

АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

На правах рукописи

З. Г. ПЕТРОВА

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КИНЕТИКЕ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель—М. Ф. Нагиев

Издательство Академии наук Азербайджанской ССР
Баку — 1952

102385

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. Киргизской ССР

Выбор методов проведения и регулирования технологических процессов является сложной задачей, требующей, прежде всего, умения сделать правильный кинетический анализ протекающего процесса.

С этой точки зрения очевидно, что разработка наиболее совершенной схемы процесса по превращению нефти и ее производных в ценнейшие продукты для народного хозяйства должна базироваться на знании кинетики углеводородных систем, причем кинетика каталитического крекинга нефтепродуктов не может рассматриваться изолированно от общей кинетики гетерогенных каталитических реакций. Рассмотрению теоретических исследований по кинетике гетерогенного каталитического крекинга посвящена 1-я глава диссертационной работы. Для полноты освещения вопроса вначале рассматривается кинетика гомогенных химических реакций, протекающих в струе.

Экспериментальные работы по кинетике каталитического крекинга рассмотрены во 2-й главе.

Учитывая, что эти две главы являются обзором имеющихся литературных работ, в настоящем реферате мы не приводим подробных выводов по этим главам, а излагаем только окончательные результаты проведенных в настоящей работе исследований.

Несмотря на то, что экспериментальные исследования по кинетике крекинга индивидуальных углеводородов не являются достаточно полными для описания кинетических закономерностей реакций различных классов углеводородов, тем не менее эти исследования позволяют сделать ряд важных обобщений. Результаты, полученные при крекинге чистых углеводородов, могут

быть использованы для понимания поведения основных классов углеводородов нефти при ее переработке как термической, так и каталитической.

В работе дается краткий обзор основных исследований, сделанных в этом направлении, и сравнивается поведение отдельных классов углеводородов при термическом и каталитическом крекинге, причем затронута область таких каталитических процессов, в которых в качестве катализатора применяются природные и синтетические алюмосиликаты.

Такое ограничение было принято исходя из того, что, во-первых, алюмосиликатные катализаторы получают все большее промышленное распространение, во-вторых, все современные промышленные процессы каталитического крекинга ведутся на алюмосиликатных катализаторах.

В диссертации рассмотрено поведение парафиновых, олефиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов над алюмосилицирконовым катализатором при температурных условиях каталитического крекинга.

Обзор как теоретического, так и экспериментального материала показал, что с точки зрения выводов кинетических закономерностей последовательным реакциям не уделялось достаточного внимания, несмотря на то, что эти реакции являются весьма важной группой химических реакций.

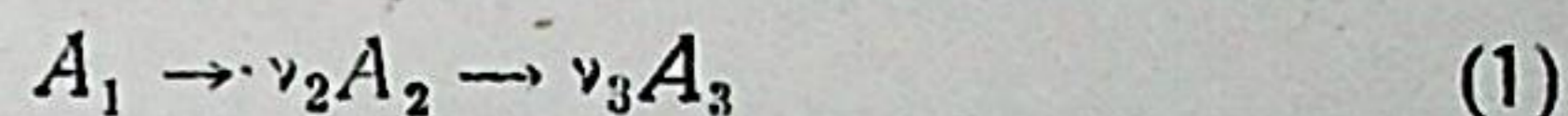
Кинетические зависимости последовательных реакций в гомогенных системах впервые были выведены русским ученым А. В. Раковским. Вопросы же кинетики гетерогенных последовательных реакций не получили своего полного разрешения ни в теоретических, ни в экспериментальных работах. Д. И. Орочко, А. В. Фрост, Г. К. Манкаш, Г. П. Борисова рассматривали реакцию каталитического крекинга как последовательную, применяя к этому случаю уравнения, полученные для гомогенных систем.

Такой подход к рассматриваемому явлению не согласуется с современными воззрениями на теорию процесса и не отвечает действительному механизму протекающего процесса. Но авторы, полностью отдавая себе отчет, применяют этот метод с тем, чтобы дать для практических целей, хотя и теоретически

неточное, но удовлетворительно описывающее выход продукта уравнение.

Кроме этой попытки, других работ по теории последовательных реакций на поверхности твердого тела не имеется. На основании изложенного выше представлялось весьма интересным вывести теоретические уравнения кинетики последовательных гетерогенных каталитических реакций и экспериментально проверить эти зависимости. Разрешению этих задач посвящена 3-я глава диссертационной работы.

