

Результаты расчета термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга при технологических параметрах процесса представлены в таблице 2.

**Таблица 2**

**Средние значения термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга при  $T=504$  °C,  $P=0.108$  МПа**

| Реакции                                                                                                                                 | $\Delta H$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G$ ,<br>кДж/моль |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1. Крекинг высокомолекулярных парафинов с образованием низкомолекулярных парафинов ( $C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$ ) | 69,38                    | -74,86                   |
| 2. Крекинг высокомолекулярных изопарафинов ( $CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_{12}-CH_3 \rightarrow i-C_4H_{10} + C_{12}H_{24}$ )                  | 66,25                    | -60,16                   |
| 3. Крекинг среднемолекулярных n-парафинов ( $C_7H_{16} \rightarrow C_4H_{10} + C_3H_8$ )                                                | 69,88                    | -62,27                   |
| 4. Изомеризация среднемолекулярных парафинов ( $n-C_7H_{16} \rightarrow i-C_7H_{16}$ )                                                  | -1,92                    | -2,34                    |
| 5. Крекинг среднемолекулярных изопарафинов ( $CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH_3 \rightarrow i-C_4H_{10} + C_3H_8$ )                           | 62,13                    | -63,21                   |
| 6. Крекинг олефинов ( $C_7H_{14} \rightarrow C_5H_{10} + C_2H_4$ )                                                                      | 94,15                    | -28,28                   |
| 7. Перераспределение водорода ( $((CH_3)_3-C_6H_9 + C_5H_{10} \rightarrow (CH_3)_3-C_6H_3 + i-C_4H_{10})$ )                             | 99,33                    | -111,76                  |
| 8. Деалкилирование нафтен                                                                                                               | 42,97                    | -96,82                   |
| 9. Деалкилирование ароматических углеводородов ( $CH_3-C_5H_{11}-C_6H_4 \rightarrow CH_3-C_6H_5 + C_5H_{10}$ )                          | 82,5                     | -62,74                   |
| 10. Дегидрирование бициклических нафтен ( $C_{10}H_{18} \rightarrow C_4H_9-C_6H_5 + 2H_2$ )                                             | 201,3                    | -60,3                    |
| 11. Дегидрирование моноциклических нафтен ( $CH_3-C_5H_{11}-C_6H_{10} \rightarrow CH_3-C_6H_{11} + C_5H_{10}$ )                         | 211,6                    | -99,42                   |
| 12. Образование кокса (поликонденсация)                                                                                                 | 940,93                   | -702,67                  |

Как показали расчеты, наибольшей термодинамической вероятностью обладают реакции крекинга высокомолекулярных парафинов ( $\Delta G = -74,86$  кДж/моль), перераспределения водорода ( $\Delta G_{ср} = -111,76$  кДж/моль), дегидрирования нафтен ( $\Delta G_{ср} = -99,42$  кДж/моль), деалкилирования ароматических углеводородов ( $\Delta G_{ср} = -62,74$  кДж/моль), а также коксообразования ( $\Delta G_{ср} = -702,67$  кДж/моль).

Результаты проведенных исследований будут использованы для разработки кинетической модели процесса каталитического крекинга.

#### Литература

1. Полещук, О.Х. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул / Полещук О.Х., Кижнер Д.М. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.
2. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / пер. с англ. – Москва: Изд-во «Мир», 1971. – 809 с.
3. Киселёва С.В., Назарова (Силко) Г.Ю., Стебенева В.И. Термодинамический анализ процесса каталитического крекинга нефтяного сырья с использованием методов квантовой химии // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых: в 2 т., г.Уфа, 18-20 Ноября 2014. - Уфа: УГНТУ, 2014 - Т. 1 - С. 141-142

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ НА РЕЦЕПТУРУ СМЕШЕНИЯ ТОВАРНОГО БЕНЗИНА

**О.С. Кныш, М.В. Киргина**

Научный руководитель ассистент М.В. Киргина

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

Практика применения бензина насчитывает десятки лет, с каждым годом всё больше ужесточаются требования к товарным характеристикам моторных топлив, ввиду которых производители находятся в постоянном поиске оптимальных методик получения бензина, близкого к экологически чистому продукту на экономически выгодных условиях. Создание таких методик – один из наиболее важных и актуальных вопросов современной нефтепереработки.

Наиболее ответственным процессом для формирования качественных и количественных показателей бензина является процесс компаундирования. Компаундирование – процесс смешения различных компонентов бензина, таких как: прямогонные бензины, продукты процессов каталитического риформинга, изомеризации, крекинга, алкилирования, антидетонационные присадки и добавки-оксигенаты. Каждый сырьевой поток имеет индивидуальный состав и содержит сотни углеводородов различного строения. Кроме того, свойства бензина

зависят от физико-химических свойств компонентов смесей, определяющими из которых являются детонационная стойкость и давление насыщенных паров.

