

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Фасхутдинов Азамат Гумерович

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ
ФРАКЦИИ**

Направление 02.06.01 – Компьютерные и информационные науки
Специальность 05.13.18–Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Уфа-2019

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Губайдуллин ИрекМарсович

доктор физико-математических наук, с.н.с. лаборатории математической химии ИНК УФИЦ РАН, профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ)

Рецензенты:

Зимин Юрий Степанович

доктор химических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета (БашГУ)

Ахметов ИльнурВазирович

кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель заведующего кафедрой цифровых технологий и моделирования по научной работе Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ)

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «29» августа 2019 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 ароматических углеводородов в автомобильных бензинах образуется в процессе каталитического риформинга. Каталитическая изомеризация легких парафинов в свою очередь позволяет получать высокооктановый компонент автомобильного бензина с минимальным содержанием ароматических углеводородов. Данный процесс обладает высокой эффективностью, поскольку в качестве сырья используются такие низкооктановые компоненты нефти, как фракции 62–70 °С, а также рафинаты каталитического риформинга.

В середине XX в., когда энергетические и материальные ресурсы не были столь ограничены, в стадиях проектирования и строительства большинства промышленных установок, в том числе реакторов, углубленному изучению механизма большинства процессов уделялось недостаточное внимание. Существующие области исследования данного процесса связаны с увеличением октанового числа, селективности и степени превращения углеводородов нормального строения, выхода изомеризата и т.д. Все пути решения этих задач связаны с дополнительными капитальными затратами, например, установкой деизопентанизатора сырья до реакторного блока. Поэтому потенциальной областью для поиска методов решения изложенных выше задач является реактор, где протекают все превращения. Интенсивное развитие информационных технологий, таких, как теория анализа и хранения больших данных, технология параллельных вычислений, искусственные нейронные сети и т.д., привели к созданию универсальных программных комплексов, позволяющие разработать предварительную детализированную кинетическую модель сложных промышленных процессов. Далее на основе данных моделей существенно увеличить эффективность процесса, минимально затрачивая при этом энергетические и материальные ресурсы. Основным преимуществом таких методов является отсутствие дополнительных затрат на реконструкции установок. Разработанная модель должна описывать процесс в широких пределах режима эксплуатации, обладать высокой гибкостью, позволяющий вносить изменения в реакторный блок, осуществлять расчеты состава реакционной смеси на выходе из любого реактора.

Цель работы. Разработка комбинированной кинетической модели низкотемпературной каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

Задачи исследования.

1. Обзор существующих моделей;
2. Разработка собственной модели;
 - 2.1. Составить комбинированную схему химических превращений на основе литературных и промышленных данных;
 - 2.2. Разработать математическое описание изменения концентрации компонентов процесса в реакторном блоке;
 - 2.3. Определить термодинамические параметры компонентов и разработка математического описания изменения температуры реакционной смеси за счет химических превращений;
 - 2.4. Компьютерная реализация математического описания;

2.5. Определение констант скоростей и энергии активации кинетической модели – решение обратной задачи.

Научная новизна результатов.

- Создана кинетическая модель процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, основанная на анализе существующих моделей. Описание кинетики обратных реакций проводилось по аналогии с описанием прямых реакций. Для определения энергий активации обратных реакций была использована зависимость энергий активации прямой и обратной стадий и теплового эффекта химической реакции.

- В схеме превращений подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов, благодаря чему можно прогнозировать составы углеводородных газов и ВСГ после реакторного блока;

- Создана математическая реализация кинетической модели в виде программного кода в среде MatLab. В программе можно изменять кинетические параметры, и собственно схемы превращений.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная модель имеет широкий спектр применения. Разработанную модель можно использовать для модернизации реакторного блока существующих установок и для подбора оптимального количества катализатора и размера реакторов в каскаде, а также для создания учебных тренажеров для рабочего персонала. Возможно применение модели в создании отечественных программных обеспечений для выполнения инжиниринговых расчетов (как аналог Honeywell UniSim Design, Aspen Hysys, Aspen Plus).

Методология и методы исследования. Научный фундамент методологии базируется на теории химической кинетики, методах решения дифференциальных уравнений, законах действующих масс и термодинамики.

Положения, выносимые на защиту.

1. Схема химических превращений, включающая реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов;

2. Кинетическая модель процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, которая состоит из математического описания и кинетических параметров;

3. Математическая реализация кинетической модели в виде программного кода в среде MatLab.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается базированием работы на фундаментальных законах математики и химии, а также адекватным описанием результатов расчета по составу на выходе из реакторного блока и перепадов температур после каждого реактора, которая напрямую зависит от химических превращений.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на V Всероссийской научно-практической конференции, приуроченной к 110-летию со дня рождения академика А.Н. Тихонова «Математическое моделирование процессов и систем» (г. Стерлитамак, 2016); Международной конференции по вычислительной и прикладной математике «ВМ-17» в рамках «Марчуковских научных чтений» (г. Новосибирск, 2017); IV Международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ-2018) (г. Самара, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 2018); V Международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и

нанотехнологии» (ИТНТ-2018) (г. Самара, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 2019); Международной научной конференции «Параллельные вычислительные технологии и нанотехнологии» (г. Калининград, 2019).

