

**РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО
КРЕКИНГА: ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА С
ПРИМЕНЕНИЕМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: silko@tpu.ru

**DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF CATALYTIC CRACKING:
IDENTIFICATION OF HYDROCARBON OF THE VACUUM DISTILLATE USIN CHROMATO-
MASS-SPECTROMETRY**

G.Y. Nazarova, V.I. Stebeneva

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

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

E-mail: silko@tpu.ru

***Abstract.** Information about composition of catalytic cracking raw materials and products is required for development of mathematical model of catalytic cracking. The results of laboratory investigation on determination of the composition of catalytic cracking vacuum distillate were performed in this work. Group composition of the catalytic cracking raw materials was defined using liquid-adsorption chromatographic separation on silica gel. Paraffin-naphthenic and aromatic fraction was indefined by chromato-mass-spectrometry.*

На российских нефтеперерабатывающих заводах активно внедряются современные технологии по глубокой переработке нефтяного сырья и гидроочистке сырья и продуктов процессов нефтепереработки (АО «Газпромнефть-ОНПЗ», ООО «ЛУКойл-Нижегороднефтеоргсинтез», ОАО «НК Роснефть» на Сызранском НПЗ, ООО «Киришинефтеоргсинтез», ОАО «НК Роснефть» на Куйбышевском НПЗ и др.).

Модернизация установок каталитического крекинга, гидрокрекинга, гидроочистки тяжелых фракций углеводородов, каталитической гидродепарафинизации, и др. позволят повысить конкурентоспособность российских НПЗ и производить нефтепродукты, отвечающие современным требованиям Технического регламента Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».

Основным подходом к решению задач оптимизации процессов глубокой переработки нефтяного сырья является метод математического и кинетико-термодинамического моделирования [1]. При этом сложность исследования и моделирования процессов углубленной переработки нефтяного сырья, в том числе каталитического крекинга, заключается в трудности определения углеводородного группового состава сырьевого потока (фр. 350-560 °С) и идентификации многокомпонентных углеводородных потоков, содержащих в своем составе высококипящие фракции. Определение углеводородного состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга необходимо для оценки термодинамических

параметров реакций процесса и детализации схемы химических превращений, которая станет основой математической модели процесса каталитического крекинга.

Целью работы является определение группового и структурно-группового состава тяжелой фракции вакуумного дистиллята и оценки распределения парафиновых и ароматических углеводородов с применением хромато-масс спектрометрии.

Методы исследования

1. Жидкостно-адсорбционное хроматографическое разделение на силикагеле марки АСК с размером зерен 200 – 300 мкм по методике ВНИИ НП для определения группового состава вакуумного дистиллята каталитического крекинга [2];

2. Метод n-d-m, метод Хазельвуда для определения структурно-группового состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга;

3. Криоскопический метод определения молекулярной массы сырья и продуктов процесса каталитического крекинга на приборе CRYETTEWR, который фиксирует температуру замерзания проб (точность температурных измерений криоскопа составляет $\pm (2-5)$ миллиградуса Цельсия);

4. Рентгенофлуоресцентный метод анализа для определения серы в сырье каталитического крекинга с применением анализатора серы «СПЕКТОСКАН SL» (рабочий диапазон концентраций серы 0.0007 – 5.0 %, нижний предел обнаружения серы 0.0005 %);

5. Хромато-масс спектрометрия с применением хромато-масс-спектрометра Hewlett Packard 6890 Gas Chromatograph System с 5973 Mass Selective Detector и программного обеспечения GC Chemstation для определения качественного состава вакуумного дистиллята каталитического крекинга и оценки распределения парафиновых углеводородов в сырье. Обработка результатов хромато-масс спектрометрии выполнена по методу внутренней нормализации без учета поправочных коэффициентов для каждого компонента.

Результаты и обсуждения

Согласно проведенным исследованиям по определению группового состава сырья, вакуумный дистиллят процесса каталитического крекинга характеризуется высоким содержанием парафино-нафтеновой фракции углеводородов (61,2 % мас), содержание ароматических углеводородов и смол – 35,53 и 3,23 % мас. соответственно. Молекулярная масса сырья составляет 382,43 г/моль, содержание серы в сырье – 0,0461 % мас.