Для разработки теории вопроса была рассмотрена последовательная химическая реакция, протекающая по схеме:



где ν — стехиометрические коэффициенты.

Текущие количества веществ обозначаются:
для $A_1 \rightarrow A_1 - m_1$
для $A_2 \rightarrow \nu_2 m_1 - m_2$
для $A_3 \rightarrow \nu_3 m_2$.

Исходя из основного постулата кинетики химических реакций, для данного случая можно написать:

$$W_1 = K_1 C_1 \quad (2)$$

$$W_2 = K_2 C_2 \quad (3)$$

где W_1 и W_2 — скорость химической реакции;
 K_1 и K_2 — константы скорости реакции.

Для поверхностных реакций величины C_1 и C_2 заменяем количеством соответствующего реагирующего вещества, адсорбированного на активных центрах единицы поверхности, вернее, пропорциональной этому количеству величиной доли поверхности, занятой адсорбированными молекулами, определяемой на основании уравнения адсорбционной изотермы.

Для рассматриваемого случая имеем:

$$W_1 = K_1 \frac{a_1 p_1}{1 + \sum a_r p_r} \quad (4)$$

$$W_2 = K_2 \frac{a_2 p_2}{1 + \sum a_r p_r} \quad (5)$$

где a и p — соответственно адсорбционные коэффициенты и парциальные давления.

Прореагировавшее количество одного из компонентов за единицу времени в элементе объема реактора dV определится:

$$dm_1 = W_1 \frac{dS}{dV} dV \quad (6)$$

$$dm_2 = W_2 \frac{dS}{dV} dV \quad (7)$$

где m — количество превращенного вещества.

При равномерной загрузке реактора катализатором одной геометрической формы величина $\frac{dS}{dV} = S_0 = \text{const}$. Заменяя $\frac{dS}{dV}$ через S_0 и подставляя значения W_1 и W_2 имеем:

$$dm_1 = K_1 S_0 \frac{a_1 p_1}{1 + \sum a_r p_r} dV \quad (8)$$

$$dm_2 = K_2 S_0 \frac{a_2 p_2}{1 + \sum a_r p_r} dV \quad (9)$$

После подстановки значений парциальных давлений в уравнения (8) и (9), введения следующих обозначений:

$$x = \frac{m_1}{A_1} \quad y = \frac{m_2}{A_1}$$

и ряда соответствующих преобразований имеем:

$$A_1 dx = \frac{K_1 S_0 a_1 P}{1 + Pa_1} \times$$

$$\times \frac{1-x}{1+x \left(\frac{1+Pa_2 v_2}{1+Pa_1} - 1 \right) + y \left(\frac{1+Pa_3 v_3}{1+Pa_1} - \frac{1+Pa_2}{1+Pa_1} \right)} dV \quad (10)$$

$$A_1 dy = \frac{K_2 S_0 a_2 P}{1 + Pa_1} \times$$

$$\times \frac{v_2 x - y}{1+x \left(\frac{1+Pa_2 v_2}{1+Pa_1} - 1 \right) + y \left(\frac{1+Pa_3 v_3}{1+Pa_1} - \frac{1+Pa_2}{1+Pa_1} \right)} dV \quad (11)$$

где P — общее давление системы.

Постоянные величины, входящие в выражения (10) и (11), обозначаем следующим образом:

$$\frac{K_1 S_0 a_1 P}{1 + Pa_1} = N_1$$

$$\frac{1 + Pa_2 v_2}{1 + Pa_1} - 1 = M_1$$

$$\frac{K_2 S_0 a_2 P}{1 + Pa_1} = N_2$$

$$\frac{1 + Pa_3 v_3}{1 + Pa_1} - \frac{1 + Pa_2}{1 + Pa_1} = M_2$$

Тогда имеем следующие окончательные дифференциальные зависимости:

$$dx = \frac{N_1}{A_1} \frac{1-x}{1 + M_1 x + M_2 y} dV \quad (12)$$

$$dy = \frac{N_2}{A_1} \frac{v_2 x - y}{1 + M_1 x + M_2 y} dV \quad (13)$$

Полученные выражения являются основными дифференциальными уравнениями, выражающими зависимость выхода продукта от объема. Используя эти уравнения, можно найти зависимость между x и y , которая выразится:

$$y = v_2 x + \frac{v_2}{\omega} (1-x) \left[1 - \frac{1}{(1-x)^\omega} \right], \quad (14)$$