Личный вклад автора. Выбор объекта исследования и определение темы диссертационной работы. Цели и задач исследования определены совместно с научным руководителем. Также личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, обработке исходных данных, проведении расчетных экспериментов, обработке и обсуждении полученных результатов, их апробации, подготовке научных статей и тезисов докладов по теме работы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 научных трудов, из них 3 статьи в отечественных журналах, рекомендованных ВАК и зарубежных журналах, индексируемых Scopus, тезисы 5 докладов на российских и международных конференциях. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 92 страницах машинописного текста, включает 13 рисунков и 18 таблиц. Состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (83 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Основные положения существующих моделей и принципы создаваемой модели

На сегодня существуют большое количество различных механизмов, описывающих каталитическую изомеризацию. В рамках нашей работы будем рассматривать только механизмы для низкотемпературной изомеризации на катализаторе, представляющие собой платину на сульфатированном оксиде циркония. Практически все модели аналогичны. Так, во всех моделях приняты схемы превращений, в которых компоненты сырья представлены индивидуально. Только в моделях Чеканцева Н.В.Иванчиной Э.Д. и Ahmed M. компоненты C_7 приняты как агрегированное соединение, которая включает в себя углеводороды изо-, цикло- и линейного строения. А реакции гидрокрекинга подробно нигде не рассмотрены. Например, в моделях Чеканцева Н.В.Иванчиной Э.Д. и Ahmed M. продукты гидрокрекинга объединены в одну группу. А в модели Pather K. показано, что реакции гидрокрекинга подвергается только н-гексан, где продукты гидрокрекинга также объединены в одну общую группу. Помимо этого во всех моделях была включена температурная зависимость констант скоростей химических реакций.

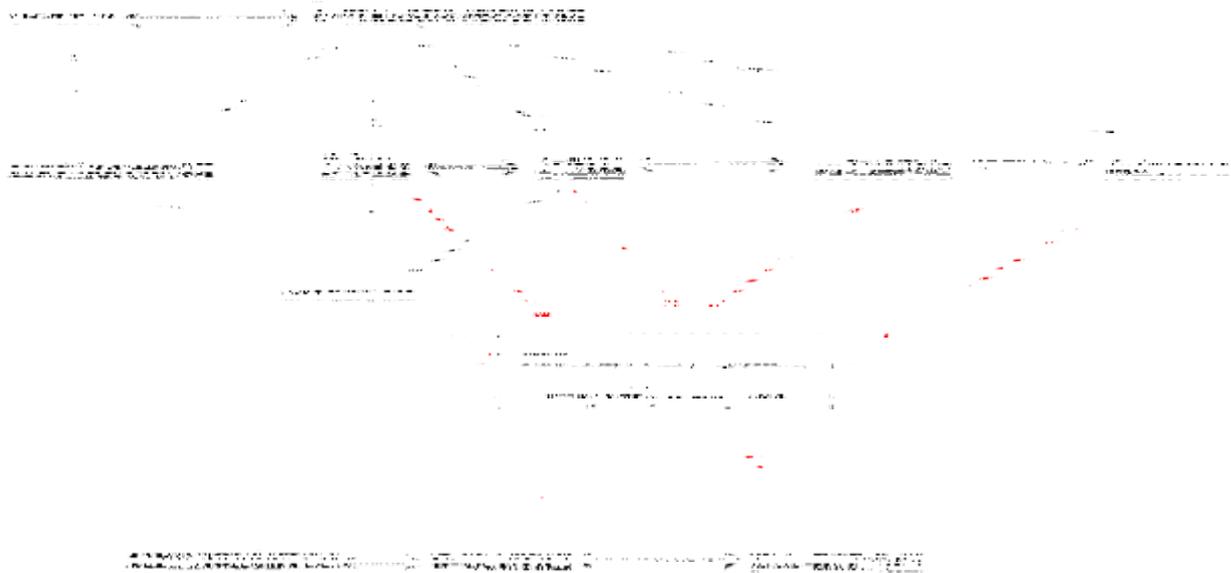
Основное отличие разрабатываемой модели заключается в том, что в нашей модели подробно рассмотрены реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов для прогнозирования составов углеводородных газов и ВСГ после реакторного блока. А сами реакции гидрокрекинга этана, пропана и бутанов не рассмотрены, поскольку эти реакции в данных условиях практически невозможны. Также не рассмотрена реакция изомеризации н-пентана до 2,2-диметилпропана (неопентан), поскольку на практике образование такого изомера маловероятно. Так как в составе реакционной смеси (согласно данным хроматографических анализов) отсутствовали компоненты C_7 и выше, то в модели реакции с участием этих компонентов тоже не рассматривались.

Из-за того, что промышленные установки имеют большие производительности, проведение процесса в изотермических условиях невозможно. Поэтому для более подробного описания кинетики процесса необходимо учитывать неизотермический характер процесса.

Согласно вышесказанному, следующее отличие состоит в выражении теплоемкости компонента в уравнении теплового баланса. В разработанной нами модели приведена теплоемкость индивидуального компонента, поскольку теплоемкость зависит от их химического состава. А в рассматриваемых моделях используют теплоемкость для всей смеси. Значения теплоемкостей компонентов реакционной смеси были взяты из справочников. Таким образом, создаваемая модель включает в себя 17 компонентов, которые вступают между собой в реакции изомеризации, гидрирования/дегидрирования, гидрокрекинга.

Начальным этапом математического описания объекта является составление схемы реакций превращения углеводородов в ходе процесса. Следует отметить, от степени детализации химических превращений напрямую зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу. Поэтому схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса.

На рисунке 1 представлена схема превращений разрабатываемой модели.



2-МП – 2-метилпентан; 3-МП – 3-метилпентан; 2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан; 2,3-диметилбутан

Рисунок 1 – Схема превращений

2 Математическое описание процесса

В ходе процесса происходит непрерывная подача реакционной смеси через слой катализатора и, соответственно, необходимо учесть возможное изменение мольного расхода реакционной смеси не только как изменения начального заданного условия процесса, но и как изменение за счет протекания химических превращений. Здесь также необходимо учесть массу катализатора в каждом реакторе. Выбор катализатора в единицах массы обусловлен удобством пересчета при переходе на другой катализатор, обладающий другой насыпной плотностью.

