

УДК 519.63:544.47

Многокритериальная оптимизация технологических параметров гидроизомеризации *n*-гексадекана с учетом диффузионных ограничений в грануле цеолитного катализатора

Конченко П.А.¹, Губайдуллин И.М.^{1,2}

УГНТУ¹, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН²

Аннотация: Рассматривается математическая модель процесса гидроизомеризации *n*-гексадекана на бифункциональном цеолитном катализаторе. Модель включает укрупненную кинетическую схему превращений, стационарное описание внутригранульного массопереноса в цилиндрической грануле катализатора и расчет коэффициентов эффективности реакций. Предложен вычислительный алгоритм перехода от экспериментально определяемых кажущихся констант скорости к истинным кинетическим параметрам с последующим расчетом выходных характеристик процесса при изменении структурно-диффузионных свойств катализатора. На основе модели формулируется задача многокритериальной оптимизации технологических параметров по температуре и времени контакта.

Ключевые слова: гидроизомеризация, *n*-гексадекан, математическое моделирование, внутригранульная диффузия, коэффициент эффективности, многокритериальная оптимизация.

1. Постановка задачи

Гидроизомеризация длинноцепочечных нормальных парафинов является одним из способов получения низкозастывающих дизельных топлив. Целевым направлением процесса является превращение линейных углеводородов в разветвленные изомеры, тогда как побочные реакции гидрокрекинга приводят к образованию более легких продуктов и снижению выхода жидкой фракции. В качестве модельного соединения рассматривается *n*-гексадекан, характеризующий поведение тяжелых нормальных парафинов дизельной фракции [1].

Укрупненная реакционная схема процесса записывается в виде



Здесь *A* – *n*-гексадекан, *B* – изогексадекан, *C* – водород, *D* – газообразные продукты гидрокрекинга, *E* – жидкие продукты гидрокрекинга. Целевым продуктом является *B*, поэтому требуется обеспечить увеличение выхода изомерного продукта при одновременном ограничении образования продуктов *D* и *E*.

В кинетическом подходе параметры модели определяются по экспериментальным данным как кажущиеся константы скорости. Температурная зависимость каждой

константы задается уравнением Аррениуса:

$$k_j(T) = k_{0,j} \exp \left(-\frac{E_{a,j}}{RT} \right), \quad (4)$$

где $k_{0,j}$ — предэкспоненциальный множитель, $E_{a,j}$ — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Однако кажущиеся константы отражают не только собственную химическую кинетику, но и влияние внутригранульного массопереноса. Поэтому такая модель не позволяет напрямую оценить, как изменение структуры пористой гранулы катализатора влияет на скорости реакций и выходные характеристики процесса.

2. Модель массопереноса в грануле катализатора

Для учета диффузионных ограничений рассматривается цилиндрическая гранула катализатора радиуса R_g . В стационарном режиме распределение мольной доли компонента i внутри гранулы описывается уравнением диффузии–реакции [2–4]:

$$0 = D_{\text{eff},i} \left(\frac{d^2 y_i}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy_i}{dr} \right) + R_i(\mathbf{y}, T), \quad 0 < r < R_g, \quad (5)$$

где y_i — мольная доля компонента, $D_{\text{eff},i}$ — эффективный коэффициент диффузии, R_i — источниковый член, определяемый стехиометрией реакций и локальными скоростями. Граничные условия имеют вид

$$\left. \frac{dy_i}{dr} \right|_{r=0} = 0, \quad (6)$$

$$y_i(R_g) = y_{i,s}. \quad (7)$$

Первое условие соответствует симметрии в центре гранулы, второе задает мольную долю компонента на внешней поверхности гранулы.

