

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

**БЕЛИНСКАЯ НАТАЛИЯ СЕРГЕЕВНА**

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РАБОТЫ СОПРЯЖЕННОЙ СИСТЕМЫ  
«РЕАКТОР – КОЛОННА СТАБИЛИЗАЦИИ» ПРОЦЕССА  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ  
НЕФТИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Иванчина Э.Д.

Томск – 2015

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Современное состояние и перспективы развития процессов глубокой переработки углеводородного сырья .....	13
1.1. Процессы глубокой переработки углеводородного сырья.....	13
1.2. Процесс каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти ..	19
1.3. Пути совершенствования катализаторов процесса депарафинизации дизельных фракций нефти .....	34
1.4. Моделирование процессов глубокой переработки углеводородного сырья как способ повышения их ресурсоэффективности.....	43
1.4.1. Подходы к моделированию процессов глубокой переработки углеводородного сырья .....	44
1.4.2. Моделирование процесса каталитической депарафинизации .....	58
1.5. Постановка цели и задач исследования.....	65
Выводы по главе 1.....	68
Глава 2. Характеристика объекта исследования, исходных материалов, методология и методы диссертационного исследования .....	71
2.1. Характеристика объекта исследования, исходных материалов.....	71
2.2. Стратегия системного анализа в исследовании химико-технологических систем .....	80
2.3. Метод математического моделирования.....	82
2.4. Математическое моделирование каталитических процессов нефтепереработки .....	85
2.5. Квантово-химические методы расчета термодинамических параметров. 87	
2.6. Физико-химические методы исследования характеристик нефтяных фракций.....	90
Выводы по главе 2.....	93
Глава 3. Построение кинетической модели процесса каталитической депарафинизации углеводородного сырья .....	95

3.1. Выбор и обоснование уровня формализации схемы превращений углеводородов в процессе каталитической депарафинизации.....	95
3.1.1. Механизмы реакций на катализаторе процесса депарафинизации .....	97
3.1.2. Оценка реакционной способности различных групп углеводородов в процессе каталитической депарафинизации.....	99
3.2. Составление системы уравнений кинетической модели процесса каталитической депарафинизации .....	106
3.3. Определение кинетических параметров модели .....	109
3.4. Расчет реактора процесса каталитической депарафинизации и выбор гидродинамической модели.....	111
3.6. Программная реализации кинетической модели процесса каталитической депарафинизации .....	115
Выводы по главе 3.....	118
Глава 4. Влияние технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации и оптимизация технологического режима в зависимости от состава сырья.....	121
4.1. Влияние температуры на состав продукта процесса каталитической депарафинизации .....	121
4.2. Влияние расхода сырья на состав продукта процесса каталитической депарафинизации .....	125
4.3. Влияние расхода водородсодержащего газа на состав продукта процесса каталитической депарафинизации .....	127
4.4. Влияние состава сырья на состав продукта процесса каталитической депарафинизации .....	129
4.5. Установление оптимальных режимов работы реактора каталитической депарафинизации в зависимости от состава сырья .....	131
Выводы по главе 4.....	133
Глава 5. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической депарафинизации путем прогнозирования работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» .....	135

5.1. Разработка модели колонны стабилизации продукта процесса каталитической депарафинизации .....	139
5.2. Прогнозный расчет работы реактора депарафинизации и колонны стабилизации продукта.....	141
5.3. Оптимизация схемы направления потоков в колонну стабилизации.....	145
5.4. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической депарафинизации и каталитического риформинга путем оптимального распределения сырьевых и продуктовых потоков .....	147
Выводы по главе 5.....	148
Заключение .....	150
Список литературы .....	154
Приложение А .....	170

## **Введение**

### **Актуальность работы**

При оптимизации и прогнозировании производства компонентов дизельных топлив и автомобильных бензинов нефтеперерабатывающим предприятиям необходимо одновременно решать две основные задачи: поддержание высокого выхода продуктов при сохранении требуемого качества и минимизации затрат ресурсов. Такое производство представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, включающую взаимосвязанные стадии гидроочистки, депарафинизации, стабилизации и ректификации. Оптимизация работы такой системы в целом возможна только при условии повышения эффективности каждого из сопряженных процессов и аппаратов всех стадий методом математического моделирования с учетом их взаимосвязи.

Ранее на кафедре химической технологии и химической кибернетики Томского политехнического университета были установлены термодинамические и кинетические закономерности, разработаны математические модели каждой стадии производства синтетических моющих средств из узкой нефтяной фракции нормальных парафиновых углеводородов  $C_9-C_{14}$  (процессы дегидрирования парафинов, гидрирования диолефинов, алкилирования бензола олефинами), а также математическая модель совмещенных процессов, протекающих в системе аппаратов «реактор – регенератор» с учетом их сопряженности. Внедрение разработанных моделей в промышленное производство позволило значительно повысить эффективность и стабильность работы установки получения линейных алкилбензолов за счет углубления переработки нефти.

В настоящее время актуальной проблемой остается повышение ресурсоэффективности процессов переработки широкой дизельной фракции,

содержащей парафиновые, нафтеновые, ароматические и олефиновые углеводороды, для производства компонентов дизельных топлив и бензинов.

Актуальным является совершенствование процесса каталитической депарафинизации с использованием метода математического моделирования на основе учета термодинамических и кинетических закономерностей процесса и взаимосвязи процессов и аппаратов сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации», позволяющее выработать рекомендации, во-первых, по регулированию технологических условий процесса депарафинизации дизельных фракций, что обеспечивает достижение оптимального выхода продукта и соблюдение норм по низкотемпературным характеристикам при изменении углеводородного состава сырья, во-вторых, по снижению коррозионных эффектов в аппаратах блока ректификации за счет удаления сероводорода из стабильного бензина.

Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности 1.1404.2014 (2014–2015 г.), при поддержке грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-422.2014.8 (2014–2015 г.), для молодых ученых и аспирантов, осуществляющих перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-4495.2013.1 (2013-2015 г.)

**Объект исследования:** промышленные процессы и аппараты каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти.

**Предмет исследования:** термодинамические и кинетические закономерности процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти.

**Степень разработанности темы**

Исследования процесса каталитической депарафинизации ведутся научными коллективами ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва (В.М. Капустин, И.Е. Кузора и др.), ОАО «ВНИИ НП», г. Москва (В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева и

др.), ООО «РН-ЦИР», г. Москва (Д.Н. Герасимов, В.В. Фадеев и др.), УГНТУ, г. Уфа (Салихов А.И., и др.), СибГТУ, г. Красноярск (О.А. Дружинин и др.).

Важными являются исследования с целью разработки более эффективных катализаторов и процессов каталитической депарафинизации, а также исследования влияния технологических условий и конструкций аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях.

Недостаточно изученными являются термодинамические и кинетические закономерности процесса каталитической депарафинизации. Их исследование позволяет осуществить моделирование данного процесса с целью его совершенствования.

**Цель работы** заключается в совершенствовании сопряженной работы системы «реактор – колонна стабилизации» путем прогнозирования с использованием математических моделей процессов в аппаратах, разработанных на основе сочетания вычислительного и промышленного эксперимента, а также квантово-химических методов, с учетом термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической депарафинизации.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Установление кинетических и термодинамических закономерностей превращения углеводородов при их глубокой переработке в промышленных реакторах депарафинизации.
2. Разработка, программная реализация и проверка на адекватность модели реактора процесса каталитической депарафинизации.
3. Исследование влияния технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации и оптимизация технологического режима в зависимости от состава сырья.
4. Установление оптимальной схемы направления потоков в колонну стабилизации и оптимальных режимов ее работы с учетом изменения состава сырья для удаления сероводорода из стабильного бензина.

5. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической депарафинизации и каталитического риформинга путем увеличения октанового числа бензина депарафинизации и ресурса сырья установки риформинга вовлечением бензина депарафинизации в переработку на установке риформинга.

### **Научная новизна**

1. Установлены кинетические закономерности превращения реагентов в процессе каталитической депарафинизации, численно выражаемые значениями констант скоростей реакций: реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации протекают с самыми высокими скоростями и имеют одинаковый порядок значений констант скоростей ( $1,16 \cdot 10^{-2}$  и  $0,93 \cdot 10^{-2}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно); реакции дегидрирования н-парафинов, гидрирования полиароматических углеводородов, образования кокса из полиароматических соединений, образования меркаптанов из олефинов и сероводорода сопоставимы и протекают с более низкой скоростью, что следует из значений констант скоростей, которые на два порядка ниже и составляют  $7,37 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>,  $0,75 \cdot 10^{-4}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $3,75 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> и  $3,08 \cdot 10^{-4}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>, соответственно; реакция гидрирования моноароматических углеводородов протекает с наименьшей скоростью (константа скорости равна  $7,34 \cdot 10^{-7}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).

2. Установлено, что оптимальная температура в реакторе депарафинизации зависит от состава и расхода сырья: в диапазоне расхода сырья 295–325 м<sup>3</sup>/ч оптимальная температура находится в интервале 352–356 °С для сырья с высоким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (19 % мас.), и в интервале 346–350 °С для сырья с низким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (14 % мас.). Поддержание оптимальной температуры позволяет получать высокий выход компонентов дизельных топлив (59 %) при сохранении требуемых низкотемпературных свойств (температура помутнения –26 °С, предельная температура фильтруемости –28 °С, температура застывания –35 °С).

3. Установлено, что ввод стабильного бензина в нижнюю часть колонны и водородсодержащего газа в смеси с сырьем колонны позволяет повысить



паровой поток в колонне стабилизации за счет увеличения количества легких углеводородов, что выражается снижением выхода сероводорода в составе стабильного бензина. При этом оптимальный технологический режим работы колонны стабилизации зависит от состава продукта реакторного блока процесса депарафинизации: при увеличении содержания сероводорода в составе продукта реакторного блока за счет увеличения содержания олефинов и сероводорода в сырье и протекания реакций образования меркаптанов с последующим их гидрированием от 0,14 до 0,28 % мас. расход водородсодержащего газа в колонну повышается от 500 нм<sup>3</sup>/ч до 700 нм<sup>3</sup>/ч, расход орошения в колонну составляет 90 м<sup>3</sup>/ч, стабильного бензина – 10 м<sup>3</sup>/ч. Проведение процесса при оптимальном режиме обеспечивает снижение содержания сероводорода в составе стабильного бензина со 100,0–220,0 до (0,0±0,1) ppm и тем самым повышает его безопасность за счет снижения его коррозионной активности.

**Теоретическая значимость работы** заключается в установлении термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса каталитической депарафинизации, схемы химических превращений, режимов работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

#### **Практическая значимость работы**

Оптимальные режимы работы реактора депарафинизации используется на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» (г. Кириши, Ленинградская область), что позволяет достичь оптимальный выход компонентов дизельного топлива (59 %) с требуемыми низкотемпературными характеристиками (температура помутнения –26 °С, предельная температура фильтруемости –28 °С, температура застывания –35 °С).

Оптимальная схема направления потоков в колонну стабилизации используется на ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» и включает ввод стабильного бензина с блока ректификации в нижнюю часть колонны в объеме 10 м<sup>3</sup>/ч и водородсодержащего газа в поток питания колонны в объеме от 500

до  $700 \text{ нм}^3/\text{ч}$  в зависимости от состава сырья. Это повышает количество парового потока, что приводит к снижению содержания сероводорода в стабильном бензине до  $(0,0 \pm 0,1) \text{ ppm}$  и, следовательно, снижению его коррозионной активности, что позволяет продлить срок службы аппаратов блока ректификации.

Вовлечение стабильного бензина каталитической депарафинизации в переработку на установке каталитического риформинга позволяет повысить эффективность производства за счет увеличения производительности установки риформинга на 8–10 % и повышения качества бензина депарафинизации увеличением его октанового числа с 68–70 пунктов до 96–97 пунктов путем переработки в процессе риформинга.

Зарегистрированная программа расчета технологических показателей и состава продукта промышленного процесса каталитической депарафинизации используется на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета в учебной работе при реализации лабораторных работ в рамках курса «Компьютерные моделирующие системы в химической технологии», при осуществлении курсового и дипломного проектирования по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02. «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Исследования выполнены с использованием стратегии системного анализа для изучения химико-технологической системы «реактор – колонна стабилизации» декомпозицией ее на иерархические ступени и определением связей между ними: молекулярный уровень (механизм реакций на поверхности катализатора), физико-химический процесс в аппарате, взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы. В работе применялся метод математического моделирования, как основной метод стратегии системного анализа, методы квантовой химии для расчета термодинамических

характеристик веществ, методы математической статистики для оценки погрешности расчетов на модели.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Положение о формализованной схеме превращений углеводов в процессе каталитической депарафинизации.
2. Положения о кинетической модели и ее кинетических параметрах.
3. Положение об оптимальных режимах в реакторе каталитической депарафинизации в зависимости от состава перерабатываемого сырья.
4. Положение об оптимальной схеме направления потоков в колонну стабилизации продукта каталитической депарафинизации.

#### **Степень достоверности результатов**

Достоверность результатов, полученных в ходе диссертационного исследования, подтверждена большим массивом экспериментальных данных с промышленной установки в широких интервалах изменения технологических параметров и составов сырьевых и продуктовых потоков; проверкой модели на адекватность, которая показала, что абсолютная погрешность расчетов сопоставима с погрешностью экспериментального определения содержания углеводов и не превышает 1,16 % мас.; обсуждением основных положений работы на всероссийских и международных научных мероприятиях и их публикацией в рецензируемых научных журналах.

**Личный вклад** состоит в определении термодинамических параметров реакций процесса каталитической депарафинизации, установлении схемы химических превращений. Создана модель процесса и на ее основе программа для оптимизации промышленного процесса. Определены кинетические параметры модели. Разработана модель колонны стабилизации. Проведены прогнозные расчеты работы системы «реактор – колонна стабилизации», на основе которых выработаны рекомендации по оптимальным режимам работы реактора депарафинизации и оптимальной схеме направления потоков в колонну стабилизации в зависимости от состава перерабатываемого сырья.

Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Белинской Н.С. или при ее непосредственном участии.

### **Апробация работы**

Результаты исследований, проведенных в рамках написания диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: Международная научно-практическая конференция INTECH-ENERGY «Новые процессы, технологии и материалы XXI века в нефтяной отрасли» (г. Москва, 2012 г.); I Международная научно-практическая конференция «Технические науки: современные проблемы и перспективы развития» (г. Йошкар-Ола, 2012 г.); XVII Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2013 г.); XVIII Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2014 г.); XV Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2014 г.); XXI Международная конференция по химическим реакторам «Химреактор-21» (г. Делфт, Нидерланды, 2014 г.); 8-й Конкурс проектов молодых ученых в рамках международной выставки «ХИМИЯ+» (г. Москва, 2014 г.).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 30 работ, в том числе 4 статьи в журналах из списка ВАК; 4 статьи, индексируемые базами Scopus и Web of Science; получено 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 31 таблицу, 1 приложение, библиография включает 123 наименования.

## **Глава 1. Современное состояние и перспективы развития процессов глубокой переработки углеводородного сырья**

Рациональное использование нефти, которая является не возобновляемым источником энергии и сырьем для производства широкого спектра ценных продуктов, является важнейшей задачей государственной политики. Основным показателем, характеризующими развитие нефтеперерабатывающей промышленности, является глубина переработки нефти, которая выражается процентом выхода всех нефтепродуктов на нефть, за исключением выхода топочного мазута и величины безвозвратных потерь. В России глубина переработки нефти составляет 70-71 % против 85-95 % в развитых странах Запада. Повышение глубины переработки нефти и качества нефтепродуктов возможно только при модернизации действующих производств путем внедрения современных процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга, каталитической депарафинизации, гидроочистки углеводородного сырья, а также реконструкции действующих установок данных процессов.

### **1.1. Процессы глубокой переработки углеводородного сырья**

Основные процессы, позволяющие повысить глубину переработки нефти и получать компоненты дизельных топлив, соответствующих современным требованиям, включают каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитическая депарафинизация, гидроочистка.

С 2005 года в России освоена новая установки каталитического крекинга в ОАО «Нижегороднефтеоргсинтез» (г. Кстово). По проекту «Stone & Webster» проведена реконструкция установки каталитического крекинга 1А/1М на Ярославском нефтеперерабатывающем заводе. В ОАО «Ангарская НХК» проведена реконструкция установки каталитического крекинга (ГК-3), установки каталитического крекинга 1А/1М с предварительной глубокой гидроочисткой вакуумного дистиллята Рязанском нефтеперерабатывающем

комплексе (проект «Lummus»). На Самарской группе заводов (НК «Роснефть») модернизированы схемы каталитического крекинга типа 43-102. По проекту «Shell – Criterion» освоен процесс легкого гидрокрекинга вакуумного дистиллята на Куйбышевском и Сызраньском нефтеперерабатывающих заводах. Освоено две установки гидроочистки (дизельного топлива и авиакеросина) в г. Нижнекамске. Кроме того, освоена установка гидрокрекинга вакуумного дистиллята на Ярославском, Киришском нефтеперерабатывающих заводах, и гидропереработки остатков на Пермском нефтеперерабатывающем заводе (проект «Техасо», процесс T-Star). На «Сургутском заводе стабилизации конденсата», Ачинском и Омском нефтеперерабатывающих заводах освоены установки каталитической депарафинизации дизельных дистиллятов, а также установка гидроочистки дизельного дистиллята с деароматизацией и депарафинизацией сырья в ОАО «Комсомольский НПЗ» [1].

Каталитический крекинг является основным процессом, направленным на углубление переработки нефти, как за рубежом, так и в России. Целевое назначение процесса – получение высококачественного компонента автобензина с октановым числом по исследовательскому методу до 93. В России доля каталитического крекинга в общем объеме нефтепереработки не превышает 10 %, в то время как в США – 35 %, в Китае – более 27 % и в странах ЕС – 14-15 %. При каталитическом крекинге образуется значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями. Газ каталитического крекинга используется в качестве сырья для производства полипропилена, высокооктановых эфиров – компонентов бензина, алкилбензина.

Современные тенденции развития процесса каталитического крекинга связаны с переработкой утяжеленного нефтяного сырья и остатков, совмещением топливного и нефтехимического вариантов (производство бензина, дизельного топлива, пропилена) и сокращением контакта сырья и катализатора. Перспективными являются разработки компании KBR (процесс Maxofin) и компании UOP (процесс Millisecond). Разработки российских

ученых включают конкурентоспособные микросферические катализаторы крекинга, в том числе с минимальным содержанием редкоземельных элементов; добавки в катализаторы крекинга, в том числе оксидов редкоземельных элементов, для увеличения выхода олефинов и повышения октанового числа, связывания оксидов серы и азота; промоторов дожига оксида углеводорода.

Все более широкое применение в промышленности находит процесс гидрокрекинга, обеспечивающий более высокие выходы моторных топлив по сравнению с каталитическим крекингом [2]. Основные тенденции развития процесса гидрокрекинга, в том числе увеличение выхода жидких продуктов, предполагают осуществление процесса в трехфазном и движущемся слое катализатора. Однако предлагаемые в настоящее время на рынке процессы гидропереработки на традиционных гетерогенных катализаторах из-за высокого содержания в сырье металлов, высокомолекулярных смолистых веществ и асфальтенов характеризуются рядом существенных недостатков, а именно невысокой конверсией сырья, высоким используемым давлением водорода, быстрой дезактивацией катализатора и блокировки его поверхности из-за быстро протекающих реакций коксования и накопления металлов на его поверхности. Поэтому для гидропереработки тяжелого сырья, прежде всего, гудрона был предложен и реализован подход, основанный на отказе от использования традиционных гетерогенных катализаторов и переходе к проведению реакций в сларри-режиме с использованием наноразмерных катализаторов, приготовленных специальным образом. Использование наноразмерных частиц позволяет значительно снизить необходимое давление водорода при переработки компонентов тяжелого сырья и обеспечивает максимальную конверсию [3].

Для производства дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами востребованным является процесс каталитической депарафинизации, углубляющий переработку нефти. Основными процессами, позволяющими снизить содержание парафинов

нормального строения в дизельных топливах, являются каталитическая депарафинизация (гидродепарафинизация) и изодепарафинизация (изомеризационная депарафинизация, гидроизомеризация). Различия заключаются в применяемых катализаторах, а, соответственно механизме протекания химических реакций [4]. При протекании процесса изомеризационной депарафинизации фракционный состав получаемых продуктов практически не меняется. В связи с этим сохраняется высокий выход целевого продукта – дизельного топлива, – и не происходит существенного снижения его цетанового числа, что возможно благодаря использованию катализаторов изомеризации длинноцепочечных нормальных парафинов с сохранением их молекулярной массы [5]. В процессе каталитической депарафинизации снижение концентрации n-парафиновых углеводородов в дизельной фракции происходит за счет их селективного гидрокрекинга в порах цеолитного катализатора с превращением в более низкокипящие компоненты (газ и бензин) [4]. Основные тенденции развития процесса каталитической депарафинизации связаны с разработкой и внедрением новых процессов, выбором оптимальных схем процессов в зависимости от состава сырья и содержания в нем серу- и азотсодержащих соединений [6], разработкой новых высокоактивных и селективных катализаторов [7-11], продлением срока их службы. Более подробно данные вопросы рассмотрены в пунктах 1.3 и 1.4 диссертации.

В решении задачи увеличения выпуска компонентов малосернистых дизельных топлив основная роль отводится процессу гидроочистки [12]. Установка гидроочистки – наиболее распространенная технологическая единица современного нефтеперерабатывающего завода. Мировые мощности гидроочистки составляют примерно половину мощностей перегонки сырой нефти. Более чем на 700 нефтеперерабатывающих предприятиях всего мира эксплуатируется свыше 1300 установок гидроочистки [13].



Основные зарубежные и российские лицензиары современных процессов глубокой переработки нефти и облагораживания углеводородного сырья представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Основные лицензиары современных процессов глубокой переработки нефти и облагораживания углеводородного сырья [3, 14]

Процесс		Лицензиары
Каталитический крекинг	вакуумного газойля	Axens, CBI Lummus, KBR, Exxon Mobil, Shell, Stone & Webster, UOP, Haldor Topsoe, ИНХС РАН, ОАО «ВНИИ НП», ОАО «ВНИПИнефть»
	нефтяных остатков	Shevron Lummus, IFP, KBR, UOP, Разрабатывается ИНХС РАН и ОАО «ВНИПИнефть»
Гидрокрекинг	вакуумного газойля	Shevron Lummus, Axens, UOP
	нефтяных остатков	UOP, Axens KBR, Chevron Lummus, ИНХС РАН
Гидродепарафинизация дизельного топлива		Shell Global Solutions, Exxon Mobil, ОАО «ВНИИ НП», ООО «Ленгипронефтехим»
Гидроочистка		Axens, Exxon Mobil, Haldor Topsoe, CBI Lummus, ОАО «ВНИИ НП» совместно с ОАО «ВНИПИнефть»

Таким образом, на современном этапе развития нефтепереработки предприятия начали коренную модернизацию производств в направлении углубления переработки нефти и улучшения качества товарных нефтепродуктов путем внедрения таких процессов, углубляющих переработку нефти и повышающих качество продуктов, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитическая депарафинизация, гидроочистка. Продолжение реализация программ модернизации российских нефтеперерабатывающих заводов путем внедрения вышеуказанных процессов, углубляющих переработку нефти и улучшающих качество получаемых продуктов, позволит повысить глубину переработки нефти до 82-85 % к 2020 г. и получать компоненты дизельных топлив, соответствующих современным требованиям к их качеству ГОСТ 305-2013, ГОСТ Р 52368-2005, ГОСТ Р 55475-2013.

ГОСТ 305-2013 [15] начал действовать с 1 января 2015 г. взамен ГОСТ 305-82 [16], который распространяется на дизельное топливо для

эксплуатации быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники, а также для экспорта.

Начиная с 1 января 2016 г. в Российской Федерации должен осуществляться выпуск в обращение только топлива экологического класса К5 (массовая доля серы не более 10 мг/кг) [17].

В настоящее время основным документом, по которому вырабатывается дизельное топливо является ГОСТ Р 52368–2005 [18], которое предназначено для эксплуатации современных дизельных двигателей, содержит в своем составе пакет присадок различного функционального назначения и соответствует нормам Евросоюза EN 590:2009. В данном стандарте предусмотрен выпуск шести сортов дизельного топлива для умеренного климата (А, В, С, D, Е, F) с предельной температурой фильтруемости от плюс 5 °С до минус 20 °С) и пяти классов дизельного топлива для применения в районах с холодным и арктическим климатом (0, 1, 2, 3, 4 с предельной температурой фильтруемости от минус 20 °С до минус 44 °С). Также предусмотрено производство дизельного топлива с содержанием серы 10, 50 и 350 мг/кг (Евро-3, Евро-4 и Евро-5 соответственно). Также этим стандартом нормируется содержание полициклических ароматических углеводородов (не более 8 % мас.), которые приводят к отложениям в камере сгорания, а также токсичности отработанных газов.

Введены более жесткие требования по цетановому числу, которое является показателем воспламеняемости дизельного топлива. Так, для умеренного климата цетановое число должно быть не менее 51, для холодного и арктического климата значение цетанового числа должно быть не менее 47 – 49 для разных классов топлива, температуре вспышки в закрытом тигле (не ниже 30 – 55 °С для разных классов топлива). Кроме того, нормируются кинематическая вязкость, плотность при 15 °С, фракционный состав, окислительная стабильность топлива, смазывающая способность.

Низкотемпературные свойства регулируются фракционным составом дизельного топлива. Так, для получения дизельного топлива с температурой

помутнения минус 25 °С и температурой застывания минус 35 °С требуется снизить температуру конца кипения с 360 до 320 °С, а для топлива с температурой помутнения минус 35 °С и температурой застывания минус 45 °С – до 280 °С, что приводит к сокращению отбора дизельного топлива от сырой нефти с 42 до 30,5 и 22,4 % соответственно [19].

В 2013 году разработан ГОСТ Р 55475-2013 [20], который распространяется на депарафинизированное дизельное топливо для быстроходных дизельных двигателей наземной техники, полученное на основе среднестиллятных фракций нефти и газовых конденсатов и разделяет дизельное топлива на два зимних класса и три класса арктического дизельного топлива по физико-химическим показателям в зависимости от условий применимости и предельной температуры фильтруемости (минус 32 °С, минус 38 °С, минус 44 °С, минус 48 °С и минус 52 °С соответственно). По содержанию серы дизельное топливо должно отвечать требованиям экологических классов К3, К4, К5 (не более 350, 50 и 10 мг/кг соответственно), по содержанию полициклических ароматических углеводородов не более 8 % мас.

## **1.2. Процесс каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти**

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 зависит от распределения нормальных парафиновых углеводородов по молекулярным массам и соотношений их с углеводородами изостроения, низкокипящими н-парафинами C<sub>10</sub>–C<sub>15</sub> и ароматическими углеводородами, которые являются растворителями

высококипящих n-парафинов. Так, даже при небольшом содержании n-парафинов  $C_{20}$ – $C_{26}$ , температура помутнения дизельного топлива резко повышается.

В работе [19] показано, что при увеличении суммарного содержания твердых углеводородов в летнем дизельном топливе с 5 до 30 % мас. их температура застывания повышается на 13 °С – с минус 15 до минус 2 °С. В зимнем и арктическом дизельном топливе даже небольшое содержание n-парафинов  $C_{15}$ – $C_{18}$  (2 % мас.) заметно повышает температуру помутнения и мало сказывается на температуре застывания и предельной температуре фильтруемости. Так, в работе [21] описано, что причиной подобного поведения температуры помутнения и фильтруемости дизельного топлива может быть невысокая вязкость в области низких температур, менее 106 м<sup>2</sup>/с.

Кроме того в работе [19] описан механизм застывания нефтепродуктов, представляющий совокупность сложных фазовых и структурных переходов кристаллизующихся и стеклющихся углеводородов. Кристаллизующиеся парафиновые углеводороды при понижении температуры последовательно проходят фазовые превращения: молекулярно-дисперсное (жидкое) ↔ жидкокристаллическое ↔ твердое состояние ↔ полиморфные состояния (гексагональная, ромбическая, моноклинная и триклинная сингонии). Стеклющиеся углеводороды (смолы и асфальтены) при понижении температуры проходят следующие состояния: молекулярно-дисперсное ↔ мицеллярное (ассоциированное, жидкокристаллическое) ↔ сверхмицеллярное ↔ стеклообразное. Потеря подвижности стеклющихся углеводородов обычно приходится на температуру начала стеклования.

Современные двигатели надежно работают при строго определенном фракционном составе с температурой конца кипения 95 % объема топлива не выше 340–360 °С. Во фракциях 320–330 °С концентрируются высокомолекулярные парафины. Так облегчение фракционного состава позволяет снизить температуру застывания, при этом ресурсы дизельных

топлив сокращаются на 25 % и повышается температура вспышки дизельного топлива.

