

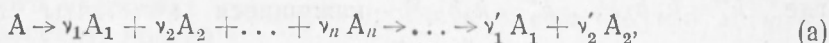
Г. М. ПАНЧЕНКОВ и В. С. ТРЕТЬЯКОВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ КАК ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 13 IX 1952)

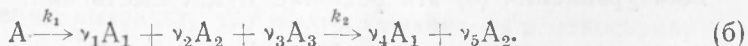
Реакция как термического, так и каталитического крекинга углеводородов является сложной реакцией. Опыт показывает, что бензин, получающийся при крекинге тяжелых фракций нефти, является промежуточным продуктом. Количество бензина, образующегося при крекинге, проходит через максимум при определенном времени контактирования, или, другими словами, при определенной объемной скорости сырья, проходящего через реакционную зону печи. Термодинамический расчет свободных энергий образования углеводородов показывает, что при температурах крекинга (450—550°) и даже при более низких температурах все углеводороды за небольшим исключением (метан, этан) должны распадаться на газ (метан, этан, водород) и углерод. Так как бензин является промежуточным веществом и процесс распада углеводородов является реакцией первого порядка, то, с формально-кинетической точки зрения, реакцию крекинга углеводородов можно рассматривать как необратимую последовательную реакцию первого порядка.

В общем виде реакцию крекинга можно записать следующим образом:



где A — молекула исходного вещества, A_i — молекулы продуктов реакции и ν_i — соответствующие стехиометрические коэффициенты. Под A и A_i можно подразумевать не только индивидуальные продукты, но и определенные фракции, характеризуемые средним молекулярным весом. В случае газойля под A можно понимать молекулу, обладающую средним молекулярным весом газойля, под A_1 — газ, под A_2 — полимеры и молекулы продуктов уплотнения, так называемый «кокс», A_3, \dots, A_n — молекулы фракций, выкипающих до начала кипения исходного газойля.

Для простоты все фракции A_3, \dots, A_n объединим в одну и обозначим A_3 (в случае крекинга газойля это будет бензиновая фракция с концом кипения, соответствующим началу кипения газойля), т. е. напишем реакцию крекинга в следующем виде:



Так как каждая реакция, как уже сказано, имеет первый порядок и мы рассматриваем каталитический крекинг, то, так было показано одним из нас (1), дифференциальные уравнения скоростей обеих гетерогенных реакций для изотермических условий их протекания в кинетической области запишутся:

$$n_0 \frac{dx}{dt} = k_1 \sigma_A, \quad n_0 \frac{dy}{dt} = k_2 \sigma_A, \quad (1)$$

где n_0 — число молекул вещества А, поступающих в единицу времени в начало реакционной зоны; x — количество исходного вещества А, превратившегося на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное в долях от исходного количества; y — количество промежуточного вещества A_3 , разложившееся на расстоянии l от начала реакционной зоны, выраженное также в долях от исходного количества вещества А; $k_i = k'_i S_0$, где k'_i — константа скорости соответствующей реакции, а S_0 — площадь катализатора на единицу длины слоя; σ_i — поверхность, занятая соответствующим реагирующим веществом на единице площади поверхности катализатора.

Поверхность, занятая реагирующими веществами, согласно теории адсорбции Л. Г. Гурвича — Ленгмюра, запишется следующим образом

$$\sigma_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_{A_1} P_{A_1} + b_{A_2} P_{A_2} + b_{A_3} P_{A_3}}, \quad (2)$$

$$\sigma_{A_3} = \frac{b_{A_3} P_{A_3}}{1 + b_A P_A + b_{A_1} P_{A_1} + b_{A_2} P_{A_2} + b_{A_3} P_{A_3}},$$

где b_i — адсорбционный коэффициент и P_i — парциальное давление соответствующего вещества.

Пользуясь законом Дальтона, выражая парциальное давление через общее давление P и подставляя полученное значение в (2), а затем в (1), найдем

$$n_0 \frac{dx}{dt} = k_1^* \frac{1-x}{1 + \alpha x + \beta y + b_A (1-x) P + b_{A_1} \left(\nu_1 x + \frac{\nu_4}{\nu_3} y \right) P + b_{A_2} \left(\nu_2 x + \frac{\nu_5}{\nu_3} y \right) P + b_{A_3} (\nu_3 x - y) P}, \quad (3)$$

$$n_0 \frac{dy}{dt} = k_2^* \frac{\nu_3 x - y}{1 + \alpha x + \beta y + b_A (1-x) P + b_{A_1} \left(\nu_1 x + \frac{\nu_4}{\nu_3} y \right) P + b_{A_2} \left(\nu_2 x + \frac{\nu_5}{\nu_3} y \right) P + b_{A_3} (\nu_3 x - y) P}, \quad (4)$$

где $k_1^* = k_1 b_A P$, $k_2^* = k_2 b_{A_3} P$ — кажущиеся константы скоростей; $\alpha = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 - 1$ и $\beta = \frac{\nu_4}{\nu_3} + \frac{\nu_5}{\nu_3} - 1$.