Скорости реакций, входящие в кинетическую модель, были записаны согласно закону действующих масс. Математическая модель процесса представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = u(\tau) \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, \quad i = 1, \dots, I,$$

$$w_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^I (x_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}} \quad (1)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0$, $x_i(0) = x_i^0$;

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты схем химических превращений; J – количество стадий, x_i – концентрации веществ участвующих в реакции в мольных долях; I – количество компонентов; w_j – скорость j -ой стадии, 1/ч; E_j^+ , E_j^- – энергии активации прямой и обратной реакций, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль*К); T – температура, К; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}), β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}), k_j^0, k_{-j}^0 – предэкспоненциальные множители, кмоль/(ч*кг кат.); $u(\tau)$ – отношение

пройденной массы катализатора на количества молей смеси в определенном сечении реактора (кг/моль); τ – время контакта, кг*ч/моль.

Математическая модель (1) представляет собой задачу Коши, учитывающую скорость потока сырья в реакторе. Кроме того, как было отмечено выше, необходим учет неизотермического характера процесса, поэтому в модель (1) необходимо добавить уравнение изменения температуры (2).

$$\frac{dT}{d\tau} = - \frac{\sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\tau} H_i(T)}{\sum_{i=1}^I x_i C_{pi}(T)}, \quad (2)$$

с начальными условиями: при $\tau = 0, T(0) = T^0$;

где T – температура, К, $H_i(T)$ - энтальпия, Дж/моль, $C_{pi}(T)$ - теплоемкость, Дж/(моль*К).

После апробации нескольких явных и неявных методов численного решения систем дифференциальных уравнений (1) и (2), подходящим в итоге методом оказался одноитерационный метод Розенброка 3-го порядка точности. Этот метод был успешно использован для решения задач химической кинетики в работах. Обратная задача решалась генетическим алгоритмом. Оптимизируемыми параметрами являлись предэкспоненциальные множители k_j^0, k_j^0 и энергии активации прямой и обратной реакций E_j^+, E_j^- . Количество параметров оптимизации - 108 ($n = 108$).

Генетический алгоритм минимизирует функцию приспособленности. Значением данной функции является критерий отклонения экспериментальных данных от вычисленных при решении прямой задачи химической кинетики. В качестве данного критерия использовалось среднее относительное отклонения расчетных концентраций от экспериментальных:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^I \left| \frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{calc}}{y_{ij}^{exp}} \right|}{M} \rightarrow \min, \quad (3)$$

где I – количество наблюдаемых веществ ($I=17$), y_{ij}^{exp} – экспериментально полученные значения концентраций компонентов на выходе, массовые доли, y_{ij}^{calc} – рассчитанные в ходе решения прямой задачи концентрации компонентов, массовые доли.

3 Объект исследования

Представленная нами модель разрабатывалась исключительно для моделирования одного конкретного случая эксплуатации промышленной установки и основана на вышеперечисленных моделях.

Объектом исследования является реакторный блок установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, состоящий из каскада трех реакторов. В качестве сырья взяли гидроочищенную бензиновую фракцию с пределами выкипания 62–70 °С. Загрузка сырья составляла 65449 кг/ч. Расход водородсодержащего газа (ВСГ) – 16104 кг/ч. Состав ВСГ и углеводородного газа с установки представлены в табл. 1. Давление в зоне реакции составляло 3,2 МПа. Температуры на входе первого, второго и третьего реакторов составляли 147, 160 и 147 °С соответственно. На выходе из реакторов – 160, 172 и 150 °С

соответственно. В качестве катализатора процесса применяли бифункциональный катализатор отечественного производства СИ-2 (технология «Изомалк-2»). Масса катализатора составляла по 9000 кг в каждом реакторе.

Таблица 1 - Состав ВСГ и углеводородного газа

Компонент	Массовая доля компонентов, % (мас.) (ГОСТ 14920)	
	ВСГ	Углеводородный газ
Водород	34,11	1,68
Изобутан	4,28	22,25
Изопентан	14,11	8,64
Метан	21,48	6,57
н-бутан	1,40	4,24
н-пентан	2,69	0,20
Пропан	7,59	34,68
Этан	14,35	21,75

Характеристика сырья и продукта (стабильногоизомеризата) приведены в таблице 2 (данные эксплуатации промышленной установки каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции).

Таблица 2 -Характеристика сырья и продукта

Анализируемый показатель	Методика	Значение	
		Сырье	Стабильный изомеризат
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ Р 51069	653,6	643,2
Октановое число (исследовательский метод)	ГОСТ 8226	67	81
Фракционный состав, °С	ГОСТ 2177		
начало кипения		42	36
90% выкипает		62	59
97% выкипает		64	63
конец кипения		65	64
Выход, %		98	98

Очевидно, что для разработки детализированной кинетической модели достаточно моделирование только каскада реакторов. Состав газо-продуктовой смеси после реакторного блока рассчитывали исходя из данных по продуктам после блока стабилизации, имеющегося в наличии.

3 Методы исследования

Для расчета реакторного блока применялось программное обеспечение Matlab. Поскольку массовые расходы рассчитывались исходя из данных, полученных через приборы необходимо выполнить проверку баланса по углероду и водороду. Иногда погрешность приборов может достигать 5% для газообразных потоков и 3% для потоков в жидком

состоянии. Поэтому использование таких данных без предварительной проверки (расчет баланса по углероду и водороду) совершенно недопустимо.

