора, входят в нее.

Подтверждение адекватности модели

Представленной в работе [3, 7] информации недостаточно для воспроизведения модели процесса. Чтобы ее дополнить, была составлена система уравнений для описания химических реакций, рассчитаны константы равновесия реакций протонирования/депротонирования и газожидкостное равновесие на входе в реактор. Внесенные в модель дополнения могут сказаться на ее точности, поэтому необходимо проверить соответствие доработанной модели с литературными данными [7], для этого проведем расчеты при тех же условиях, что были использованы в работе [7] (на рис. 2–4 представлены результаты расчетов исходной и воспроизведенной модели).

Приведенные рисунки показывают, что результаты, полученные с помощью воспроизведенной математической модели, хорошо согласуются с литературными данными.

Исследование работы модели процесса гидрокрекинга в зависимости от кислотности катализатора

Недостатком воспроизведенной модели является то, что такие параметры катализатора, как кислотность и число центров адсорбции, входят в состав комплексной константы скорости реакции, и поэтому не являются параметрами моделирования. В связи с этим любое изменение состава катализатора требует новых экспериментов по определению комплексных констант скоростей. Использование кислотности и числа центров адсорбции в качестве параметров моделирования позволит проводить моделирование процессов гидрокрекинга, а также прогнозировать необходимый состав катализатора, что сократит объем экспериментов.

Чтобы использовать кислотность при моделировании, из уравнения (21) вынесем параметр кислотности из комплексной константы скорости единичного события. Получаем уравнение (22),

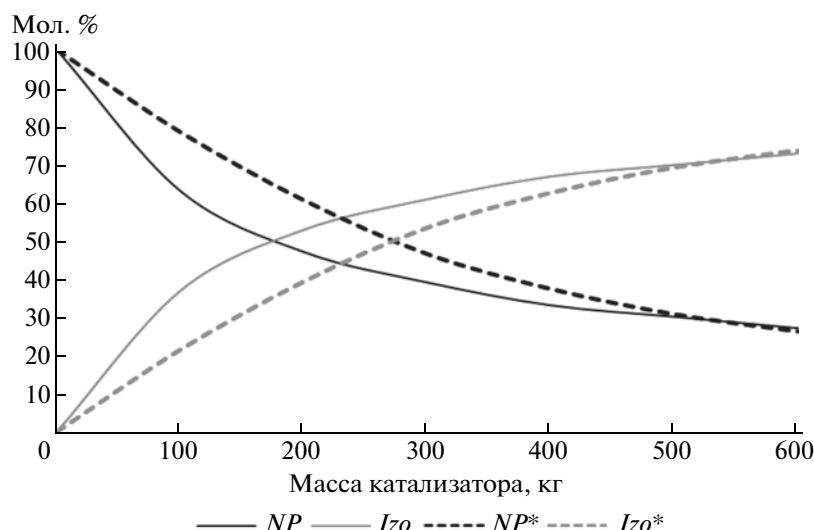


Рис. 2. Изменение количества *n*- и *изо*-парафинов в зависимости от массы катализатора гидрокрекинга при $T = 304.4^{\circ}\text{C}$, $P = 35.5$ бар, $[\text{H}_2]/[\text{C}_n\text{H}_m] = 9$ моль/моль, сырье $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, конверсия $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34} \sim 10\text{--}15\%$ *NP*, *Izo* — доля нормальных и изопарафинов по литературным данным [3], *NP**, *Izo** — доля нормальных и изопарафинов, рассчитанная с помощью моделирования (пунктирные линии).