В работе [22] исследовано влияние соотношений различных групп н-парафинов и содержания ароматических углеводородов на температуры застывания и помутнения гидроочищенного летнего дизельного топлива. Для достижения требуемой температуры помутнения, содержание н-парафинов  $C_6-C_{14}$  должно как минимум в два раза превышать содержание парафинов  $C_{20}-C_{25}$ . Увеличение содержания длинноцепочечных углеводородов по отношению к моноциклическим ароматическим углеводородам приводит к увеличению температуры помутнения и застывания дизельного топлива. В работе определено оптимальное соотношение н-парафинов  $C_{20}-C_{25}$  к сумме н-парафинов  $C_6-C_{14}$  и моноциклических углеводородов, которое составляет 0,109.

Введение присадок в дизельное топливо считается одним из наиболее технологически и экономически эффективных способов улучшения низкотемпературных свойств [23–28]. В качестве депрессорных присадок применяют полимеры (сополимеры этилена с винилацетатом и сополимеры акрилатов и метакрилатов). Механизм действия присадок определяется их способностью адсорбироваться на кристаллах парафина и препятствовать образованию плотной кристаллической решетки. Недостатком этого способа является необходимость подбора индивидуальных присадок конкретно к каждому топливу. В работе [25] исследована эффективность действия товарных депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельного топлива разной природы. Установлены оптимальные концентрации депрессорных присадок и компонентный состав смеси летнего дизельного топлива и легкого газойля каталитического крекинга, при котором достигается максимальное снижение температуры застывания (на 20–40 °С) летнего дизельного топлива.

В работе [29] предложен метод улучшения низкотемпературных характеристик дизельного топлива путем смешения нефтяного дизельного топлива со 100% метиловым эфиром жирных кислот, произведенным из

альтернативных источников топлива (рапсовое, пальмовое, подсолнечное масла, соя), что понижает предельную температуру фильтруемости топлива и зависит от свойств смешиваемых компонентов.

Таким образом, введение в топливо депрессорных присадок и облегчение фракционного состава топлива являются эффективными методами снижения низкотемпературных свойств дизельного топлива, к недостаткам можно отнести необходимость подбора индивидуальных присадок к каждому составу топлива и снижение выработки моторных топлив.

В настоящее время в промышленности для производства компонентов дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами широко применяется современный процесс глубокой переработки углеводородного сырья – процесс каталитической депарафинизации.

Депарафинизация может осуществляться как физическими, физико-химическими методами, так и химическими методами. К первым двум можно отнести: вымораживание *n*-парафиновых углеводородов в селективном растворителе с последующей фильтрацией образовавшихся кристаллов, комплексообразование нормальных парафинов дизельного топлива с карбамидом [30], адсорбционная депарафинизация дизельных фракций на цеолите, электродепарафинизация дизельных топлив, включающая в себя смешение топлива со смесью поверхностно-активных веществ при 60–70°C, которая далее подвергается воздействию электрического поля при низких температурах и разделяется на плотный осадок на электродах и жидкий продукт в межэлектродном пространстве [31]. Недостатком таких методов являются снижение общего выхода дизельного топлива за счет неполного вовлечения в продукт сырья депарафинизации, а также снижение цетанового числа дизельного топлива, то есть происходит неселективное извлечение из топлив парафиновых углеводородов, в том числе и ценных низкомолекулярных парафиновых углеводородов, ответственных за цетановое число. Кроме того, с помощью карбамидной депарафинизации не удастся обеспечить необходимые требования по температуре помутнения.

Наиболее эффективны химические методы депарафинизации, к которым относятся каталитические гидрогенизационные процессы, в ходе которых происходит удаление высокоплавких парафиновых углеводородов нормального строения путем превращения их в низкозастывающие компоненты.

При деструктивной гидроочистке утяжеленных дизельных дистиллятов, осуществляются гидрогенолиз сероорганических соединений и частичный гидрокрекинг высокомолекулярных углеводородов [32, 33].

На современных нефтеперерабатывающих заводах осуществляются варианты увеличения производства зимнего и арктического дизельного топлива путём включения в схему нефтеперерабатывающего завода процессов каталитической депарафинизации [34].

Каталитическая депарафинизация дизельных дистиллятов в среде водорода основана на протекании реакции селективного гидрокрекинга и гидроизомеризации нормальных парафиновых углеводородов высокой молекулярной массы. Катализаторные композиции для таких процессов состоят из трех компонентов: кислотного, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции (цеолиты, алюмосиликаты, оксид алюминия), дегидрирующего-гидрирующего (металлы никель, кобальт, платина, палладий, молибден, вольфрам) и связующего (оксид алюминия или алюмосиликаты).

Автором [35] показано, что в процессе гидродепарафинизации основной реакцией является селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов, также в процессе деструктивной гидроочистки происходит последовательное гидрирование полициклических ароматических углеводородов до нафтеноароматических и нафтеновых; раскрытие нафтеновых колец, что также приводит к облегчению фракционного состава.

Существуют различные варианты аппаратного оформления процесса депарафинизации.

Впервые в 1978 г. Фирма «Мобил» осуществила промышленное производство нефтяных фракций с пониженными температурами застывания на заводах Италии и Германии [36, 37] (рис. 1).

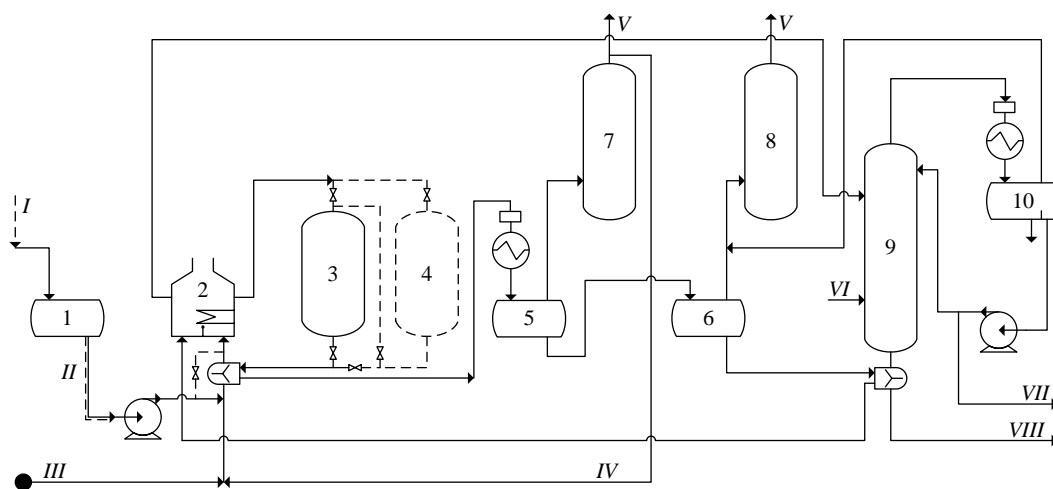
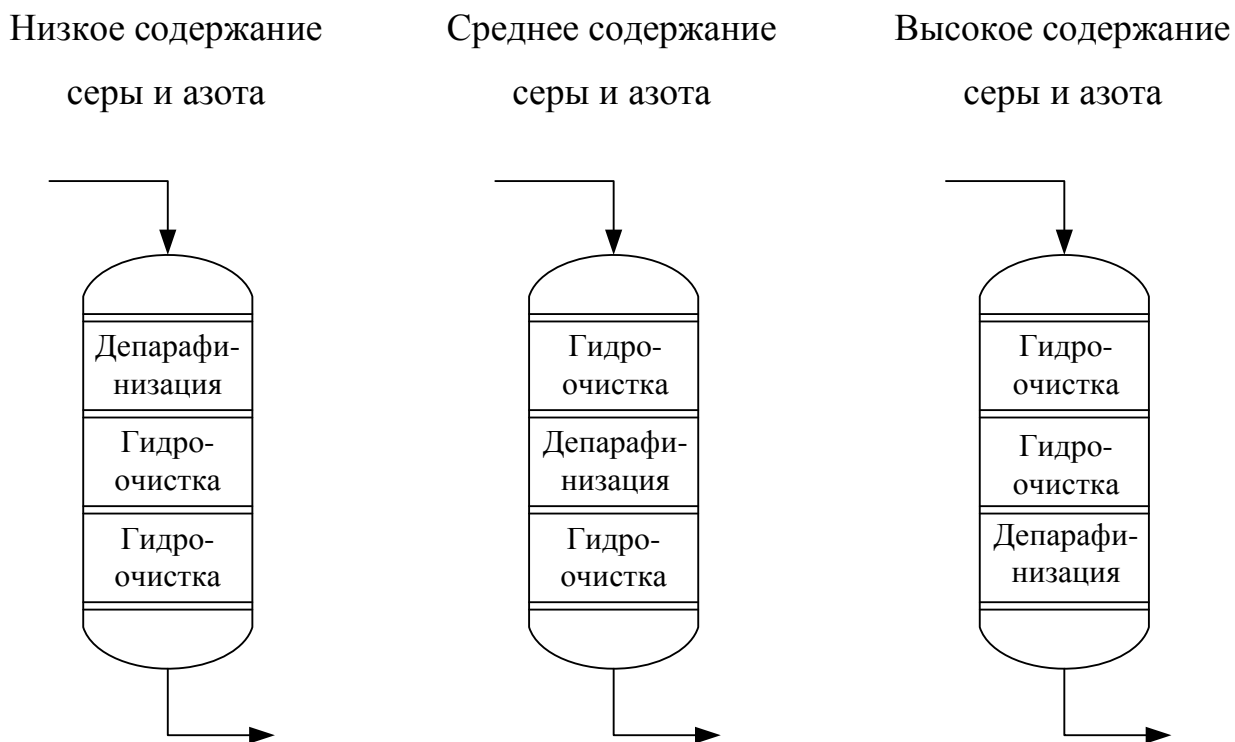


Рисунок 1 – Схема установки обессеривания средних дистиллятов на нефтеперерабатывающем заводе «Сарни» фирмы «Галф Италиана» в Бертонино

Процесс проводился на существующих установках гидрообессеривания, поэтому не были решены многие технологические проблемы: влияние сероводорода и аммиака, активация и регенерация катализаторов и др. Внедрение шло с большими трудностями, так как катализаторы депарафинизации быстро дезактивировались.

В исследованиях фирм «Mobil», «Zud-Chemie» и «Shell» большое внимание уделялось влиянию сероводорода на скорость процесса депарафинизации и скорость дезактивации катализаторов. В результате проведенных исследований установлено, что для сырья с различным содержанием серы применяются различные процессы производства зимнего дизельного топлива (рис. 2) [6].





Катализаторы на основных металлах

Рисунок 2 – Направления получения дизельного топлива из сырья с различным содержанием серы и азота

Выявлено:

1. сырье с очень низким содержанием серы используется только при отдельно стоящем реакторе с катализатором депарафинизации;
2. сырье с концентрацией менее среднего содержания серы и азота пропускают последовательно через реактор с катализатором депарафинизации, а затем через реактор с катализатором гидрообессеривания;
3. сырье с концентрацией серы и азота от средней до высокой, пропускают последовательно через реакторы с катализаторами гидрообессеривания и депарафинизации;
4. сырье с высоким содержанием серы и азота последовательно пропускают через реакторы с катализаторами гидрообессеривания, депарафинизации и доочистки;

5. при исключении ингибирующего влияния сероводорода промежуточной сепарацией сероводорода и аммиака между реакторами гидрообессеривания и депарафинизации наблюдается наибольший эффект.

В настоящее время в России в процессе каталитической депарафинизации зимнее дизельное топливо производят шесть заводов [6]:

1. ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка». Процесс проводят на специализированной установке ГДС-850.
2. ОАО «Сургутнефтегаз» Завод стабилизации конденсата. Процесс проводят на специализированной установке ЛКС 35-64.
3. ООО «КИНЕФ». Процесс проводят на специализированной установке Л-24-10/2000.
4. НК «Роснефть» Ачинский нефтеперерабатывающий завод. Процесс проводят на модернизированной установке ЛК-бу.
5. НК «Роснефть» Комсомольский нефтеперерабатывающий завод. Процесс проводят на специализированной установке.
6. ОАО «Газпромнефть – Омский нефтеперерабатывающий завод». Процесс проводят последовательно на установке Л-24-9х РТ, а затем на установке Л-24-6.

Специализированная установка производства зимнего дизельного топлива ГДС-850 (нефтеперерабатывающий завод в г. Ухта) имеет мощность 850 тыс. т./год, что соответствует производительности 128 м<sup>3</sup>/ч сырья. Процесс представляет собой систему трех соединенных реакторов, в которых последовательно размещены: катализатор деме­таллизации G 78А, катализатор депарафинизации Hydex-G и катализатор гидрообессеривания С 20-6-05 TRX [38].

Для достижения заданного качества получаемого низкозастывающего дизельного топлива для каждого катализатора установлена объемная скорость. Объемная скорость для катализатора деме­таллизации равна 16,0 ч<sup>-1</sup>, для

катализаторов депарафинизации – 2,0 ч<sup>-1</sup>, для катализаторов гидрообессеривания – 3,7 ч<sup>-1</sup>.

Сырьем установки являются дизельные фракции с температурами начала кипения 190-200 °С, конца кипения 330-340 °С и застывания минус 18-22 °С.

Процесс проводится при давлении 4,9 Мпа, кратности циркуляции 400-700 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, концентрации водорода 82-84 %, содержании сероводорода в циркулирующем водородсодержащем газе 0,012-0,020 % и объемной скорости подачи сырья 1,6-2,0 ч<sup>-1</sup> (в расчете на катализатор депарафинизации).

В 2012 году проведено техническое перевооружение установки ГДС-850 с целью производства дизельного топлива экологического класса 5. Реакторы загружены следующими катализаторами: гидроочистка – HR-626 («Axens»), гидродепарафинизация – Hydex G («Zud-Chemie»).

В настоящее время нефтеперерабатывающий завод увеличил производительность установки выше 1,0 млн. т./год. При этом выход зимнего дизельного топлива достигает 90 %.

На Сургутском заводе стабилизации конденсата процесс проводится в трех реакторах (рис. 3): в первые два реактора загружен катализатор депарафинизации СГК-1 (ОАО «ВНИИ НП»), а в третий реактор – катализатор гидрообессеривания КГУ-950 (ООО НПП «ОЛКАТ»).

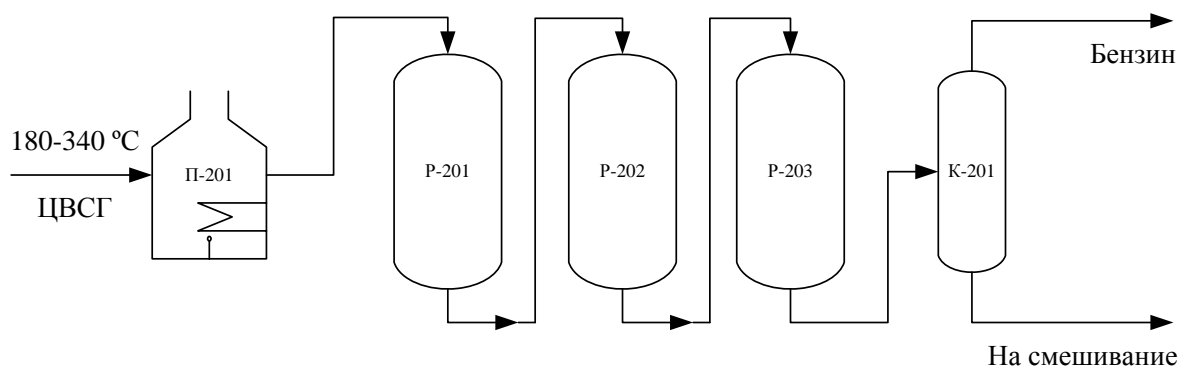


Рисунок 3 – Схема реакторного блока секции 200 установки ЛКС 35-64:  
П-201 – печь; Р-201, Р-202, Р-203 – реакторы; К-201 – колонна стабилизации

На установке проведено несколько десятков опытных пробегов, в результате которых разработаны процессы производства зимнего дизельного топлива [39]:

1. *Процесс 1.* В секции 200 сырье депарафинизировали в реакторах Р-201 и Р-202 на катализаторе СГК-1 с последующим гидрообессериванием в реакторе Р-203 на катализаторе КГУ-950.
2. *Процесс 2.* В гидродепарафинизат секции 200 добавлена прямогонная дизельная фракция.
3. *Процесс 3.* В секции 300 производилась гидроочистка керосиновой фракции, гидрогенизат смешивали с сырьем секции 200, затем смесь подвергалась депарафинизации и гидрообессериванию.
4. *Процесс 4.* Кубовый остаток гидрогенизата секции 300 смешивали с кубовым остатком гидродепарафинизата секции 200.

В период работы катализатора депарафинизации СГК-1 с 2004 по 2012 г. В пределах температур 320-350 °С выход зимнего дизельного топлива достигал 88-90 % [40]. В течение этого времени было проведено 42 реактивации.

В настоящее время на установке процесс на секции 200 проводится при иной последовательности расположения катализаторов: в реактор Р-201 загружен катализатор гидрообессеривания КШУ-08, в реактор Р-202 – катализатор депарафинизации Hydex-G, в реактор Р-203 – катализатор депарафинизации, а снизу – катализатор гидрообессеривания.

На Комсомольском нефтеперерабатывающем заводе функционирует специализированная установка глубокого облагораживания дизельного топлива (рис. 4).

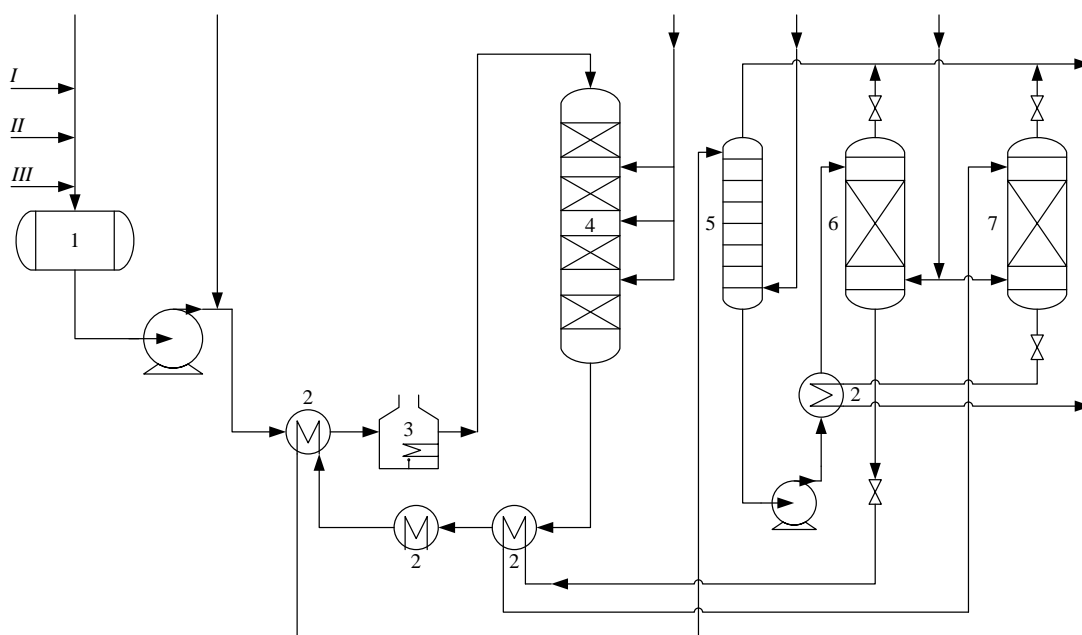


Рисунок 4 – Принципиальная схема установки глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива

1 – сырьевая емкость; 2 – теплообменник; 3 – печь нагрева сырья;  
4, 6, 7 – реактора первой, второй и третьей ступеней соответственно; 5 – колонна отдувки сероводорода

Установка состоит из трех ступеней и предназначена не только для гидрообессеривания и снижения температуры застывания, но и для глубокой деароматизации топлива [41].

Реактор гидрообессеривания содержит четыре слоя катализаторов гидрообессеривания и гидродеазотирования. Прогрессивным решением в технологии производства является применение противотока сырья и водорода. Сырье в реакторы деароматизации и изомеризации поступает сверху, водород – снизу.

Из пяти классических технологий производства зимнего дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации на Омском нефтеперерабатывающем заводе реализован наиболее эффективный, учитывающий влияние серо- и азотсодержащих соединений на дезактивацию катализатора депарафинизации.

Влияние серо- и азотсодержащих соединений на активность катализаторов депарафинизации настолько велико, что промежуточное удаление

сероводорода и аммиака в отпарной колонне рекомендуется не только при применении платиносодержащих катализаторов, но и для катализаторов, содержащих неблагородные металлы.

На Омском нефтеперерабатывающем заводе установка построена путем объединения отдельно стоящих установок гидрообессеривания. На первом этапе на установке Л-24-9хРТ снижают содержание серы в дизельной фракции до 10 ppm, а затем на установке Л-24-6 снижают низкотемпературные характеристики дизельного топлива на катализаторе фирмы «Criterion» [6].

На нефтеперерабатывающем заводе ООО «КИНЕФ» эксплуатируется специализированная установка производства зимнего дизельного топлива Л-24-10/2000, вырабатывающая зимнее дизельное топливо в течение 6 месяцев в году. Основная особенность установки – проведение процессов гидрообессеривания и депарафинизации под давлением 7 МПа. Установка состоит из трех реакторов (рис. 5). В первые реакторы P-1 и P-2 загружен катализатор гидрообессеривания HR 538 («Axens»), в реактор P-3 сверху – катализатор депарафинизации Hydex-G («Zud-Chemie»), снизу – катализатор гидроочистки HR 506.

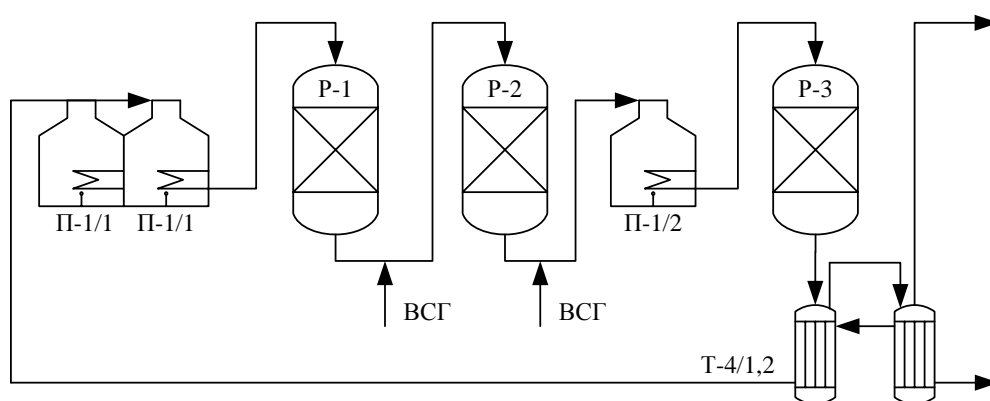


Рисунок 5 – Принципиальная схема реакторного блока установки Л-24-10/2000

В качестве сырья перерабатываются прямогонные дизельные фракции и атмосферный газойль. Гидрообессеривание проводится с объемной скоростью  $1,0 \text{ ч}^{-1}$ , депарафинизация – с объемной скоростью  $2,7 \text{ ч}^{-1}$ .

На ОАО «Ачинский НПЗ» процесс осуществляют по двух стадийной схеме на комбинированной установке ЛК-бус секции 300/1 (рис. 6): в первом реакторе осуществляют процесс депарафинизации на катализаторе фирмы HYDEX-G, далее полупродукт поступает на гидрообессеривание на катализаторе KF-757 во второй реактор [42].

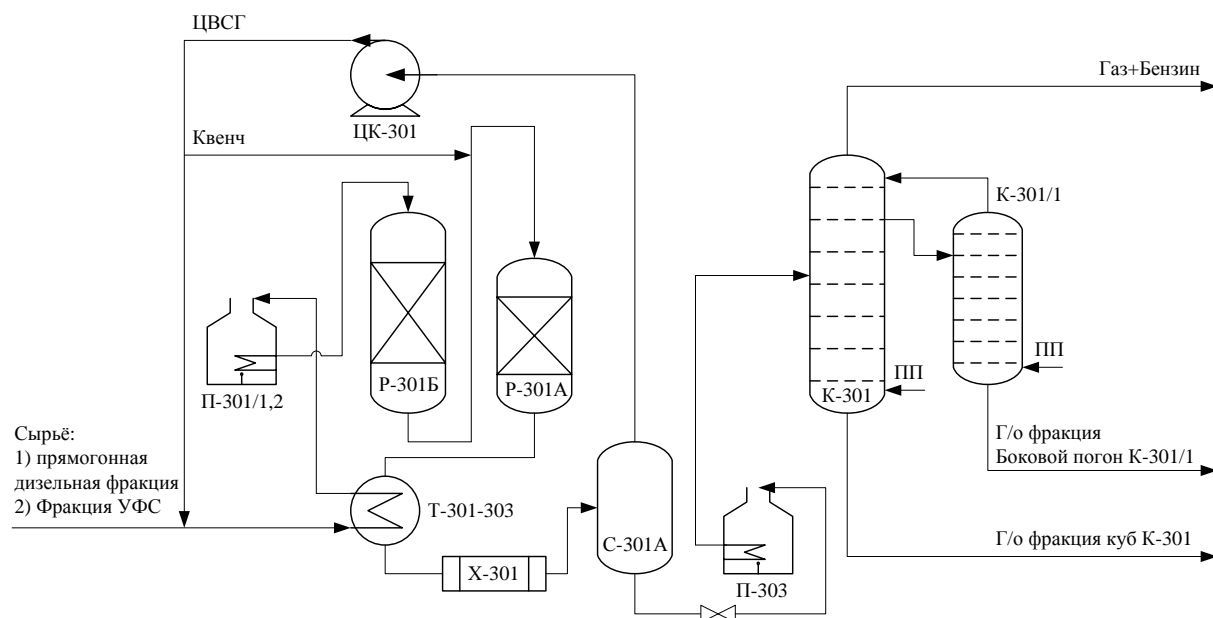


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема секции гидроочистки ДТ С-300/1, где Р-301А – реактор депарафинизации; Р-301Б – реактор гидроочистки; П-301/1,2, П-303 – печь; ЦК-301 – циркуляционный компрессор водородсодержащего газа; Т-301-303 – теплообменники реакторного блока; Х-301 – воздушный холодильник; С-301А – сепаратор высокого давления; К-301 – колонна стабилизации; К-301/1 – колонна стабилизации бокового погона К-301.

Производство товарного дизельного топлива на производстве осуществляют компаундированием базовых компонентов с пакетом противоизносных и цетаноповышающих присадок. В настоящее время, завод производит товарное топливо по ГОСТ Р 52368-2005 стандарта Евро-3. В зимнее время производится дизельное топливо Евро-3 класса 2, имеющее температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости минус 22 °С и минус 32 °С соответственно.

В настоящее время на ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» на стадии строительства находится установка гидроочистки и изодепарафинизации средних дистиллятов HDT/MIDW. Лицензиаром процесса является Exxon Mobile Research and Engineering. Проектная мощность установки – 4,0 млн. т./год с долей вовлечения вторичных продуктов до 20-25 %. Предложенный процесс соединяет в себе глубокое гидрирование гетероатомных соединений, насыщение ароматических углеводородов и изомеризацию парафинов. Получаемое на установке дизельное топливо с содержанием серы менее 10 мкг/кг после введения необходимого пакета присадок отвечает требованиям современных стандартов и имеет температуру помутнения минус 22 °С, минус 28 °С, минус 34 °С для летних и зимних классов с разной спецификацией по температуре помутнения соответственно.

Задача одновременного производства на установке HDT/MIDW летних сортов и зимних классов дизельного топлива решалась за счет использования двухпоточной схемы процесса (поток А и поток В). Каждый поток включает по два параллельно работающих реактора и послойное использование в каждом их них основных и вспомогательных катализаторов.

Поток А установки HDT/MIDW предназначен только для выработки летних сортов дизельных топлив с содержанием серы менее 10 мкг/кг. На данном потоке перерабатывается прямогонное дизельное топливо, легкий газойль каталитического крекинга, бензин и дизельная фракция замедленного коксования. Смесевое сырье потока А плотностью при 15 °С 852 кг/м<sup>3</sup> характеризуется содержанием серы на уровне 7400 ppm, азота – 223 ppm, полициклических ароматических углеводородов – 18 % мас. Каждый реактор потока А содержит четыре слоя катализатора гидроочистки (HDT), разделенные зонами охлаждения для контроля и своевременного регулирования перепада температур по слою катализатора подачей холодного водородсодержащего газа. Особенности конструкции внутренних устройств реакторов является тщательное перемешивание продуктов реакции с охлаждающим газом и достаточное распределение паров и жидкости по слою



катализатора. Катализатор НДТ обеспечивает насыщение моно- и полициклических ароматических углеводородов, гидрирование серо- и азотсодержащих соединений. Вовлечение в переработку совместно с прямогонным дизельным топливом вторичных газойлей и бензиновой фракции замедленного коксования (до 25 %) потребовало повысить жесткость гидроочистки увеличением давления водорода до 7,6 МПа и снижение объемной скорости за счет увеличения объема загрузки катализатора НДТ. При объемной скорости подачи сырья  $0,85 \text{ ч}^{-1}$  температура на входе в каждый реактор потока А составляет 330-348 °С в начале цикла и 402-410 °С в конце цикла эксплуатации.