В связи с этим было посчитано количество углерода и водорода до реакторного блока, после чего был произведен подбор точных значений для соблюдения баланса в полном соответствии с принятыми погрешностями. Таким образом, на входе в первый реактор были рассчитаны состав и расход сырья (с учетом рецикла) и ВСГ. По аналогии были рассчитаны данные по составу и расходу газо-продуктовой смеси на выходе из третьего реактора, циркулирующего ВСГ и углеводородного газа.

Для проведения расчетов использовалась надстройка «Поиск решения» в программе Microsoft Excel. С помощью надстройки «Поиск решения» определялись скорректированные данные по расходам, обеспечивающее минимальное расхождение между сырьем и продуктами исходя из условий погрешности приборов.

В таблице 3 представлен материальный баланс процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции на основе данных промышленной установки и скорректированный материальный баланс по результатам проверочных расчетов по углероду и водороду.

Таблица 3 - Материальный баланс

Наименование потока	Массовый расход по исходным данным, кг/ч	Скорректированный массовый расход на основе баланса по С и Н, кг/ч	Разница, %
До реакторного блока			
Сырье (гидроочищенная фр. 62-70 °С)	65578,38	65449,45	0,2
ВСГ (в тройник смешения)	16169,24	16103,96	0,4
Итого	81747,62	81553,40	
После реакторного блока			
Продукты изомеризации	63384,00	63942,19	0,8
ВСГ (после реакторного блока)	15275,70	15485,18	1,4
Углеводородные газы	2054,71	2126,04	3,4
Итого	80714,41	81553,40	

На основе из хроматографических анализов сырья (с учетом рецикла и ВСГ) и продукта (после блока стабилизации) были сформирован компонентный состав сырья. Для моделирования реакторного блока будет достаточно знать состав изомеризата на выходе из третьего реактора. Компонентный состав изомеризата был сформирован исходя из состава и массовых потоков всех продуктовых потоков. В таблице 4 представлены компонентные составы сырья и продукта.

Таблица 4—Компонентный состав сырья и продукта

Компонент	Концентрация, мас. д.	
	Сырье	Продукт
Метан	0,0424	0,0431
Этан	0,0283	0,0326
Пропан	0,0150	0,0232
Н-бутан	0,0029	0,0086
Изобутан	0,0085	0,0201
Н-пентан	0,1705	0,0662
Изо-пентан	0,0816	0,1919
Н-гексан	0,1375	0,0623
2-метилпентан	0,1969	0,1654
3-метилпентан	0,1425	0,0945
2,2-диметилбутан	0,0086	0,1561
2,3-диметилбутан	0,0421	0,0583
Метилциклопентан	0,0309	0,0071
Циклопентан	0,0131	0,0000
Циклогексан	0,0042	0,0059
Бензол	0,0076	0,0000
Водород	0,0673	0,0646

4 Разработка программы и результаты расчетов реакторного блока каталитической изомеризации

Как было сказано, для расчета реакторного блока применялось программное обеспечение Matlab и разработан программный модуль для построения кинетической модели процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции.

Следует отметить, что перед началом программирования нужно учесть изменение реакционного объема (количества молей) в результате химических реакций. А также влияние производительности и загрузки катализатора на условное время контакта. В случае создания собственной программы придется вести математическое описание данных особенностей. Для этого необходимо перейти от скорости, выраженной в мольных долях к скоростям выраженной в изменении количества молей веществ и необходимо учитывать общее изменение молей смеси. Поскольку наш процесс имеет непрерывный характер, то количество молей заменяем на мольный расход. В конечном итоге мы сразу решаем проблему влияния производительности реакторного блока.

В качестве кинетических данных будут выступать энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса, на основе которых будут вычисляться 54 константы скорости реакций. Исходя из которых по системе 19 дифференциальных уравнений для каждого компонента реакционной смеси, дифференциальному уравнению, описывающее изменение температуры реакционной смеси в адиабатическом реакторе и уравнению, описывающее изменение количества молей в реакционной смеси будут рассчитываться изменения концентраций компонентов на единицу массы катализатора (кг).

В таблице 5 представлены результаты расчетных экспериментов.