Согласно результатам структурно-группового состава сырья по методу n-d-m, соотношение парафиновых и нафтеновых структур в вакуумном дистилляте составляет 2,12. Парафиновые углеводороды вакуумного дистиллята представлены рядом $C_{13}-C_{40}$, согласно результатам хромато-масс спектрометрии. При этом максимальное содержание компонента приходится на гексакозан – 9,24 % мас. (рис.1).

Содержание количества углерода в нафтеновых структурах составляет 31,27 %, среднее число нафтеновых колец – 2,05 ед. Нафтеновые углеводороды – моно- и полициклоалканы с длинными алкильными заместителями нормального и изо- строения с числом атомов углерода в алкильных заместителях C_1-C_{25} .



Рис. 1. Распределение парафиновых углеводородов в вакуумном дистилляте

Ароматические углеводороды сырья представлены в основном моноалкилбензолами с длинными заместителями нормального и изостроения (среднее число ароматических колец – 1,40 ед.), при этом среднее содержание нафтеновых колец (3,9 ед.) преобладает над средним содержанием ароматических, что свидетельствует о наличии сложных гибридных структур. По результатам хромато-масс спектрометрии максимальное содержание компонента приходится на 1-пентилоктилбензол – 9,68 % мас .

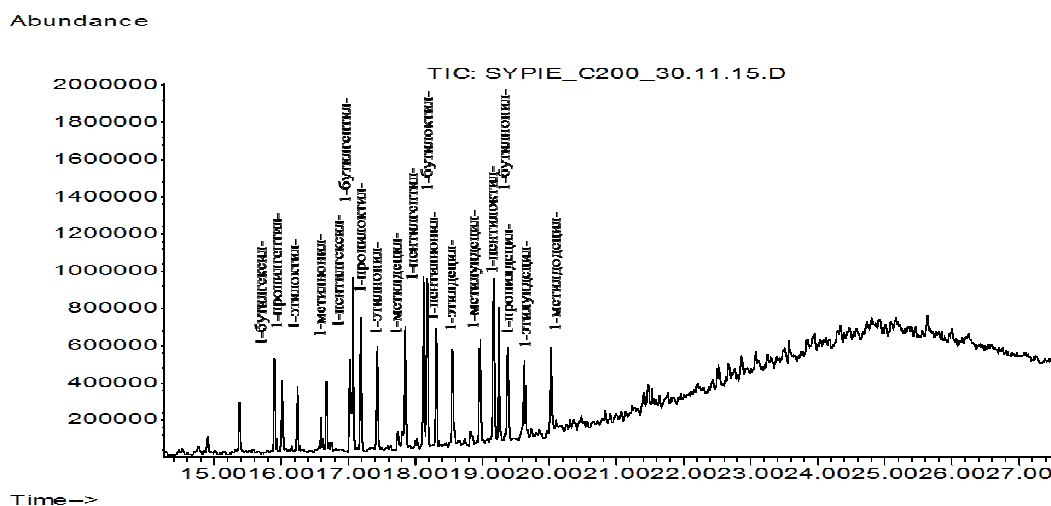


Рис. 2. Моноалкилбензолы вакуумного дистиллята

Во фракции присутствуют представители полиароматических углеводородов, таких как антрацена, гексагидропирены, фенантрен, пирен и др., для идентификации которых запланировано разделение фракции ароматических углеводородов на более узкие фракции с последующим исследованием полученных фракций с применением хромато-масс-спектрометрии.

Результаты работы использованы при определении термодинамической вероятности реакций парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов в процессе каталитического крекинга и формализации схемы химических превращений, положенной в основу математической модели процесса каталитического крекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Froment G., On fundamental kinetic equations for chemical reactions and processes // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2014. – vol. . – pp. 1-6.
2. Соколова В.И., Колбин М.А. Жидкостная хроматография нефтепродуктов. – М:Химия, 1984. –144 с.