Использование в реакторах потока В комбинированной загрузки катализатора гидроочистки НДТ и специального катализатора изомеризации парафинов нормального строения (MIDW) позволяет получать при переработке прямогонного дизельного топлива летнего, зимние классы топлива с заданными низкотемпературными свойствами и выходом (более 95 %). При этом на потоке В могут вырабатываться как зимние, так и летние сорта дизельного топлива. Переход потока на выпуск зимнего дизельного с температурой помутнения от минус 22 до минус 34 °С осуществляется путем изменения температурного режима процесса. Так, зимний вариант работы потока В предусматривает температуру входа в реакторы на катализатор НДТ 340-348 °С, на катализатор MIDW – 364-372 °С, летний вариант – 334 °С. На активность катализатора MIDW кроме температурной составляющей влияние также оказывает степень деазотирования сырья на катализаторах гидроочистки. Требуемый уровень остаточного содержания азота в дизельном топливе перед катализатором MIDW обеспечивается увеличением эксплуатационных температур катализатора НДТ. Смесевое сырье потока В плотностью 15 °С  $848 \text{ кг/м}^3$  характеризуется содержанием серы на уровне 4700 ppm, азота – 90 ppm, полициклических ароматических углеводородов – 18 % масс. [43].

Таким образом, в настоящее время на отечественных предприятиях широко внедряется процесс каталитической гидродепарафинизации, в

основном путем реконструкции находящихся в эксплуатации установок гидроочистки дизельного топлива, такой вариант реконструкции достаточно прост, вследствие несложного аппаратного оформления процесса гидродепарафинизации и позволяет получать дизельное топливо высокого качества с улучшенными низкотемпературными свойствами. Кроме того строятся новые установки каталитической депарафинизации. Накопленный опыт эксплуатации позволяет сделать вывод, что вопросы выбора оптимального варианта проведения процесса, активности и срока службы катализаторов производства зимних дизельных топлив не решены. При производстве зимних дизельных топлив необходимо учитывать следующие факторы: новые процессы и катализаторы; влияние сероводорода и аммиака и состава сырья.

Широкое внедрение процесса каталитической депарафинизации на нефтеперерабатывающие производства, стремительное развитие разработок в области катализаторов депарафинизации, наличие значительного количества различных процессов депарафинизации, нерешенность вопросов по оптимальной конструкции аппаратов и условий проведения процессов обуславливает актуальность установления физико-химических закономерностей и разработки математической модели процесса. Применение математической модели процесса каталитической депарафинизации позволит оптимизировать условия проведения процесса в зависимости от состава сырья, применяемых конструкций аппаратов.

### **1.3. Пути совершенствования катализаторов процесса депарафинизации дизельных фракций нефти**

Основными каталитическими процессами, позволяющими снизить содержание парафинов нормального строения в дизельных топливах, являются каталитическая депарафинизация (гидродепарафинизация) и изодепарафинизация (изомеризационная депарафинизация,

гидроизомеризация). Применение разных катализаторов, а соответственно разный механизм протекания химических реакций, обуславливают их различие.

Процессы депарафинизации проводятся на бифункциональных катализаторах, которые содержат металл, выполняющий гидрирующую функцию, и цеолиты или цеолитоподобные структуры, являющиеся кислотными центрами катализатора. Установлено, что реакции изомеризации и распада углеводородов осуществляются на кислотных центрах катализатора, при этом крекинг парафиновых углеводородов изостроения, имеющих ту же молекулярную массу, что и нормальные парафины, протекает значительно легче. Таким образом, катализатор гидродепарафинизации должен обеспечивать функцию селективного гидрокрекинга парафинов нормального строения, а катализатор изодепарафинизации для получения глубоко изомеризованных продуктов без значительного разложения сырья должен проявлять высокую активность в отношении реакций изомеризации высококипящих парафиновых углеводородов и минимальную активность в отношении реакции гидрокрекинга [4].

В процессах гидроизомеризации дизельных фракций используют бифункциональные катализаторы, активными компонентами которых являются металлы, обладающие гидрирующей/дегидрирующей функцией, а также носитель, обладающий кислотными свойствами. В состав носителя могут входить силикоалюмофосфаты, цеолиты и другие алюмосиликаты. Большое количество исследований процесса гидроизомеризации в литературе приведено для цеолитных катализаторов, которые относятся к классу молекулярных сит, причем адсорбция и каталитические превращения в микропорах цеолитов происходят селективно в зависимости от размера и формы молекул реагентов и продуктов процесса [44].

Перспективными компонентами катализаторов гидроизомеризации являются структурированные мезопористые алюмосиликаты [45]. Так, при гидроконверсии н-гексадекана катализатор на основе мезопористых молекулярных сит типа AlSBA-15 (PtMo/AlSBA-15) проявляет большую

активность по сравнению с платиновым катализатором на основе  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом катализатор, содержащий 8 % мас. Mo, обеспечивает самую высокую селективность реакции изомеризации н-гексадекана [46].

В последнее десятилетие изучены мезопористые молекулярные сита в процессах гидроконверсии н-парафинов, такие как ZSM-5, ZSM-23, ZSM-22, SAPO-11, MCM-22, BEA, MCM-41 [47].

В процессах гидроизомеризации широко используют катализаторы превращения н-парафинов на основе высококремнеземных цеолитов ZSM, которые обладают ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами [48, 49]. Так, в работе [50] показано, что платиновые катализаторы на основе модифицированного ZSM-22 в процессе гидроизомеризации н-додекана обладают высокой селективностью в отношении реакции изомеризации (88,0 %) при высокой конверсии (87,5 %) при 300 °С .

Также в процессе гидроизомеризации используют бифункциональные платиновые катализаторы на основе алюмосиликатного цеолита типа MMT, который проявляет меньшую активность в процессе гидроизомеризации по сравнению с цеолитом типа ZSM-23 [51].

Введение платины (Pt 0,5 % мас.) на иерархически пористый носитель на основе цеолита SAPO-11, (Pt/SAPO-11) способствует высокой конверсии н-додекана, улучшению каталитической активности, высокому выходу изододекана (80-85 %), а также снижению выхода продуктов крекинга, что связано с наличием иерархической пористости и является благоприятным для доступа реагентов на активные центры катализатора [52]. При этом каталитическая активность SAPO-11 катализаторов, снижается в порядке Pt/SAPO-11 > Pd/SAPO-11 > Ni/SAPO-11 > Ru/SAPO-11 что связано с разной гидрирующей-дегидрирующей способностью этих металлов [53]. Так, например, выход изододекана составляет около 65 % при содержании никеля в количестве 3% мас. на катализаторе  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SAPO-11}$ . Введение фосфида никеля обеспечивает более высокую селективность по отношению к реакциям изомеризации по сравнению с Ni/SAPO-11 [54].

Катализатор Pt/IZM-2 способствует формированию мультиразветвленных скелетных изомеров и позволяет достичь высокого выхода и-гексадекана (более 80 %) подобно катализатору SAPO-11. Структура цеолита IZM-2 до сих пор не определена, что затрудняет оценку того, каким образом структура этого цеолита влияет на его каталитические характеристики [55].

В литературе описаны подробные исследования по изменению характеристик катализаторов при введении различных добавок. Авторами [56] синтезирован и исследован в реакциях гидроизомеризации н-декана в среде водородсодержащего газа палладиевый катализатор на основе цеолита – морденит, пропитанный никелем (Ni) в разном количестве. Определено, что добавление Ni в количестве не более 0,2 % мас. к 0,1 % мас. Pd/H-морденит, способствует увеличению конверсии н-декана и селективности в отношении реакции изомеризации. В случае, когда содержание Ni выше 0,2 % мас., конверсия снижается и увеличивается содержание продуктов крекинга в смеси. В работе [57], было установлено, что катализатор Pt/H-BEA обладает высокой активностью и селективностью в отношении реакций изомеризации н-гептана, чем Pt/H-морденит, кроме того ведение бора в BEA цеолиты в значительной степени смещает селективность в сторону реакций изомеризации.

В работе [58] установлено, что оптимальная активность и стабильность алюмосиликатного катализатора достигается при содержании Pt 0,2 % мас., при температуре 250 °C и составе катализатора 12 % Ni, 10 % W и 0,2 % Pt степень конверсии в процессе гидроизомеризации н-декана составила 47 %.

Увеличение содержания RuO<sub>2</sub> с 0,6 до 0,9 % мас. в Ni-содержащем катализаторе (8 % мас. NiO) при гидроконверсии фракции нефти с плотностью при 20 °C – 0,845 г/см<sup>3</sup>; температурой помутнения – 28 °C, содержанием ароматических углеводородов – 25,8 % мас.; содержанием серы – 25 ppm способствует увеличению выхода депарафинизированного топлива с 23 до 65 % при 240 °C с уменьшением температуры помутнения примерно на 15 °C [59].

В реакциях гидроизомеризации скорость и селективность определяется балансом между кислотными и металлическими центрами катализатора и степенью их близости. Это необходимо для того, чтобы скорость реакции не лимитировалась скоростью переноса олефинов, также катализатор должен обладать высокой активностью в реакциях гидрирования-дегидрирования [60].

В работе [61] исследованы цеолитные катализаторы содержащие платину с различными кислотными характеристиками NaY, HY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.1$ ), HY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ), и HY ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ). Катализатор HY (80) обладает самой высокой гидроизомеризирующей активностью, каталитическая активность HY (5,1) была увеличена за счёт контроля кислотности, путем введения кремнийсодержащего остатка. Кроме того поддержка кислотности влияет на активность платиновых центров по отношению к реакциям гидрогенолиза [62].

Авторами [63] изучены факторы, влияющие на стабильность, кислотность и каталитическую активность германосиликатных UTL-цеолитов на примере процесса гидроизомеризации н-декана, изучены три подхода приготовления катализаторов. Результаты показывают, что классические методы подготовки катализаторов не подходят для германосиликатных цеолитов, которые обладают низкой устойчивостью к гидролизу и очень чувствительны к влажности. В работе представлена оптимизированная стратегия приготовления катализатора. Данный метод позволяет получить катализатор с высокой стабильностью.

В работе [64] определено, что современные катализаторные системы для процессов гидропереработки должны соответствовать сбалансированному протеканию реакций: депарафинизации, глубоко обессеривания, деароматизации и гидрокрекинга. Это позволит не только улучшать низкотемпературные свойства дизельного топлива, но и эффективность использования сырья. Приведены различные технологические схемы данных процессов.

Для осуществления реакций депарафинизации используют различные катализаторные системы, выбор которой осуществляется в зависимости от

реализованной на производстве технологии. Так, представители Criterion Catalysts & Technologies совместно с Shell Global Solutions [65] разработали каталитические системы для одно- и двух- стадийного процесса депарафинизации (рис. 7). В случае одностадийной схемы в реакторе катализатор депарафинизации уложен в слое катализатора гидроочистки. Катализатор SDD-800 применяют в случае одностадийной депарафинизации, основной металл Ni, катализатор устойчив к действию  $H_2S$  и  $NH_3$ , способствует высокому выходу дизельного топлива и обладает высокой продолжительностью работы до регенерации (до семи лет).

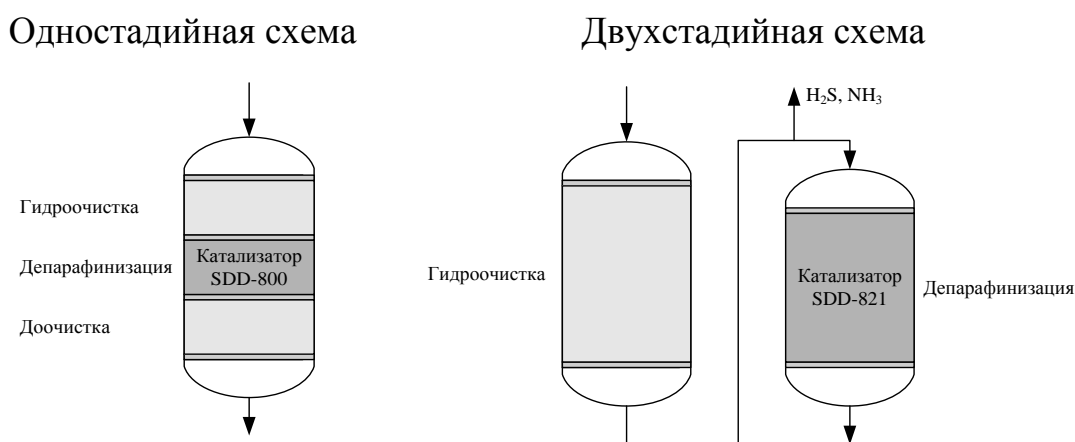


Рисунок 7 – Одно- и двухстадийная схема депарафинизации [65]

Катализатор SDD-821 используют при двух ступенчатой депарафинизации, после процесса гидроочистки. Процесс ведут при более мягких условиях процесса, способствует более высокому выходу депарафинизированного дизельного топлива.

В работе [66] описаны способы каталитической депарафинизации среднестиллятного сырья. В процессе депарафинизации на катализаторе осуществляется селективный гидрокрекинг (Hydex-G – катализатор депарафинизации, HDMAX – катализатор серии гидроочистки). Крекирующую функцию в катализаторе выполняет твердый кислотный компонент на основе цеолита со средним размером пор. Только неразветвленные нормальные парафины могут войти в поры и быть преобразованы в более мелкие молекулы путем расщепления (рис. 8).

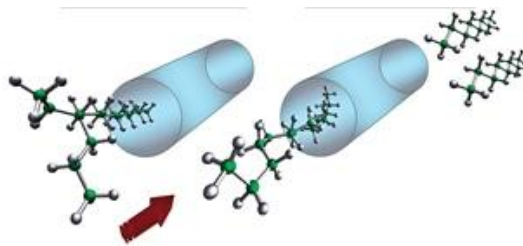


Рисунок 8 – Принцип действия катализатора гидродепарафинизации [66]

Катализатор включает цеолит с уникальным профилем кислотности, который обеспечивает исключительную прочность и гибкость для использования с различным сырьем. Вторая функция катализатора (металл) позволяет быстро переносить водород для эффективного расщепления и предотвращения коксообразования.

К отечественным катализаторам, применяемым в процессе депарафинизации дизельного топлива, относится катализатор селективного гидрокрекинга СГК-1 содержащий в своем составе 12,5–27,7 % оксида алюминия, 2,0–5,0 % оксида магния, оксида кальция, оксида бора, 0,9–15,1 % гидрирующего компонента и цеолита НЦВМ. В работе [7] разработан катализатор депарафинизации ДЕП на основе цеолита ЦВМ, содержащий в своем составе 62,8–63,8 % оксида кремния, 26,5–28,2 % оксида алюминия, 5,0–6,0 % оксида молибдена и промотора ( $Zn_2^+$  и  $La_2^+$ ) 1,3–3,0 %. Разработанный катализатор позволяет получать продукт, качественные показатели которого, сопоставимы с продуктом, получаемым при применении катализатора СГК-1, но при более низкой температуре и с более высоким выходом дизельной фракции (90,1 %), предельная температура фильтруемости дизельной фракции составляет минус 38 °С. Кроме того, в работе предложена система отечественных катализаторов (гидроочистки 70 % АГКД-400 марок БК и БН и депарафинизации ДЕП 30 %) для получения дизельного топлива для холодного и арктического климата, соответствующего современным требованиям.

Авторами [10] проведено исследование катализаторов гидродепарафинизации на основе различных цеолитов. Показано, что катализатор СГК-1, приготовленный на основе цеолита ЦВМ, превосходит по активности и селективности катализаторы на основе цеолита Бета (ДЕП-1) и



морденита (ДЕП-2). Установлено, что при использовании катализатора СГК-1 при температуре процесса 330 °С получена базовая основа дизельного топлива с температурой застывания минус 35 °С и выходом 88,9 % мас. При испытании в аналогичных условиях катализатора ДЕП-1 получена базовая основа дизельного топлива с температурой застывания минус 29 °С и выходом 86,6 % мас., а повышение температуры процесса до 340 °С приводит к снижению выхода до 84,7 %. Катализатор ДЕП-2 при 330 °С не активен. На основе модификации цеолита ЦВМ разработан катализатор ДЕП-4, в ходе испытания которого при температуре 310 °С была получена базовая основа дизельного топлива с температурой застывания минус 52 °С и выходом 89,3 %.

В работе [11] проведен анализ данных, касающихся катализаторов гидроизомеризации на основе цеолитов различных типов, рассмотрены две основные теории, объясняющие роль структуры цеолитов в реакциях гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов, проведено сравнение показателей работы цеолитных катализаторов различных типов, проанализировано влияние физико-химических свойств цеолитов на показатели работы катализаторов гидроизомеризации на их основе. Показано, что при использовании цеолитных катализаторов, не обладающих молекулярно-ситовыми свойствами, сложно одновременно достичь высоких значений конверсии и селективности процесса. Установлено, что наибольшую эффективность в реакциях гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов показывают бифункциональные катализаторы на основе цеолитов с одномерной системой пор и десятичленными или малыми двенадцатичленными кольцами в устьях каналов, не имеющих больших полостей (тип структуры AEL, ATO, AFO, TON, MTT). Показано, что кислотность цеолитов определяющим образом влияет на активность, но слабо сказывается на селективности катализаторов; уменьшение размера кристаллов цеолитов и создание в их структуре системы мезопор положительным образом сказывается на показателях гидроизомеризации; уменьшение размера частиц нанесенного металла, в том числе за счет использования второго металлического

компонента приводит к повышению активности катализаторов гидродепарафинизации.

Таким образом, различают два типа катализаторов для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива: высококислотные катализаторы депарафинизации, на которых протекают преимущественно реакции крекинга *n*-парафинов, и катализаторы гидроизодепарафинизации, имеющие слабую кислотность, и ускоряющие преимущественно реакции изомеризации *n*-парафинов при минимальном крекировании.

Для осуществления реакций депарафинизации применяют катализаторы на основе оксида алюминия или кристаллического алюмосиликата с размером пор от 4 до 10 м<sup>-10</sup>, цеолитов (эрионита, модернита, ZSM-5, ЦВМ). Для повышения кислотности в катализатор вводят галогены, дополнительные оксидные добавки, проводят предварительное деалюминирование или декатионирование цеолита.

Для осуществления реакции гидроизомеризации в качестве кислотного компонента используют силикоалюмофосфаты, цеолиты (ZSM-22, ZSM-23, SAPO, IZM-2) и другие алюмосиликаты.

В качестве активного компонента, обладающего гидрирующей/дегидрирующей функцией, используют металлы VIII группы (Pt, Pd, Ni, Co, Ru.), а также оксиды или сульфиды некоторых металлов VI группы (Mo, W). В качестве промоторов используют соединения индия, цинка, олова, индия, лантана, оксиды кобальта, никеля и др. Роль связующего вещества часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты. Причем, оптимальные результаты гидрокрекинга достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

#### **1.4. Моделирование процессов глубокой переработки углеводородного сырья как способ повышения их ресурсоэффективности**

В современных условиях резко возрастает число внедряемых в нефтеперерабатывающую промышленность процессов, в особенности процессов глубокой переработки нефти, увеличивается их производительность. Осуществление большого объема опытных и проектных разработок, эксплуатация промышленных установок эффективны лишь при оптимальном использовании, как накопленного опыта, так и достижений современной науки, в частности в области моделирования химико-технологических процессов. Математическое моделирование сложных, многокомпонентных процессов нефтепереработки является современным устоявшимся научным направлением повышения эффективности физико-химических процессов, протекающих в промышленных аппаратах переработки углеводородного сырья. Применение математических моделей позволяет сократить срок разработки и исследования, уменьшить число стадий (опытных установок) при реализации лабораторного процесса, наиболее эффективно проектировать промышленные установки, вести процесс в оптимальных условиях. Таким образом, на каждом этапе достигается существенная экономия времени и средств.

Один из наиболее трудных вопросов при моделировании физико-химических процессов глубокой переработки нефти – установление их химической схемы, то есть уравнений основных химических превращений, так как сырье процессов глубокой переработки нефти представляет собой смесь значительного количества индивидуальных веществ. При реакциях сложных смесей в химических превращениях участвуют одновременно тысячи индивидуальных веществ. Поскольку ни индивидуальные превращения, ни индивидуальный состав сложной смеси обычно не известны, не представляется возможным записать «истинные» реакции, тем более что число их огромно. Поэтому при моделировании таких процессов существует несколько подходов к объединению некоторые подобные вещества с тем, чтобы получить

ограниченное число реагирующих веществ и реакций [67]. Данные подходы подробно рассмотрены далее.

#### **1.4.1. Подходы к моделированию процессов глубокой переработки углеводородного сырья**

Существуют различные методы для описания процессов глубокой переработки нефти методом математического моделирования. Основные две стратегии упрощения математического описания включают: а) метод дискретной группировки; б) метод кинетики единичного события.

В работе [68] представлен обзор математических методов, применяющихся для упрощения систем математических уравнений. В общем случае, изотермическая система может быть описана набором дифференциальных уравнений, выражающих уравнение материального баланса:

$$\frac{dC}{dt} = f(C), \quad C(0) = C_f \quad (1)$$

где  $C_f$  – вектор начальной концентрации в сырье,  $f$  – функция, представляющая сумму концентраций элементарных реакций в системе,  $t$  – время для реактора идеального вытеснения или реактора идеального смешения. Если число реакций равно  $R$ , то:

$$f = \sum_i^R v_i r_i(C) \quad (2)$$

где  $v_i$  и  $r_i$  – стехиометрический коэффициент и скорость  $i$ -й элементарной реакции соответственно. Целью является сократить размерность системы путем разработки новой системы уравнений, которая описывает поведение реальной системы. Если система имеет первый порядок, то  $f = -Kc$ , где  $K$  – матрица констант скоростей  $k_{ij}$  размерностью  $n \times n$ . Тогда уравнение (1) запишется

$$\frac{d\hat{c}}{dt} = \hat{f}(\hat{c}; \hat{k}), \quad \hat{c}(t_0) = \hat{c}_0 \quad (3)$$

где  $\hat{c}$  – вектор концентраций компонентов в упрощенной модели (размерность матрицы в упрощенной модели  $\hat{n} <$  размерности оригинальной модели  $n$ ),  $\hat{k}$  – вектор констант скоростей в упрощенной модели,  $\hat{f}$  – вектор кинетики.

**Группировка** является одной из методологий, используемых для сокращения больших реакционных систем до более простых и разрешимых. Векторы реагентов (такие как вектор концентраций и вектор скоростей реакций) преобразуются в вектор псевдокомпонентов меньшей размерности так, что кинетические уравнения становятся более простыми для решения и экспериментально необходимо определить меньшее количество параметров. Данная методология основана на определении индивидуальных компонентов смеси согласно их свойствам, таким как истинная температура кипения, число атомов углерода, и/или молекулярный вес. Модели, на основе такого принципа, разработаны в двух направлениях: частичная группировка и полная группировка [68]. При частичной группировке реакционная смесь разделяется на конечное число кинетических групп и изучаются реакции между ними. Каждая группа компонентов часто содержит реагенты, которые имеют одинаковые химические или физические свойства. При полной группировке все реагенты объединяются в отдельные псевдокомпоненты как реагенты, имеющие одинаковые физико-химические свойства или нет. В случае, когда принято, что все реакции имеют первый порядок, концентрация общей группы компонентов во времени может быть рассчитана как

$$C(t) = \sum_i c_{if} \exp(-k_i t) \quad (4)$$

где  $C_{if}$  – концентрация  $i$ -го реагента в сырье,  $k_i$  – константа скорости.

Целью является прогнозирование общей кинетики  $\frac{dC}{dt} = R(C)$ . Для определения  $C(t)$  и  $R(C)$  требуется полная информация о свойствах сырья. Достоинством метода группировки является то, что требуется небольшое количество экспериментальных данных для оценки параметров, а также возможность сокращения числа сложных реакций в системе. Примером такого подхода является моделирование каталитического крекинга газойля (рис. 9).

Модель включает 10 групповых компонентов и 20 реакций, основанных на физических и химических свойствах [69].

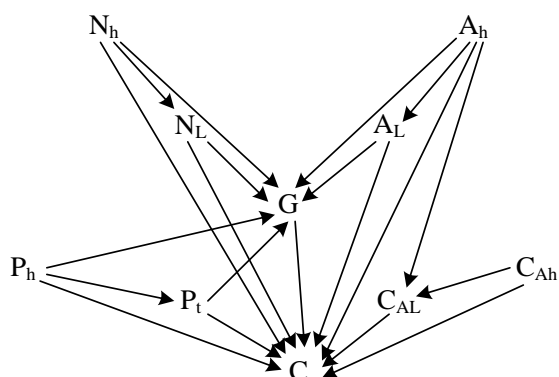


Рисунок 9 – Кинетическая модель для жидкофазного каталитического крекинга где  $P_h$  – парафины, 340 °C+;  $P_t$  – парафины, 220-340 °C;  $N_h$  – нафтены, 340 °C+;  $N_L$  – нафтены, 220-340 °C;  $C_{Ah}$  – ароматические углеводородные атомы, 340 °C+;  $C_{AL}$  – ароматические группы заместителей, 220-340 °C;  $A_h$  – ароматические группы заместителей, 340 °C+;  $A_L$  – ароматические группы заместителей, 220-340 °C;  $G$  – бензин (C5-220 °C);  $C=C_1$  до  $C_4$  + кокс

Кинетическая схема на рис. 9 показывает, что парафиновые молекулы в группе  $P_h$  образуют парафиновые молекулы групп  $P_t$ , молекулы группы  $G$  (бензина) и группы  $C$  (газ+кокс), в то время как молекулы группы  $P_t$  могут только крекироваться с образованием молекул групп  $G$  и  $C$ . В то же время, нафтеновые молекулы группы  $N_h$  могут подвергаться крекингу с образованием нафтеновых молекул групп  $N_L$ ,  $G$  и  $C$ . Ароматическое кольцо молекул группы  $A_h$  может крекироваться в молекулы групп  $A_L$ ,  $C_{AL}$ ,  $G$  и  $C$ . Ароматические молекулы  $C_{Ah}$  могут крекироваться в  $C_{AL}$  и  $C$  группы. Группа бензин не может быть получена из  $C_{Ah}$  и  $C_{AL}$ . В данной модели отсутствуют взаимодействия между парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами.

Группировка предполагает сокращение системы путем уменьшения числа компонентов в смеси и замена их псевдокомпонентами или группами. Тем не менее, новая система должна быть способна достаточно точно описывать реальных процесс в динамике.

Разновидностью метода группировки является методология дискретной группировки. Главный шаг в осуществлении дискретной группировки заключается в определении правил для группировки каждого компонента смеси, которая приводит к уменьшению размерности системы. Группировка основана на общих характеристиках, таких как истинная температура кипения или диапазон молекулярного веса углеводородов, в котором определяются реакционная способность компонентов или псевдокомпонентов. В этом подходе, небольшое количество продуктов и различные серии и параллельные реакции выбираются для прогнозирования выходов. Параметры модели подбираются таким образом, чтобы они как можно лучше описывали экспериментальные данные. Модели, основанные на дискретной группировке, имеют достаточную точность для большинства описаний. Достоинством данного метода является простота в применении и интеграция в модель реактора, учитывающая ограниченное количество реакций и кинетических параметров [70].

Автор [71] разработал метод дискретной группировки для моделирования кинетики превращений в процессе гидрокрекинга, основываясь на обыкновенных дифференциальных уравнениях с функцией распределения продуктов. Эта функция основывается на температурах кипения каждого псевдокомпонента, характеризующего фракцию. Модель включает три параметра А, В и С. Параметр А содержит константы скорости реакций, тогда как распределение выходов регулируется параметрами В и С. Сделано допущение о первом порядке реакций, что позволило упростить модель.

В работе [72] предложена трехкомпонентная модель с тремя реакциями для каталитического крекинга газойля, состоящая из остатка, бензиновая фракция ( $C_5$ -210 °C), газ + кокс в качестве одного компонента. Группа газ + кокс содержит помимо кокса бутан и углеводороды, легче бутана. В данной модели учтены две параллельные реакции получения бензина и группы кокс + газ и последовательные реакций образования кокса и газа из бензина в изотермических реакторах со стационарным, движущимся, псевдосжиженным

слоем катализатора с пренебрежением внутренней диффузией. Предположено, что для крекинга газойля скорость реакции имеет второй порядок, а для реакций бензина – первый порядок. Авторами [73] расширена модель [74] до четырехкомпонентной модели путем разделения кокса и газов в отдельные группы. Модель включает параллельные реакции крекинга газойля в бензин, газ и кокс с последующим крекированием бензина в газ и кокс.