Таблица 5 -Оптимальные значения кинетических параметров процесса

№ i	Реакция	k_0 , кмоль/(кг _{кат} ×ч)	E_a , кДж/кмоль
1	$n-C_5H_{12} \rightarrow \text{изо-}C_5H_{12}$	$2,34 \times 10^{15}$	150,10
2	$\text{изо-}C_5H_{12} \rightarrow n-C_5H_{12}$	$4,71 \times 10^{15}$	158,31
3	$n-C_6H_{14} \rightarrow 2\text{-МП}$	$3,85 \times 10^7$	143,42
4	$2\text{-МР} \rightarrow n-C_6H_{14}$	$9,59 \times 10^7$	150,41
5	$n-C_6H_{14} \rightarrow 3\text{-МП}$	$1,20 \times 10^{18}$	150,98
6	$3\text{-МП} \rightarrow n-C_6H_{14}$	$3,42 \times 10^{18}$	155,42
7	$2\text{-МП} \rightarrow 3\text{-МП}$	$1,54 \times 10^{16}$	152,96
8	$3\text{-МП} \rightarrow 2\text{-МП}$	$1,54 \times 10^{16}$	149,95
9	$2\text{-МП} \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$	$2,86 \times 10^{11}$	127,03
10	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow 2\text{-МП}$	$4,53 \times 10^{12}$	138,57
11	$2\text{-МП} \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$	$11,6 \times 10^3$	64,50
12	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow 2\text{-МП}$	$9,37 \times 10^5$	77,06
13	$3\text{-МП} \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$	$2,7 \times 10^8$	146,20
14	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow 3\text{-МП}$	$3,74 \times 10^9$	160,28
15	$3\text{-МП} \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$	$6,5 \times 10^9$	98,03
16	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow 3\text{-МП}$	$68,18 \times 10^9$	105,40
17	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$	$25,1 \times 10^2$	3,51
18	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$	$85,5 \times 10^2$	4,79
19	$B + 3H_2 \rightarrow ЦГ$	$2,92 \times 10^{29}$	259,03
20	$ЦГ \rightarrow B + 3H_2$	$2,32 \times 10^{49}$	472,66
21	$B_3 + 3H_2 \rightarrow МЦП$	$2,90 \times 10^{26}$	255,39
22	$МЦП \rightarrow B_3 + 3H_2$	$1,35 \times 10^{44}$	452,14
23	$ЦГ \rightarrow МЦП$	$4,6 \times 10^3$	51,08
24	$МЦП \rightarrow ЦГ$	62,43	35,90
25	$n-C_6H_{14} \rightarrow ЦГ + H_2$	$7,4 \times 10^9$	128,75
26	$ЦГ + H_2 \rightarrow n-C_6H_{14}$	$67,25 \times 10^6$	85,64
27	$2\text{-МР} \rightarrow МЦП + H_2$	$1,18 \times 10^{13}$	136,33
28	$МЦП + H_2 \rightarrow 2\text{-МР}$	$28,38 \times 10^7$	91,33
29	$3\text{-МР} \rightarrow МЦП + H_2$	$7,25 \times 10^{14}$	153,04
30	$МЦП + H_2 \rightarrow 3\text{-МР}$	$15,24 \times 10^9$	98,60
31	$2,2\text{-ДМБ} \rightarrow МЦП + H_2$	$6,36 \times 10^{13}$	179,12
32	$МЦП + H_2 \rightarrow 2,2\text{-ДМБ}$	$96,55 \times 10^6$	100,60
33	$2,3\text{-ДМБ} \rightarrow МЦП + H_2$	$2,3 \times 10^{11}$	168,00
34	$МЦП + H_2 \rightarrow 2,3\text{-ДМБ}$	$1,0 \times 10^6$	90,70
35	$ЦП + H_2 \rightarrow n-C_5H_{12}$	$1,20E+20$	185,32
36	$n-C_5H_{12} \rightarrow ЦП + H_2$	$70,74 \times 10^8$	145,98
37	$n-C_4H_{10} \rightarrow \text{изо-}C_4H_{10}$	$5,17 \times 10^{12}$	53,10
38	$\text{изо-}C_4H_{10} \rightarrow n-C_4H_{10}$	$3,27 \times 10^{13}$	61,02
39	$n-C_5H_{12} \rightarrow C_3H_8 + C_2H_6$	$3,0 \times 10^{10}$	329,78
40	$n-C_5H_{12} \rightarrow n-C_4H_{10} + CH_4$	$1,51 \times 10^{25}$	330,91
41	$\text{изо-}C_5H_{12} \rightarrow \text{изо-}C_4H_{10} + CH_4$	$3,0 \times 10^{30}$	342,91

42	$n-C_6H_{14} \rightarrow 2 C_3H_8$	$1,74 \times 10^{11}$	165,82
43	$n-C_6H_{14} \rightarrow n-C_5H_{12} + CH_4$	$2,0 \times 10^{10}$	165,82
44	$n-C_6H_{14} \rightarrow n-C_4H_{10} + C_2H_6$	$1,80 \times 10^9$	165,00
45	2-МП \rightarrow изо- $C_4H_{10} + C_2H_6$	$7,00 \times 10^{25}$	264,00
46	2-МП \rightarrow изо- $C_5H_{12} + CH_4$	$7,0 \times 10^{12}$	264,00
47	2-МП $\rightarrow n-C_5H_{12} + CH_4$	$7,0 \times 10^{24}$	264,00
48	2-МП $\rightarrow 2 C_3H_8$	$9,30 \times 10^{26}$	264,00
49	3-МП \rightarrow изо- $C_5H_{12} + CH_4$	$4,50 \times 10^{30}$	294,37
50	3-МП $\rightarrow n-C_4H_{10} + C_2H_6$	5,8	294,00
51	3-МП $\rightarrow n-C_5H_{12} + CH_4$	5,8	294,00
52	2,2-ДМБ \rightarrow изо- $C_5H_{12} + CH_4$	5,8	294,00
53	2,2-ДМБ \rightarrow изо- $C_4H_{10} + C_2H_6$	$6,77 \times 10^{28}$	273,97
54	2,3-ДМБ \rightarrow изо- $C_5H_{12} + CH_4$	$1,0 \times 10^{18}$	277,81

где 2-МП – 2-метилпентан, 3-МП – 3-метилпентан, 2,2-ДМБ – 2,2-диметилбутан, 2,3-ДМБ – 2,3-диметилбутан, ЦГ – циклогексан, МЦП – метилциклопентан, ЦП – циклопентан, Бз – бензол.

