

Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической изомеризации методом математического моделирования

А.Г. Фасхутдинов¹, И.В. Ахметов², А.Е. Мусина²

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября 141, Уфа, Россия, 450075

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Космонавтов 1, Уфа, Россия, 450062

Аннотация. В связи с переходом отечественной нефтеперерабатывающей промышленности на выпуск автобензинов, соответствующих стандарту «Евро-5», актуальной задачей становится снижение содержания ароматических углеводородов и, в особенности, бензола в моторном топливе при одновременном сохранении значения октанового числа. Известно, что основное количество ароматики в автомобильных бензинах образуется в процессе каталитического риформинга. Каталитическая изомеризация легких парафинов в свою очередь позволяет получать высокооктановый компонент автомобильного бензина с минимальным содержанием ароматики.

1. Введение

Целевым назначением процесса каталитической изомеризации является получение высокооктановых изокомпонентов автомобильных бензинов. Данный процесс обладает высокой эффективностью, поскольку в качестве сырья используются такие низкооктановые компоненты нефти, как фракции НК – 62⁰С, а также рафинаты каталитического риформинга. Процесс осуществляется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов [1].

2. Основные параметры процесса

Температура. С увеличением температуры скорость реакции возрастает, но только до ограничиваемого равновесием предела. Верхний предел температуры ограничен усилением реакций гидрокрекинга, вследствие которой образуются легкие газы.

Давление. Давление существенно влияет на кинетику целевых и нежелательных реакций процесса. Установлено, что повышение давления при прочих равных условиях ведет к снижению глубины, при этом селективность изомеризации повышается.

3. Материальный баланс

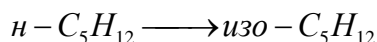
Таблица 1. Материальный баланс процесса.

Сырье на установку	% масс.
а) ВСГ	2,67
Фр. НК-62 ⁰ С	97,33
б) Стаб. изомеризат	83,86
Рецикл	6,14
ВСГ	1,30
Углеводородный газ	4,90
Потери	3,80

4. Термодинамический расчет процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции

Целью является изучение влияния основных параметров (температуры, давления) на равновесную степень превращения в реакциях изомеризации пентан-гексановой фракции с получением высокооктановых компонентов автобензинов.

Подробный расчет приведен для реакции:



Для выполнения термодинамического расчета нам необходимы следующие данные[2]:

Таблица 2. Термодинамические показатели пентана и изопентана.

Компонент	ΔH_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль*К	C_{p298}^0 Дж/моль*К	$T_{кр}, K$	$P_{кр}, атм$
Н-пентан	-146,54	349,2	120,3	469,6	33,7
Изо-пентан	-154,58	343,8	118,9	460,8	33,3

4.1. Расчет теплового эффекта химической реакции

По закону Гесса тепловой эффект реакции равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta H_p^0 = -154,58 - (-146,54) = -8,04 \text{ кДж/моль}$$

4.2. Расчет теплового эффекта по уравнению Кирхгофа

При помощи уравнения Кирхгофа можно определить тепловой эффект при различных температурах.

Рассчитаем тепловой эффект химической реакции в интервале температур нашего процесса, например при температуре 413 К (140⁰С):

$$\Delta H_p^{413} = \Delta H_p^0 + \int_{298}^{413} -1,4 \cdot dT = -8040 - 1,4 \cdot (413 - 273) = -8201 \text{ Дж/моль}$$

При других температурах расчет ведется аналогично.

4.3. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала

Критерием принципиальной осуществимости процесса при постоянном давлении и температуре является изобарно-изотермический потенциал G (энергия Гиббса), равный:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$$

где ΔS_{298}^0 - разность стандартных абсолютных энтропий продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.

$$\Delta S_p^0 = \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^0)]_{\text{прод.}} - \sum_{i=1}^n [v_i (\Delta S_{298}^0)]_{\text{исх.}}$$

Подставляя числовые значения, получим:

$$\Delta S_p^0 = 343,8 - 349,2 = -5,4 \text{ Дж/моль.}$$

Рассчитаем ΔG_T^0 при температуре 413 К (140°C):

$$\Delta G_{413}^0 = -8040 - 413 \cdot (-5,4) = -5809,8 \text{ Дж/моль.}$$

При других температурах расчет ведется аналогично.

4.4. Расчет констант равновесия

При $P > 0,5$ МПа (давление в реакторе каталитической изомеризации 3,0-3,2 МПа) давление заменяется летучестью (фугитивностью) f , тогда получим:

Летучесть является функцией давления. По мере уменьшения давления газа летучесть приближается по величине к давлению ($f=P$).