В работе [74] применен другой подход для моделирования крекинга углеводородов, основанный на теории продольного размывания осей с тремя параметрами. Это позволило разработать простую модель с минимальным количеством параметров модели. Модель включает семь групп компонентов: серосодержащие соединения учтены в тяжелой группе компонентов, остальные группы компонентов включают: тяжелые и легкие ароматические углеводороды, тяжелые и легкие нафтены, тяжелые и легкие парафины (рис. 10). Параметры модели были определены по экспериментальным данным.

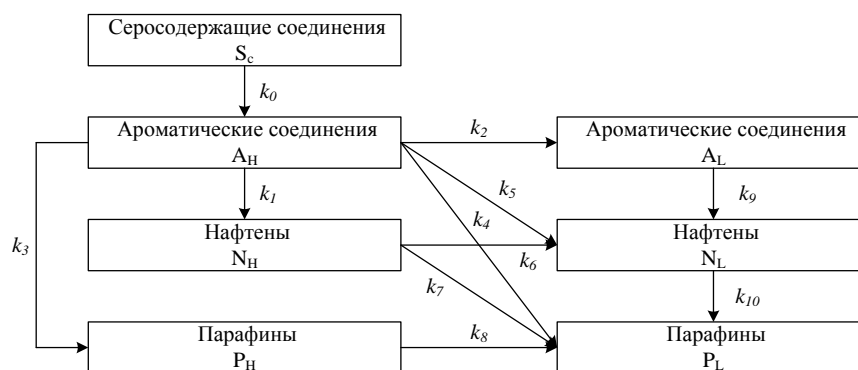


Рисунок 10 – Схема реакций в процессе гидрокрекинга

Mohanty и др. [75] усовершенствовали кинетическую модель процесса двухстадийного гидрокрекинга вакуумного газойля, которая была предложена [71]. Сырье и продукты были разделены на 23 псевдокомпонента и сделано допущение о том, что реакции псевдогомогенные и имеют первый порядок. Каждая группа компонентов характеризуется диапазоном температур кипения.

Работа [76] посвящена стратегии оценки кинетических констант пятикомпонентной модели каталитического крекинга. Группа газ была разделена на четырехкомпонентную схему с добавлением групп сжиженный газ и сухой газ (рис. 11). Авторами предложено оценивать кинетические параметры



пятикомпонентной модели, используя параметры трех- и четырехкомпонентных моделей, которые будут одинаковы для всех моделей.

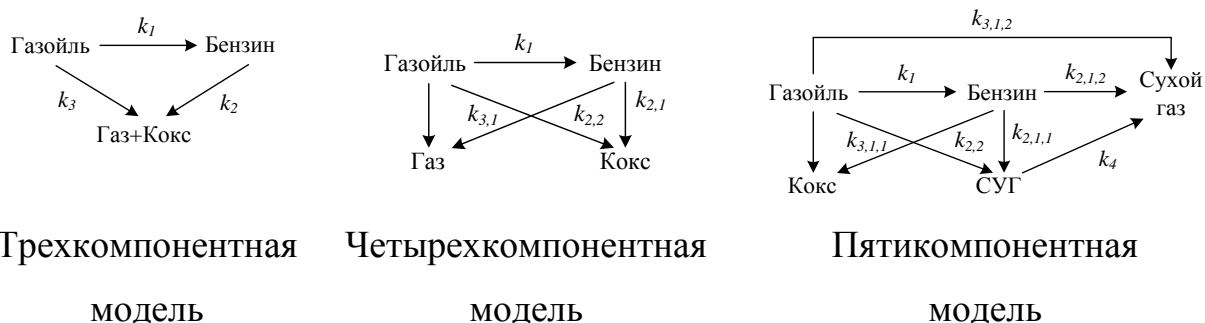


Рисунок 11 – Схема реакций для групповой кинетической модели каталитического крекинга: СУГ –сжиженный углеводородный газ

Авторами [77] предложена методика дискретной группировки для каталитического крекинга вакуумного газойля. Модель состоит из 6 групп и 12 реакций (параллельных и последовательных). Наиболее важные продукты, учтенными в данной модели: бензин ( $C_5-220\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $C_4$  (бутан, изо-бутан и бутены),  $C_3$  (пропан и пропилен), сухой газ ( $H_2, C_1-C_2$ ), кокс и непревращенный вакуумный газойль. Схема реакций для модели представлена на рис. 12.

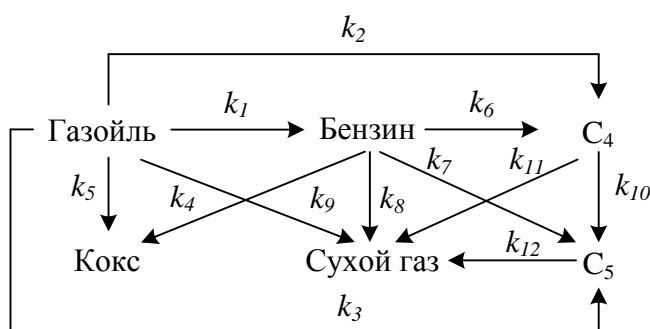


Рисунок 12 – Кинетическая модель каталитического крекинга [77]

Второй порядок реакций был принят для крекинга вакуумного газойля, для реакций крекинга бензина,  $C_4$  и  $C_5$  был принят первый порядок реакций.

В статье [78] представлена пятикомпонентная модель для гидроконверсии вакуумного остатка. Для кинетической модели было оценено 26 коэффициентов. Реакции между микро-углеродным остатком и легким остатком были приняты обратимыми, тогда как остальные реакции приняты необратимыми. В данной модели термические и каталитические реакции были

рассмотрены как протекающие параллельно. Рис. 13 показывает схему превращений для гидроконверсии в этой модели.

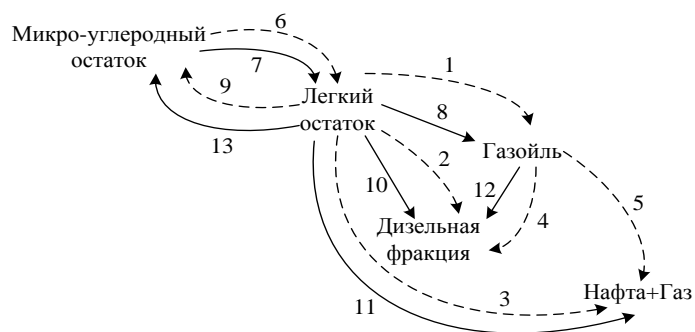


Рисунок 13 – Схема превращений для гидроконверсии вакуумного остатка [78]

Другая пятикомпонентная кинетическая модель была предложена в [79] для прогнозирования распределения продуктов каталитического крекинга. Сырьевая и продуктовая смесь была разделена на пять групп компонентов согласно числу атомов и диапазону температур кипения: газойль (с истинной температурой кипения 170-510 °С), бензин (C<sub>5</sub>-221 °С), сжиженный продуктовый газ (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>), сухой газ (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) и кокс. С применением данной модели было изучено протекание дезактивации катализатора с целью улучшения прогнозирования выхода продуктов. Схема превращений для данной модели представлена на рис. 14.

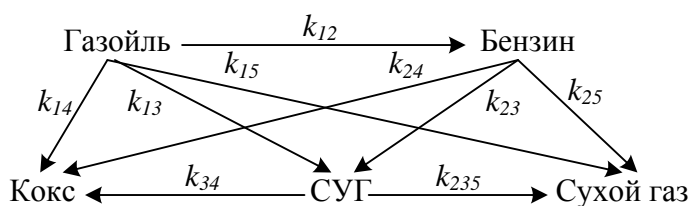


Рисунок 14 – Схема превращений пятикомпонентной модели каталитического крекинга [79]

Используя истинную температуру кипения и число углеродных атомов как основу определения углеводородных фракций авторами [80] разработана кинетическая модель для гидрокрекинга вакуумного газойля, основанная на дискретной группировке. В данной кинетической модели три различных стехиометрических компонента (произвольное расщепление, симметричное и экспоненциальное) были использованы для определения природы реакций и

распределения выхода продуктов. Так, произвольное расщепление было предложено для обеих основ модели – истинной температуры кипения и число углеродных атомов, экспоненциальная форма была предложена для истинной температуры кипения групповой модели, симметричная форма была предложена в групповой модели для числа атомов углерода. Модель включает пять групп (газы, бензин, керосин, газойль, остаток) для моделирования реакций гидрокрекинга.

Авторами [81] предложено аналитическое решение для кинетической модели, основанной на полной стехиометрической дискретной группой модели. В данном исследовании, общий базис истинной температуры кипения дискретной модели гидрокрекинга был учтен для реакций крекинга, протекающих между группами. В общем виде полная стехиометрия реакции гидрокрекинга была представлена как  $C_r \xrightarrow{k_{i,j,r}} C_i + C_j$ , где  $r$  изменяется от 1 до  $N_L$ ,  $i$  и  $j$  изменяется от 1 до  $r$ ,  $N_L$  – число групп компонентов,  $C_r$  – молярная концентрация углеводородов, составляющих группу  $r$ ,  $k_{i,j,r}$  – кинетические константы крекинга реагентов группы  $r$  в два продукта – группы  $i$  и  $j$ . Авторы сделали допущение, что крекинг – это бинарный процесс, в котором образуются только два продукта в каждой реакции крекинга. Также, сделано допущение, что реакции крекинга необратимы и имеют первый порядок.

Применяя метод группой кинетики первого порядка, авторы [82] разработали модель, которая описывает гидрокрекинг вакуумного газойля в лабораторном реакторе, заполненном цеолитным катализатором. Предложенная модель разделяет вакуумный газойль на 4 группы: вакуумный газойль, дистиллят, нефтя и газ. Модель содержит 12 кинетических параметров, которые определяются из экспериментальных данных, если учитывать все пути реакций. В данном исследовании три маршрута протекания реакций и один коэффициент энергии активации были опущены. Таким образом, число коэффициентов сокращено до пяти. Рис. 15 показывает пути протекания процесса, объединенные в данной модели. Разница между данной моделью и предыдущими заключается в том, что в ней учтено поглощение водорода,

которое включено в кинетическую модель, используя модель квадратичной поверхности отклика, которая описывает поглощение единицы массы водорода на единицу массы превращенного вакуумного газойля.

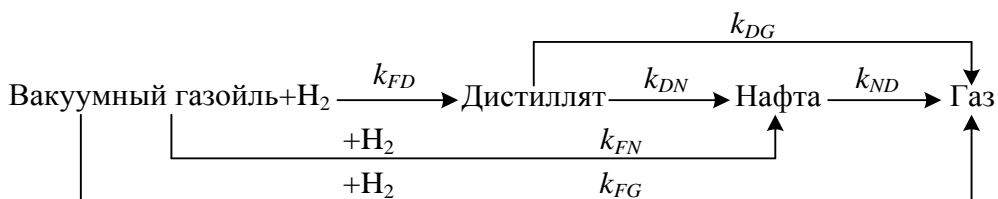


Рисунок 15 – Четырехкомпонентная модель, предложенная [82]

В работе [83] использована группировка по технологическим свойствам для процесса каталитического крекинга нефти (рис. 16). Компоненты нефтяного сырья входят в состав отдельных нефтяных фракций: н.к. 200, 200–350, 350–500, 500 °С.

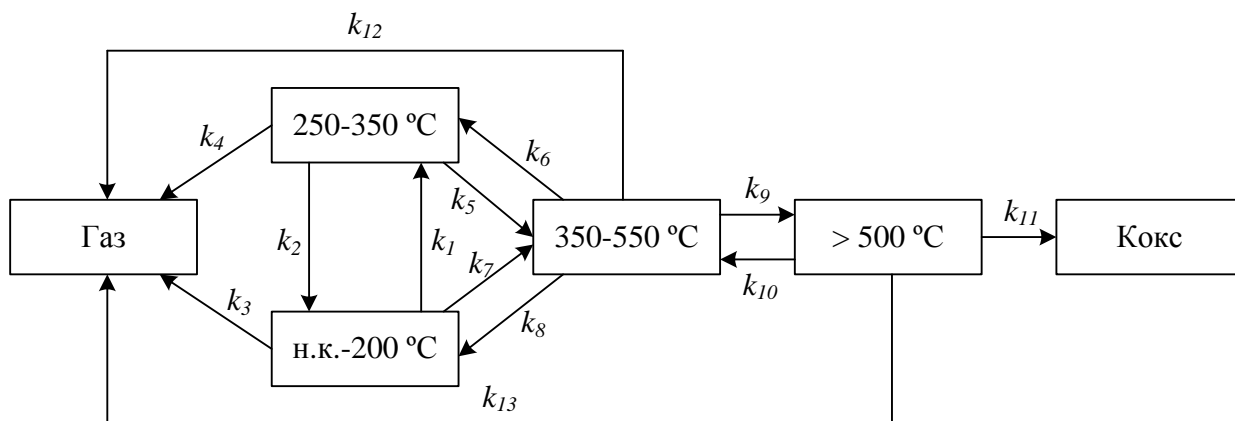


Рисунок 16 – Схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга [83]

При таком подходе в сложном составе реакционной смеси выделяют отдельные фракции по температурам кипения, однако химический состав в каждой фракции разнообразен, схема не учитывает разную реакционную способность внутри выделенных групп.

Такой подход был использован авторами [84] для упрощения при разработке модели для оптимизации промышленной установки гидроочистки и гидрокрекинга, предназначенной для увеличения выхода дизельного топлива или керосина. Сырьевые и продуктовые потоки рассматривались как сплошная масса соединений, которые могут быть охарактеризованы по отдельности

согласно температурам кипения. Эти соединения были агрегированы в группы по диапазонам кипения 25 °С. Каждая группа характеризовалась по отдельности как компонент по температуре конца кипения. При этом сера и азот рассматривались как индивидуальные компоненты. Также было принято допущение, касающееся схемы превращений, что реакциям крекинга подвергаются только высокомолекулярные углеводороды с образованием более легких и высокомолекулярные углеводороды не могут превращаться во вторичные более легкие углеводороды (например,  $i$ -й компонент может превратиться в  $(i-1)$ -й компонент, но не может превратиться в  $(i-2)$ -й компонент напрямую). Кроме того, были приняты следующие допущения: гидрокрекинг – псевдогомогенная реакция первого порядка; т.к. водород присутствует в избытке, скорость реакции гидрокрекинга принята независимой от концентрации водорода; в реакторе наблюдается режим идеального вытеснения; потери тепла незначительны и реактор работает в адиабатическом режиме; диффузионные осложнения отсутствуют; реактор работает в стационарном режиме; свежий и циркулирующих водородсодержащий газ – чистый водород; углеводородное сырье и продукты находятся в жидко состоянии в реакторе.

В работе [85] разработана групповая модель для гидрокрекинга вакуумного остатка из нефти Майя. Модель включает 4 групповых компонента: продукты с температурой кипения  $> 450$  °С, продукты с температурой кипения  $< 450$  °С, газ и кокс. Кинетические параметры оценены исходя из экспериментальных данных, полученных в реакторе периодического действия при трех температурах (400, 425 и 450 °С) и четырех времен контакта (10, 30, 60 и 90 минут).

Вторая наиболее распространенная стратегия моделирования сложных многокомпонентных процессов глубокой переработки нефти – **метод единичного события**.

Метод единичного события – это структурно-ориентированный подход, который использует большинство информации, полученной с применением

современных аналитических методик, и был предложен для некоторых каталитических процессов. Модели, основанные на методе единичного события, аккумулируют всю информацию о маршрутах реакций индивидуальных компонентов сырья и реакций [86]. В моделях, основанных на методе единичного события, группы определяются согласно структуре реагентов в смеси [87]. Этот метод был разработан Гильбертом Фроментом и его коллегами [88, 89] для моделирования сложных реакционных систем.

В работе [88] использован компьютерный алгоритм для разработки схемы элементарных стадий, включающую карбениевые ионы для гидрокрекинга парафинов, учитывая все реакции каждой молекулы. Благодаря молекулярному подходу, число кинетических параметров, которые описывают кинетическое протекание гидрокрекинга, ограничено. Модель, основанная на методе единичного события, была усовершенствована авторами [89] для сложного сырья и включает описание групповых коэффициентов с целью формулирования уравнений скоростей.

Авторы [90] применили метод единичного события к процессу каталитического крекинга на Re-Y цеолитном катализаторе. Кинетические параметры оценены для крекинга, принимая во внимание термодинамические условия. В работе [91] разработана модель, основанная на кинетике единичного события, для крекинга продуктов синтеза Фишера-Тропша для производства высококачественных средних дистиллятов. В статье [92] описано применение подхода единичного события для разработки кинетической модели гидрокрекинга парафинов (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) на цеолитном катализаторе Pt/US-Y.

Автор [86] предложил модель, основанную на методе единичного события, которая учитывает все детали маршрутов реакций индивидуальных сырьевых компонентов и промежуточных реакций. Этот подход был успешно применен для большого количества сложных реакционных систем, среди которых каталитический крекинг нефтяных фракций, гидрокрекинг, изомеризация, каталитический риформинг, алкилирования, олигомеризация олефинов.

В работе [93] на основе литературных данных создана схема превращений и математическая модель процесса гидрокрекинга парафиновых углеводородов. Для упрощения системы и сокращения числа уравнений все изомеры, имеющие одинаковую молекулярную массу и количество метильных заместителей, объединили в группы. При составлении системы кинетических уравнений рассматривали следующие группы объединений (для карбкатионов, парафинов и олефинов): N(s) – нормальные, MB(s) – моноразветвленные вторичные, MB(t) – моноразветвленные третичные, DB(s) – дивергентные вторичные, DB(t) – дивергентные третичные, TB(s) – триразветвленные вторичные, TB(t) – триразветвленные третичные, P – парафины, O – олефины. Далее авторами была разработана кинетическая модель процесса гидрокрекинга нормальных парафинов основана на таком объединении групп компонентов, теории активированного комплекса и принципа единичного события [94]. Основываясь на теории активированного комплекса, было сделано допущение, что скорости реакций изомеров с одинаковым количеством метильных заместителей, составляющих группу компонентов, равны. Кроме того, в модели учтено равновесие газ-жидкость с использованием изотермы Ленгмюра.

Первоначальным этапом в методе единичного события является определение всех элементарных стадий, участвующих в различных превращениях в реакторе. Основная идея подхода единичного события заключается в связи констант скоростей с молекулярной структурой для сокращения числа кинетических параметров, которые зависят только от типа реактора и типа молекулы [95]. Метод единичного события используется для моделирования частотного фактора стадий, возникающих на кислотных центрах катализатора. В подходе единичного события эффект молекулярной структуры на частотный фактор описывается с помощью теории переходного состояния и статистической термодинамики. Константа скорости в методе единичного события может быть формализована следующим образом [95, 96]:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\#}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\#}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^{0\#}}{RT}\right) \quad (5)$$

где  $k$  – константа скорости элементарной стадии,  $k_B$  – константа Больцмана (Дж/К),  $h$  – константа Планка (Дж·с/молекула),  $R$  – газовая постоянная (Дж/моль·К),  $T$  – температура,  $\Delta G$  – стандартная свободная энергия Гиббса реакции,  $\Delta H$  – стандартная энтальпия активации (Дж/моль),  $\Delta S$  – стандартная энтропия активации (Дж/моль·К).

Согласно статической термодинамике стандартная энтропия компонента определяется путем учета вклада различных движений молекулы, таких как смещение, вибрация и вращение.

$$S^0 = S_{trans}^0 + S_{vib}^0 + S_{rot}^0 \quad (6)$$

Вклад вращения ( $S_{rot}^0$ ) включает две составляющих: внутренняя составляющая ( $\hat{S}^0$ ) и составляющая, учитывающая изменение параметра симметрии ( $\sigma$ ), который зависит от геометрии молекулы.

$$S_{rot}^0 = \hat{S}_{rot}^0 - R \ln(\sigma) \quad (7)$$

Учитывая эффект хиральности,  $S_{rot}^0$  запишется как

$$S_{rot}^0 = \hat{S}_{rot}^0 - R \ln\left(\frac{\sigma}{2^n}\right) \quad (8)$$

где  $n$  – число хиральных центров в молекуле, множитель  $\left(\frac{\sigma}{2^n}\right)$  – глобальный параметр симметрии и обозначается как  $\sigma_{gl}$ .

Разница стандартной энтропии реагента и активированного комплекса с учетом изменения симметрии записывается как

$$S^{0\#} = \Delta S_{int}^{0\#} + R \ln\left(\frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^\#}\right) \quad (9)$$

где индексы  $r$  и  $\#$  относятся к реагенту и активированному комплексу соответственно,  $\Delta S_{int}^{0\#}$  – внутренняя стандартная энтропия. Заменяя уравнение (9) на (5), эффект изменения симметрии при переходе реагента в



активированный комплекс на константу скорости мономолекулярной элементарной стадии становится

$$k = \left( \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^\#} \right) \frac{k_B T}{h} \exp\left( \frac{\Delta S_{int}^{0\#}}{R} \right) \exp\left( -\frac{\Delta H^{0\#}}{RT} \right) \quad (10)$$

Константа скорости элементарной стадии ( $k$ ) записывается в виде множителя константы скорости единичного события ( $\tilde{k}$ ):

$$k = n_e \tilde{k} \quad (11)$$

где число единичных событий ( $n_e$ ) равно отношению параметров глобальной симметрии реагента и активированного комплекса:

$$n_e = \left( \frac{\sigma_{gl}^r}{\sigma_{gl}^\#} \right) \quad (12)$$

Так как эффект структуры между реагентом и активированным комплексом учтен путем введения числа единичных событий  $n_e$ , константа скорости элементарной стадии  $k$  фактически характеризует реакцию на фундаментальном уровне.

Частотный фактор единичного события  $\tilde{A}$  не зависит от структуры реагента и активированного комплекса и определяется как

$$\tilde{A} = \frac{k_B T}{h} \exp\left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) \quad (13)$$

где  $S^0$  – стандартная энтропия. Уравнение Аррениуса для константы скорости единичного события запишется следующим образом:

$$\tilde{k} = \tilde{A} \cdot \exp\left( \frac{E_a}{RT} \right) \quad (14)$$

Таким образом, упрощение моделей является важным в описании сложных схем химических превращений в процессах глубокой переработки нефти, в которых сырье состоит и большого числа компонентов. Решать дифференциальные уравнения, когда число независимых параметров сокращено, гораздо более просто. Общие подходы, используемые для упрощения кинетики сложных систем химических реакций включают два

класса: метод группировки и метод единичного события. Выбор методологии сокращения математического описания зависит от кинетической информации, состава и структуры компонентов реакций и необходимой точности расчетов.

Метод группировки предполагает, что вектор реакций преобразуется к одному вектору псевдокомпонентов меньшей размерности так, что кинетические уравнения становятся более простыми для решения и необходимо лишь небольшое количество параметров, определяемых экспериментально. Константы скорости превращения групп компонентов оцениваются из экспериментальных значений после упрощения схемы реакций между этими группами компонентов.

Метод единичного события полная схема реакций составляется с учетом всех реакций, в которых участвует молекула. Кинетические параметры в этом методе не зависят от сырья и гидродинамических условий. Несмотря на то, что данный метод применяется без упрощающих допущений, включает большое количество элементарных стадий даже для относительно простых молекул, это делает его использование проблематичным для сложных смесей, таких как, например, атмосферный и вакуумный газойль. Метод единичного события был применен для ограниченного количества исследований процесса гидрокрекинга, в большинстве случаев для сырья, состоящего из небольшого количества компонентов.

#### **1.4.2. Моделирование процесса каталитической депарафинизации**

Процесс каталитической депарафинизации является сложным физико-химическим процессом глубокой переработки многокомпонентных фракций нефти, протекающим по сложному механизму на бифункциональных катализаторах. Поэтому при разработке математической модели данного процесса применяются подходы к упрощению кинетического описания с применением методов, описанных выше.

Авторами [97] с использованием экспериментальных данных о влиянии температуры и времени контакта на углеводородный состав продуктов гидродепарафинизации, полученных на проточной установке с загрузкой 50 см<sup>3</sup> высококремнеземного цеолитсодержащего катализатора, была разработана кинетическая модель процесса гидродепарафинизации керосиновой фракции и оценены кинетические константы реакций. Основными реакциями процесса, как показали исследования, являются гидрокрекинг парафиновых углеводородов нормального и изостроения при незначительной деструкции нафтеновых углеводородов с образованием более легкокипящих жидких и газообразных продуктов, а также частичная циклизация изопарафиновых углеводородов сырья и продуктов реакции. В упрощенную химическую схему процесса не были включены реакции дегидроциклизации *n*-парафиновых углеводородов из-за высокой селективности катализатора к их гидрокрекингу и превращению ароматических углеводородов из-за незначительного содержания последних в сырье. Упрощенная химическая схема показана на рис. 17.

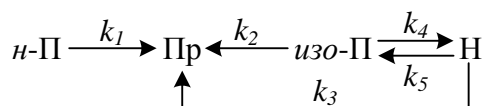


Рисунок 17 – Схема превращений кинетической модели гидродепарафинизации керосиновой фракции [97]:

*n*-П, *изо*-П – парафиновые углеводороды фракции > 195 °С нормального и изостроения соответственно; Н – нафтеновые углеводороды фракции > 195 °С; Пр – углеводороды продуктов крекинга – газа и фракции С<sub>5</sub> – 195 °С;  $k_i$  ( $i=1-5$ ) – константа скорости  $i$ -й реакции.

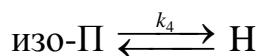
Для реакций гидрокрекинга  $n\text{-П} \rightarrow \text{Пр}$ ,  $\text{изо-П} \rightarrow \text{Пр}$  и  $\text{Н} \rightarrow \text{Пр}$  применяется кинетическое уравнение:

$$w_i = k_{oi} e^{-E_i/RT} (n_j / \sum n)_p \quad (15)$$

где  $w_i$ ,  $k_{oi}$ ,  $E_i$  – скорость, предэкспоненциальный множитель и энергия активации  $i$ -й реакции соответственно;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная

температура;  $n_j$  – мольный поток  $j$ -го компонента;  $\Sigma n$  – суммарный мольный поток компонентов;  $p$  – общее давление.

Кинетическое уравнение для реакции



имеет вид

$$w_i = k_{0i} e^{-E_i/RT} \left( n_j / n_{H_2} \right) \quad (16)$$

где  $n_{H_2}$  – мольный поток водорода.

Поскольку процесс проводится с большим избытком водорода, в уравнениях (15) и (16) при условии постоянства отношения водород:сырье авторы сделали допущение, о пренебрежении изменениями суммарного мольного потока компонентов  $\Sigma n$  и мольного потока  $n_{H_2}$ . При таком допущении уравнения (15) и (16) принимают вид уравнений для реакций первого порядка, в которых вместо мольных долей можно использовать массовые доли  $g_i$  компонентов в смеси. Тогда кинетическая модель представляется в виде системы дифференциальных и алгебраических уравнений балансов масс компонентов для элементарного объема реактора идеального вытеснения:

$$\begin{cases} G_c \frac{dg_{n-P}}{dV} = -K_i g_{n-P} \\ G_c \frac{dg_{iso-P}}{dV} = -k_2 g_{iso-P} - k_4 g_{iso-P} + k_5 g_H \\ G_c \frac{dg_H}{dV} = k_4 g_{iso-P} - k_3 g_H - k_5 g_H \\ g_{Pr} = g_{0n-P} + g_{0iso-P} - g_{0H} - g_{n-P} - g_{iso-P} - g_H \end{cases} \quad (17)$$

с граничными условиями:  $V = 0$ ;  $g_{n-P} = g_{0n-P}$ ;  $g_{iso-P} = g_{0iso-P}$ ;  $g_H = g_{0H}$ ;  $g_{0Pr} = 0$ .

Здесь  $G_c$  – массовый поток сырья;  $g_{n-P}$ ,  $g_{iso-P}$ ,  $g_H$  – текущие значения массовых долей  $n$ -парафиновых, изопарафиновых и нафтеновых углеводородов во фракции  $> 195$  °C в расчете на сырье;  $g_{Pr}$  – массовая доля углеводородов, составляющих газ и фракцию  $C_5 - 195$  °C;  $g_{0n-P}$ ,  $g_{0iso-P}$ ,  $g_{0H}$ ,  $g_{0Pr}$  – начальные концентрации компонентов химической схемы в сырье.

В работе [98] изучен процесс гидроизомеризации *n*-декана с использованием серии экспериментов и кинетического моделирования. При разработке кинетической модели авторами сокращено число трех потенциальных путей протекания крекинга до одного, протекающего только с участием ди-разветвленных изомеров. Также, принят прямой путь превращения *n*-декана в ди-разветвленные интермедиаты. Схема реакций представлена на рис. 18. Она включает реакции прямого превращения *n*-декана в ди-разветвленные изомеры, упрощенный путь реакции крекинга, протекающего только с участием ди-разветвленных продуктов.