где

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{1 - N_2/N_1}$$

Подставив уравнение (14) в (12), после интегрирования и ряда преобразований, получаем:

$$V = \frac{A_1}{N_1} \left[\left(\frac{v_2}{\omega} M_2 - M_2 v_2 - M_1 \right) x - (1 + M_1 + \right.$$

$$+ M_2 v_2) \ln(1-x) - M_2 \frac{v_2}{\omega(1-\omega)} (1-x)^{1-\omega} + M_2 \frac{v_2}{\omega(1-\omega)} \quad (15)$$

Это окончательное уравнение позволяет по заданному выходу одного из продуктов реакции и производительности по сырью определить необходимый объем реакционного аппарата.

Для проверки выведенной теоретической зависимости были проведены эксперименты по крекингу индивидуального углеводорода цетана и технического продукта керосина.

Опыты проводились по проточному методу над алюмосиликатным катализатором промышленного типа при температурах 450, 470 и 500°C и объемных скоростях от 0,150 до 5,020, которые определялись как объемы жидкого сырья на объем катализатора в час. Полученные экспериментальные данные дали возможность проверить применимость уравнения (15) для описания кинетических закономерностей реакции каталитического крекинга.

Аналитическое определение величины ω , входящей в уравнение (15), по выражению (14) представляет некоторые трудности. Для определения этой величины был разработан специальный графо-аналитический метод расчета.

Для этого представим уравнение (14) следующим образом:

$$\frac{y - v_2 x}{v_2(1-x)} \omega = 1 - (1-x)^{-\omega} \quad (16)$$

Если обозначить левую и правую части этого выражения через z_1 и z_2 и произвести их логарифмирование, то получим:

$$\lg(-z_1) = \lg \omega + \lg \frac{v_2 x - y}{v_2(1-x)} \quad (17)$$

$$\lg(1 - z_2) = -\omega \lg(1-x) \quad (18)$$

Совершенно очевидно, что данному значению x и y будет удовлетворять такое значение ω , при котором z_1 будет равен z_2 .

Полученное уравнение (17) представляет собой прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lg \frac{v_2 x - y}{v_2(1-x)}$ и имеющую \lg угла наклона, равный $\lg \omega$. Так как коэффициент при $\lg \omega$ равен 1, то угол наклона такой прямой равен 45°.

Уравнение (18) есть также уравнение прямой, проходящей через начало координат и имеющей \lg угла наклона, равный $\lg(1-x)$.

Определение величины ω производится следующим образом: при данном значении x и y произвольно задаемся величиной ω и в системе координат $\lg(1-z_2) - \omega$ находим значение $\lg(1-z_2)$. Зная величину $\lg(1-z_2)$, определяем z_2 .

На другом графике, в зависимости от величины ω , находим значение $\lg(-z_1)$ и, соответственно, z_1 . Таким образом, путем подбора находим для каждого значения x и y такую величину ω , при которой $z_1 = z_2$.

Обработка экспериментальных данных по этому методу показала, что при каждой из исследованных температур, в зависимости от объемной скорости, можно различить два значения ω . Одно значение ω соответствует низким объемным скоростям, другое — высоким. Экспериментальные данные дали возможность определить постоянные коэффициенты N_1 , M_1 , M_2 уравнения (15) и получить зависимость объема реакционного аппарата от степени превращения при каждой из исследованных температур.

Для реакции распада цетана были получены следующие уравнения:

а) при температуре 450°C и объемных скоростях 0,525—1,712:

$$V/A_1 = -14878,584 [0,42308x - 0,12319] \lg(1-x) + 0,69803(1-x)^{0,76} - 0,69803$$

б) при температуре 450°C и объемных скоростях 0,825—4,875:

$$V/A_1 = -5158,943 [1,06166x + 1,27296 \lg (1-x) + 0,49677 (1-x)^{0,99} - 0,49677]$$

в) при температуре 470°C и объемных скоростях 0,150 — 0,600:

$$V/A_1 = 265571,2 [0,35986x - 0,33161 \lg (1-x) + 0,7873 (1-x)^{0,63} - 0,7873]$$

г) при температуре 470°C и объемных скоростях 0,712 — 4,875:

$$V/A_1 = -20521,976 [0,5613x + 0,13869 \lg (1-x) + 0,55444 (1-x)^{0,90} - 0,55444]$$

