

Разработка 16-компонентной кинетической модели каталитического крекинга и решение обратной задачи кинетики на ее основе

Г.И. Маннанова¹, Г.Р. Бикбова²

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, просп. Октября 141, Уфа, Россия, 450075

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

Аннотация. В данной статье представлена 16-компонентная модель каталитического крекинга вакуумного газойля, позволяющая учитывать количество и качество целевых и побочных продуктов процесса: бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, легких и тяжелых каталитических газойлей. Для решения прямой задачи-решения системы дифференциальных уравнений использован метод Рунге-Кутты 4 порядка, для решения обратной задачи – выбора констант скорости химических превращений применен метод прямого поиска минимизации функции суммы отклонений расчетных значений от экспериментальных. Таким образом, были выбраны константы скорости реакции для разработанной модели.

1. Введение

Каталитический крекинг является важнейшим процессом получения компонентов бензина, наряду с каталитическим риформингом. В нефтепереработке каталитический крекинг позволяет увеличить глубину переработки нефти за счет вовлечения в процесс тяжелых фракций. Получаемый компонент бензинов характеризуется высоким октановым числом, малым содержанием ароматических соединений, что очень важно для производства экологически чистого продукта [1]. Кроме этого, продуктами процесса являются ценные для нефтехимии легкие пропан – пропиленовая фракция и бутан-бутиленовая фракция. В связи с этим, изучение и моделирование механизма процесса каталитического крекинга, как одного из повышающих глубину переработки нефти, является важной и актуальной задачей.

Ранее нами была проведена работа по изучению и анализу опубликованных в отечественной и зарубежной литературе существующих моделей процесса каталитического крекинга [2]. На основе полученной информации разработана несколько моделей [3,4]. В данной работе приведены общий вид и результаты расчетов по шестнадцатикомпонентной модели.

2. Шестнадцатикомпонентная кинетическая модель

Целью разработки кинетической модели являлась возможность оценки не только количества целевого продукта – бензина каталитического крекинга, но и его качества – структурный, фракционный состав, октановое число. Также по этой модели можно оценить выход ценного для нефтехимических производств сырья – пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой

фракций, а также количество и качественные показатели фракции легкого каталитического газойля, который является компонентом дизельного топлива.

Схема превращений, которая используется в предложенной модели, приведена на рисунке 1.

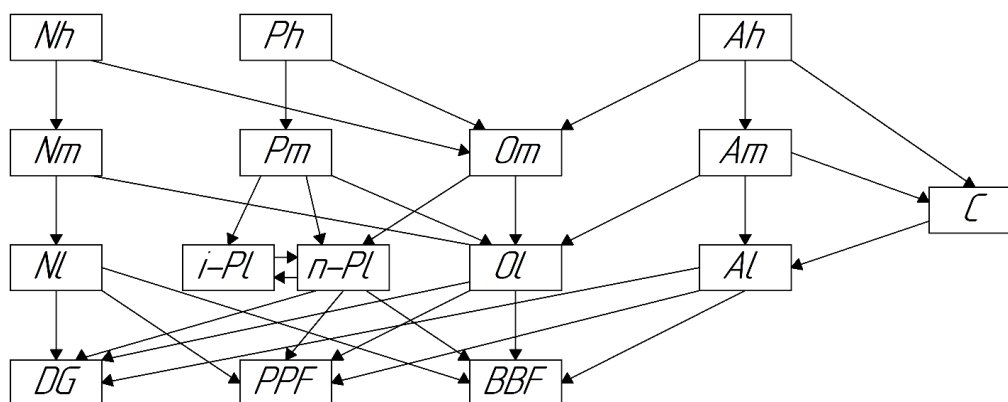


Рисунок 1. 16-компонентная кинетическая модель.

Обозначения в данной схеме приведены в таблице 1.

Таблица 1. Обозначения в кинетической модели каталитического крекинга.