Сравнительный анализ состава изомеризата на выходе из последнего реактора, полученным расчетным путем, с изомеризатом по промышленным данным показывает ошибку не более 9,4 %. Результаты сравнения представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Сравнение полученных расчетных данных с промышленными

Компонент	Массовая доля		Ошибка, %
	Промышленные данные	Результат расчета	
CH ₄	0,04316	0,0432	0,09
C ₂ H ₆	0,0326	0,03542	8,65
C ₃ H ₈	0,02318	0,021	9,40
n-C ₄ H ₁₀	0,008581	0,00914	6,57
изо-C ₄ H ₁₀	0,020129	0,01836	8,79
n-C ₅ H ₁₂	0,066157	0,06474	2,14
изо-C ₅ H ₁₂	0,191936	0,2042	6,39
n-C ₆ H ₁₄	0,062339	0,0679	8,92
2-МП	0,165445	0,1795	8,50
3-МП	0,094488	0,08566	9,34
2.2-ДМБ	0,156074	0,14313	8,29
2.3-ДМБ	0,058282	0,05833	0,08
Бензол	0,00000	0,00000	0,00
H ₂	0,064581	0,06483	0,39
Циклогексан	0,005952	0,005951	0,02
Метилциклопентан	0,007096	0,006866	3,24
Циклопентан	0,00000	0,00000	0,00

На рисунках 2-5 представлены рассчитанные концентрационные профили всех компонентов в трех реакторах (вертикальными линиями изменение профиля концентраций разделено на три части, соответствующие трем реакторам) с учетом подогрева смеси на входе в первый реактор. Промышленные данные для реакций получены только на входе в первый реактор и на выходе из последнего реактора (на рисунках отмечены маркером).

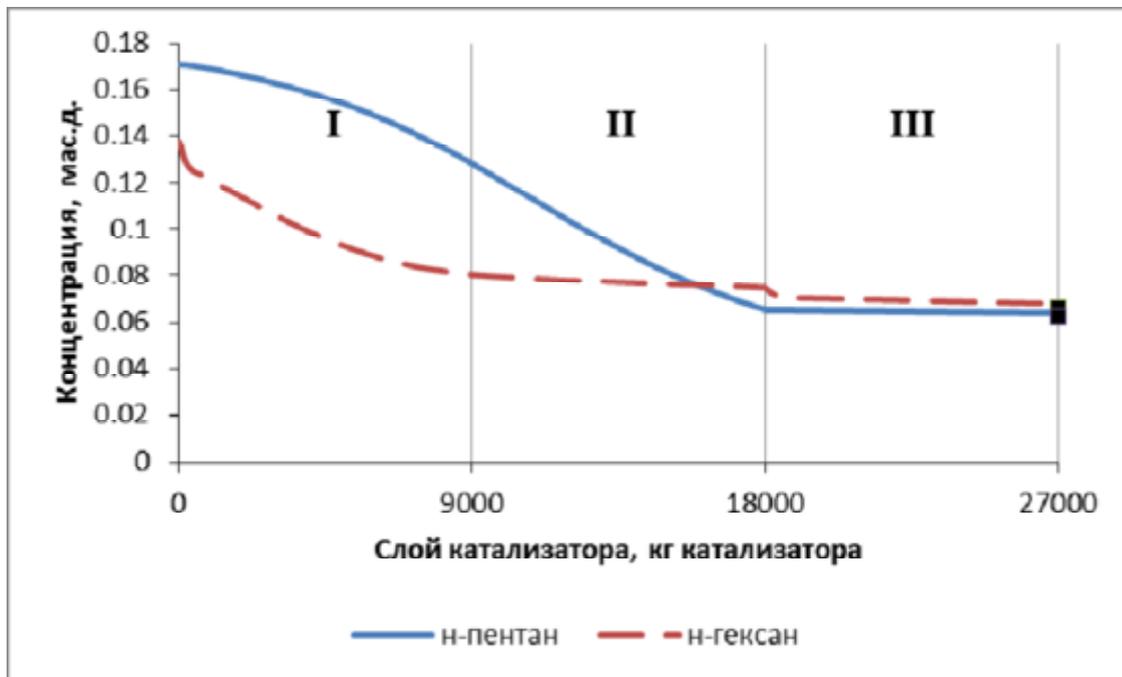


Рисунок2 - Профиль концентраций н-пентана и н-гексана
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