Локальные скорости реакций зависят от радиальной координаты:

$$r_j(r) = r_j(y_A(r), y_B(r), y_C(r), T, k_j^{\text{true}}). \quad (8)$$

Средняя скорость реакции по объему цилиндрической гранулы определяется выражением

$$\bar{r}_j = \frac{2}{R_g^2} \int_0^{R_g} r_j(r) r \, dr. \quad (9)$$

Коэффициент эффективности реакции j вводится как отношение средней скорости реакции в грануле к скорости на поверхности:

$$\eta_j = \frac{\bar{r}_j}{r_{j,s}}, \quad r_{j,s} = r_j(y_A(R_g), y_B(R_g), y_C(R_g), T, k_j^{\text{true}}). \quad (10)$$

При $\eta_j \approx 1$ диффузионные ограничения малы, а при $\eta_j < 1$ внутренняя поверхность гранулы используется не полностью.

Связь между кажущейся и истинной константами скорости задается соотношением

$$k_j^{\text{app}} = \eta_j k_j^{\text{true}}. \quad (11)$$

Эффективный коэффициент диффузии определяется через структурные характеристики катализатора:

$$r_p = \frac{2V_{\text{pore}}}{S_{\text{BET}}}, \quad D_{K,i} = \frac{2}{3}r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}, \quad D_{\text{eff},i} = D_{K,i} \frac{\varepsilon}{\tau_{\text{tort}}}. \quad (12)$$

где r_p — эффективный радиус пор, V_{pore} — объем пор, S_{BET} — удельная поверхность, M_i — молярная масса компонента, ε — пористость, τ_{tort} — извилистость порового пространства.

3. Общая математическая модель процесса

Для описания изменения состава реакционной смеси по времени контакта τ используется система обыкновенных дифференциальных уравнений [5]:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{N_r} \nu_{ij} \eta_j r_j(y_i, T, k_j^{\text{true}}), \quad i = \overline{1, N_c}. \quad (13)$$

где y_i — мольная доля компонента i , ν_{ij} — стехиометрический коэффициент, N_r и N_c — число реакций и компонентов соответственно. В отличие от модели, основанной только на k_j^{app} , система (13) содержит коэффициенты эффективности η_j , получаемые из решения диффузионно-кинетической задачи в грануле катализатора.

Выходные характеристики процесса рассчитываются по мольным долям компонентов на выходе:

$$X_A = \frac{y_A^0 - y_A}{y_A^0}, \quad Y_{\text{iso}} = \frac{y_B - y_B^0}{y_A^0}, \quad (14)$$

$$S_{\text{iso}} = \frac{y_B - y_B^0}{y_A^0 - y_A}, \quad Y_{\text{crk}} = \frac{y_D + y_E - y_D^0 - y_E^0}{y_A^0}. \quad (15)$$

Здесь X_A — конверсия н-гексадекана, Y_{iso} — выход изомерного продукта, S_{iso} — селективность по изомерному продукту, Y_{crk} — выход продуктов гидрокрекинга.

Вычислительный алгоритм включает определение кажущихся констант скорости k_j^{app} по экспериментальным данным, расчет структурно-диффузионных параметров гранулы, решение краевой задачи (5)–(7), вычисление средних скоростей реакций и коэффициентов эффективности η_j , а также переход к истинным константам по соотношению $k_j^{\text{true}} = k_j^{\text{app}} / \eta_j$. После этого для новой структуры катализатора пере-считываются $D_{\text{eff},i}$, η_j , эффективные скорости реакций и выходные характеристики процесса без проведения дополнительного натурного эксперимента.

4. Многокритериальная оптимизация

В качестве управляемых технологических параметров рассматриваются температура T и время контакта τ :

$$x = (T, \tau), \quad x \in \Omega = [T_{\min}, T_{\max}] \times [\tau_{\min}, \tau_{\max}]. \quad (16)$$

Задача однокритериальной оптимизации может быть записана как

$$x^* = \arg \max_{x \in \Omega} F(x), \quad (17)$$

где $F(x)$ — выбранный технологический критерий, например выход изомерного продукта или взвешенная функция нескольких показателей.