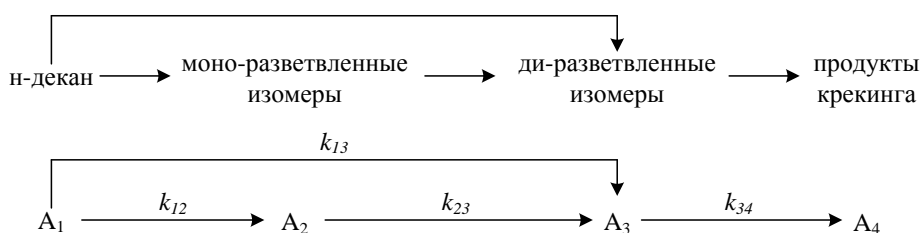


Рисунок 18 – Упрощенная схема протекания реакций для гидроизомеризации *n*-декана [98]:  $A_1 - A_4$  заменяют соответствующие соединения для удобства описания,  $k_i$  – константы скорости реакций

Стандартный набор обыкновенных дифференциальных уравнений записан согласно схеме превращений:

$$\begin{cases} \frac{d[A_1]}{dt} = -k_{12} \times [A_1]^n - k_{13} \times [A_1]^n \\ \frac{d[A_2]}{dt} = +k_{12} \times [A_1]^n - k_{23} \times [A_2]^n \\ \frac{d[A_3]}{dt} = +k_{13} \times [A_1]^n + k_{23} \times [A_2]^n - k_{34} \times [A_3]^m \\ \frac{d[A_4]}{dt} = +k_{34} \times [A_3]^m \end{cases} \quad (18)$$

где  $n$  – порядок реакции изомеризации;  $m$  – порядок реакции крекинга.

Порядки реакций изомеризации ( $n$ ) и крекинга ( $m$ ) определены путем эксперимента с двумя разными образцами катализатора в диапазоне конверсии 0-90 % и численного анализа с использованием программы MATLAB, алгоритм ODE45. Рассчитанные значения порядков реакций  $n$  (изомеризации) и  $m$

(крекинга) составляют 1,42 и 0,84 соответственно. Константы скоростей определены из  $2^3$  факторного эксперимента.

В работе [99] разработана модель гидроконверсии *n*-декана. Основываясь на механизме реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации, пренебрегая превращениями первичных карбениевых ионов и изомеров со степенью разветвления более трех, составлена схема реакций в процессе гидроконверсии, состоящая из 960 различных стадий реакций изомеризации и 123 реакционных стадии крекинга. Для сокращения числа констант скоростей применена стратегия единичного события. Элементарные стадии объединены в реакционные серии, основываясь на типе реакции и типах карбениевых ионов, участвующих в реакциях в качестве реагента или продукта. Смещение метильной группы в процессе 1,2-метил переноса, образование промежуточного комплекса в ходе изомеризации, крекинг C–C связи в  $\beta$  положении с последующим переносом углеродного атома в карбениевом ионе учтены как единичные события, скорость которых зависит только от ионов реагентов и продуктов, но не от структурных свойств реагирующих компонентов. Данные выводы следуют из теории переходного состояния. Абсолютная энтропия компонентов с учетом внутренней энтропии и глобального фактора симметрии  $\sigma_{glob}$ , который учитывает хиральность и внутреннюю и внешнюю симметрию, записывается как

$$\sigma_{glob} = \frac{\sigma_{int}\sigma_{ext}}{2^n} \quad (19)$$

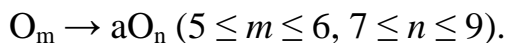
Тогда константы скорости для любой элементарной стадии схемы превращений могут быть выражены как уникальная константа скорости единичного события  $\tilde{k}$  соответствующей реакционной серии и, так называемого, количества единичных событий  $n_e$ , обозначающего число путей протекания реакции:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp \frac{\Delta S^{0,\#}}{R} \exp \frac{-\Delta H^{0,\#}}{RT} = \frac{\sigma_{glob,R^+}}{\sigma_{glob,\neq}} \frac{k_B T}{h} \exp \frac{\Delta \tilde{S}^{0,\neq}}{R} \exp \frac{-\Delta H^{0,\neq}}{RT} \equiv n_e \tilde{k} \quad (20)$$

где  $k_B$  и  $h$  – константы Больцмана и Планка соответственно,  $\Delta\tilde{S}^{0,\neq}$  – стандартная энтропия активации единичного события.

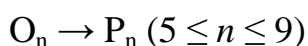
Авторами [100] проведено экспериментальное исследование разработана кинетическая модель процесса гидроизомеризации и гидроароматизации нефти каталитического крекинга. При разработке модели приняты следующие допущения: газообразные продукты не учитывались; линейные олефины, разветвленные олефины и циклоолефины с одинаковым числом атомов углерода объединены в один псевдокомпонент; парафины образуются из олефинов путем гидрирования на металлических центрах катализатора, перенос водорода – на кислотных центрах катализатора, для дальнейшего упрощения модели эти две реакции объединены в реакцию насыщения олефинов. На основе данных упрощений, кинетическая модель процессов гидроизомеризации и гидроароматизации нефти каталитического крекинга была разработана исходя из схемы реакций:

1. Взаимное превращение олефинов:

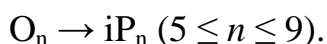


2. Насыщение олефинов до парафинов:

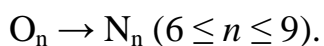
а) насыщение олефинов до n-парафинов



б) насыщение олефинов до изо-парафинов



3. Циклизация олефинов в нафтены:



4. Дегидроароматизация нафтенов да ароматических углеводородов:



Схема превращений, использованная для разработки модели гидроизомеризации и гидроароматизации нефти каталитического крекинга, содержит 23 химические реакции.

Дополнительно сделано два допущения: все реакции схемы превращений имеют первый порядок и необратимы, пассивация катализатора не

учитывалась. Математическая модель, основанная на стратегии группировки для реактора с неподвижным слоем записана следующим образом:

$$\frac{da_i}{dx} = -\frac{1}{S_{wh}} \rho k_i a_i = -\frac{1}{S_{wh}} \frac{P\bar{M}}{zRT} k_i a_i \quad (21)$$

где  $P$  – давление в реакторе (МПа);  $T$  – температура в реакторе (К);  $S_{wh}$  – истинная объемная скорость ( $g_{\text{сырье}}/(g_{\text{кат}} \cdot h)$ );  $\bar{M}$  – средняя молекулярная масса газойля (г/моль);  $z$  – фактор сжатия;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К));  $a_i$  – концентрация  $i$ -го компонента (моль/г);  $k_i$  – константа скорости  $i$ -й реакции;  $x$  – безразмерная длина реактора.

Таким образом, выход  $y_i$   $i$ -го компонента может быть рассчитан из соответствующей концентрации  $a_i$  следующим образом:

$$y_i = a_i M_i \left( 1 + \frac{m_{H_2}}{m_{Oil}} \right) \quad (22)$$

Кинетические константы модели, содержащей 22 групповых компонента, были оценены и оптимизированы путем сопоставления 30 наборов экспериментальных данных, используя Алгоритм Левенберга – Марквардта.

Таким образом, моделирование процессов глубокой переработки нефти (гидрокрекинг, каталитический крекинг, каталитическая депарафинизация) представляет собой сложный многостадийный процесс. Основные проблемы, возникающие при моделировании таких процессов – это наличие большого количества компонентов в сырьевых и продуктовых потоках, сложные механизмы реакций, которые определяют наличие множества путей протекания той или иной реакции. Учет индивидуальных веществ и реакций является не целесообразным, так как приводит к значительному увеличению размерности модели и невозможности определения ее параметров и применения на практике. В настоящее время при моделировании таких процессов применяются различные стратегии упрощения математического описания с целью сокращения параметров модели (наиболее распространенные – метод группировки и метод единичного события), которые необходимо определить экспериментально.



На основе экспериментальных данных, с учетом упрощений и допущений, разработаны и эффективно применяются различные модели гидрокрекинга и каталитического крекинга для решения задач проектирования, оптимизации и прогнозирования данных процессов. Однако литературный обзор показал, что к настоящему моменту разработано только ограниченное число математических моделей процесса каталитической депарафинизации. При этом эти модели обладают рядом недостатков: они разработаны для модельного сырья (н-декана, н-додекана), что ограничивает их применение в промышленных условиях; не учитывают разбавление исходного сырья водородом, а также ряд побочных реакций, которые влияют на протекание процесса; созданы на основе лабораторного эксперимента, а не промышленных данных; вещества в моделях зачастую объединены в группы по температурам кипения, что не дает возможности оценивать влияние состава сырья на показатели процесса. Также разработаны модели для процесса каталитической депарафинизации керосиновых фракций, вакуумного остатка, продуктов синтеза Фишера-Тропша, но не для депарафинизации дизельной фракции и атмосферного газойля.

Поэтому актуальной задачей является разработка математической модели процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти, учитывающей механизм протекания реакций на бифункциональном катализаторе, реакционную способность компонентов сырья, основанную на промышленных экспериментальных данных, с учетом взаимосвязи процессов и аппаратов многостадийного производства.

### **1.5. Постановка цели и задач исследования**

Широкое внедрение процесса каталитической депарафинизации на нефтеперерабатывающие производства, стремительное развитие разработок в области катализаторов, нерешенность вопросов по оптимальным условиям проведения процесса обуславливает актуальность установления

термодинамических и кинетических закономерностей данного процесса. Их исследование позволяет осуществить моделирование процесса с целью оптимизации технологических режимов с учетом сопряженности процессов и аппаратов, что обеспечивает достижение оптимального выхода компонентов дизельных топлив и соблюдение норм по их низкотемпературным характеристикам при изменении углеводородного состава сырья, а так же за счет снижения выхода сероводорода в составе стабильного бензина.

При разработке математической модели необходимо учитывать, что процесс производства компонентов дизельных топлив и автомобильных бензинов представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, включающую взаимосвязанные стадии гидроочистки, депарафинизации, стабилизации и ректификации. Оптимизация работы такой системы в целом возможна только при повышении эффективности каждого из сопряженных процессов и аппаратов всех стадий методом математического моделирования с учетом их взаимосвязи.

Ранее на кафедре химической технологии и химической кибернетики Томского политехнического университета были установлены термодинамические и кинетические закономерности, разработаны математические модели каждой стадии производства синтетических моющих средств из узкой нефтяной фракции нормальных парафиновых углеводородов  $C_9-C_{14}$  (процессы дегидрирования парафинов, гидрирования диолефинов, алкилирования бензола олефинами), а также математическая модель совмещенных процессов, протекающих в системе аппаратов «реактор – регенератор» с учетом их сопряженности. Внедрение разработанных моделей в промышленное производство позволило значительно повысить эффективность и стабильность работы установки получения линейных алкилбензолов за счет углубления переработки нефти.

В настоящее время актуальной проблемой остается повышение ресурсоэффективности процессов переработки широкой дизельной фракции,

содержащей парафиновые, нафтеновые, ароматические и олефиновые углеводороды, для производства компонентов дизельных топлив и бензинов.

Актуальным является совершенствование процесса каталитической депарафинизации с использованием метода математического моделирования на основе учета термодинамических и кинетических закономерностей процесса и взаимосвязи процессов и аппаратов сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации», позволяющее выработать рекомендации, во-первых, по регулированию технологических условий процесса депарафинизации дизельных фракций, что обеспечивает достижение оптимального выхода продукта и соблюдение норм по низкотемпературным характеристикам при изменении углеводородного состава сырья, во-вторых, по снижению коррозионных эффектов в аппаратах блока ректификации за счет удаления сероводорода из стабильного бензина.

Исследования процесса каталитической депарафинизации ведутся научными коллективами ОАО «ВНИПИнефть», г. Москва (В.М. Капустин, И.Е. Кузора и др.), ОАО «ВНИИ НП», г. Москва (В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева и др.), ООО «РН-ЦИР», г. Москва (Д.Н. Герасимов, В.В. Фадеев и др.), УГНТУ, г. Уфа (Салихов А.И., и др.), СибГТУ, г. Красноярск (О.А. Дружинин и др.).

Важными являются исследования с целью разработки более эффективных катализаторов и процессов каталитической депарафинизации, а также исследования влияния технологических условий и конструкций аппаратов на выход и состав продукта в промышленных и лабораторных условиях.

Недостаточно изученными являются термодинамические и кинетические закономерности процесса каталитической депарафинизации. Их исследование позволяет осуществить моделирование данного процесса с целью его оптимизации.

**Цель работы** заключается в совершенствовании сопряженной работы системы «реактор – колонна стабилизации» путем прогнозирования с использованием математических моделей процессов в аппаратах, разработанных на основе сочетания вычислительного и промышленного

эксперимента, а также квантово-химических методов, с учетом термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической депарафинизации.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Установление кинетических и термодинамических закономерностей превращения углеводородов при их глубокой переработке в промышленных реакторах депарафинизации.
2. Разработка, программная реализация и проверка на адекватность модели реактора процесса каталитической депарафинизации.
3. Исследование влияния технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации и оптимизация технологического режима в зависимости от состава сырья.
4. Установление оптимальной схемы направления потоков в колонну стабилизации и оптимальных режимов ее работы с учетом изменения состава сырья для удаления сероводорода из стабильного бензина.
5. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической депарафинизации и каталитического риформинга путем увеличения октанового числа бензина депарафинизации и ресурса сырья установки риформинга вовлечением бензина депарафинизации в переработку на установке риформинга.

## **Выводы по главе 1**

1. Таким образом, на современном этапе развития нефтепереработки предприятия начали коренную модернизацию производств в направлении углубления переработки нефти и улучшения качества товарных нефтепродуктов путем внедрения таких процессов, углубляющих переработку нефти и повышающих качество продуктов, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитическая депарафинизация, гидроочистка. Продолжение реализация программ

модернизации российских нефтеперерабатывающих заводов путем внедрения вышеуказанных процессов, углубляющих переработку нефти и улучшающих качество получаемых продуктов, позволит повысить глубину переработки нефти до 82-85 % к 2020 г. и получать компоненты дизельных топлив, соответствующих современным требованиям к их качеству.

2. Широкое внедрение процесса каталитической депарафинизации на нефтеперерабатывающие производства, стремительное развитие разработок в области катализаторов, наличие значительного количества процессов депарафинизации, нерешенность вопросов по оптимальным условиям проведения процесса обуславливает актуальность установления термодинамических и кинетических закономерностей данного процесса. Их исследование позволяет осуществить моделирование процесса с целью оптимизации технологических режимов с учетом сопряженности процессов и аппаратов, что обеспечивает достижение оптимального выхода компонентов дизельных топлив и соблюдение норм по их низкотемпературным характеристикам при изменении углеводородного состава сырья, а так же за счет снижения выхода сероводорода в составе стабильного бензина.
3. На основе экспериментальных данных, с учетом упрощений и допущений, разработаны и эффективно применяются различные модели гидрокрекинга и каталитического крекинга для решения задач проектирования, оптимизации и прогнозирования данных процессов. Однако к настоящему моменту разработано только ограниченное число математических моделей процесса каталитической депарафинизации. При этом эти модели обладают рядом недостатков: они разработаны для модельного сырья (н-декана, н-додекана), что ограничивает их применение в промышленных условиях; не учитывают разбавление исходного сырья водородом, а также ряд

побочных реакций, которые влияют на протекание процесса; созданы на основе лабораторного эксперимента, а не промышленных данных; вещества в моделях зачастую объединены в группы по температурам кипения, что не дает возможности оценивать влияние состава сырья на показатели процесса. Также разработаны модели для процесса каталитической депарафинизации керосиновых фракций, вакуумного остатка, продуктов синтеза Фишера-Тропша, но не для депарафинизации дизельной фракции и атмосферного газойля.

## **Глава 2. Характеристика объекта исследования, исходных материалов, методология и методы диссертационного исследования**

Объект исследования – промышленные процессы и аппараты каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти.

Предмет исследования – термодинамические и кинетические закономерности процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти.

Исходными материалами для проведения исследования являлись свойства экспериментальные данные, полученные на промышленной установке каталитической депарафинизации, включающие материальных баланс процесса, технологические режимы в широком интервале изменения расхода сырья, температуры, расхода ВСГ (водородсодержащего газа), составы ВСГ, сырья и продукта в широком интервале изменения концентраций компонентов данных потоков.

Единой методологической основой проведения исследований явилась стратегия системного анализа, применяемая для оптимизации и прогнозирования многостадийного процесса получения компонентов дизельных топлив. Основной метод стратегии системного анализа – метод математического моделирования.

Кроме того, в исследовании использованы квантово-химические методы расчета термодинамических характеристик веществ.

Для оценки адекватности модели процесса каталитической депарафинизации применялись методы математической статистики.

### **2.1. Характеристика объекта исследования, исходных материалов**

Сырьем процесса является смесь прямогонной дизельной фракции и атмосферного газойля. Продукты, получаемые в процессе депарафинизации:

стабильный бензин; фракция 180–240 °С, фракция 240–340 °С, которые являются компонентами дизельных топлив; фракция >340 °С.

Характеристика смесового сырья (дизельной фракции и атмосферного газойля) и продуктов процесса депарафинизации представлена в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристика сырья и продуктов процесса каталитической депарафинизации

Показатели	Фракционный состав	Сырье		Продукты	
		ДФ+АГ	СБ	Фракция 180-240+240-340 °С	Фракция >340 °С
Плотность при 20 °С		843,7	738,0	829,5	860,5
Температура выкипания, °С	НК	112	104	171	279
	10 %	232	110	204	317
	30 %	274	114	236	330
	50 %	299	120	259	344
	70 %	323	128	278	360
	90 %	352	140	305	383
	КК	370	154	328	413
Температура помутнения, °С		+1	–	–26	–16
Предельная температура фильтруемости, °С		–	–	–28	–17
Температура застывания, °С		–	–	–35	–25
Содержание n-парафинов, % мас.		17,0	–	8,19	2,91

ДФ – дизельная фракция; СБ – стабильный бензин; АГ – атмосферный газойль.

Как видно из табл. 2 процесс каталитической депарафинизации позволяет значительно улучшить низкотемпературные свойства компонентов дизельных топлив за счет снижения содержания парафинов нормального строения путем селективного гидрокрекинга с последующей изомеризацией, а также получать стабильный бензин в качестве целевого продукта.

Производство компонентов дизельных топлив и автомобильных бензинов путем депарафинизации является сложным многоэтапным процессом и включает взаимосвязанные стадии гидроочистки, депарафинизации, стабилизации и ректификации. Схема процесса представлена на рис. 19.



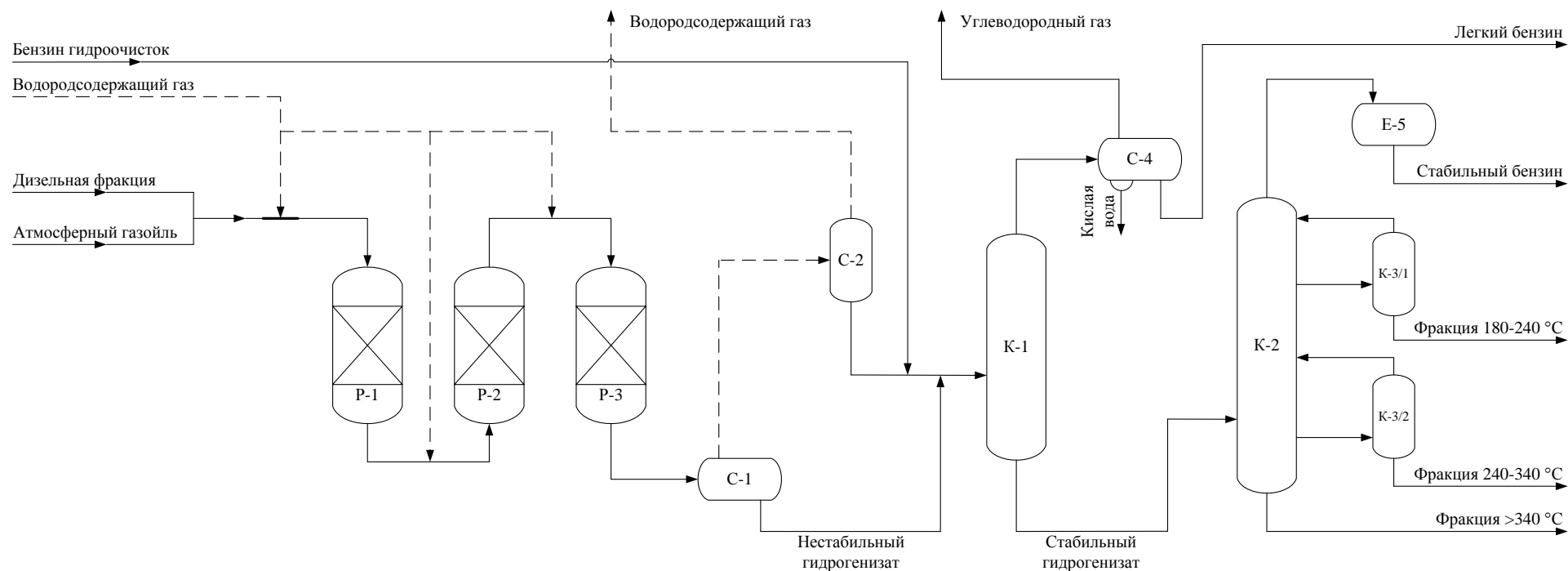


Рисунок 19 – Схема процесса каталитической депарафинизации

P-1 и P-2 – реакторы гидроочистки; P-3 – реактор депарафинизации; C-1 – сепаратор высокого давления; C-2 – сепаратор низкого давления; K-1 – стабилизационная колонна; K-2 – ректификационная колонна; K-3/1, 3/2 – отпарные колонны (стрипинги); C-4, E-5 – рефлюксные ёмкости

Сырьевая смесь поступает в реакторный блок на «тройник смешения», где смешивается с циркуляционным водородсодержащим газом. После «тройника смешения» газосырьевая смесь нагревается в теплообменнике и подается в печь, после чего поступает в реакторы гидроочистки P-1 и P-2. После реактора P-2 газопродуктовая смесь поступает на нагрев в печь и далее в реактор депарафинизации P-3. Реактора P-1, P-2, P-3 работают последовательно. В реакторах P-1 и P-2 происходит гидрирование соединений, содержащих серу, азот и кислород с образованием сероводорода, аммиака и воды. Общий адиабатический подъем температуры при гидрообессеривании может составлять более 25 °С, поэтому между реакторами P-1 и P-2 подается квенч водородсодержащего газа. Для регулирования температуры на входе в реактор P-3 предусмотрено два варианта: охлаждение газопродуктовой смеси подачей квенча между реакторами P-2 и P-3, если температура входа в P-3 выше необходимой, и нагрев в печи, если температура на входе в P-3 ниже необходимой для процесса гидродепарафинизации. Газопродуктовая смесь из реактора P-3 поступает в сепаратор C-1, где происходит ее разделение на парогазовую смесь и нестабильный гидрогенизат. Парогазовая смесь из сепаратора C-1 поступает в теплообменник, где отдает тепло на нагрев нестабильного гидрогенизата из C-2, затем охлаждается в воздушном холодильнике и поступает в сепаратор C-2, где разделяется на циркуляционный газ и нестабильный гидрогенизат. На выходе из сепаратора C-2 в поток нестабильного гидрогенизата подается бензин-отгон гидроочисток. Нестабильный гидрогенизат из сепаратора C-2 проходит межтрубное пространство теплообменника, где нагревается теплом парогазовой смеси из C-1, и после смешения с нестабильным гидрогенизатом сепаратора C-1, направляется на стабилизацию в колонну K-1. Для поддержания необходимой концентрации водорода в циркуляционном газе часть газа отдувается с установки, а взамен в поток циркуляционного газа подается свежий водородсодержащий газ.

В блоке стабилизации смесь нестабильного гидрогенизата из сепараторов С-1 и С-2 с отгоном с установок гидроочистки нагревается в теплообменнике и поступает в колонну стабилизации К-1, где из нее выделяются растворенные легкие углеводороды, сероводород и вода. В колонне стабилизации К-1 содержится 20 клапанных тарелок. Нестабильный гидрогенизат поступает на 12 тарелку. Часть стабильного гидрогенизата из куба колонны К-1 возвращается в колонну через печь в качестве «горячей струи». Для более эффективного удаления сероводорода из нестабильного гидрогенизата предусмотрена линия подачи стабильного бензина (верх К-2) в печь перед колонной К-1. Легкие продукты из верхней части колонны К-1 конденсируются и охлаждаются в воздушном и водяном конденсаторах-холодильниках и поступают в сепаратор С-4, где происходит их разделение на углеводородный газ и легкий бензин и отстаивание легкого бензина от воды. Для снижения степени коррозии оборудования и трубопроводов перед воздушным конденсатором-холодильником в поток подается ингибитор коррозии. Легкий бензин из сепаратора С-4 подается на 20 тарелку колонны К-1 в качестве орошения, а балансовое количество выводится на установки первичной переработки нефти.

После блока стабилизации стабильный гидрогенизат из нижней части колонны К-1 поступает в блок ректификации через печь в колонну К-2 на 4-ю тарелку. В сложной колонне ректификации К-2 с двумя стриппингами К-3/1 и К-3/2 происходит разделение стабильного гидрогенизата на следующие фракции: стабильный бензин (верх К-2), 180-240 °С, 240-340 °С и остаток – фракцию > 340 °С. Пары стабильного бензина из верхней части колонны К-2 после конденсации и охлаждения в воздушном конденсаторе-холодильнике поступают в рефлюксную емкость Е-5, откуда часть бензина возвращается в колонну К-2 на 41 тарелку в качестве орошения, а балансовое количество после охлаждения в воздушном и водяном холодильниках выводится с установки. Фракция 180-240 °С с 24-й тарелки колонны К-2 выводится на верхнюю 8 тарелку колонны стриппинга К-3/1, где из нее выделяются более легкие фракции. Выделенная легкая часть фракции 180-240 °С возвращается в колонну

К-2 под 27-ю тарелку, а стабильная фракция 180-240 °С из кубовой части колонны К-3/1 и после охлаждения в воздушном и водяном холодильниках выводится с установки. Фракция 240-340 °С с 16-й тарелки колонны К-2 выводится на верхнюю 8 тарелку в колонну стриппинга К-3/2, где из нее выделяются более легкие фракции. Выделенная легкая часть фракции 240-340 °С возвращается в колонну К-2 под 19-ю тарелку, а стабильная фракция 240-340 °С из нижней части колонны К-3/2 отдает свое тепло в ребойлере на поддержание температурного режима в колонне К-3/1 и в трубном пространстве теплообменника на нагрев сырья, охлаждается в воздушном холодильнике и выводится с установки. Фракция > 340 °С из кубовой части колонны К-2 частично возвращается в колонну через печь в качестве «горячей струи», а балансовое количество отдает тепло в ребойлере на поддержание температурного режима колонны К-3/2 и в теплообменнике на нагрев сырья колонны К-1, после чего охлаждается в воздушном холодильнике и выводится с установки в качестве компонента приготовления котельного топлива [101].

Материальный баланс установки депарафинизации представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Материальный баланс установки депарафинизации

Технологические потоки		Расход	
		кг/ч	% мас.
Пришло:			
1	Сырье, в т.ч.	202443	94,05
	Прямогонная дизельная фракция	111760	51,92
	Атмосферный газойль	90683	42,13
2	Свежий водородсодержащий газ	7408	3,44
3	Бензин-отгон гидроочисток	5409	2,51
Всего:		215260	100,00
Получено:			
1	Отдув ВСГ	3061	1,42
2	Углеводородный газ	9984	4,64
3	Легкий бензин	7464	3,47
4	Стабильный бензин	12543	5,83
5	Фракция 180–240 °С	26737	12,42
6	Фракция 240–340 °С	129591	60,20
7	Фракция выше 340 °С	16011	7,44
8	H <sub>2</sub> S	1695	0,79
9	Вода	8176	3,80
Всего:		215260	100,00

Технологические условия, составы сырья, ВСГ и продуктов процесса депарафинизации изменяются в широком интервале (табл. 4, табл. 5, табл. 6, табл. 7 соответственно).

Таблица 4 – Технологические условия процесса депарафинизации, соответствующие составам сырья и продукта 1-5

Параметр	Технологические условия				
	1	2	3	4	5
Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	356	301	355	240	356
Плотность сырья, кг/м <sup>3</sup>	855	850	854	850	854
Расход ЦВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	60103	84964	64537	84317	62576
Квенч ВСГ в Р-2, нм <sup>3</sup> /ч	27863	14829	26239	16192	23789
Квенч ВСГ в Р-3, нм <sup>3</sup> /ч	16352	25951	12595	7717	15945
Плотность ВСГ, кг/м <sup>3</sup>	0,201	0,239	0,18	0,273	0,169
Температура в Р-3, °С	355	353	355	345	355
Давление в Р-3, МПа	7,170	6,799	7,163	6,799	7,190

ВСГ – водородсодержащий газ; ЦВСГ – циркуляционный водородсодержащий газ.