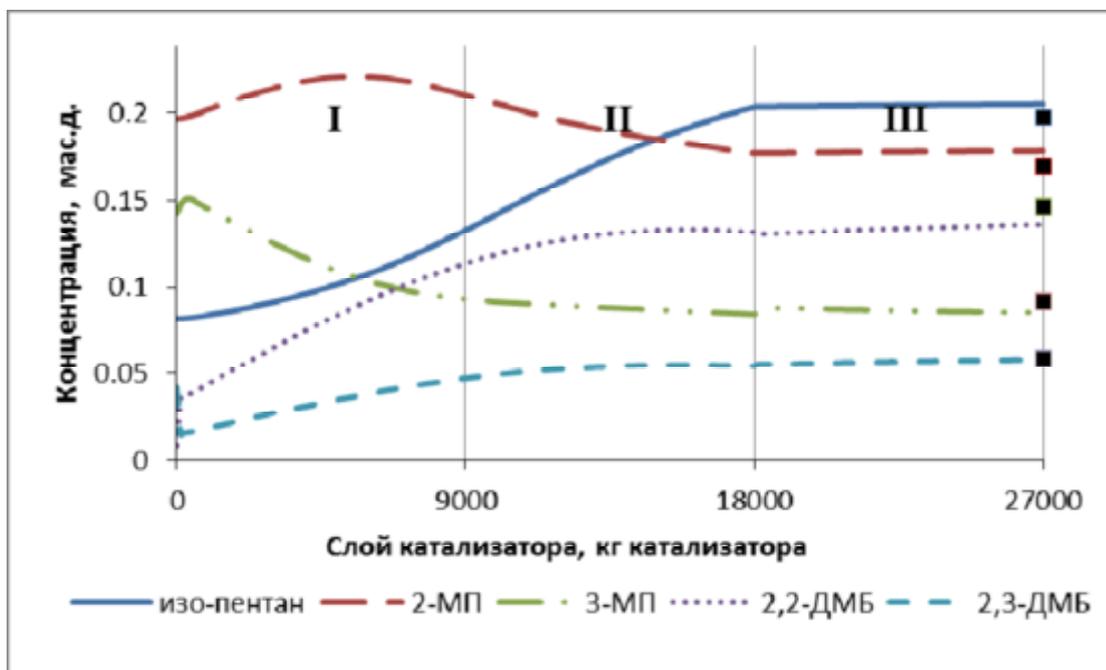


Рисунок3 - Профиль концентраций изо-пентана, 2-метилпентана (2-МП), 3-метилпентана (3-МП), 2,2-диметилбутана(2,2-ДМБ), 2,3-диметилбутана (2,3-ДМБ)
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

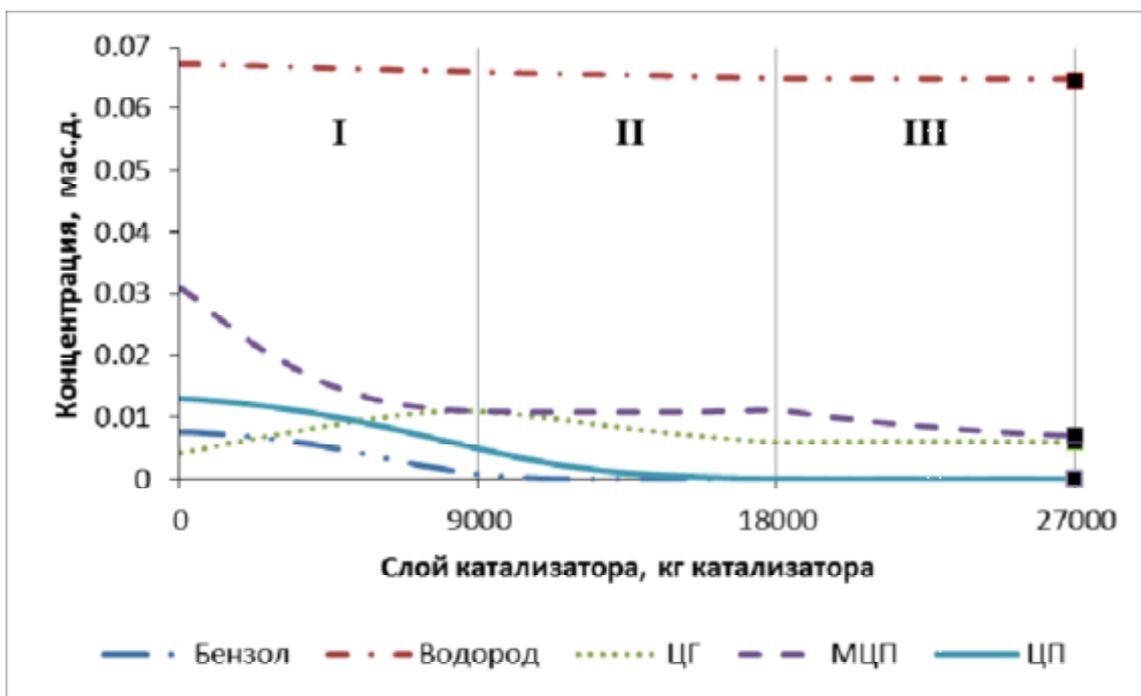


Рисунок 4 - Профиль концентраций бензола, водорода, циклогексана (ЦГ), метилциклопентана (МЦП), циклопентана (ЦП)
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

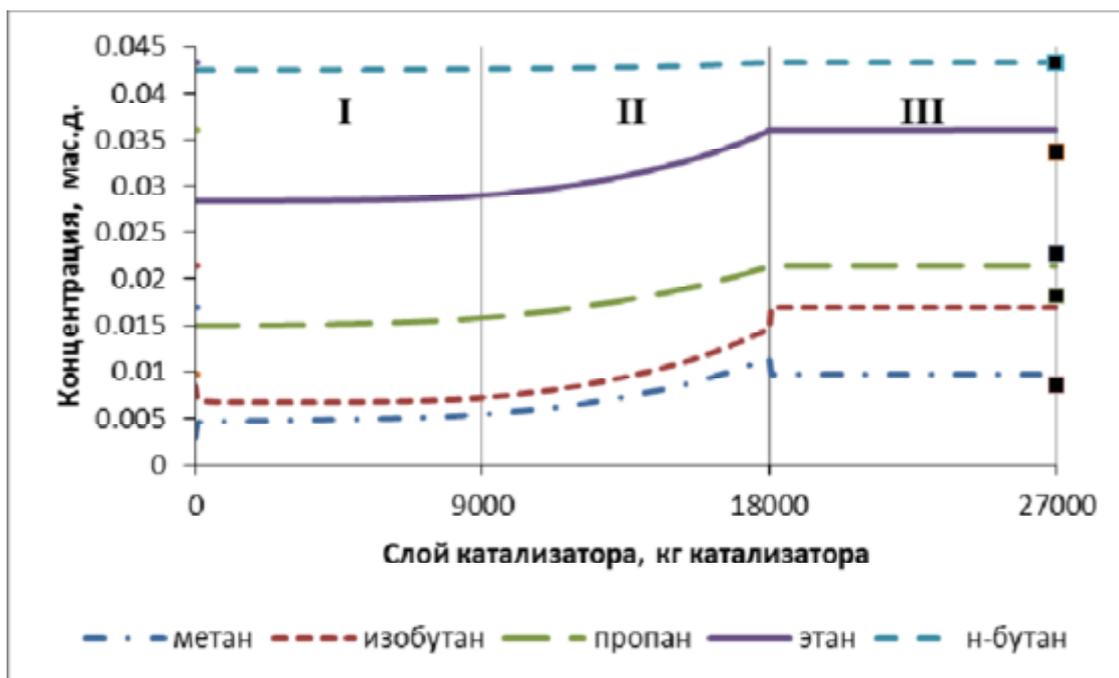


Рисунок 5 - Профиль концентраций метана, этана, пропана, н-бутана, изобутана
I, II, III – зона 1, 2 и 3 реактора соответственно