Обозначение	Компонент	Средняя молекулярная масса, кг/кмоль	Принадлежность к продукту
Nh	Тяжелые нафтенy (C ₂₄ -C ₄₀)		Тяжелый
Ph	Тяжелые парафины (C ₂₄ -C ₄₀)	400	каталитический газойль
Ah	Тяжелые ароматика (C ₂₄ -C ₄₀)		
Nm	Средние нафтенy (C ₁₃ -C ₂₃)		Легкий
Pm	Средние парафины (C ₁₃ -C ₂₃)	200	каталитический газойль
Om	Средние олефины (C ₁₃ -C ₂₃)		
Am	Средняя ароматика (C ₁₃ -C ₂₃)		
Nl	Легкие нафтенy (C ₅ -C ₁₂)		
n-Pl	Легкие нормальные парафины (C ₅ -C ₁₂)	100	Бензин
i-Pl	Легкие изопарафины (C ₅ -C ₁₂)		
Ol	Легкие олефины (C ₅ -C ₁₂)		
Al	Легкая ароматика (C ₅ -C ₁₂)		
DG	Жирный газ	16	-
PPF	Пропан-пропиленовая фракция	43	-
BBF	Бутан-бутиленовая фракция	57	-
C	Смолы + кокс	600	-

Основой кинетической модели является следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[y_1]}{dt} &= -k_1[y_1] - k_8[y_1] \\ \frac{d[y_2]}{dt} &= -k_2[y_2] - k_9[y_2] \\ \frac{d[y_3]}{dt} &= -k_3[y_3] - k_{10}[y_3] - k_{15}[y_3] \\ \frac{d[y_4]}{dt} &= k_1[y_1] - k_4[y_4] - k_{11}[y_4] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[y_5]}{dt} &= k_2[y_2] - k_5[y_5] - k_{12}[y_5] - k_{30}[y_5] \\ \frac{d[y_6]}{dt} &= k_3[y_3] - k_6[y_6] - k_{13}[y_6] - k_{16}[y_6] \\ \frac{d[y_7]}{dt} &= k_8[y_1] + k_9[y_2] + k_{10}[y_3] - k_7[y_7] - k_{14}[y_7] \\ \frac{d[y_8]}{dt} &= k_4[y_4] - k_{18}[y_8] - k_{19}[y_8] - k_{20}[y_8] \\ \frac{d[y_9]}{dt} &= k_5[y_5] + k_{14}[y_7] - k_{21}[y_9] - k_{22}[y_9] - k_{23}[y_9] - k_{32}[y_9] + k_{31}[y_{16}] \\ \frac{d[y_{10}]}{dt} &= k_6[y_6] - k_{17}[y_{10}] - k_{24}[y_{10}] - k_{25}[y_{10}] - k_{26}[y_{10}] \\ \frac{d[y_{11}]}{dt} &= k_{11}[y_4] + k_{12}[y_5] + k_{13}[y_6] + k_7[y_7] - k_{27}[y_{11}] - k_{28}[y_{11}] - k_{29}[y_{11}] \\ \frac{d[y_{12}]}{dt} &= k_{15}[y_3] + k_{16}[y_6] + k_{17}[y_{10}] \\ \frac{d[y_{13}]}{dt} &= k_{18}[y_8] + k_{21}[y_9] + k_{24}[y_{10}] + k_{27}[y_{11}] \\ \frac{d[y_{14}]}{dt} &= k_{19}[y_8] + k_{22}[y_9] + k_{25}[y_{10}] + k_{28}[y_{11}] \\ \frac{d[y_{15}]}{dt} &= k_{20}[y_8] + k_{23}[y_9] + k_{26}[y_{10}] + k_{29}[y_{11}] \\ \frac{d[y_{16}]}{dt} &= k_{30}[y_5] - k_{31}[y_{16}] + k_{32}[y_9] \end{aligned}$$

Разделение легких парафинов на нормальные и изо-парафины позволит сделать оценку октанового числа, так как оно напрямую зависит от структуры углеродной цепи. Например, в таблице 2 показаны значения октановых чисел для нормальных и разветвленных углеводородных структур C₅ – C₈.

Таблица 2. Октановые числа некоторых предельных углеводородов [5].

