

противотуберкулезные лекарственные средства, представляющие собой композицию производных хиноксалин-1,4- диоксида с известными противотуберкулезными препаратами/ Р.Г. Глушков, М.И. Перельман, Г.Б. Соколова, и др. Заявлено 28.12.01; Опубли. 27.07.03. – 20с.

5. Сайфина Д.Ф., Мамедов В.А. Новые и модифицированные классические методы синтеза хиноксалинов // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. - №5. – С. 395–415.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Г.Ю. Силко, Н.С. Белинская, С.В. Киселева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: silkogalina@sibmail.com

**INVESTIGATION OF RELATIONSHIPS OF CATALITIC DEWAXING PROCESS USING
MATHEMATICAL MODELLING METHOD**

G.Y. Silko, N.S. Belinskaya, S.V. Kiseleva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: silkogalina@sibmail.com

In this work investigation of kinetic relationships of catalytic dewaxing reactions were carried out. The kinetic model of dewaxing process and its computer realizations was developed. Estimation of rate constants was made by solving the inverse kinetic problem using experimental data from existing hydrodewaxing unit. Obtained kinetic parameters of the model provide of the adequacy of industrial process.

В настоящее время во всех странах мира прослеживается тенденция к увеличению потребления дизельного топлива, что напрямую связано с увеличением парка автомобилей, оснащенных дизельными силовыми установками, существенно повышаются требования к качеству дизельных топлив по содержанию полиароматических углеводородов, серы, цетановому числу.

Кроме того, важнейшими характеристиками дизельного топлива, обеспечивающими нормальную работу двигателя при низких температурах, являются низкотемпературные свойства, зависящие от химического состава топлива: температура помутнения, предельная температура фильтруемости, температура застывания. Температура помутнения дизельного топлива зависит от распределения нормальных парафиновых углеводородов по молекулярным массам и соотношений их с углеводородами изостроения, низкокипящими н-парафинами C₁₀–C₁₅ и ароматическими углеводородами, которые являются растворителями высококипящих н-парафинов [1]. Температура помутнения дизельного топлива резко повышается даже при небольшом содержании н-парафинов C₂₀–C₂₆.

Для улучшения низкотемпературных свойств топлива в промышленности применяют несколько

вариантов: облегчение фракционного состава путем снижения температуры конца кипения топлива или смешение с керосиновой фракцией, введение в топливо депрессорных присадок или в процессе каталитической депарафинизации, который находит все большее применение на отечественных предприятиях. Существуют различные технологии осуществления данного процесса (технологическая схема в автономном режиме, совмещенный процесс гидроочистки и депарафинизации в одном реакторе, последовательно соединенные реакторы гидроочистки и депарафинизации в разной последовательности, используют различные комбинации каталитических смесей и др.)[2].

Решение проблемы оптимизации технологических параметров возможно при создании компьютерной моделирующей системы процесса производства дизельного топлива в основе, которой будут заложены физико-химические закономерности протекания реакций процесса гидродепарафинизации.

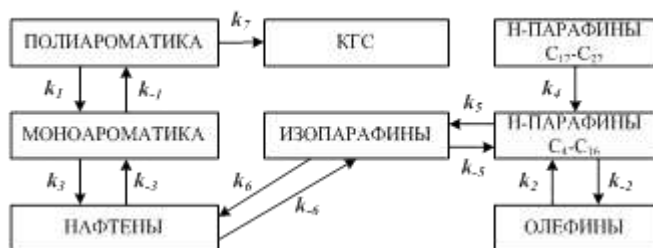


Рис. 1. Формализованная схема превращений углеводородов по группам в процессе депарафинизации

С применением квантово-химических методов расчета были определены термодинамические параметры реакций и построена формализованная схема превращений по группам углеводородов (рис.1), участвующих в данном процессе, на основании которой была составлена кинетическая модель процесса депарафинизации [3].

На основании литературного поиска, выбраны значения энергии активации реакций, участвующих в данном процессе. Кинетические параметры реакций определены решением обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных с промышленной установки (табл.1).