На рисунке 2 показано постоянное расходование н-пентана и н-гексана, связанное с последовательным превращением этих компонентов в соответствующие изомеры (рисунок 3). Здесь следует отметить, что н-гексан сначала превращается в 2-метилпентан и 3-метилпентан, которые в свою очередь образуют 2,2-диметилбутан и 2,3-диметилбутан.

На рисунке 4 показано полное расходование бензола вследствие реакций гидрирования с образованием циклопентана и метилциклопентана, что подтверждает постепенное расходование водорода.

На рисунке 5 видно, что наибольший рост продуктов гидрокрекинга соответствует зоне повышенных температур. А столь низкое изменение концентрации метана свидетельствует о том, что реакции гидрокрекинга с образованием метана протекают с наименьшей вероятностью.



Рисунок 6 – Профиль температур в реакторном блоке.
I, II, III – зоны 1, 2 и 3 реактора соответственно

Рисунок 6 свидетельствует о том, что реакции изомеризации протекают с небольшим экзотермическим эффектом. Это в свою очередь влияет на образование побочных продуктов гидрокрекинга (рисунок 5). Видно, что после отвода тепла перед третьим реактором скорости реакций образования побочных продуктов замедляются.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Составлена комбинированная схема химических превращений на основе литературных и промышленных данных. Количество принятых уравнений реакций – 54, количество индивидуальных компонентов – 17.

2. Разработана схема химических превращений, включающая реакции гидрокрекинга компонентов реакционной смеси с образованием метана, этана, пропана и бутанов.

3. Разработана кинетическая модель реакторного блока процесса, адекватно описывающая химические превращения внутри реакторов каталитической изомеризации. Модель не только адекватно описывает состав реакционной смеси на выходе из последнего реактора, но и достоверно описывает путь химических превращений.

4. Разработанная кинетическая модель реализована на ЭВМ в виде программного кода.

5. В разработанной модели, в отличие от известных моделей, в уравнении теплового баланса приведена теплоемкость индивидуального компонента.

6. Получено 108 параметра кинетики, 54 предэкспоненциальных множителей и 54 энергий активации.

7. Отклонение содержания групповых компонентов в сравнении с промышленными не превышает 9,4 %. Отклонения перепадов температур от промышленных не превысили 5°C. Таким образом, в связи с циклической зависимостью состава реакционной смеси и перепада температур можно утверждать, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает не только конечный состав продукта, но и путь химических превращений в рамках принятой схемы превращений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. A.G. Faskhutdinov, I.V. Akhmetov, A.E. Musina, I.M. Gubaydullin. Improvement of resource efficiency of the catalytic isomerization process by mathematical modeling // CEUR-WS. -2018. – Vol. 2212. – P. 377-383 (SCOPUS).

2. Фасхутдинов А.Г., Ахметов И.В., Губайдуллин И.М., А.Е. Мусина. Математическое моделирование процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции // Вестник Башкирского университета. – 2018. – Т.23. -№3. – с. 739-744 (БАК).

3. A.G. Faskhutdinov, I.A. Arefyev, L.V. Enikeeva. Numerical simulation of the catalytic process of isomerization of pentane-hexane cut // (SCOPUS, статья принята в печать).

4. Фасхутдинов А.Г., Еникеева Л.В., Зайнуллин Р.З., Арефьев И.А., Губайдуллин И.М. расчет концентрационных профилей компонентов смеси в адиабатических реакторах вытеснения для процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (заявка на регистрацию принята).

4. Фасхутдинов А.Г., Губайдуллин И.М., Арефьев И.А., Дубинец О.В. Оптимизация каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции методом математического моделирования // тезисы Международной конференции по суперкомпьютерным технологиям «Параллельные вычислительные технологии 2019 (ПаВТ-2019).

5. Фасхутдинов А.Г., Арефьев И.А., «Математическая модель реакторного блока процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции на основе кинетики» // Сборник: Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2019) сборник трудов V международной конференции и молодежной школы. Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева.

6. Фасхутдинов А.Г., Ахметов И.В., Губайдуллин И.М. «Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции методом математического моделирования» // Сборник: Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2018) сборник трудов IV международной конференции и молодежной школы. Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева.

7. Фасхутдинов А.Г., Сафронов А.В., Губайдуллин И.М. «Исследование особенностей кинетики процесса висбрекинга» // Тезисы Международной конференции по вычислительной и прикладной математике «ВПМ-17» в рамках «Марчуковских научных чтений», Новосибирск. 25 июня 2016 г., с. 185-186.

8. Фасхутдинов А.Г., Сафронов А.В., Губайдуллин И.М. «Кинетика процесса висбрекинга». V Всероссийская научно-практическая конференция, приуроченная к 110-летию со дня рождения академика А.Н Тихонова «Математическое моделирование процессов и систем» (г. Стерлитамак, Башкирский Государственный Университет Стерлитамакский Филиал, ГАНУ Институт прикладных исследований РБ).