Таблица 5 – Состав сырья процесса депарафинизации

Компонент	Сырье-1	Сырье-2	Сырье-3	Сырье-4	Сырье-5
	% мас.				
Н-парафины C <sub>10</sub> -C <sub>27</sub>	19,19	17,09	16,46	16,12	14,86
Н-парафины C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	1,15	0,58	2,22	0,69	0,60
Олефины	2,50	2,10	0,45	1,09	1,98
Нафтены	38,91	35,00	38,34	29,19	39,85
И-парафины	18,25	24,36	21,90	29,92	22,70
Моноароматические углеводороды	18,82	19,68	19,40	21,68	18,82
Полиароматические углеводороды	1,12	1,09	1,20	1,23	1,12
Сероводород	0,0555	0,0975	0,0333	0,0842	0,0703

Основные компоненты, влияющие на низкотемпературные свойства дизельных топлив и их качество – высокомолекулярные парафины C<sub>10</sub>-C<sub>27</sub>, и-парафины и сероводород соответственно. Содержание н-парафинов C<sub>10</sub>-C<sub>27</sub> варьируется в пределах 4,3 % мас., и-парафинов в пределах 11,7 % мас., сероводорода в пределах 0,0642 % мас.

Таблица 6 – Состав ВСГ

Компонент	ВСГ-1	ВСГ-2	ВСГ-3	ВСГ-4	ВСГ-5
	% мас.				
Водород	42,30	30,30	40,01	25,78	45,73
Метан	17,46	20,96	19,34	18,67	16,59
Этан	13,13	17,12	12,89	14,90	12,67
Пропан	11,93	14,87	11,98	16,44	11,24
н-бутан	4,11	5,51	5,09	6,72	3,73
и-бутан	5,20	5,76	4,80	7,60	4,78
н-пентан	0,90	1,37	0,74	2,09	0,87
и-пентан	1,95	2,54	2,01	3,95	1,74
парафины C <sub>6+</sub>	0,90	1,52	0,71	3,80	0,69
Сероводород	2,12	0,05	2,43	0,23	1,96

Как видно из табл. 6 содержание водорода в ВСГ варьируется в широком интервале – от 25,78 до 45,73 % мас.

Таблица 7 – Состав продукта процесса депарафинизации

Компонент	Продукт-1	Продукт-2	Продукт-3	Продукт-4	Продукт-5
	% мас.				
Н-парафины C <sub>10</sub> -C <sub>27</sub>	11,10	13,54	10,08	10,17	9,32
Н-парафины C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	2,17	0,11	1,99	2,10	0,57
Олефины	2,01	2,63	3,07	1,74	2,25
Нафтены	40,50	35,23	40,17	23,07	43,16
И-парафины	23,14	26,46	22,95	40,36	24,66
Моноароматические углеводороды	19,30	20,53	19,90	20,99	18,53
Полиароматические углеводороды	1,78	1,50	1,83	1,57	1,51
Сероводород	0,0493	0,0848	0,0296	0,0721	0,0592

Полученные в работе [35] результаты показывают, что наиболее существенные изменения претерпевают парафиновые углеводороды. Количество парафиновых углеводородов снижается с ростом температуры. Причем вместе с нормальными парафиновыми углеводородами удаляются частично и слаборазветвленные парафиновые углеводороды. Анализ данных по превращению групп углеводородов свидетельствует, что продукты деструкции состоят в основном из углеводородов, образовавшихся в результате гидрокрекинга парафиновых углеводородов нормального и частично слаборазветвлённого строения. Главенствующей реакцией является гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов с образованием в качестве продуктов распада изо- и нормальных парафиновых углеводородов меньшей молекулярной массы. Также в данной работе выявлено, что продукты

от процесса гидродепарафинизации содержат некоторое количество непредельных углеводородов, которые образуются при распаде нормальных парафиновых углеводородов.

Автор [102], анализируя полученные им экспериментальные данные, указывает, что снижение температуры застывания стабильного дизельного топлива, полученного в процессе гидродепарафинизации на металлциолитном катализаторе, достигается за счет превращений n-парафиновых углеводородов в двух направлениях: в результате селективного гидрокрекинга и изомеризации. Протекание селективного гидрокрекинга n-парафинов подтверждается данными материального баланса процесса и качеством целевого продукта. На протекание реакций изомеризации указывает изменение углеводородного состава депарафинизированного дизельного топлива.

Согласно технологическому регламенту установки гидродепарафинизации Л-24-10/2000 [101] изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов происходит при любых условиях гидрирования, интенсивность гидрокрекинга усиливается с повышением температуры и давления. Как показали исследования, проведенные на установке гидродепарафинизации Л-24-10/2000, наиболее стойкими в процессе гидрирования являются ароматические углеводороды. Моноциклические (бензол и его гомологи) в заметном количестве гидрируются при высоком парциальном давлении водорода (20,0 МПа и выше).

Анализ экспериментальных данных с установки Л-24-10/2000 (табл. 5, 7) показал, что наибольшей конверсии подвергаются n-парафины (содержание снижается на 3,5-8,0 % мас.). При этом содержание и-парафинов увеличивается на 1,0-10,4 %. Содержание олефинов в сырье и продукте практически не изменяется, что обусловлено механизмом реакции изомеризации n-парафинов, которая протекает через стадию образования олефинов. Содержание низкомолекулярных n-парафинов, моноароматических и полиароматических углеводородов также практически не изменяется в процессе депарафинизации.

Данные закономерности превращения n-парафинов обусловлены бифункциональной природой Ni-содержащего цеолитного катализатора, который способствует протеканию реакций гидрокрекинга и изомеризации компонентов исходного сырья.

Таким образом, при разработке схемы превращений углеводородов, оценке кинетических параметров реакций, протекающих в процессе гидродепарафинизации, следует учитывать выявленные закономерности превращения углеводородов в ходе процесса, а именно преобладающую роль реакций гидрокрекинга и изомеризации, обусловленную бифункциональной природой катализатора, а также незначительный вклад в изменение углеводородного состава гидрогенизата в ходе реакций с участием моноароматических и полиароматических углеводородов, олефинов и нафтендов.

## **2.2. Стратегия системного анализа в исследовании химико-технологических систем**

Химико-технологическая система (ХТС) – это совокупность физико-химических процессов, происходящих в системе, а также средств для их реализации. Химико-технологическая система включает в себя собственно химический процесс, аппараты, в которых он проводится, средства для контроля и управления, а также связи между ними.

Системный анализ – совокупность методов и средств изучения сложных химико-технологических систем.

Системный анализ – результат успешного применения к исследованию и разработке химико-технологических систем опыта изучения, создания и эксплуатации химических производств с привлечением методов, используемых в различных областях науки и техники.



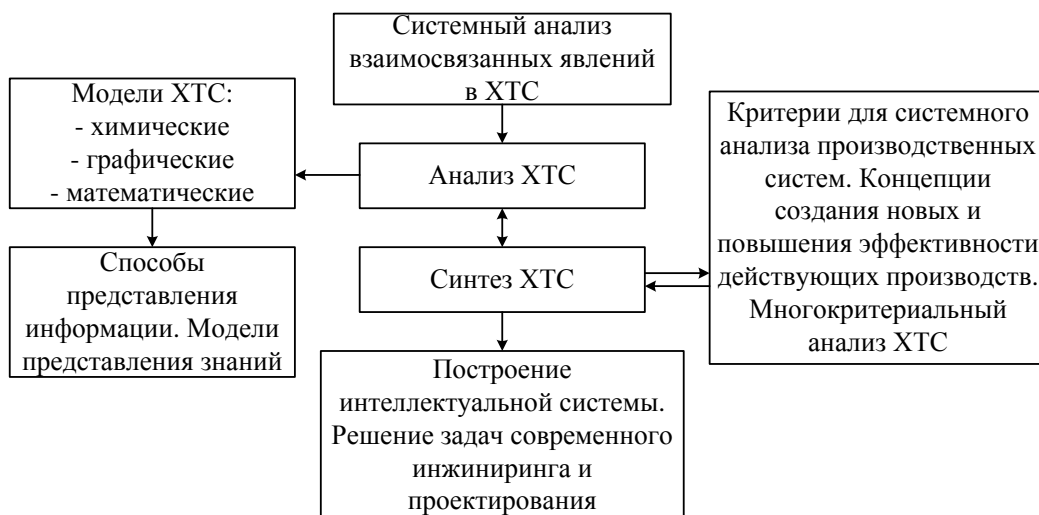


Рисунок 20 – Системный анализ – стратегия для изучения химико-технологических систем

Системный анализ – обобщение и систематизация знаний в теории и практики химических производств.

Системный подход дает возможность осуществить математическую формализацию задачи при построении математических моделей как процессов в отдельных аппаратах (типовой химико-технологический процесс), так и в их совокупности (химическое производство). Это обеспечивает возможность изучения физико-химических закономерностей протекания процессов, получения количественных и качественных заключений.

Любая схема состоит из взаимосвязанных и взаимодействующих между собой и с внешней средой частей и, в определенном смысле, представляет собой замкнутый контур.

Объект, представляющий собой один аппарат или секцию аппаратов (типовой химико-технологический процесс), в котором протекают физико-химические процессы, называют физико-химической системой.

Объект, представляющий собой совокупность соединенных между собой аппаратов, является химико-технологической системой.

В соответствии с этим, для отображения зависимости выходных параметров от входных используется физико-химический или химико-технологический оператор.

Важнейшим этапом построения адекватной математической модели химических процессов является анализ структуры химико-технологической системы.

При этом осуществляется декомпозиция сложной системы на более простые подсистемы (модульный принцип) в соответствии со следующими принципами:

1. Определение иерархической структуры системы, т. е. выделение ее иерархических ступеней и взаимосвязей между ними на основе фундаментальных знаний, экспериментальных данных и опыта специалиста.

2. Реализация принципа иерархической соподчиненности при формализации знаний об изучаемых элементах системы и принятии разумных допущений, что выражается в учете наиболее важных процессов.

3. Комплексное исследование физико-химических процессов с учетом влияния параметров этих процессов на явление других уровней иерархии.

### **2.3. Метод математического моделирования**

Моделированием химико-технологической системы называется процесс ее исследования с помощью созданной для этой цели математической модели.

Математическое описание образуется из математических структур, способных отразить свойства процесса в различных экспериментальных условиях. Математическим структурам, используемым при построении математического описания процесса, придается физическое истолкование, чтобы связать установленные в ходе эксперимента физико-химические свойства процесса. Для создания математического описания необходимо располагать экспериментальными данными и математическими структурами, связывающими их.

История науки показывает, что объекты природы наиболее универсально, эффективно и адекватно отображаются не в идее физических моделей, а в виде аналоговых, особенно математических, моделей.

Математическое моделирование сокращает объем физического исследования, позволяет сделать его более эффективным, но не исключает его [67].

Метод математического моделирования, применительно к задачам химической кибернетики, дает возможность получения результатов для анализа и синтеза высокоэффективных химико-технологических систем, а также прогноза их оптимального поведения в течение длительного времени и выявления оптимального алгоритма их управления [103].

Математические модели химико-технологических систем позволяют дать количественное или формализованное описание в виде системы уравнений, предающих действие каждого блока технологической схемы.

Для удобства записи математической модели вводятся следующие обозначения:

$\vec{x}_k$  – вектор входных параметров;

$\vec{y}_k$  – вектор выходных параметров;

$\vec{z}_k$  – вектор конструкционных параметров;

$\vec{u}_k$  – вектор управляющих параметров.

Все эти параметры многомерны, так как относятся к множеству потоков и аппаратов.

Математическая модель в общем случае состоит из двух групп уравнений:

1. Математическое описание элементов ХТС, то есть процессов в аппарате в виде функциональной зависимости:

$$\vec{y}_k = F_k(\vec{x}_k, \vec{z}_k, \vec{u}_k). \quad (23)$$

Данная зависимость для расчета всех элементов химико-технологической системы представляет собой систему нелинейных алгебраических или дифференциальных уравнений.

$F_k$  – некоторый функционал (алгебраический, дифференциальный или интегральный).

## 2. Описание технологических связей

$$\bar{x}_k = L_{l-k}(\bar{Y}_l), \quad (24)$$

где  $L_{l-k}$  принимает значение  $l$  в том случае, если существует технологическая связь между аппаратами под номерами  $l$  и  $k$ , а именно выходные параметры  $k$ -го аппарата являются входными параметрами в  $l$ -й аппарат.  $L_{l-k} = 0$  в том случае, если связь между этими аппаратами отсутствует.

Вид математического описания определяется уровнем сложности математической модели. Для многокомпонентных химико-технологических процессов принято отдельные компоненты объединять в группы по технологическим или химическим признакам.

Математические модели в виде системы уравнений алгебраических или дифференциальных решаются с применением компьютерных методов. Выбор того или иного метода зависит от требуемой точности конечного результата. Выбранный метод является основой составления алгоритма, по которому составляется программа. Точность метода определяется в исходных данных в виде наперед заданного числа.

Следует отметить, что математическая модель, какой бы точной она ни была, представляет собой некоторую формализацию реального процесса, протекающего в химико-технологической системе. Поэтому необходимо проводить проверку модели на адекватность реального процесса.

Количественно адекватность оценивается по методу наименьших квадратов и определяется среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений характеристик от экспериментальных. Также могут быть использованы специальные критерии адекватности, например, критерий Фишера [103].

## **2.4. Математическое моделирование каталитических процессов нефтепереработки**

Каталитические процессы переработки нефтяных фракций являются основой современных технологий переработки нефти, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородных полупродуктов для нужд нефтехимии. Эффективность работы каталитических процессов во многом определяет общую эффективность нефтеперерабатывающих предприятий. Поэтому задачи оптимизации существующих установок и разработки новых каталитических процессов актуальны как в национальном, так и в международном масштабах.

Такие процессы в своем большинстве объективно весьма сложны, поскольку включают в себя большое количество различных реакций с участием большого числа реакционных компонентов. Поэтому успешное решение этих задач возможно только на основе активного применения современных средств и методов математического моделирования.

Основы современных методов математического моделирования каталитических процессов были заложены М.Г. Слинько в его классических работах [104-106]. Принципиальными сторонами этого подхода были идеологическая ориентация на физическую содержательность моделей, сбалансированное сочетание вычислительного и натурального экспериментов, а также применение многоуровневых стратифицированных моделей, построенных с помощью пространственно-временного иерархического подхода, начиная с молекулярного уровня. Такой подход оказался более сложным, чем кибернетический, основанный на широком использовании физически несодержательных эмпирических моделей [107], однако математическое моделирование обладает гораздо большей точностью описания и несопоставимо более мощным прогностическими свойствами, позволяющими осуществлять эффективное масштабирование и оптимизацию различных каталитических процессов в широком диапазоне параметров их осуществления.

Следует отметить, что общие модели реакторов в каталитических процессах нефтепереработки и нефтехимии в большинстве случаев аналогичны хорошо изученным моделям каталитических реакторов с твердым катализатором и газообразной реакционной средой, а вся специфика процессов, по сути, отражается в кинетических моделях, описывающих скорости протекающих каталитических реакций. Соответственно, сложность таких процессов обычно концентрируется именно в кинетических моделях.

Вследствие сложности химизма этих процессов, а также большого количества индивидуальных компонентов реакционной смеси и индивидуальных реакций их полные кинетические модели весьма громоздки, а определение их параметров на основании экспериментальных данных является слишком трудозатратной (а иногда и невозможной) работой с практической точки зрения. По этой причине такие модели не применяются в научной и инженерной практике, вместо них используются различные упрощения, основанные на группировке индивидуальных реагентов и индивидуальных реакций в групповые псевдореагенты и групповые реакции, соответственно. Это позволяет существенно упростить кинетические модели и уменьшить число определяемых параметров в них, но при этом происходит естественное снижение точности модели и ее прогностической мощности. В целом эффективность применяемых моделей определяется именно успешностью компромисса между простотой и точностью.

Принципиально важно, что модели, построенные с применением такого подхода, отличаются не только простотой и высокой точностью описания, но также и высокой прогностической силой, позволяющей использовать ее в областях параметров осуществления процессов, выходящих за пределы имеющихся экспериментальных массивов, на которых они построены. В этом плане модели перспективны для применения в целях масштабирования и оптимизации процессов нефтепереработки [107].

## 2.5. Квантово-химические методы расчета термодинамических параметров

Осуществить термодинамический анализ протекающих в процессе реакций, т.е. определить основные параметры (энтальпию, энтропию и энергию Гиббса) и вероятность их протекания при заданных условиях процесса (температура и давление) можно с использованием различных методов. Справочники [108] позволяют проводить такие расчеты, но количество описанных в них компонентов ограничено и отсутствует возможность исследования влияния давления на протекание реакций. Другими способами определения термодинамики является, например, энтропийно-информационный метод моделирования и метод термодинамического подобия [109]. Расчеты с их использованием являются трудоемкими и требуют больших временных затрат. В последнее время наиболее часто данные исследования проводят с использованием квантово-химических методов расчета, программного реализованных в таких пакетах как Gaussian, HyperChem, Природа [110]. Данные методы на основе расчетов электронной структуры молекул, путем решения уравнения Шредингера, позволяют предсказать различные молекулярные свойства химических систем, такие как энергия, структура, спектральные характеристики, термохимические параметры, параметры ядерного магнитного резонанса и т.д. Они не имеют жесткой привязки к узким классам органических соединений и способны учесть множество эффектов, таких как колебательные и вращательные движения атомов, конфигурацию электронных орбиталей, эффекты сопряжения двойных связей [111]. Для любых, даже самых небольших систем, нет точного компьютерного решения уравнения Шредингера. Разнообразие электронно-структурных методов определяется разными математическими приближениями при решении уравнения Шредингера.

Программный пакет Gaussian является наиболее распространенным средством выполнения неэмпирических квантово-химических расчетов.

Программный комплекс предлагает целый ряд методов расчета электронной структуры.

Полуэмпирические методы, такие как AM1, MINDO/3 и PM3, представленные в таких программах, как MOPAC, AMPAC, HyperChem, Gaussian и др., используют параметры, полученные из экспериментальных данных для упрощения вычислений. При этом уравнение Шредингера решается с определенными приближениями, использующими подходящие параметры исследуемых систем. Разные методы характеризуются разными наборами параметров. Неэмпирические методы, так называемые методы *ab initio*, в отличие от полуэмпирических и методов молекулярной механики, при расчетах не используют параметров, полученных экспериментально. Расчеты *ab initio* основываются только на законах квантовой механики и на небольшом наборе физических констант, таких как скорость света, масса и заряд электрона и ядра, постоянная Планка [112]. Полуэмпирические и неэмпирические методы различаются точностью результатов. Полуэмпирические методы обеспечивают достаточно качественные описания молекулярных систем и довольно точное количественное предсказание энергии и структуры систем, для которых существуют наборы параметров. Неэмпирические вычисления дают высокоточные расчеты целого ряда систем без каких-либо ограничений, недостатком такого метода является длительность расчета [113].

Для расчета термодинамических характеристик реакций в процессе каталитической депарафинизации был использован программный продукт Gaussian, реализующий квантово-химические методы расчета реакций в ходе процесса депарафинизации. Модели веществ, участвующих в реакциях, были построены в программе GaussView. В данной работе в качестве метода расчета выбран метод теории функционала плотности DFT. Преимуществом данного метода перед другими методами является то, что модели DFT учитывают эффект электронной корреляции, т.е. тот факт, что электроны в молекуле отталкиваются в результате взаимодействия. Метод теории функционала плотности обладает достаточной точностью для расчета углеводородов



дизельной фракции. Теоретическим приближением являлась модель ВЗЛР (теория функционала плотности Беке (ВЗ), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (ЛР)), базис 3-21G [112].

Проведено сравнение результатов расчета термодинамических параметров для низкомолекулярных углеводородов неэмпирическим методом DTF и полуэмпирическим методом РМЗ со справочными значениями [108]. Результаты сравнительных расчетов представлены в табл. 8.

Таблица 8 – Сравнение методов расчета термодинамических параметров

$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-82,7	-93,0	14,2	-119,0	-129,1	-25,4
$\text{ц-C}_4\text{H}_8 \rightarrow 2\text{-Бутен}$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-44,3	-43,1	-18,3	-33,7	-36,7	-5,0
$C_8H_{16} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_4H_8$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-55,8	-76,6	17,1	-50,3	-63,1	37,5
$3\text{-гексен} \rightarrow \text{ц-гексан}$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-50,6	-67,3	-50,2	-74,9	-81,3	-67,0
$C_9H_{20} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_5H_{12}$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-50,5	-80,0	28,1	-43,7	-59,9	42,6
$C_8H_{18} + H_2 \rightarrow 2C_4H_{10}$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-50,9	-79,5	27,7	-43,9	-65,7	42,6
$C_6H_{14} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + C_3H_8$					
$\Delta G$ , кДж/моль			$\Delta H$ , кДж/моль		
Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ	Справочное значение	DTF, ВЗЛР	РМЗ
-49,7	-86,8	26,0	-40,5	-65,2	42,7

Сравнение значений термодинамических параметров, полученных различными методами со справочными, позволяет сделать вывод, что значения, рассчитанные методом DFT, модель B3LYP являются наиболее достоверными по сравнению со значениями, полученными полуэмпирическим методом PM3, поэтому для расчета термодинамических характеристик реакций в процессе депарафинизации применялся метод DFT.

## **2.6. Физико-химические методы исследования характеристик нефтяных фракций**

В данной работе для исследования характеристик сырьевых и продуктовых потоков использованы следующие методы: хроматография – для определения концентраций углеводородов, потенциометрическое титрование – для определения концентрации сероводорода.

Хроматография – физический метод разделения, в котором компоненты смеси распределяются между двумя фазами, одна из которых (подвижная фаза) перемещается в определённом направлении относительно другой (неподвижной).

Газовая хроматография – хроматографический метод, в котором подвижной фазой является газ или пар.

Характерными особенностями газовой хроматографии являются:

- Высокая разделительная способность: по своим возможностям анализа многокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет конкурентов. Ни один другой метод не позволяет анализировать фракции нефти, состоящие из сотен компонентов, в течение одного часа.
- Универсальность: разделение и анализ самых различных смесей – от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с температурой кипения до  $500^{\circ}\text{C}$  и выше – характеризует универсальность метода. В нефтехимической и газовой

промышленности 90–100 % всех анализов можно выполнять методом газовой хроматографии.

- Высокая чувствительность: высокая чувствительность метода обусловлена тем, что применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять концентрации  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  мг/мл. Используя методы концентрирования и селективные детекторы, можно определять микропримеси с концентрациями до  $10^{-10}$  %.
- Экспрессность: экспрессность газовой хроматографии подчеркивается тем, что продолжительность разделения в большинстве случаев составляет 10–15 минут, иногда при разделении многокомпонентных смесей 1–1.5 часа. Однако за это время анализируется несколько десятков или сотен компонентов. В некоторых специальных случаях время разделения может быть меньше одной минуты.
- Легкость аппаратного оформления: газовые хроматографы относительно дешевы, достаточно надежны, имеется возможность полной автоматизации процесса анализа.
- Малый размер пробы: газовая хроматография по существу метод микроанализа, поскольку для анализа достаточно пробы в десятые доли мг.
- Высокая точность анализа: погрешность измерений  $\pm 5$  % относительных легко достигается практически на любой газохроматографической аппаратуре. В специальных условиях достигается погрешность  $\pm 0.001$ – $0.002$  % относительных.

Концентрации углеводородов определяются с точностью до сотой доли процента массового.

Метод потенциометрического титрования основан на изучении изменения равновесного потенциала от объема титранта в процессе титрования. Для титрования пригодны окислительно-восстановительные, кислотно-основные реакции, а также реакции комплексообразования и осаждения. В большинстве

случаев на электроде устанавливается смешанный потенциал, в образовании которого в той или иной мере принимают участие все ионы и вклад отдельного вида ионов выделить невозможно. Если каким-то образом избирательно изменять концентрацию ионов только одного вида ионов при неизменном содержании остальных, то по характеру изменения потенциала индикаторного электрода можно определить концентрацию этого вида ионов. Особенно актуально это для тех элементов, для которых отсутствуют надёжные ионоселективные электроды. Поэтому наряду с ионометрией (а тем более – до её появления) широкое распространение получила косвенная потенциометрия – потенциометрическое титрование – это определение конечной точки титрования, основанное на зависимости потенциала индикаторного электрода от объема добавленного реагента-титранта, при этом в точке эквивалентности происходит резкое изменение величины потенциала – скачок потенциала.

Появление скачка потенциала обусловлено неравномерным изменением концентрации титруемого вещества и титранта при добавлении каждый раз одинакового объёма стандартного раствора. В точке эквивалентности на поверхности раздела электрод-раствор возникает другая электрохимическая реакция (определяемый ион уже оттитрован и далее – после точки эквивалентности – в раствор поступают ионы титранта, ни один из которых не вступает во взаимодействие). Величина скачка зависит от разности стандартных или формальных потенциалов соответствующих редокс- пар. Чем больше величина скачка потенциала, тем больше чувствительность и точность определения.

В потенциометрических измерениях в качестве индикаторных электродов используются окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды) из химически инертных токопроводящих материалов: благородные металлы (платина, золото, ртуть) или углеродные материалы (графит, стеклоуглерод), поскольку они не должны реагировать с компонентами раствора. Ионоселективные электроды также можно использовать в качестве индикаторных при потенциометрическом титровании.

Определение сероводорода в потоках установки каталитической депарафинизации определяется с точностью до десятой доли % мас. Погрешность определения  $\pm 5$  %.

## **Выводы по главе 2**

1. Процесс каталитической депарафинизации представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, включающую стадии гидроочистки, депарафинизации, стабилизации и ректификации. Данный процесс позволяет значительно улучшить низкотемпературные свойства компонентов дизельных топлив за счет снижения содержания парафинов нормального строения путем селективного гидрокрекинга с последующей изомеризацией, а также получать бензиновую фракцию, которая после переработки в процессе каталитического риформинга применяется в качестве компонента высокооктанового бензина.
2. Стратегия системного анализа является современным методом изучения сложных химико-технологических систем и применима для описания и исследования системы «реактор – колонна стабилизации» процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций путем декомпозиции системы на иерархические ступени и определением связей между ними: молекулярный уровень (механизм реакций на поверхности катализатора), физико-химический процесс в аппарате, взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы.
3. Метод математического моделирования широко применяется для исследования каталитических процессов нефтепереработки и позволяет с высокой точностью описывать, прогнозировать и оптимизировать сложные многокомпонентные процессы переработки нефти. Поэтому данный метод применим для описания и

исследования процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций.

4. Для определения термодинамических характеристик веществ, участвующих в реакциях процесса каталитической депарафинизации, выбран метод теории функционала плотности так как он обладает более высокой точностью по сравнению с полуэмпирическими методами и значительно меньшими затратами времени и ресурсов вычислительных машин, что особенно важно при расчете молекул углеводородов с числом атомов углерода выше 10.
5. Для экспериментального определения концентраций углеводородов применяется метод хроматографии. Точность метода – до сотой доли % мас., погрешность метода  $\pm 5\%$ . Концентрация сероводорода определяется методом потенциометрического титрования. Точность метода – до десятой доли ppm, погрешность метода  $\pm 5\%$ .

### **Глава 3. Построение кинетической модели процесса каталитической депарафинизации углеводородного сырья**

Построение кинетической модели в общем случае включает следующие этапы: анализ экспериментальных данных с промышленной установки; изучение механизма реакций на катализаторе; составление списка возможных реакций, протекающих в ходе процесса; оценка термодинамической вероятности протекания данных реакций, составление и обоснование уровня формализации схемы превращений углеводородов в ходе процесса; расчет реактора и обоснование выбора гидродинамической модели; составление системы дифференциальных уравнений кинетической модели; оценка кинетических параметров модели с использованием экспериментальных данных; проверка модели на адекватность [114].

#### **3.1. Выбор и обоснование уровня формализации схемы превращений углеводородов в процессе каталитической депарафинизации**

Первоначальным этапом создания математической модели является составление и формализация схемы превращений углеводородов в ходе процесса. При этом от степени детализации химических превращений в значительной мере зависит точность расчетов и адекватность описания реального процесса с применением математической модели. С другой стороны степень детализации схемы химических превращений определяет сложность математического описания, количество параметров модели, которые необходимо определить экспериментальным путем, и возможность решения системы дифференциальных уравнений модели. Поэтому, с одной стороны, схема химических превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса, а с другой – быть не слишком сложной и перегруженной большим набором реакций для ее математической и компьютерной реализации [111].

Процесс каталитической депарафинизации предназначен для производства зимних дизельных топлив. В промышленности этот процесс осуществляется при температуре 345-405 °С и давлении 6-9 МПа в присутствии Ni-содержащего цеолитного катализатора. Помимо целевых реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации при каталитической депарафинизации возможно протекание большого числа побочных реакций: циклизации и-парафинов, гидрирование моноароматических и полиароматических углеводородов, коксообразование, образование меркаптанов. Кроме того, в реакторе каталитической депарафинизации находится слой катализатора доочистки от сернистых соединений, расположенный после катализатора депарафинизации по ходу сырья. Этот катализатор предназначен для гидрирования непредельных серосодержащих соединений (меркаптанов).