Нормальные парафины		и малоразветвленные		Изопарафины	
Название	ИОЧ	МОЧ	Название	ИОЧ	МОЧ
н-пентан	61,7	61,9	Изопентан	92,3	90,3
н-гексан	24,8	26,0	Неопентан	105,0	117,0
Монометилпентаны	73,9	74,0	2,2-диметилбутан	91,8	93,4
н-гептан	0,0	0,0	2,3-диметилбутан	105,8	94,3
2-метилгексан	42,4	46,4	2,4-диметилпентан	83,1	83,8
3-метилгексан	52,0	55,0	2,2-диметилпентан	92,8	95,6
3-этилпентан	65,0	69,3	3,3-диметилпентан	80,8	86,6
н-октан	-15,0	-20,0	2,2,3-триметилбутан	112,1	101,1
2-метилгептан	21,7	23,8	3-этил-2-метилпентан	87,3	88,1
3-метилгептан	26,8	35,0	3-этил-3-метилпентан	80,0	88,7
4-метилгептан	26,7	39,0	2,3,4-триметилпентан	102,7	95,9
3-этилгексан	33,5	52,4	2,2,4-триметилпентан	100,0	100,0
2,5-диметилгексан	55,5	55,7	2,2,3-триметилпентан	109,6	99,9
2,4-диметилгексан	65,2	69,9	2,3,3-триметилпентан	106,1	99,4
2,3-диметилгексан	71,3	78,9	2,2,3,3-тетраметилбутан	137,0	117,0
3,4-диметилгексан	76,3	81,7			
2,2-диметилгексан	72,5	77,4			
3,3-диметилгексан	75,5	83,4			

3. Результаты расчетов по шестнадцатикомпонентной модели

Для расчета констант скоростей реакций, описывающих химические превращения в реакторе каталитического крекинга, применены производственные данные из статьи [6], которые относятся к секции С-200 на установке каталитического крекинга КТ-1/1 ОАО «Газпромнефть-ОМПЗ».

Сырьем процесса является вакуумный газойль, содержащий тяжелые нафтеновые, парафиновые и ароматические соединения. С учетом производственных данных, рассчитаны исходные концентрации компонентов в начале реакции:

- тяжелые нафтены: 0,1849 г/мл;
- тяжелые парафины: 0,4065 г/мл;
- тяжелые ароматические соединения: 0,3129 г/мл.

Далее нами были посчитаны концентрации продуктов в реакционной смеси. Результаты расчета приведены в таблице 2.

Таблица 3. Производственные значения концентраций в реакционной смеси.

Компонент	Концентрация, г/мл	Принадлежность к продукту
C _{Nh}	0,0057	Тяжелый каталитический газойль
C _{Ph}	0,0011	
C _{Ah}	0,0670	
C _{Nm}	0,0039	
C _{Pm}	0,0187	
C _{Am}	0,0802	Легкий каталитический газойль
C _{Om}	0,0032	
C _{Nl}	0,0565	
C _{Pl}	0,1905	
C _{Al}	0,1850	Бензин
C _{ol}	0,1024	
C _{КОКС}	0,0387	Кокс
C _{DG}	0,0498	Сухой газ
C _{PPF}	0,0458	Пропан-пропилновая фракция
C _{BVF}	0,0506	Бутан-бутиленовая фракция

В расчетах нами применялось программное обеспечение Matlab. Для решения задачи Коши использовался метод Рунге-Кутты 4 порядка (прямая задача). Константы скоростей реакций находились из условия минимума функции $z(k_1, \dots, k_{15}) = \sum_1^{15} |y_i - y_{\text{exp } i}|$, где $y_{\text{exp } i}$ – значение концентрации компонентов в реакционной смеси, полученных из производственных данных. Для поиска минимума данной функции (обратная задача кинетика) применялся метод прямого поиска [7,8].

Результаты расчетов приведены в таблицах 4,5.

Таблица 4. Расчетные значения констант скоростей химических реакций процесса каталитического крекинга.

№	k _i	№	k _i	№	k _i	№	k _i
1	4,7941	9	0,0060	17	0,4423	25	0,0375
2	5,9952	10	0,0063	18	0,2698	26	0,0050
3	2,5975	11	6,5347	19	0,0792	27	0,1689
4	6,1575	12	1,9594	20	0,2225	28	0,8340
5	6,9948	13	0,0063	21	0,5010	29	0,6125
6	3,1510	14	1,2948	22	0,0375	30	3,2744
7	4,8916	15	0,1240	23	0,2250	31	9,5884
8	1,0049	16	0,2292	24	0,0010	32	9,9996

Таблица 5. Погрешность расчета.