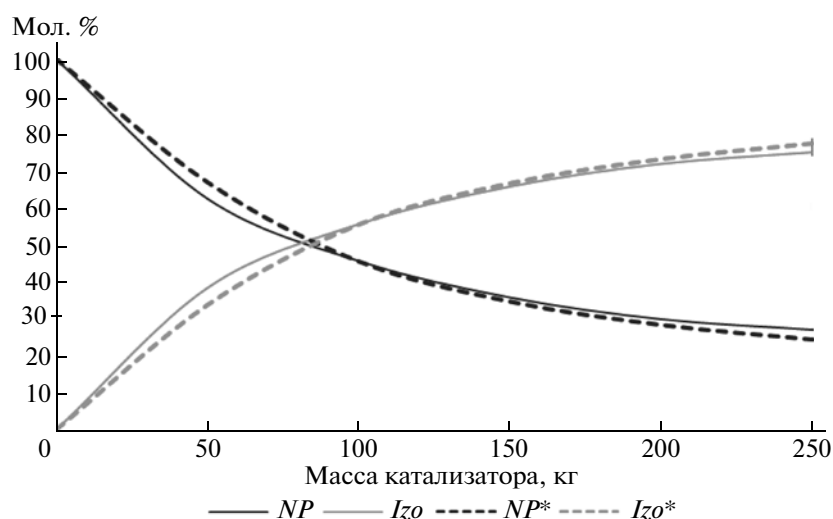


Рис. 3. Изменение количества *n*- и *изо*-парафинов в зависимости от массы катализатора гидрокрекинга при $T = 321.3^{\circ}\text{C}$, $P = 35.5$ бар, $[\text{H}_2]/[\text{C}_n\text{H}_m] = 9$ моль/моль, сырье $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, конверсия $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34} \sim 10\text{--}15\%$.

Таблица 2. Сравнение литературных и расчетных данных

Катализатор	Кислотность	Литературные данные [9]			Результаты моделирования		
		$\text{C}_1\text{--C}_4$	$\text{C}_5\text{--C}_9$	$\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$	$\text{C}_1\text{--C}_4$	$\text{C}_5\text{--C}_9$	$\text{C}_{10}\text{--C}_{20}$
Pd/SA-88	0.067	9.70	38.80	51.50	11.98	38.14	49.89
Pd/SA-31	0.095	11.40	41.00	47.60	13.58	42.14	44.28
Pd/SA-43	0.126	12.80	49.10	38.10	15.00	45.50	39.50
Pd/SA-69	0.140	13.90	48.50	37.60	15.56	46.76	37.69
Pd/SA-57	0.153	17.90	55.20	26.90	16.04	47.81	36.15

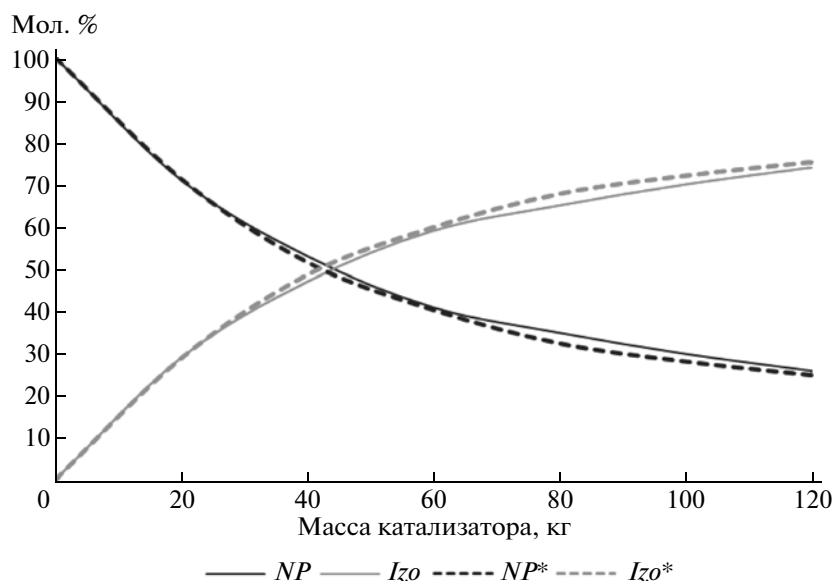


Рис. 4. Изменение количества *n*- и *изо*-парафинов в зависимости от массы катализатора гидрокрекинга при $T = 332.4^{\circ}\text{C}$, $P = 35.5$ бар, $[\text{H}_2]/[\text{C}_n\text{H}_m] = 9$ моль/моль, сырье $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, конверсия $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34} \sim 10\text{--}15\%$.