Отношение летучести к давлению называется коэффициентом активности (Y):

$$\frac{f}{P} = Y$$

Коэффициент активности газа является функцией приведенных параметров (температуры t и давления π).

$$Y = f(t; \pi),$$

где $t = T/T_{кр}$:

$$\pi = P/P_{кр}$$

Из вышеприведенных уравнений получаем:

$$K_p = \frac{K_f}{K_Y}$$

где K_Y - отношение произведения коэффициентов активностей продуктов реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению коэффициентов активностей исходных веществ.

При стандартных условиях константа летучести определяется по изменению изобарно-изотермического потенциала:

$$\ln K_f = -\frac{\Delta G}{RT}$$

$$K_f = e^{-\Delta G/(RT)}$$

Применив вышеуказанные формулы, вычислим константу равновесия при $T=413$ К и $P=3,2$ МПа. Сначала вычислим приведенную температуру и давление для каждого реагента:

Для н-пентана:

$$\pi = \frac{3,2}{3,37} = 0,950$$

$$t = \frac{413}{469,6} = 0,879$$

Для изо-пентана:

$$\pi = \frac{3,2}{3,33} = 0,961$$

$$t = \frac{413}{460,8} = 0,896$$

Таблица 3. Приведенные значения для интервала температур 403-443 К.

T, К	н-пентан		изо-пентан	
	π	t	π	t
403		0,86		0,87
407		0,87		0,88
413		0,88		0,896
416	0,950	0,89	0,961	0,90
421		0,9		0,91
425		0,91		0,92
430		0,92		0,93
435		0,93		0,94
440		0,94		0,95
443		0,94		0,96

Коэффициенты активности при приведенных давлениях и температурах находим по диаграмме [3].

Таблица 4. Значения коэффициентов активности для интервала температур 403-443 К.

T, К	Y (н-пентан)	Y (изо-пентан)
403	0,525	0,53
407	0,53	0,54
411	0,54	0,545
416	0,55	0,55
421	0,56	0,565
425	0,57	0,575
430	0,575	0,58
435	0,59	0,595
441	0,6	0,62

Константы активности рассчитаем K_Y по уравнению:

$$K_Y = \frac{K_Y^{прод.}}{K_Y^{исх.}}$$

Константы растворимости рассчитаем K_p по уравнению:

$$K_p = \frac{K_f}{K_Y}$$

Полученные результаты сведем в таблицу 5:

Таблица 5. Значения констант равновесия для интервала температур 403-443 К.

T, К	K_Y	K_p
403	1,0095	5,70585
407	1,0188	5,52193
411	1,0093	5,44643
416	1	5,34373
421	1,0089	5,15229

425	1,0088	5,04254
430	1,0087	4,9113
435	1,0085	4,78686
441	1,0333	4,53271

4.5. Расчет равновесного выхода

По константе равновесия можно рассчитать максимальный (равновесный) выход продуктов реакции в заданных условиях.

$$x = \left(\frac{K_p}{K_p + P} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Полученные результаты равновесных выходов x при давлении $P=3,2$ МПа ($P=32$ атм.) сведем в таблицу 6:

Таблица 6. Результаты равновесных выходов для интервала температур 403-443 К.

T, K	K_p	x
403	5,70585	0,389006
407	5,52193	0,383621
411	5,44643	0,381374
416	5,34373	0,37828
421	5,15229	0,372398
425	5,04254	0,368956
430	4,9113	0,36477
435	4,78686	0,360727
441	4,53271	0,35224

5. Заключение

Так как $\Delta H < 0$, то реакция экзотермическая, следовательно, процесс необходимо вести с отведением тепла.

Так как $\Delta G < 0$, то процесс протекает самопроизвольно в интервале температур от 403 К до 443 К.

При давлении 3,2 МПа равновесный выход максимален при температуре 403-407 К.

Значит, для наибольшего выхода изо-пентана процесс целесообразно вести при температуре 403-407 К, при давлении 3,2 МПа с отводом тепла.

6. Литература

- [1] Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
- [2] Татевский, В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / В.М. Татевский. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 412 с.
- [3] Танатаров, М.А. Технологические расчеты установок переработки нефти. Учебное пособие для вузов / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов, Н.Д. Волошин, П.А. Золотарев. – М.: Химия, 1987. – 352 с.

Increase resource efficiency of the catalytic isomerization process by mathematical modeling

A.G. Faskhutdinov¹, I.V. Akhmetov², A.E. Musina²

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Prospect Oktyabrya 141, Ufa, Russia, 450075

²Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov 1, Ufa, Russia, 450062

Abstract. In connection with the transition of the domestic oil refining industry to the production of gasoline that meets the Euro-5 standard, in particular, benzene in motor fuel, while maintaining octane values. It is known that the main amount of aromatics in automobile gasolines is formed in the process of catalytic reforming. Catalytic isomerization of light paraffins, in turn, can produce a high-octane component of automotive gasoline with a minimum aromatics content.

Keywords: model, catalysis, petrol, isomerization.