№	Компонент	Ошибка, %
1	Тяжелые нафтены (C ₂₄ -C ₄₀)	0,00
2	Тяжелые парафины (C ₂₄ -C ₄₀)	0,00
3	Тяжелые ароматика (C ₂₄ -C ₄₀)	0,00
4	Средние нафтены (C ₁₃ -C ₂₃)	0,00
5	Средние парафины (C ₁₃ -C ₂₃)	0,00
6	Средняя ароматика (C ₁₃ -C ₂₃)	0,00
7	Средние олефины (C ₁₃ -C ₂₃)	0,00
8	Легкие нафтены (C ₅ -C ₁₂)	0,00
9	Легкие парафины (C ₅ -C ₁₂)	0,00
10	Легкая ароматика (C ₅ -C ₁₂)	0,28
11	Легкие олефины (C ₅ -C ₁₂)	0,00
12	Кокс	0,00
13	Жирный газ	0,00
14	Пропан-пропиленовая фракция	0,00
15	Бутан-бутиленовая фракция	0,00
16	Легкие изопарафины	0,00

4. Обсуждение и заключения

В результате обзора и анализа литературных данных, составлена кинетическая модель на основе 16-компонентной схеме химических превращений процесса каталитического крекинга. Модель позволяет оценить количество целевых и побочных продуктов: бензина, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций, легкого и тяжелого каталитических газойлей, а также их структурный состав, и, как следствие, качественные показатели. Расчет по производственным данным показал хорошую сходимость новой модели по 15 из 16 компонентам. Таким образом, можно считать, что данная модель может адекватно описывать процесс каталитического крекинга, и по ней, в дальнейшем, можно будет исследовать и разрабатывать пути совершенствования процесса каталитического крекинга.

5. Литература

- [1] Исламова, Г.И. Обзор и анализ математических моделей процесса каталитического крекинга / Г.И. Исламова, И.М. Губайдуллин // Марчуковские научные чтения: Тезисы Международной конференции "Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики" – Новосибирск: ИПЦ НГУ, 2019. – С. 126-127.
- [2] Маннанова, Г.И. Тринадцатикомпонентная кинетическая модель процесса каталитического крекинга / Г.И. Маннанова, И.М. Губайдуллин, К.Ф. Коледина // Уфимская осенняя математическая школа: сборник тезисов Международной научной конференции, 2019. – С. 142-144.
- [3] Маннанова, Г.И. Разработка четырнадцатикомпонентной кинетической модели каталитического крекинга / Г.И. Маннанова, И.М. Губайдуллин, Г.Р. Бикбова // Математическое моделирование процессов и систем: материалы IX Международной молодежной научно-практической конференции, 2019. – С. 235-240.
- [4] Смышляева, Ю.А. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов / Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов, Ч.Т. Зыонг, Ф. Фан // Известия томского политехнического университета. – 2011. – Т. 3. – С. 75-80.
- [5] Иванчина, Э.Д. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева, Т.А. Шафран, С.В. Киселева, Д.В. Храпов, Н.В. Короткова, Р.В. Есипенко // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2017. – № 6. – С. 477-486.

- [6] Коледина, К.Ф. Многоцелевая оптимизация условий проведения каталитической реакции с базой данных целевых функций / К.Ф. Коледина, С.Н. Коледин, И.М. Губайдуллин // Математическое моделирование процессов и систем: материалы VIII Международной молодежной научно-практической конференции, 2018. – С. 15-18.
- [7] Коледин, С.Н. Информационная система оптимизации констант скоростей каталитической реакции с выбором параметров / С.Н. Коледин, С.А. Габитов, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин // Математическое моделирование процессов и систем: материалы VIII Международной молодежной научно-практической конференции, 2018. – С. 19-22.

Development of a 16-component kinetic model of catalytic cracking and solution of the inverse problem of kinetics on its basis

G.I. Mannanova¹, G.R. Bikbova²

¹Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, prospect Otyabrya 141, Ufa, Russia, 450075

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

Abstract. This article presents a 16-component model of catalytic cracking of vacuum gas oil, which allows to take into account the quantity and quality of the target and by-products of the process: gasoline, propane-propylene and butane-butylene fractions, light and heavy catalytic gas oils. To solve the direct problem of solving a system of differential equations, the Runge-Kutta method of order 4 is used, to solve the inverse problem of choosing the constants of the rate of chemical transformations, the method of direct search for minimizing the function of the sum of deviations of calculated values from experimental ones is applied. Thus, the reaction rate constants were chosen for the developed model.