Сравнительный анализ результатов моделирования и литературных данных по селективности [9]

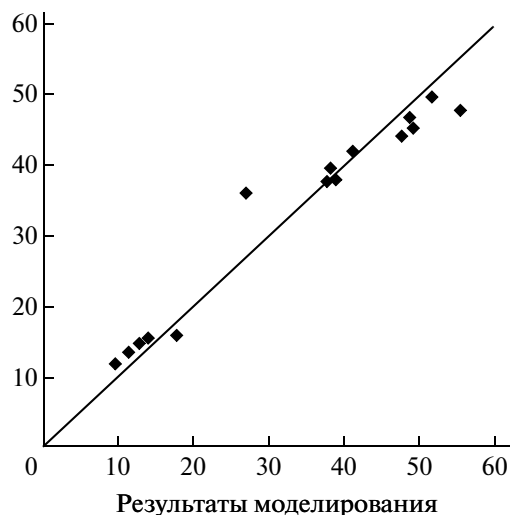


Рис. 5. Сравнение результатов моделирования и литературных данных по селективности.

в котором кислотность фигурирует как свойство катализатора и параметр процесса:

$$r_{R_{ik}}^+ = n_e \tilde{k}_a^* C_{\text{H}^+}(m_{ik}, w_{ik}) C_{R_{ik}}^+. \quad (22)$$

Из-за отсутствия экспериментальных данных для гидрокрекинга парафинов на цеолитном катализаторе воспользовались данными, приведенными в [9]. В данной работе приведены зависимости селективности процесса гидрокрекинга

(фракции твердых парафинов $\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{34}$), проводимого в условиях термостатированного автоклава под давлением водорода с использованием каталитических систем $\text{Pd}/\text{SA}\text{--}\text{X}$ (палладий на алюмосиликатах, где X — массовое содержание SiO_2). Исследовали изменение кислотности катализатора и ее влияние на селективность гидрокрекинга методом варьирования массового содержания SiO_2 . Использование значений кислотности алюмосиликатного катализатора позволит выявить тенденцию влияния кислотности как параметра моделирования на процесс гидрокрекинга (в рамках нашей математической модели).

При представленных в работе [9] условиях расчета 320°C , 40 бар, $[\text{H}_2]/[\text{C}_n\text{H}_m] = 9$, минимальной кислотности и составе сырья были проведены расчеты и определены селективности по фракциям. Затем проведены расчеты при остальных значениях кислотности. Результаты представлены в табл. 2.

Показатели селективности по фракциям удовлетворительно согласуются во всем диапазоне кислотности (см. рис. 5).

Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод, что модель, учитывающая кислотность катализатора в качестве параметра, хорошо согласуется с экспериментальными данными, т.е. данный подход верен. В дальнейшем следует обратить внимание на разработку математической модели, позволяющей с помощью подстановки соответствующих параметров проводить расчеты для процесса гидрокрекинга, протекающего на катализаторах различной природы. Для разработки подобного подхода необходимы

экспериментальные данные о процессах гидрокрекинга, полученные для различных типов катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 868 с.
2. *Ахметов С.А.* Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. СПб.: Недра, 2006. 672 с.
3. *Baltanas Mi.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. № 7. P. 899.
4. *Глестон С.* Теоретическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 630 с.
5. *Clymans P.J.* // Comp. and Chem. Eng. 1984. V. 8. № 2. P. 137.
6. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004. 288 с.
7. *Kumar H.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 12. P. 4075.
8. *Рид Р.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
9. *Lee J.* // J. Ind. Eng. Chem. 2010. V. 16. № 5. P. 790.