Проблема, возникающая при создании модели данного процесса, заключается в том, что он является многокомпонентный: сырьем является смесь большого числа углеводородов дизельной фракции и атмосферного газойля, а не индивидуальное вещество. Пути протекания реакций с углеводородами, имеющими разное число атомов углерода в молекуле и степень разветвления, очень разнообразны и неисчислимы. Поэтому при моделировании данного процесса возникает необходимость формализации схемы превращений углеводородов, заключающаяся в объединении индивидуальных веществ в группы веществ, а реакций – в типы реакций. Кроме того, при агрегировании веществ необходимо учитывать их различную реакционную способность, которая зависит от энтропийных и энтальпийных характеристик, которые определяются характером связей в молекулах и их энергиями. Только при этом условии формализованная модель сохраняет свои прогнозирующие способности, чувствительность к изменению состава сырья и информативность по целевым и побочным продуктам.

Для определения списка компонентов схемы химических превращений углеводородов в процессе депарафинизации и возможных реакций между ними, а также формализации химической схемы был изучен механизм реакций на



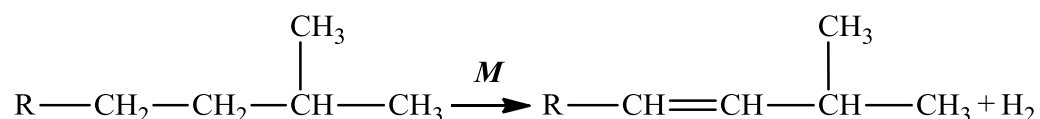
катализаторе гидродепарафинизации и установлена реакционная способность различных групп углеводородов сырьевой смеси по значению изобарно-изотермического показателя  $\Delta G$ .

### 3.1.1. Механизмы реакций на катализаторе процесса депарафинизации

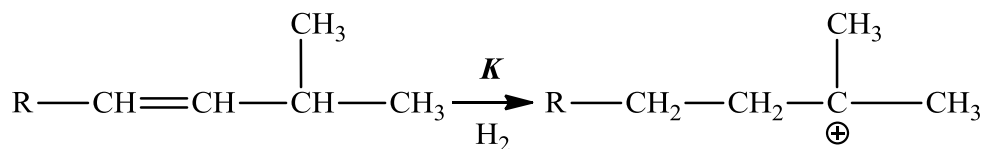
Процесс каталитической депарафинизации осуществляется на Ni-содержащих бифункциональных цеолитных катализаторах, на которых протекает селективный гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов нормального и слаборазветвленного строения с последующей гидроизомеризацией. На металлических центрах катализатора протекают процессы гидрирования и дегидрирования, на кислотных центрах – изомеризация [57].

Механизм реакций на катализаторе включает несколько стадий. Сначала протекает дегидрирование на металлических центрах с образованием промежуточных олефинов, которые быстро присоединяют протоны на кислотных центрах с образованием карбениевых ионов. Затем быстро протекает ряд реакций изомеризации с образованием более стабильных третичных карбениевых ионов и последующим крекингом до парафинов, которые отделяются от катализатора и промежуточных карбениевых ионов. Карбениевый ион отдает протон и образует промежуточный олефиновый продукт, который гидрируется на металлических центрах или непосредственно отнимает ион водорода у компонента сырья с образованием парафина и десорбцией с поверхности катализатора [115]:

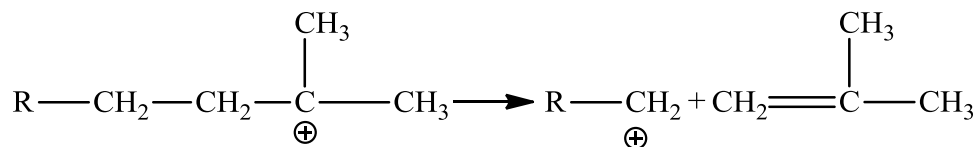
#### 1. Образование олефина



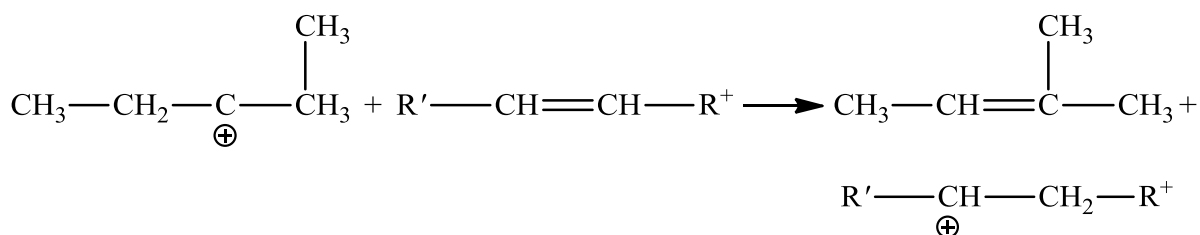
## 2. Образование третичного карбениевого иона



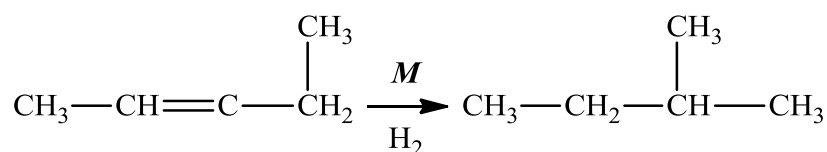
## 3. Крекинг



## 4. Реакция карбениевых ионов и олефинов



## 5. Гидрирование олефинов



*M* – металлический центр катализатора; *K* – кислотный центр катализатора.

Механизм целевой реакции гидрокрекинга *n*-парафинов с последующей изомеризацией через стадию образования олефинов и *i*-олефинов показывает, что селективность данных реакций в значительной степени зависит от количества водорода. Избыток водорода тормозит реакцию дегидрирования *n*-парафинов, недостаток водорода приводит к смещению равновесия реакции в сторону образования олефинов. Поэтому, при разработке схемы превращений углеводородов в процессе депарафинизации необходимо учесть промежуточные стадии образования и гидрирования олефинов с целью исследования влияния расхода водородсодержащего газа на селективность реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации с применением модели процесса.

### **3.1.2. Оценка реакционной способности различных групп углеводородов в процессе каталитической депарафинизации**

Для оценки реакционной способности различных углеводородов, участвующих в химических превращениях в процессе каталитической депарафинизации, использованы закономерности химической термодинамики. Термодинамическое моделирование дает информацию об энергетике процесса, позволяет качественно и количественно оценить возможность протекания реакций. Кроме того такой анализ позволил сократить математическое описание процесса при составлении его модели.

Термодинамическое моделирование реакций процесса каталитической депарафинизации проведено с использованием квантово-химических методов расчета электронной структуры молекул.

Расчет термодинамических параметров реакций процесса каталитической депарафинизации проведен при средних значениях технологических параметров: температуре 355 °С и давлении 6,9 МПа.

Рассчитанные термодинамические параметры реакций гидрокрекинга *n*-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> представлены в табл. 9.

Таблица 9 – Термодинамические параметры реакций гидрокрекинга  
 n-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> в процессе депарафинизации

Реакция	$\frac{\Delta H, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Delta G, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	Реакция	$\frac{\Delta H, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Delta G, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_9H_{20}$	-68,6	-73,2	$C_{10}H_{22} + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + C_5H_{12}$	-62,3	-76,9
$C_{11}H_{24} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{10}H_{22}$		-73,4	$C_{11}H_{24} + H_2 \rightarrow C_5H_{12} + C_6H_{14}$	-62,4	-77,6
$C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{11}H_{24}$		-73,7	$C_{12}H_{26} + H_2 \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{14}$	-62,5	-78,3
$C_{13}H_{28} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{12}H_{26}$		-73,9	$C_{13}H_{28} + H_2 \rightarrow C_6H_{14} + C_7H_{16}$	-62,6	-79,0
$C_{14}H_{30} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{13}H_{28}$		-74,2	$C_{14}H_{30} + H_2 \rightarrow C_7H_{16} + C_7H_{16}$	-62,7	-79,8
$C_{15}H_{32} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{14}H_{30}$	-74,4	$C_{15}H_{32} + H_2 \rightarrow C_7H_{16} + C_8H_{18}$	-80,6		
$C_{16}H_{34} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{15}H_{32}$	-74,7	$C_{16}H_{34} + H_2 \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{18}$	-62,8	-81,3	
$C_{17}H_{36} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{16}H_{34}$	-75,0	$C_{17}H_{36} + H_2 \rightarrow C_8H_{18} + C_9H_{20}$		-82,1	
$C_{18}H_{38} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{17}H_{36}$	-75,2	$C_{18}H_{38} + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + C_9H_{20}$	-62,8	-82,8	
$C_{19}H_{40} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{18}H_{38}$	-75,5	$C_{19}H_{40} + H_2 \rightarrow C_9H_{20} + C_{10}H_{22}$		-83,6	
$C_{20}H_{42} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{19}H_{40}$	-75,7	$C_{20}H_{42} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22} + C_{10}H_{22}$	-62,9	-84,3	
$C_{21}H_{44} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{20}H_{42}$	-75,9	$C_{21}H_{44} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22} + C_{11}H_{24}$		-85,1	
$C_{22}H_{46} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{21}H_{44}$	-76,2	$C_{22}H_{46} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24} + C_{11}H_{24}$	-62,9	-85,9	
$C_{23}H_{48} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{22}H_{46}$	-76,4	$C_{23}H_{48} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24} + C_{12}H_{26}$		-86,5	
$C_{24}H_{50} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{23}H_{48}$	-76,7	$C_{24}H_{50} + H_2 \rightarrow C_{12}H_{26} + C_{12}H_{26}$		-87,3	
$C_{25}H_{52} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{24}H_{50}$	-77,0	$C_{25}H_{52} + H_2 \rightarrow C_{12}H_{26} + C_{13}H_{28}$		-88,1	
$C_{26}H_{54} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{25}H_{52}$	-77,2	$C_{26}H_{54} + H_2 \rightarrow C_{13}H_{28} + C_{13}H_{28}$		-88,9	
$C_{27}H_{56} + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{26}H_{54}$	-77,4	$C_{27}H_{56} + H_2 \rightarrow C_{13}H_{28} + C_{14}H_{30}$		-89,6	

Как видно из табл. 9 разрыв углеводородной цепи n-парафина термодинамически более вероятен по связи в середине молекулы, а не по крайней связи ( $\Delta G$  для реакций с разрывом крайней связи варьируется от  $-73,2$  до  $-77,4$  кДж/моль, для реакций, протекающих по пути разрыва связи в середине молекулы – от  $-76,9$  до  $-89,6$  кДж/моль). При этом реакции гидрокрекинга с образованием метана протекают с большим экзотермическим эффектом (в среднем  $-68,7$  кДж/моль) по сравнению с протеканием реакций гидрокрекинга с разрывом цепи в середине (в среднем  $-62,5$  кДж/моль). Исходя из этого, для упрощения схемы превращений и сокращения количества путей протекания реакции гидрокрекинга сделано допущение, что гидрокрекинг высокомолекулярных n-парафинов протекает с разрывом связи посередине молекулы. При этом реакционная способность n-парафинов возрастает с

увеличением числа атомов углерода в молекуле, что видно по значению изменения энергии Гиббса в ходе реакции n-парафинов с разной длиной углеводородной цепи.

Расчитанные термодинамические параметры реакций дегидрирования n-парафинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Термодинамические параметры реакций дегидрирования n-парафинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> в процессе каталитической депарафинизации

Реакция	$\frac{\Delta H,}{\text{кДж}}$ <u>МОЛЬ</u>	$\frac{\Delta G,}{\text{кДж}}$ <u>МОЛЬ</u>
$C_5H_{12} \rightarrow C_5H_{10} + H_2$	37,2	-52,5
$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{12} + H_2$	36,6	-52,9
$C_7H_{16} \rightarrow C_7H_{14} + H_2$	36,9	-52,6
$C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{16} + H_2$	36,7	-52,7
$C_9H_{20} \rightarrow C_9H_{18} + H_2$	36,7	-52,8

Из табл. 10 следует, что реакционная способность олефинов в реакции дегидрирования слабо зависит от числа атомов углерода в молекуле олефина, так как значение изменения энергии Гиббса в ходе реакции практически не отличается и составляет в среднем  $-52,7$  кДж/моль. Реакция гидрирования является эндотермической (для реакций дегидрирования олефинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> тепловой эффект составляет в среднем  $36,8$  кДж/моль). Исходя из полученных данных, в схеме превращений необходимо учесть олефины по числу атомов углерода в молекуле олефина и реакции с их участием, так как они являются промежуточными соединениями в целевой реакции гидроизомеризации.

Проведен расчет термодинамических параметров реакций изомеризации (стадии изомеризации олефинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> и гидрирования образовавшихся и-олефинов рассматривались как суммарная реакция). Результаты расчета содержатся в табл. 11.

Таблица 11 – Термодинамические параметры реакций изомеризации в процессе каталитической депарафинизации

Реакция	$\frac{\Delta H, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Delta G, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	Реакция	$\frac{\Delta H, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	$\frac{\Delta G, \text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$
$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{-МВ}$	-138,9	-49,3	$\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{-МВ}$	-138,5	-49,3
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{-МР}$	-136,1	-46,9	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{-МР}$	-134,6	-46,6
$\text{C}_7\text{H}_{14} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{-МГ}$	-136,7	-46,4	$\text{C}_7\text{H}_{14} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{-МГ}$	-134,1	-46,4
$\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{-МГР}$	-136,3	-46,0	$\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{-МГР}$	-133,8	-46,2
$\text{C}_9\text{H}_{18} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{-МО}$	-135,7	-45,7	$\text{C}_9\text{H}_{18} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 3\text{-МО}$	-133,5	-46,1

2-МВ – 2-метибутан; 2-МР – 2-метилпентан; 2-МГ – 2-метилгексан; 2-МГР – 2-метилгептан; 2-МО – 2-метилоктан; 3-МВ – 3-метилбутан; 3-МР – 3-метилпентан; 3-МГ – 3-метилгексан; 3-МГР – 3-метилгептан; 3-МО – 3-метилоктан.

Как видно из табл. 11 реакционная способность олефинов с образованием как 2-метиловых, так и 3-метиловых изомеров имеет близкое значение и варьируется от  $-45,7$  до  $-49,3$  кДж/моль. При этом реакционная способность олефинов в реакции изомеризации снижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле олефина.

Кроме целевых реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации в процессе каталитической депарафинизации протекает ряд побочных реакций: циклизация и-парафинов, гидрирование моноароматических углеводородов, гидрирование полиароматических углеводородов, образование кокса, образование меркаптанов. На катализаторе доочистки, расположенном после катализатора депарафинизации по ходу сырья, протекает реакция гидрирования меркаптанов.

Термодинамические параметры данных реакций, рассчитанные с применением методов квантовой химии представлены в табл. 12.

Таблица 12 – Термодинамические параметры реакций процесса каталитической депарафинизации

№	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
Процесс депарафинизации			
1.	Гидрокрекинг н-парафинов $C_{10}-C_{27}$ : Н-парафины $C_{10}-C_{27} + H_2 \rightarrow 2 \cdot$ н-парафины $C_5-C_9$	$-62,3 \div -68,8$	$-73,2 \div -89,6$
2.	Дегидрирование н-парафинов $C_5-C_9$ : Н-парафины $C_5-C_9 \rightleftharpoons$ Олефины + $H_2$	$36,7 \div 37,2$	$-52,5 \div -52,8$
3.	Изомеризация олефинов: Олефины $\rightleftharpoons$ И-парафины	$-133,5 \div -138,9$	$-45,7 \div -49,3$
4.	Циклизация и-парафинов: И-парафины $\rightleftharpoons$ Нафтены	$47,9 \div 58,3$	$-8,8 \div -15,4$
5.	Гидрирование МАУ: МАУ + $3 \cdot H_2 \rightleftharpoons$ Нафтены	$-237,1 \div -248,4$	$-48,2 \div -56,4$
6.	Гидрирование ПАУ: ПАУ + $H_2 \rightleftharpoons 2 \cdot$ МАУ	$-44,9 \div -56,0$	$-48,8 \div -65,0$
7.	Образование кокса из ПАУ: ПАУ $\rightarrow$ Коронен + $H_2$	$-87,9$	$-252,9$
8.	Образование меркаптанов из олефинов и сероводорода Олефины + $H_2S \rightleftharpoons$ Меркаптаны	$-51,2 \div -63,3$	$-69,1 \div 76,2$
Процесс гидроочистки			
9.	Гидрирование меркаптанов Меркаптаны + $H_2 \rightleftharpoons$ Н-парафины $C_5-C_9$ + $2 \cdot H_2S$	$-55,4 \div -67,6$	$-70,0 \div -78,4$

Результаты расчета показали, что наиболее термодинамически вероятной реакцией в процессе каталитической депарафинизации является целевая реакция гидрокрекинга высокомолекулярных парафинов нормального строения ( $\Delta G = -83,2$  кДж/моль). Целевые реакции дегидрирования низкомолекулярных парафинов нормального строения с последующей их изомеризацией через стадию образования олефина также имеют высокую вероятность ( $\Delta G = -52,7$  и  $-46,9$  кДж/моль соответственно). Кроме того, с высокой долей вероятности протекают реакции гидрирования моно- и полиароматических углеводородов ( $\Delta G = -52,2$  и  $-64,6$  кДж/моль соответственно). Основной побочной реакцией является коксообразование ( $\Delta G = -252,9$  кДж/моль). Наличие в реакционной массе олефинов и сероводорода обуславливает протекание побочной реакции образования меркаптанов ( $\Delta G = -75,4$  кДж/моль). На катализаторе гидроочистки происходит гидрирование меркаптанов, образовавшихся в реакторе на стадии депарафинизации ( $\Delta G = -77,0$  кДж/моль).

Исходя из результатов анализа экспериментальных данных и термодинамического анализа, была составлена формализованная схема химических превращений в процессе каталитической депарафинизации с учетом реакционной способности углеводородов. Для сокращения количества

компонентов, которые участвуют в реакциях, реагенты и продукты были объединены в группы согласно значению изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  и принадлежности к определенному гомологическому ряду (рис. 21).

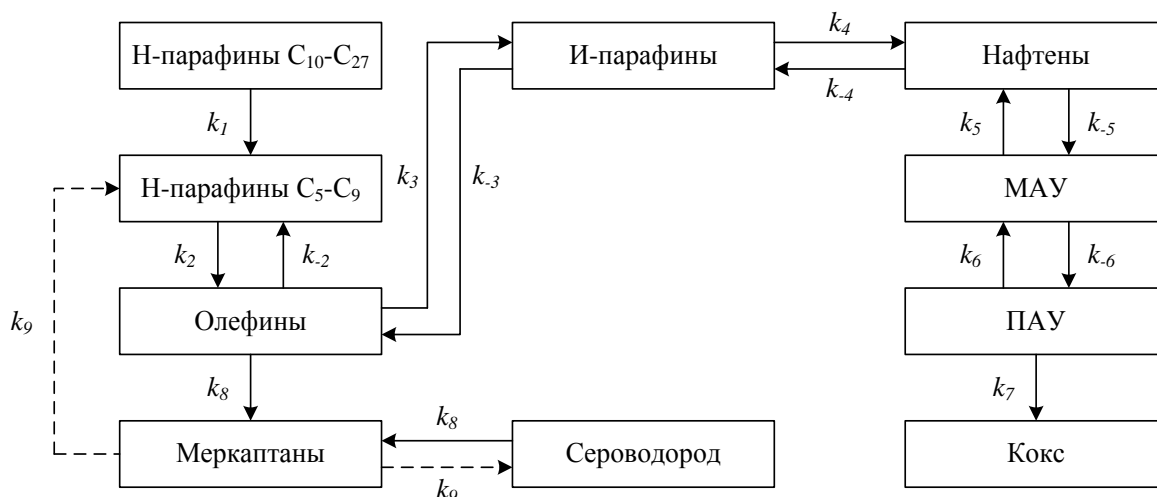


Рисунок 21 – Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитической депарафинизации: н-парафины  $C_{10}-C_{27}$  – парафины нормального строения с числом атомов углерода от 10 до 27; н-парафины  $C_5-C_9$  – парафины нормального строения с числом атомов углерода от 5 до 9; МАУ – моноароматические углеводороды; ПАУ – полиароматические углеводороды;  $k_j$  – константа скорости  $j$ -й прямой реакции;  $k_{-j}$  – константа скорости  $j$ -й обратной реакции.

Сплошными линиями показаны реакции на катализаторе депарафинизации, пунктирными – реакция на катализаторе гидроочистки.

Так как основная цель процесса каталитической депарафинизации – улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива, которое достигается за счет конверсии высокомолекулярных парафинов нормального строения, то для оценки факторов, влияющих на степень их превращения с использованием модели, н-парафины с числом атомов от 10 до 27 выделены в отдельный псевдокомпонент.

В то же время, целевая реакция гидроизомеризации протекает через стадию образования олефинов. Термодинамический анализ показал, что



олефины с разным числом атомов углерода в молекуле обладают одинаковой реакционной способностью. Поэтому для дальнейшей оценки факторов, влияющих на селективность данной реакции, олефины учтены в схеме превращений в виде группового компонента.

Нафтены, моноароматические и полиароматические углеводороды не оказывают значительного влияния на качество и выход продукта, однако они участвуют в побочных реакциях и влияют на распределение количества молей веществ в процессе, поэтому они также включены в схему в виде групповых компонентов.

Наличие сероводорода и олефинов в сырье обуславливает протекание побочной реакции между ними с образованием меркаптанов, которые насыщаются на катализаторе доочистки с образованием сероводорода. После реактора депарафинизации газопродуктовая смесь направляется в колонну стабилизации, где отделяются легкие углеводороды и сероводород. Режим работы колонны стабилизации напрямую зависит от количества сероводорода и легких компонентов газопродуктовой смеси, поэтому сероводород должен быть включен в схему для прогнозирования его выхода из реактора и совместной оптимизации работы реактора и колонны стабилизации газопродуктовой смеси в зависимости от состава сырья реакторного блока и содержания в нем сероводорода.

Таким образом, формализованная схема превращений состоит из девяти групп псевдокомпонентов и девяти реакций, для которых необходимо экспериментально определить кинетические параметры.

Полученная формализованная схема превращений информативна с точки зрения механизма процесса каталитической депарафинизации на бифункциональном катализаторе и учитывает реакционную способность углеводородов в зависимости от числа атомов их молекуле. Выбранный уровень формализации химических превращений учитывает протекание как целевых, так и побочных реакций в процессе каталитической депарафинизации и позволяет, с одной стороны, сократить размерность математической модели и

количество экспериментально определяемых параметров, а с другой, сохранить чувствительность модели к составу сырья и дает возможность прогнозировать состав и качество продукта.

### 3.2. Составление системы уравнений кинетической модели процесса каталитической депарафинизации

На основе составленной формализованной схемы химических превращений разработана кинетическая модель процесса каталитической депарафинизации, которая представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений изменения концентраций групп компонентов по времени с начальными условиями.

При разработке кинетической модели и определении ее параметров сделано допущение, что процесс является гомогенным. Исходя из принятого допущения, скорости реакций процесса каталитической депарафинизации записаны согласно закону действующих масс и представлены в табл. 13.

Таблица 13 – Уравнения скоростей реакций процесса депарафинизации

№	Реакция	Прямая реакция	Обратная реакция
Процесс депарафинизации			
1.	Гидрокрекинг н-парафинов C <sub>10</sub> –C <sub>27</sub>	$W_1 = k_1 \cdot C_{n-P_{C_{10}-C_{27}}} \cdot C_V$	–
2.	Дегидрирование н-парафинов C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	$W_2 = k_2 \cdot C_{n-P_{C_5-C_9}}$	$W_{-2} = k_{-2} \cdot C_{Ol} \cdot C_V$
3.	Изомеризация олефинов	$W_3 = k_3 \cdot C_{Ol} \cdot C_V$	$W_{-3} = k_{-3} \cdot C_{i-P}$
4.	Циклизация и-парафинов	$W_4 = k_4 \cdot C_{i-P}$	$W_{-4} = k_{-4} \cdot C_{Naft} \cdot C_V$
5.	Гидрирование моноароматических углеводородов	$W_5 = k_5 \cdot C_{MAY} \cdot C_V^3$	$W_{-5} = k_{-5} \cdot C_{Naft}$
6.	Гидрирование полиароматических углеводородов	$W_6 = k_6 \cdot C_{PAY} \cdot C_V$	$W_{-6} = k_{-6} \cdot C_{MAY}^2$
7.	Образование кокса	$W_7 = k_7 \cdot C_{PAY}$	–
8.	Образование меркаптанов	$W_8 = k_8 \cdot C_{Ol} \cdot C_{SV}$	–
Процесс гидроочистки			
9.	Гидрирование меркаптанов	$W_9 = k_9 \cdot C_{Merk} \cdot C_V^2$	–

В табл. 13 приняты следующие обозначения:

- $W_j$  – скорость  $j$ -й прямой реакции;  
 $W_{-j}$  – скорость  $j$ -й обратной реакции;

- $C_{n-P C_{10}-C_{27}}$  – концентрация н-парафинов  $C_{10}-C_{27}$ , моль/л;  
 $C_{n-P C_5-C_9}$  – концентрация н-парафинов  $C_5-C_9$ , моль/л;  
 $C_{Ol}$  – концентрация олефинов, моль/л;  
 $C_{i-P}$  – концентрация и-парафинов, моль/л;  
 $C_{Naft}$  – концентрация нафтенов, моль/л;  
 $C_{MAY}$  – концентрация МАУ, моль/л;  
 $C_{PAY}$  – концентрация ПАУ, моль/л;  
 $C_{Merk}$  – концентрация меркаптанов, моль/л;  
 $C_{SV}$  – концентрация сероводорода, моль/л;  
 $C_V$  – концентрация водорода, моль/л.

Тогда система уравнений кинетической модели запишется:

- процесс депарафинизации

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{dC_{n-P C_{10}-C_{27}}}{dt} = -W_1 \\
 \frac{dC_{n-P C_5-C_9}}{dt} = W_1 - W_2 + W_{-2} \\
 \frac{dC_{Ol}}{dt} = W_2 - W_{-2} - W_8 \\
 \frac{dC_{i-P}}{dt} = W_3 - W_{-3} - W_4 + W_{-4} \\
 \frac{dC_{Naft}}{dt} = W_4 - W_{-4} + W_5 - W_{-5} \\
 \frac{dC_{MAY}}{dt} = -W_5 + W_{-5} + 2 \cdot W_6 - 2 \cdot W_{-6} \\
 \frac{dC_{PAY}}{dt} = -W_{-6} + W_6 - W_7 \\
 \frac{dC_K}{dt} = W_7 \\
 \frac{dC_{Merk}}{dt} = W_8 \\
 \frac{dC_{SV}}{dt} = -W_8 \\
 \frac{dC_V}{dt} = -W_1 + W_2 - W_{-2} - W_3 + W_4 - W_{-4} - 3 \cdot W_5 + 3 \cdot W_{-5} - W_6 + W_{-6}
 \end{array} \right. \quad (25)$$

- процесс гидроочистки

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{n-P, C_{10}-C_{27}}}{dt} = W_9 \\ \frac{dC_{Merk}}{dt} = -W_9 \\ \frac{dC_{SV}}{dt} = 2 \cdot W_9 \\ \frac{dC_V}{dt} = -2 \cdot W_9 \end{array} \right. \quad (26)$$

Начальные условия:  $t=0$ ,  $C_i=C_{i0}$ . Граничные условия:  $t = \tau$ .

$t$  – время, с;  $dC_i$  – изменение концентрации  $i$ -й группы углеводородов (н-парафины  $C_{10}-C_{27}$ , н-парафины  $C_5-C_9$  и т.д.);  $C_{i0}$  – концентрация  $i$ -й группы углеводородов в сырье, моль/л;  $\tau$  – время контакта, с.

Время контакта определяется в зависимости от объема катализатора ( $V_{cat}$ ) и расхода сырья ( $G_C$ ):

$$\tau = \frac{V_{cat}}{G_C} \quad (27)$$

Особенностью превращений углеводородов в процессах гидропереработки является то, что они протекают в среде ВСГ. Поэтому при математическом моделировании процесса гидродепарафинизации необходимо учитывать разбавление исходного сырья газом, содержащим водород. В данной работе разбавление сырья ВСГ учтено согласно методике, описанной в [116]:

$$\lambda = \frac{\mu_{VSG}}{\mu_C} \quad (28)$$

где  $\mu_{VSG}$  – количество моль ВСГ,  $\mu_C$  – количество моль сырья.