Разделив уравнение (3) на уравнение (4), найдем

$$\frac{dy}{dx} + \frac{k}{1-x} y = \frac{k \nu_3 x}{1-x}, \quad \text{где } k = \frac{k_2^*}{k_1^*}. \quad (5)$$

Это есть линейное дифференциальное уравнение, которое в общем виде запишется:

$$y' + f(x)y = g(x). \quad (6)$$

Уравнение (6) имеет следующее решение:

$$y = e^{-F(x)} \left(\eta + \int_{\xi}^x g(x) e^{F(x)} dx \right), \quad \text{где } F(x) = \int_0^x f(x) dx. \quad (7)$$

Для уравнения (6) это решение будет иметь вид:

$$y = \nu_3 x + \frac{\nu_3 (1-x)}{1-k} - \frac{\nu_3 (1-x)^k}{1-k}. \quad (8)$$

Следовательно, выход бензина x_6 в относительных единицах

$$x_6 \equiv \nu_3 x - y = \frac{\nu_3}{1-k} [(1-x)^k - (1-x)]. \quad (9)$$

Выход бензина, как уже сказано, проходит через максимум. В точке максимума $d(\nu_3 x - y) / dx = 0$. Произведя дифференцирование, из уравнения (9) находим, что в точке максимума

$$(1 - x_m)^{k-1} = \frac{1}{k}, \quad (10)$$

где x_m — количество прореагировавшего вещества А, соответствующее максимальному выходу бензина. Уравнение (10), при условии, что значение x_m известно из опыта, позволяет графически легко определить k . Прологарифмировав выражение (10), находим:

$$(k - 1) \lg(1 - x_m) = -\lg k. \quad (11)$$

Обозначив

$$(1 - k) \lg(1 - x_m) = Z, \quad \lg k = U, \quad (12)$$

получаем два уравнения. Точка пересечения кривых, соответствующих уравнениям (12), определяет численное значение искомого корня k .

Зная u , можно решить уравнение (3) или (4). Подставляя значение u по уравнению (8) в уравнение (3) и интегрируя, найдем

$$-(1 + B + B_1 + B_2)(1 - k) \ln(1 - x) - [B_1(1 - k) - B_2k]x + \frac{B_2}{k}(1 - x)^k - \frac{B_2}{k} = \frac{k_1^*(1 - k)l}{n_0}, \quad (13)$$

где $B = b_A P$; $B_1 = \alpha + b_A P + b_{A_1} v_1 P + b_{A_2} v_2 P + b_{A_3} v_3 P$; $B_2 = \beta v_3 + b_{A_4} v_4 P + b_{A_5} v_5 P - b_{A_6} v_6 P$.

Все константы, входящие в это уравнение, могут быть найдены путем решения системы четырех уравнений первого порядка, составленных на основании опытных данных для количества превратившейся газойля x при различных скоростях подачи его n_0 .

Как было показано одним из нас⁽²⁾, в случае реакции каталитического крекинга можно считать, что адсорбция реагирующих веществ слабая, а некоторых продуктов реакции («кокса») — сильная.

Если предположить, что все продукты, кроме продуктов уплотнения, адсорбируются слабо, а последние сильно, то легко показать, повторив рассмотренный выше ход рассуждений, что в этом случае значение u будет определяться опять выражением (8), а решение дифференциального уравнения скорости процесса в этом случае легко свести к уравнению прямой

$$Z = \frac{v_2}{v_5} U - \frac{k_1^*}{v_5} (1 - k) l, \quad (14)$$

где $Z = n_0 \left[(1 - k) \ln(1 - x) - kx - \frac{1}{k} (1 - x)^k + \frac{1}{k} \right]$, $U = (1 - k) \times \{-\ln(1 - x) - x\}$, и k есть отношение констант второй и первой стадии. Это уравнение удобно для проверки справедливости всех сделанных предположений. Оно же позволяет найти кажущуюся константу скорости реакции.