Таблица 1. Кинетические параметры реакций процесса депарафинизации

Реакция	$E_{акт}$ кДж/моль	k_0	k	Размерность константы скорости
Гидрирование полиароматических углеводородов	50	20	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$
Гидрирование олефинов	48	3	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$
Гидрирование моноароматических углеводородов	50	20	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$
Гидрокрекинг н-парафинов $C_{10}-C_{27}$	83	$1 \cdot 10^7$	1,19	$л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$
Изомеризация н-парафинов C_5-C_9	40	$2,2 \cdot 10^3$	1,02	$с^{-1}$
Циклизация и-парафинов	67	60	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$с^{-1}$

В ходе процесса депарафинизации основными реакциями являются гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов с длиной цепи $C_{10}-C_{27}$ нормального и частично слаборазветвленного строения и изомеризация продуктов гидрокрекинга на катализаторе в среде водородсодержащего газа. За счет осуществления указанных реакций достигается снижение температуры застывания дизельного топлива. Определенные константы скорости химических реакций подтверждают направленность процесса каталитической гидродепарафинизации. Для реакции гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов константа скорости химической реакции составляет $1,19 л \cdot с^{-1} \cdot моль^{-1}$, для реакции изомеризации $1,02 с^{-1}$. Также в реакторе происходит гидрирование ароматических, полиароматических, олефиновых углеводородов и циклизация и-парафиновых углеводородов, константы скоростей этих реакций существенно ниже значений определенных для гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов и реакции изомеризации (табл.1).

Проведена оценка влияния температуры процесса (618 – 678 К) на константу скорости химических реакций (рис.2, 3). При увеличении температуры процесса наблюдается увеличение константы скорости всех реакций, участвующих в данном процессе в разной интенсивности. Константы скорости реакций гидрокрекинга и изомеризации парафиновых углеводородов возрастают значительно. Для реакции гидрокрекинга при увеличении температуры процесса на 30 °С наблюдается увеличение константы скорости химической реакции на $1,12 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, для реакции изомеризации на $0,405 \text{ с}^{-1}$.

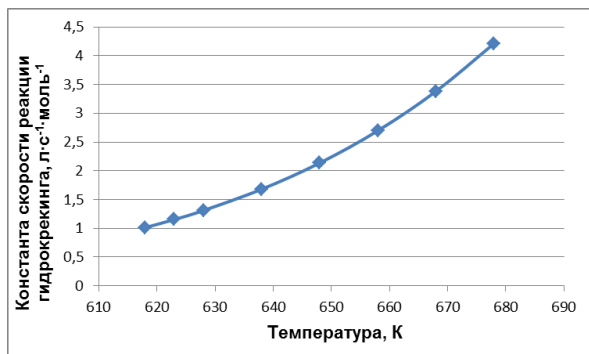


Рис. 2 Зависимость константы скорости реакции гидрокрекинга n-парафинов от температуры

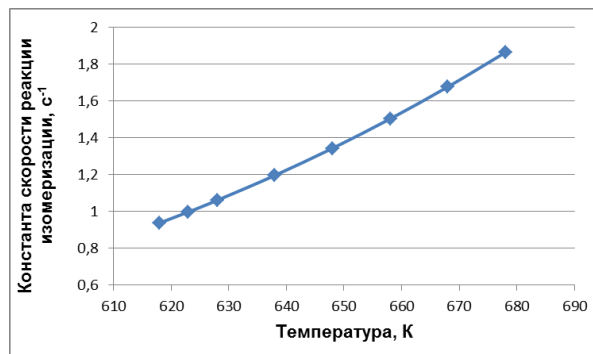


Рис. 3 Зависимость константы скорости реакции изомеризации n-парафинов от температуры

На реакции гидрирования ароматических, полиароматических, олефиновых углеводородов и циклизацию и-парафиновых углеводородов в нафтены, изменение температуры процесса не оказывает существенного влияния, константа скорости возрастает не значительно относительно реакций гидрокрекинга и изомеризации. Так для реакции гидрирования олефинов при увеличении температуры процесса на 30 °С наблюдается увеличение константы скорости химической реакции на $0,000146 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$, для гидрирования полиароматических углеводородов увеличение константы скорости наблюдается на $0,000694 \text{ л}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Таким образом, повышение температуры процесса способствует увеличению констант скорости целевых реакций гидрокрекинга и изомеризации n-парафиновых углеводородов, следовательно, к снижению содержания n-парафиновых углеводородов $\text{C}_{20} - \text{C}_{26}$ в продуктовой смеси, что обеспечивает снижение температуры застывания и улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Овчинникова А. В. Влияние n-парафинов на низкотемпературные свойства летнего дизельного топлива [Текст]/ А. В. Овчинникова, В. А. Болдинов, Е. А. Есипко, И. С. Прозорова // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – № 6. – С. 28–31.
2. Митусова Т.Н., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Калинина М.В., Виноградова Н.Я. Современное состояние производства низкозастывающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 2. – С. 6–8.
3. Белинская Н. С., Силко Г.Ю., Францина Е.В. и др. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 129–133.