д) при температуре 500°C и объемных скоростях 0,525 — 0,825:

$$V/A_1 = 3134,914 [-0,74410x - 2,58955 \lg (1-x) + 0,79748 (1-x)^{0,775} - 0,79748]$$

е) при температуре 500°C и объемных скоростях 1,875 — 5,02:

$$V/A_1 = 458,059 [-1,20727x - 4,303 \lg (1-x) + 0,3541 (1-x)^{0,95} - 0,3541]$$

Аналогичным же образом для реакции распада керосиновой фракции были получены уравнения:

а) при температуре 450°C и объемных скоростях 0,600 — 4,875:

$$V/A_1 = 2568,424 [-1,25669x - 3,68389 \lg (1-x) + 0,72777 (1-x)^{0,9} - 0,72777]$$

б) при температуре 470°C и объемных скоростях 0,600 — 0,825:

$$V/A_1 = 901,881 [-1,49992x - 4,49353 \lg (1-x) + 0,75863 (1-x)^{0,72} - 0,75863]$$

в) при температуре 470°C и объемных скоростях 1,875 — 4,875:

$$V/A_1 = -13331,465 [0,77534x + 0,57532 \lg (1-x) + 0,49979 (1-x)^{0,95} - 0,49979]$$

На основании полученных уравнений в системе координат $x - V/A_1$ были построены кривые, причем экспериментальные данные показали хорошую сходимость с расчетными величинами.

Нахождению температурной зависимости скорости реакции каталитического крекинга и определению кажущейся энергии активации посвящена 4-я глава.

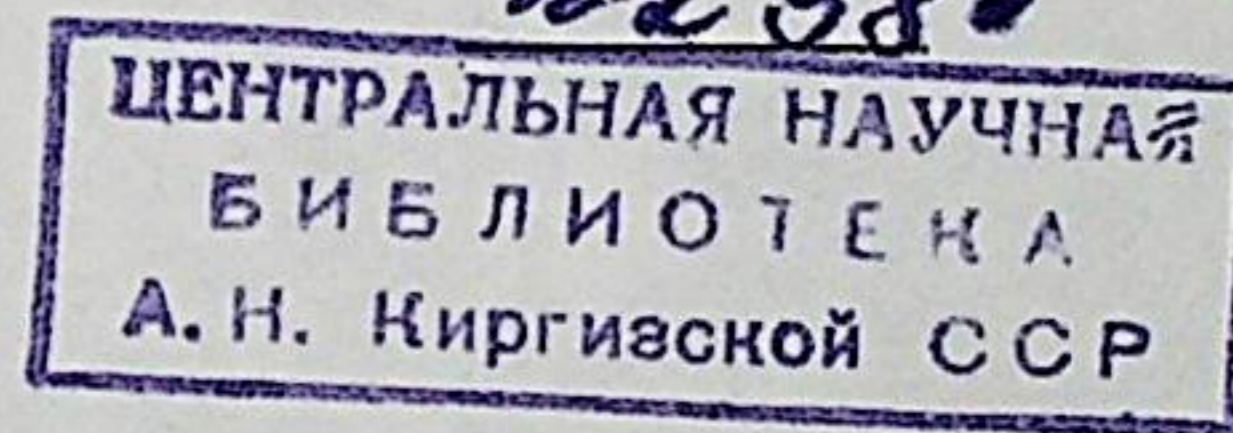
Для определения температурной зависимости скорости реакции распада цетана и керосиновой фракции, было использовано уравнение А. В. Фроста

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y$$

Путем обработки полученных экспериментальных данных определялись постоянные величины α и β , входящие в вышеприведенное уравнение.

Знание коэффициентов α и β позволило определить энергию активации, которая в случае крекинга цетана оказалась равной 3200 кал/моль.

В случае крекинга керосина определение энергии активации не производилось, поскольку в продуктах крекинга керосиновой фракции выделение неизменного сырья представляет некоторые трудности и при математической обработке экспериментальных данных получаются аномальные результаты.



Подписано к печати 18/IV 1952 г. Печ. листов 1. ФГ 16008.
Заказ № 96. Тираж 100.

Управление по делам полиграфической промышленности,
издательств и книжной торговли при Совете Министров
Азербайджанской ССР. Типография „Красный Восток“.
Баку, ул. Ази Асланова, 80.

154