Решение (8) уравнения (5) справедливо только при условии, что $k \neq 1$. Если $k = 1$, то уравнение (8) обращается в неопределенность. В этом случае интегрирование уравнения (5) удобно произвести, сначала предполагая $k = 1$. Для данного случая решение имеет вид

$$y = v_3 [1 + (1 - x) \ln(1 - x) - (1 - x)]. \quad (15)$$

Из этого уравнения вытекает, что выход бензина x_6 в относительных единицах будет

$$x_6 = v_3 x - y = -v_3 (1 - x) \ln(1 - x). \quad (16)$$

Из уравнения (16) легко найти, при каком общем превращении исходного продукта x_m будет получаться максимальный выход бензина. Оказывается, что в этом случае

$$x_m = 1 - \frac{1}{e} \approx 0,63, \quad (17)$$

т. е. максимум выхода бензина при всех температурах будет соответствовать одному и тому же проценту превращения исходного вещества.

Подставляя (15) в дифференциальное уравнение скорости реакции для случая, когда все продукты, кроме продуктов уплотнения, адсорбируются слабо, а последние сильно, и интегрируя, получаем

$$n_0 [2x + (2 - x) \ln(1 - x)] = \frac{\nu_2}{\nu_5} n_0 [-\ln(1 - x) - x] - \frac{k_1 l}{\nu_5}. \quad (18)$$

Уравнение (18) в координатах $Z = n_0 [2x + (2 - x) \ln(1 - x)]$ и $U = -n_0 [-\ln(1 - x) - x]$ дает уравнение прямой, позволяющее определить отношение стехиометрических коэффициентов ν_2/ν_5 и кажущуюся константу скорости реакции $C = k_1 l/\nu_5$.

Использование данных, приведенных в работе одного из нас (3), показывает хорошую сходимость теории с опытом. Расчеты легко можно сделать для катализатора состава 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 , так как для него установлен максимум выхода бензина при определенной скорости подачи сырья. Это позволяет, как это сказано выше, при помощи уравнений (12) графически определить k . Для рассматриваемого слу-

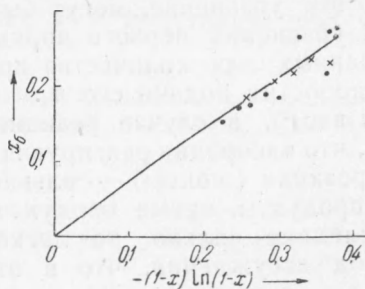


Рис. 1. Проверка применимости уравнения (16) к экспериментальным данным

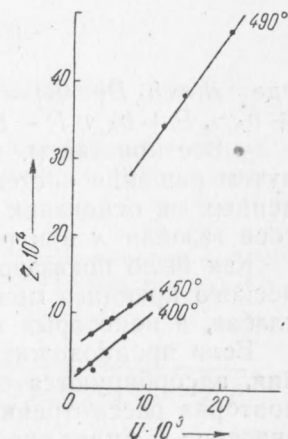


Рис. 2. Проверка применимости уравнения (18) к экспериментальным данным

чая $k = 1$, и, следовательно, выход бензина должен подчиняться уравнению (16), которое в координатах $x_6, -(1 - x) \ln(1 - x)$ должно дать прямую, проходящую через начало координат, тангенс угла наклона которой определяет стехиометрический коэффициент ν_3 . На рис. 1 приведены результаты соответствующего построения, показывающие хорошее согласие опытных данных с уравнением (16). На рис. 2 показано хорошее согласие уравнения (18) с опытными данными для того же катализатора. Этот график позволяет определить кажущуюся константу скорости реакции B для различных температур. Последнее позволяет при помощи уравнения Аррениуса определить кажущуюся энергию активации процесса, которая будет в данном случае, вследствие равенства $k_1^* = k_2^*$, одинаковой для обеих стадий реакции и, как показывает расчет, равной 42 400 кал/моль.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
12 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Панченков, ЖФХ, 22, 209 (1948); 26, № 3, 454 (1952).
² Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 6, 105 (1948); К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № 11, 133 (1948); ДАН, 74, № 6, 1109 (1950); К. В. Топчиева, Ш. Батталова, Г. М. Панченков, ДАН, 78, № 3, 501 (1951); Ш. Батталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, ЖФХ, 26, № 6 (1952).
³ Г. М. Панченков, Е. П. Кузнецова, ДАН, 87, № 1 (1952).