Для более полного описания процесса используется многокритериальная постановка [6]:

$$\Phi(x) = (X_A(x), Y_{\text{iso}}(x), S_{\text{iso}}(x), -Y_{\text{crk}}(x)) \rightarrow \max. \quad (18)$$

Знак «минус» перед Y_{crk} используется для приведения задачи минимизации выхода побочных продуктов к общей форме максимизации. В этом случае результатом оптимизации является не одна точка, а множество недоминируемых решений — фронт Парето:

$$\mathcal{P} = \{x \in \Omega : \nexists x' \in \Omega : \Phi_l(x') \geq \Phi_l(x) \forall l, \\ \Phi_l(x') > \Phi_l(x) \text{ хотя бы для одного } l\}. \quad (19)$$

Фронт Парето позволяет определить компромиссные режимы, при которых невозможно увеличить конверсию, выход или селективность без ухудшения хотя бы одного другого показателя. Такой подход особенно важен для гидроизомеризации *n*-гексадекана, поскольку повышение температуры и времени контакта может увеличивать глубину превращения, но одновременно усиливать побочные реакции гидрокрекинга.

5. Заключение

Разработанная математическая модель связывает кинетику гидроизомеризации *n*-гексадекана, внутригранульную диффузию и выходные характеристики процесса. Введение коэффициента эффективности позволяет перейти от кажущихся констант скорости к истинным кинетическим параметрам и оценить влияние структуры гранулы катализатора на скорости реакций. Предложенная постановка оптимизации дает возможность выбирать рациональные технологические режимы с учетом нескольких критериев: повышения конверсии, выхода и селективности по изомерному продукту при снижении выхода продуктов гидрокрекинга.

Модель может применяться для предварительного анализа каталитических систем, прогнозирования состава реакционной смеси при изменении структуры катализатора и сокращения объема экспериментальных исследований.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН FMRS-2025-0031 «Компьютерное моделирование химических и химико-технологических процессов: разработка и тестирование новых алгоритмов и программ».

Верификация модели выполнена на базе экспериментальных данных, предоставленных Лабораторией молекулярно-ситовых бифункциональных каталитических систем для получения низкосазыстающих дизельных топлив ИНК УФИЦ РАН (зав. лаб. Аглиуллин М.Р.).

Литература

1. Weitkamp J. Isomerization of long-chain *n*-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. 1982. Vol. 21, No. 4. P. 550-558.

2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 408 с.
3. Froment G.F., Bischoff K.B., De Wilde J. Chemical Reactor Analysis and Design. 3rd ed. Hoboken: Wiley, 2010.
4. Weisz P.B., Prater C.D. Interpretation of measurements in experimental catalysis // Advances in Catalysis. 1954. Vol. 6. P. 143-196.
5. Слинко М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 95 с.
6. Deb K. Multi-Objective Optimization using Evolutionary Algorithms. Chichester: Wiley, 2001. 497 p.

MSC 65K10, 65L05, 80A30

Multiobjective Optimization of Technological Parameters of n-Hexadecane Hydroisomerization with Allowance for Diffusion Limitations in a Zeolite Catalyst Pellet

P.A. Konchenko¹, I.M. Gubaydullin^{1,2}

Ufa State Petroleum Technological University¹, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences²

Abstract: A mathematical model of n-hexadecane hydroisomerization over a bifunctional zeolite catalyst is considered. The model includes a lumped kinetic scheme, a stationary diffusion–reaction problem in a cylindrical catalyst pellet, and calculation of reaction effectiveness factors. The proposed approach makes it possible to relate experimentally determined apparent rate constants to intrinsic kinetic parameters and to evaluate the influence of structural and diffusion characteristics of the catalyst pellet on process performance. Based on the developed model, a multiobjective optimization problem is formulated with respect to temperature and contact time.

Keywords: hydroisomerization, n-hexadecane, mathematical modeling, intraparticle diffusion, effectiveness factor, multiobjective optimization, Pareto front.