Детонационная стойкость количественно выражается октановым числом и является величиной неаддитивной, т.е. октановые числа смешения потоков значительно отличаются от взвешенной суммы октановых чисел отдельных компонентов. Непостоянство и многокомпонентность состава сырья, неаддитивность физико-химических свойств потоков приводит к значительным сложностям, возникающим при оптимизации процесса смешения бензинов. Одной из основных задач, стоящих на сегодняшний день перед большинством нефтеперерабатывающих заводов является оптимизация процесса компаундирования, что возможно только с использованием математического моделирования.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была разработана компьютерная моделирующая система «Compounding», которая позволяет точно рассчитывать детонационные характеристики бензинов, чутко реагировать на изменение состава сырья и тем самым варьировать рецептуры смешения для получения товарного бензина, требуемой марки, отвечающего всем экологическим стандартам.

В основе моделирующей системы лежит математическая модель, которая позволяет проследить зависимость между неаддитивностью октанового числа смешения и величиной полярности компонентов бензиновой смеси:

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^n (ОЧ_i \cdot C_i) + B; \quad B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; \quad B_i = \alpha \left( \frac{D_i}{D_{max}} \right)^n. \quad 1)$$

где  $ОЧ_{см}$  – октановое число смешения бензина;  $B$  – суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности;  $C_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, отн. ед.;  $B_i, B_j$  – величины, характеризующие склонность  $i$ -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с  $j$ -й молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул;  $\alpha$  и  $n$  – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента  $D$ ;  $D_{max}$  – максимальный дипольный момент молекул ароматических углеводородов  $C_{9+}$ .

Основой для создания математической модели послужил тот факт, что причиной отклонений октановых чисел бензинов от правила аддитивности является наличие между углеводородами, входящими в состав бензинов, взаимодействий, которые зависят от полярности молекул компонентов бензиновой смеси. Учет межмолекулярных взаимодействий компонентов бензина позволяет прогнозировать октановые числа бензинов наиболее точно. Кроме того было выявлено, что неаддитивность при смешении проявляют не только углеводороды бензиновой фракции. Добавки и присадки, вовлекаемые в процесс компаундирования, также являются полярными. Еще одной ключевой характеристикой качества бензина является давление насыщенных паров (ДНП). В моделирующей системе ДНП индивидуальных углеводородов с высокой точностью рассчитывается по уравнению Антуана.

В ходе работы с использованием компьютерной моделирующей системы было исследовано влияние состава вовлекаемых в производство бензина потоков на рецептуру смешения и основные качественные характеристики моторного топлива. С помощью системы «Compounding» был произведен расчет октановых чисел по моторному (ОЧМ) и исследовательскому (ОЧИ) методам и физико-химических свойств компонентов товарных бензинов, результаты расчета представлены в табл. 1. Как можно видеть из табл. 1 риформаты, бензины каталитического крекинга и изомеризаты различного состава, отличаются по своим свойствам. Повышению октанового числа способствует содержание изопарафинов и ароматических углеводородов.

**Таблица 1**

**Октановые числа и основные свойства компонентов товарных бензинов**

| Поток                             | ОЧИ   | ОЧМ  | ДНП,<br>кПа | Плотность,<br>кг/м <sup>3</sup> | Бензол,<br>% мас. | Ароматические<br>углеводороды,<br>% мас. |
|-----------------------------------|-------|------|-------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------------|
| Алкилат                           | 94,9  | 97,5 | 34,7        | 679,1                           | 0,00              | 0,00                                     |
| Бензин каталитического крекинга   | 91,0  | 82,8 | 53,6        | 741,4                           | 0,75              | 34,49                                    |
| Бензин каталитического крекинга 2 | 89,3  | 80,7 | 50,5        | 716,7                           | 0,63              | 23,51                                    |
| Риформат 1                        | 102,8 | 92,9 | 23,7        | 808,9                           | 2,69              | 77,70                                    |
| Риформат 1.1                      | 104,3 | 94,8 | 19,3        | 816,0                           | 1,70              | 79,90                                    |
| Риформат 1.2                      | 103,9 | 94,9 | 24,3        | 811,3                           | 2,70              | 77,50                                    |
| Изомеризат 1                      | 90,9  | 88,6 | 62,9        | 637,7                           | 0,00              | 0,00                                     |
| Изомеризат 1.1                    | 92,4  | 90,3 | 62,6        | 646,1                           | 0,00              | 0,00                                     |
| Изомеризат 1.2                    | 89,2  | 87,1 | 61,3        | 634,7                           | 0,00              | 0,00                                     |

Далее с помощью моделирующей системы, были разработаны рецептуры смешения бензинов марок Регуляр-92, Премиум-95 и Супер-98, соответствующих требованиям ГОСТ Р 51866-2002 и Технического регламента таможенного союза. В табл. 2 приведены рецептуры смешения товарных бензинов, соответствующих по своим характеристикам экологическому классу Евро-5 с использованием предоставленных потоков.

Таблица 2

**Рецептуры смешения товарных бензинов, % мас.**

| Потоки                            | Премиум-95 | Супер-98 |
|-----------------------------------|------------|----------|
| Риформат 1                        | 31,0       | –        |
| Риформат 1.2                      | –          | 31,5     |
| Бензин каталитического крекинга   | –          | 21,0     |
| Бензин каталитического крекинга 2 | 24,0       | –        |
| Изомеризат 1                      | 23,9       | 11,4     |
| Изопентан                         | –          | 12,0     |
| Алкилат                           | 17,1       | 18,3     |
| н-бутан                           | 4,0        | –        |
| МТБЭ                              | –          | 5,8      |

Далее было рассмотрено влияние состава компонентов на характеристики товарных бензинов. Зависимость была рассмотрена на примере влияния состава вовлекаемых риформатов на рецептуру смешения товарного бензина марки Премиум-95 – риформат 1 был заменен на риформаты другого состава, с отличными от данного характеристиками, в неизменном процентном содержании (31 % мас.) Результат компаундирования представлен в табл. 3.

Таблица 3

**Рецептура смешения бензина марки Премиум-95 с вовлечением риформатов различного состава**

| Характеристики товарных бензинов               | Риформат 1 | Риформат 1.1 | Риформат 1.2 |
|------------------------------------------------|------------|--------------|--------------|
| ОЧИ                                            | 95,0       | 95,3         | 94,9         |
| ДНП, кПа                                       | 54,8       | 53,3         | 54,7         |
| Содержание бензола, % мас.                     | 0,99       | 0,68         | 0,99         |
| Содержание ароматических углеводородов, % мас. | 29,68      | 30,41        | 29,74        |

Проанализировав полученные данные, имеем, что качество и состав вовлекаемого риформата существенно влияет на ведущие характеристики товарных бензинов. Отсутствие учета различий в составе потоков может привести к получению бензина с октановым числом меньше нормы (как в случае риформата 1.2), что приводит к вынужденным дополнительным затратам ресурсов.

Также было рассмотрено влияние состава вовлекаемого изомеризата на рецептуру смешения товарного бензина марки Супер-98. В представленную ранее рецептуру были введены потоки изомеризата, имеющие иные характеристики, но в таком же процентном соотношении (11,4 % мас.) Результат смешения представлен в табл. 4.

Таблица 4

**Рецептура смешения бензина марки Супер-98 с вовлечением изомеризатов различного состава**

| Характеристики товарных бензинов               | Изомеризат 1 | Изомеризат 1.1 | Изомеризат 1.2 |
|------------------------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| ОЧИ                                            | 98,1         | 98,2           | 97,8           |
| ДНП, кПа                                       | 51,6         | 51,5           | 51,4           |
| Содержание бензола, % мас.                     | 1,00         | 1,00           | 1,00           |
| Содержание ароматических углеводородов, % мас. | 31,73        | 31,73          | 31,73          |

Приведенные результаты показывают, что рецептуры смешения бензина при использовании изомеризатов различных составов различаются. Так, при производстве бензина марки Супер-98 класса Евро-5, вовлекаемый изомеризат 1.2 по своим параметрам незначительно уступает изомеризату 1, но в результате вовлечения данного изомеризата ОЧИ бензина снижается на 0,2 пункта, что не позволяет получить бензин, соответствующий по октановому числу заявленной марке. Выходом из данной ситуации является использование антидетонационных присадок. При добавлении в рецептуру бензина марки Супер-98 класса Евро-5 при использовании изомеризата 1.2 0,045 % мас. присадки монометиланилин (ММА), ОЧИ бензина вновь приобретает значение 98. Однако вовлечение присадки потребует значительных затрат на ее приобретение. Применение присадок является достаточно затратным методом, целесообразнее разрабатывать рецептуру бензина, учитывая состав вовлекаемых в смешение потоков.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что одним из основных параметров, влияющих на свойства и рецептуру смешения бензина, является состав вовлекаемых потоков. Невозможно создать единую рецептуру бензина, используя потоки, отличающиеся по составу и характеристикам. Подход к каждой разработке каждой рецептуры должен быть индивидуальным и определяется свойствами вовлекаемых потоков.

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Д. С. Корнеев, Г. С. Певнева

Научный руководитель профессор А. К. Головкин  
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

В настоящее время в мировой нефтепереработке четко наметилась тенденция к увеличению доли тяжелых нефтей в общем объеме перерабатываемого углеводородного сырья [3]. Тяжелые нефти и природные битумы содержат в своем составе значительные количества смол и асфальтенов (высокомолекулярных