Тогда общее число молей сырья и ВСГ ( $A$ ):

$$A = 1 + \lambda \cdot C_{H_2} \quad (29)$$

где  $C_{H_2}$  – мольная доля водорода в ВСГ.

Перераспределение мольной доли  $i$ -го углеводорода с учетом разбавления сырья ( $F_i'$ ):

$$F_i' = \frac{F_i}{A} \quad (30)$$

где  $F_i$  – мольная доля компонента сырья без учета разбавления.

Мольная доля водорода с учетом разбавления ( $C_{H_2}'$ ):

$$C_{H_2}' = \frac{\lambda \cdot C_{H_2}}{1 + \lambda \cdot C_{H_2}} \quad (31)$$

Концентрация веществ, участвующих в реакциях с учетом разбавления и условий протекания процесса ( $C_i$ , моль/л):

$$C_i = F_i' \frac{T_{H.Y.} \cdot P}{22,4 \cdot T \cdot P_{H.Y.}} \quad (32)$$

Концентрация водорода с учетом разбавления и условий протекания процесса ( $C_V$ , моль/л):

$$C_V = C_{H_2}' \frac{T_{H.Y.} \cdot P}{22,4 \cdot T \cdot P_{H.Y.}} \quad (33)$$

Учет разбавления сырья ВСГ при определении концентраций реагирующих веществ, а также расчет времени контакта с учетом расхода ВСГ позволяет использовать модель для оценки влияния ключевого для гидропроцессов фактора – расхода ВСГ в реактор – на выход и состав получаемых продуктов.

### 3.3. Определение кинетических параметров модели

Так как процесс каталитической депарафинизации является многокомпонентным и в процессе протекает множество реакций, кинетическая модель данного процесса имеет большую размерность. Поэтому требуется определение большого количества кинетических параметров, таких как предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса ( $k_0$ ) и энергия активации реакции ( $E_a$ ), что является трудоемкой задачей. Значения предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса были оценены путем решения обратной кинетической задачи, которая заключается в подборе

таких значений кинетических параметров, которые обеспечивают минимум отклонения расчетных и экспериментальных показателей. При этом, для выбора наилучшего набора кинетических параметров, экспериментальные данные, такие как параметры технологического режима проведения процесса и состав сырья и продукта, должны изменяться в широком интервале, что соблюдается для имеющегося набора экспериментальных данных с промышленной установки каталитической депарафинизации (табл. 4–7). При таком определении кинетических параметров, они являются эффективными, т.е. учитывают протекание всех промежуточных стадий реакции.

В табл. 14 приведены кинетические параметры для реакций процесса каталитической депарафинизации для Ni-содержащего цеолитного катализатора, эксплуатируемого на промышленной установке и Co-Mo катализатора гидроочистки.

Таблица 14 – Кинетические параметры модели процесса каталитической депарафинизации (при температуре 355 °С)

№	Реакция	$\frac{E_a,}{\text{кДж}} \text{ моль}^{-1}$	$k_0$	$k_j$
1.	Гидрокрекинг н-парафинов C <sub>10</sub> –C <sub>27</sub>	140	$5,12 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$1,16 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
2.	Дегидрирование н-парафинов C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	110	$1,04 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$	$7,37 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
3.	Изомеризация олефинов	130	$6,07 \cdot 10^8 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$9,33 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
4.	Циклизация и-парафинов	180	$6,47 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$	$6,90 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$
5.	Гидрирование моноароматических углеводородов	140	$5,00 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$7,34 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
6.	Гидрирование полиароматических углеводородов	140	$3,28 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$7,45 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
7.	Образование кокса	190	$2,39 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$	$3,75 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$
8.	Образование меркаптанов	120	$2,95 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
9.	Гидрирование меркаптанов	80	$3,67 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$8,14 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

Для того чтобы модель процесса каталитической депарафинизации адекватно описывала реальный процесс необходимо учесть не только кинетические закономерности реакций между углеводородами, но и

гидродинамический режим работы контактного аппарата – реактора, в котором протекает процесс.

### 3.4. Расчет реактора процесса каталитической депарафинизации и выбор гидродинамической модели

Промышленный реактор процесса каталитической депарафинизации представляет собой вертикальный аппарат с аксиальным вводом сырья. Схематическое изображение реактора каталитической депарафинизации показано на рис. 22.

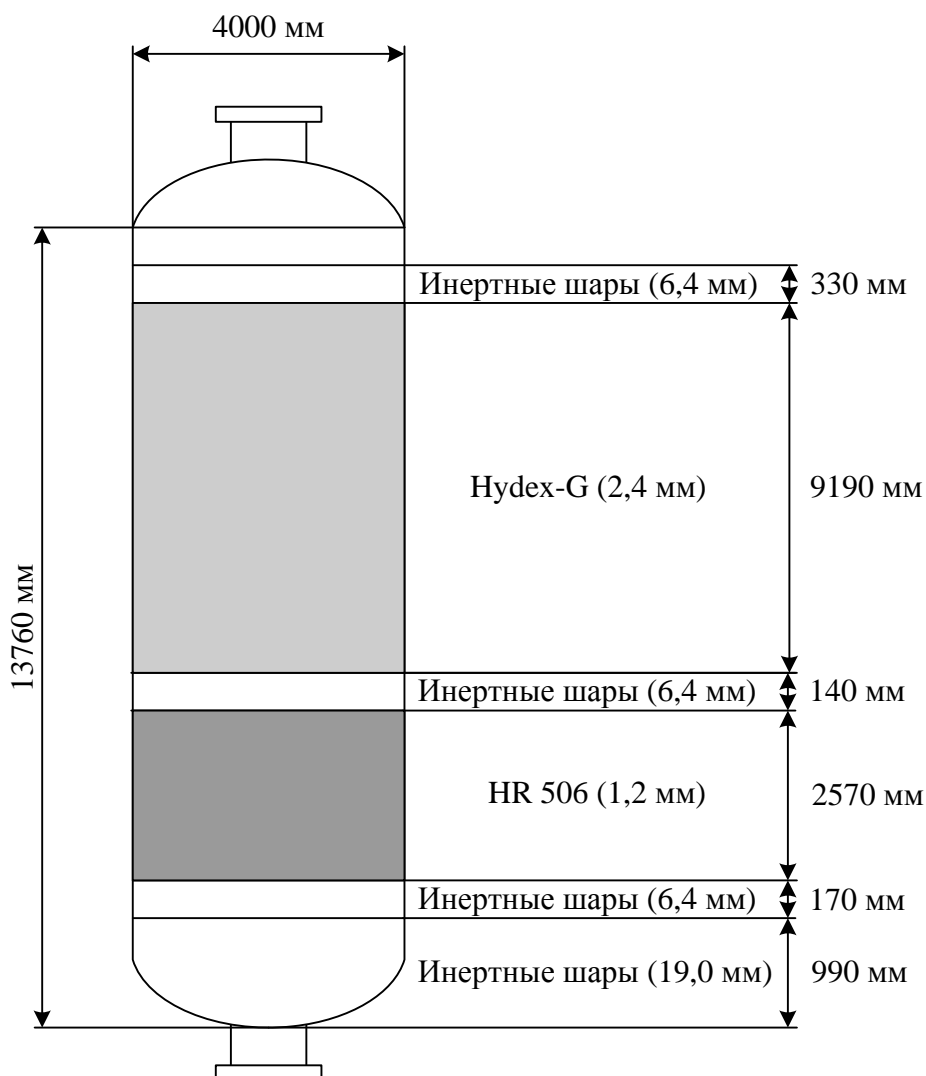


Рисунок 22 – Схема реактора каталитической депарафинизации

В нижнюю часть реактора загружены инертные шары диаметром 19,0 мм. Сверху данного слоя располагаются инертные шары размером 6,4 мм. Сверху слоя инертных шаров расположен Со-Мо катализатор HR 506 с размером частиц 1,2 мм. Данный катализатор позволяет удалять непредельные соединения или меркаптаны, которые могут образовываться в ходе реакции депарафинизации. Для обеспечения разделения между слоями катализаторов HR 506 и Hydex-G загружен слой инертных шаров размером 6,4 мм. Сверху данного слоя загружен катализатор Hydex-G с размером частиц 2,5 мм. Высота реактора намного превышает его диаметр (высота – 13760 мм, диаметр – 4000 мм). При разработке модели такого реактора данное соотношение размеров позволило сделать предположение, что в реакторе наблюдается режим идеального вытеснения. Принято допущение о поршневом течении потока внутри реактора при отсутствии продольного перемешивания и равномерном распределении реакционной массы в направлении, перпендикулярном движению потока. Время нахождения всех частиц в системе одинаково и определяется как отношение объема системы к объемному расходу жидкости.

Для проверки допущения о том, что в реакторе наблюдается режим идеального вытеснения, проведен критериальный анализ. Значение теплового критерия Пекле  $Pe_T$  рассчитывается по формуле:

$$Pe_T = Re \cdot Pr = \frac{\rho \cdot w \cdot C_p \cdot l}{\lambda} \quad (34)$$

где  $Re$  – критерий Рейнольдса;  $Pr$  – критерий Прандтля;  $\rho$  – плотность потока, кг/м<sup>3</sup>;  $w$  – скорость потока, м/с;  $C_p$  – теплоемкость потока, Дж/(моль·К);  $l$  – высота слоя, м;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Дж/(м·сек·К).

Коэффициент теплопроводности смеси определяется по правилу аддитивности. Коэффициент теплопроводности отдельных псевдокомпонентов определяется по методу Шеффи-Джонсона [117]:

$$\lambda = \left( 4,66 \cdot 10^{-3} (1 - 0,00126(T - T_m)) \right) / T_m^{0,216} M^{0,300} \quad (35)$$

где  $T$  – температура процесса депарафинизации, К;  $T_m$  – температура плавления, К;  $M$  – молекулярная масса псевдокомпонентов, г/моль.



Для пересчета на рабочее давление в реакторе определен поправочный коэффициент на давление  $\varepsilon \approx 7$  [118]. Результаты расчета приведены в табл. 15.

Таблица 15 – Теплопроводность псевдокомпонентов

Псевдокомпонент	$\lambda$ , кал/(см·сек·град)	$\lambda$ (с поправкой на давление), Дж/(м·сек·К)
н-парафины C <sub>10</sub> – C <sub>27</sub>	0,0001487	0,4358838
н-парафины C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub>	0,0001684	0,4935447
Моноароматические	0,0001909	0,5595367
Полиароматические	0,0002001	0,5865135
Олефины	0,0001564	0,4583711
Изопарафины + Нафтены	0,0001541	0,4517180

Массовые доли псевдокомпонентов в смеси представлены в табл. 16.

Таблица 16 – Массовые доли псевдокомпонентов

Псевдокомпонент	Массовая доля
н-парафины C <sub>10</sub> – C <sub>27</sub>	0,0199
н-парафины C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub>	0,1008
Моноароматические	0,1990
Полиароматические	0,0171
Олефины	0,0307
Изопарафины + Нафтены	0,6313

Коэффициент теплопроводности смеси по правилу аддитивности с учетом массовых долей каждого псевдокомпонента в продуктовой смеси равен  $\lambda_{см} = 0,4751288$  Дж/(м·сек·К).

Теплоемкость смеси определяется по правилу аддитивности. Результаты расчета представлены в табл. 17.

Таблица 17 – Теплоемкость псевдокомпонентов

Псевдокомпонент	Теплоемкость, Дж/(моль·К)
н-парафины C <sub>10</sub> – C <sub>27</sub>	169,36
н-парафины C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub>	349,09
Моноароматические	114,65
Полиароматические	165,70
Олефины	155,30
Изопарафины + Нафтены	214,27

Теплоемкость смеси составляет 204,5 Дж/(моль К). Скорость потока равна 0,0053 м/с. Высота слоя составляет 13,76 м. Плотность смеси равна 850 кг/м<sup>3</sup>.

$$Pe_T = \frac{850 \cdot 0,0053 \cdot 204,5 \cdot 13,76}{0,4751288} = 26681 \quad (36)$$

Согласно литературным данным отношение между тепловым критерием Пекле и диффузионным критерием Пекле составляет  $Pe_T/Pe_D = 1,05 - 1,5$ .

Следовательно,  $Pe_D = (25410 \div 17787) \gg 200$ . Таким образом, конвективные потоки переноса тепла и вещества в слое катализатора значительно преобладают над диффузионными, следовательно, предположение о том, что в реакторе наблюдается гидродинамический режим идеального вытеснения, подтверждается.

### 3.5. Оценка адекватности кинетической модели

Для того чтобы количественно оценить адекватность моделей с сосредоточенными параметрами, применяются суммарные критерии и методы нелинейного программирования I и II рода. Для моделей с распределенными параметрами используются интегральные критерии и метод динамического программирования и принцип максимума Портнягина [107].

Ввиду отсутствия достаточной выборки данных провести оценку адекватности кинетической модели расчетом таких критериев не представляется возможным. Поэтому, адекватность разработанной кинетической модели реальному процессу оценена путем сравнения концентраций компонентов, рассчитанных на модели, и концентраций компонентов, определенных экспериментально на установке каталитической гидродепарафинизации Л-24-10/2000 ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» (табл. 18).

Таблица 18 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений концентраций компонентов в продукте процесса каталитической депарафинизации

№ отбора	1		2		3		4	
	$C_p$	$C_э$	$C_p$	$C_э$	$C_p$	$C_э$	$C_p$	$C_э$
Компоненты	$C_p$	$C_э$	$C_p$	$C_э$	$C_p$	$C_э$	$C_p$	$C_э$
Н-парафины $C_{10}-C_{27}$	10,44	11,10	9,87	9,32	9,93	10,08	11,90	10,17
Н-парафины $C_5-C_9$	2,05	2,16	1,10	0,57	2,31	1,99	1,00	2,10
Олефины	3,87	2,01	2,83	2,25	2,99	3,07	2,29	1,74
Нафтены	41,44	43,40	42,82	44,16	40,88	40,18	31,95	32,57
И-парафины	19,81	20,24	22,49	23,66	22,32	22,95	29,07	30,77
МАУ	18,97	19,30	18,55	18,53	19,28	19,90	21,15	20,99
ПАУ	1,32	1,72	1,30	1,51	1,41	1,83	1,62	1,57
Сероводород	0,0691	0,0690	0,0820	0,0821	0,0375	0,0372	0,0945	0,0944

В табл. 18 приняты следующие обозначения:  $C_p$  – расчетное значение концентрации компонента в продукте, % мас.;  $C_e$  – экспериментальное значение концентрации компонента в продукте, % мас.

Согласно табл. 18, экспериментальные и расчетные значения ключевых компонентов имеют достаточную сходимость, так как абсолютная погрешность расчета не превышает 1,16 % мас., что сопоставимо с погрешностью метода хроматографического анализа для определения концентраций компонентов.

На основании этого, можно сделать вывод, что разработанная кинетическая модель адекватно описывает реальный процесс.

Проверка кинетической модели каталитической депарафинизации показала, что она может применяться для выявления кинетических закономерностей процесса, проведения оптимизации и прогнозных расчетов.

### **3.6. Программная реализации кинетической модели процесса каталитической депарафинизации**

Современный подход к решению задачи повышения ресурсоэффективности промышленных каталитических процессов глубокой переработки нефти должен основываться на глубоких знаниях научных основ математического моделирования и при этом внедряться в промышленность. Только при этом условии возможно создание обратной связи между научными разработками и промышленным осуществлением процессов.

Чтобы внедрить метаматематическую модель на производство необходимо реализовать ее в виде компьютерной программы, которая будет обеспечивать возможность ее использования как разработчиком модели, так и персоналом производства, который заинтересован в повышении ресурсоэффективности производства.

Программный продукт, содержащий в качестве основы математическую модель процесса каталитической депарафинизации, должен соответствовать ряду требований, таких как точность расчетов; возможность осуществления

прогнозных расчетов и оптимизации технологических режимов эксплуатации действующей промышленной установки каталитической депарафинизации (данное требование обеспечивается тем фактом, что математическая модель разрабатывается с учетом физико-химических закономерностей протекающих в реакторе процессов). Также программный продукт обладать такими свойствами, как системность и универсальность, а именно, он должен разрабатываться как единая компьютерная моделирующая система, содержащая базу данных, базу знаний, пакет прикладных программ. При этом интерфейс программы должен быть информативным и удобным для использования конечными пользователем.

Для процесса каталитической депарафинизации разработана компьютерная моделирующая система, отвечающая указанным требованиям.

Разработанная система состоит из нескольких функциональных блоков:

- 1) база данных, содержащая информацию по свойствам потоков (плотность, молекулярная масса и т.д.), составу сырья, ВСГ и продукта, термодинамическим характеристикам реакций (тепловой эффект реакций, изменение энергии Гиббса при протекании реакций), кинетическим параметрам реакций (предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса, энергии активаций реакций, константы скоростей прямых и обратных реакций);
- 2) экспертная база знаний;
- 3) программа, реализующая численный метод решения системы уравнений математической модели процесса.

При использовании программного продукта, пользователь взаимодействует с программой через интерфейс, вводит исходные данные, выбирает тип расчета. При осуществлении расчетов реализуется алгоритм решения системы уравнений кинетической модели процесса. Параметры модели (численные характеристики потоков и реакций) считываются из базы данных. На рис. 23 представлено схематическое изображение взаимодействия между пользователем и создателем модели на этапах ее разработки и апробации [119].

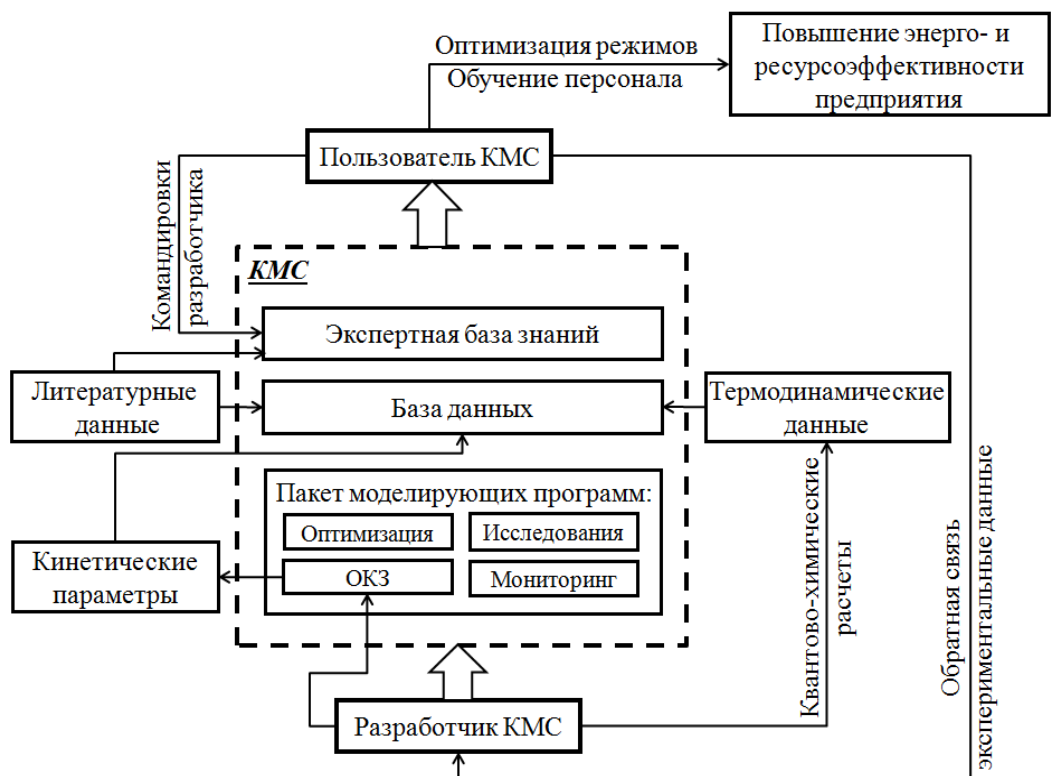


Рисунок 23 – Взаимодействие пользователя программного продукта и разработчика

Интеллектуальная моделирующая система, разработанная для процесса каталитической депарафинизации, основана на математическом описании физико-химических процессов, протекающих в реакторе.

Разработанная компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации имеет государственную регистрацию в Федеральном институте промышленной собственности. Свидетельство о регистрации представлено в Приложении А.

Программная реализация осуществлена с применением объектно-ориентированной среды программирования Delphi 7. Выбор данной среды программирования обусловлен следующими преимуществами: во-первых, быстрота разработки приложений, высокая производительность разрабатываемых приложений, низкие требования разрабатываемых приложений к ресурсам компьютера, во-вторых, хорошая проработка иерархии объектов, присущая языку программирования ObjectPascal, реализованного в

среде Delphi, в третьих, доступность большого количества визуальных компонентов, а также удобство работы с базой данных.

Главное окно разработанной моделирующей системы и окно редактирования характеристик реакций представлено на рис. 24.

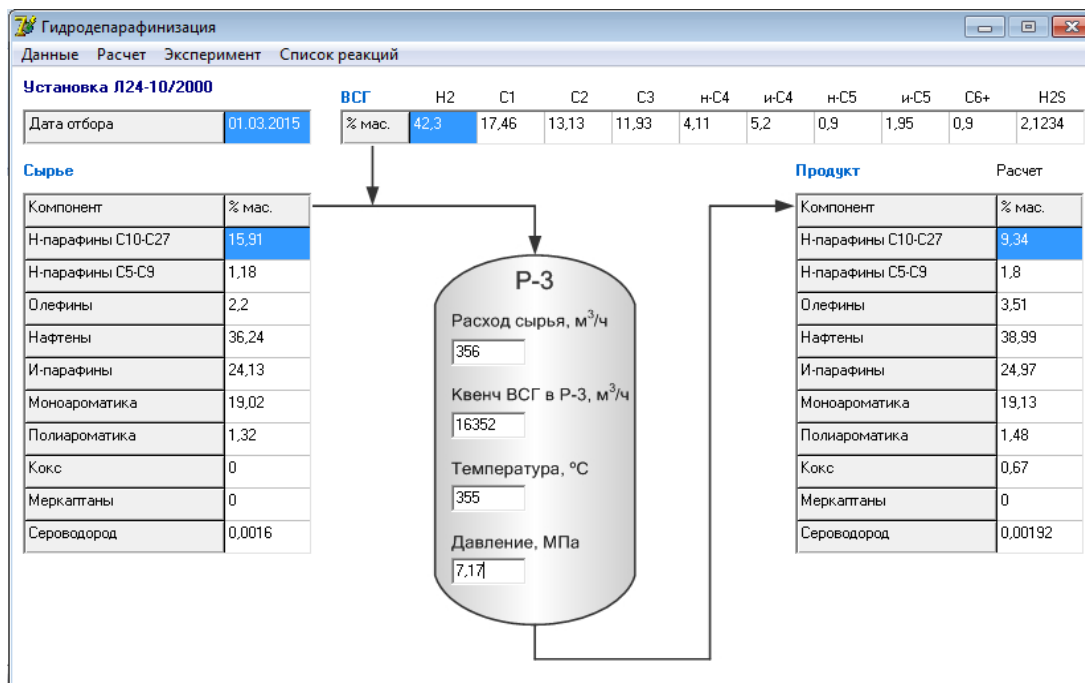


Рисунок 24 – Главное окно компьютерной моделирующей системы каталитической депарафинизации

Разработанная компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации позволяет проводить оценку и уточнение кинетических параметров модели реактора, проводить исследования по влиянию различных технологических параметров на эффективность процесса (в том числе, с целью обучения производственного персонала), осуществлять оптимизацию технологических режимов работы реактора при различном составе сырья.

### Выводы по главе 3

1. Схема химических превращений в процессе каталитической депарафинизации содержит 9 групп реагентов: n-парафины  $C_{10}-C_{27}$ , n-парафины  $C_5-C_9$ , олефины, и-парафины, нафтены,

моноароматические углеводороды, полиароматические углеводороды, кокс, меркаптаны, 1 индивидуальный компонент – сероводород, 9 реакций: гидрокрекинг n-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub>, изомеризация n-парафинов через стадию образования олефинов, циклизация n-парафинов, гидрирование моноароматических, полиароматических углеводородов и меркаптанов, образование кокса из полиароматических соединений, гидрирование меркаптанов. Установление такой схемы химических превращений обусловлено возможностью экспериментального определения указанных групп компонентов и индивидуальных веществ, механизмом протекания указанных реакций на поверхности катализаторов депарафинизации и гидроочистки, а также тем, что учтенные реакции протекают самопроизвольно при термобарических условиях процесса (изменение энергии Гиббса при протекании реакций меньше 0,0 кДж/моль и находится в интервале от –8,8 до –252,9 кДж/моль).

2. Реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации протекают с самыми высокими скоростями и имеют одинаковый порядок значений констант скоростей ( $1,16 \cdot 10^{-2}$  и  $0,93 \cdot 10^{-2}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно); реакции дегидрирования n-парафинов, гидрирования полиароматических углеводородов, образования кокса из полиароматических соединений, образования меркаптанов из олефинов и сероводорода сопоставимы и протекают с более низкой скоростью, что следует из значений констант скоростей, которые на два порядка ниже и составляют  $7,37 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>,  $0,75 \cdot 10^{-4}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $3,75 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> и  $3,08 \cdot 10^{-4}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно; реакция гидрирования моноароматических углеводородов протекает с наименьшей скоростью (константа скорости равна  $7,34 \cdot 10^{-7}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).
3. Гидродинамический в реакторе каталитической депарафинизации соответствует режиму идеального вытеснения, что подтверждено

рассчитанными значениями теплового и диффузионного критериев Пекле, которые составляют 26681 и 25410–17787 соответственно.

4. Разработанная математическая модель процесса каталитической депарафинизации адекватно описывает реальный процесс, так как абсолютная погрешность расчета концентраций групп углеводородов не превышает 1,16 % мас. Исходя из этого модель применима для прогнозирования степени превращения и выхода реагентов и компонентов продукта в процессе, а также его оптимизации в интервале допустимых на производстве технологических параметров (температура 335–365 °С, расход сырья в 295–325 м<sup>3</sup>/ч, расход водородсодержащего газа 35000–65000 нм<sup>3</sup>/ч), что обусловлено учетом термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса.



## **Глава 4. Влияние технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации и оптимизация технологического режима в зависимости от состава сырья**

На протекание процесса каталитической депарафинизации оказывает влияние ряд технологических условий, таких как температура, расход сырья, расход ВСГ. Кроме того, состав сырья, поступающий на установку, постоянно меняется [114, 120]. С использованием разработанной математической модели процесса каталитической депарафинизации было изучено влияние технологических параметров и состава сырья на выход и состав получаемого продукта.

### **4.1. Влияние температуры на состав продукта процесса каталитической депарафинизации**

Проведена оценка влияния температуры на степень превращения *n*-парафинов  $C_{10}$ – $C_{27}$  и выход групп компонентов в диапазоне 345–365 °С. Расход сырья зафиксирован на уровне 310 м<sup>3</sup>/ч, расход ВСГ – на уровне 35000 нм<sup>3</sup>/ч, давление – 7,17 МПа. Для расчетов взят состав сырья – Сырье-1 (табл. 5), состав ВСГ – ВСГ-1 (табл. 6).

Результаты расчетов представлены на рис. 25–28.

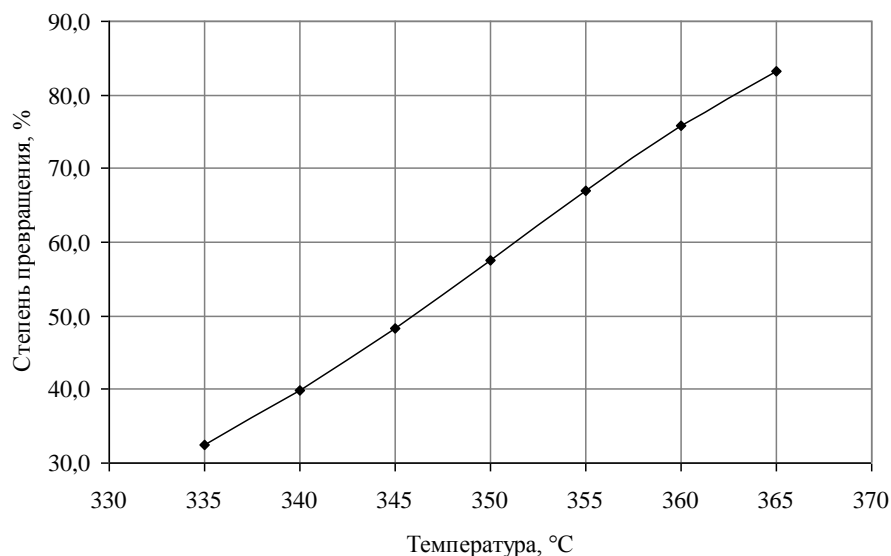


Рисунок 25 – Зависимость степени превращения н-парафинов  $C_{10}-C_{27}$  от температуры

Из рис. 25 видно, что повышение температуры в реакторе депарафинизации с 335 до 365 °C приводит к значительному повышению степени превращения высокомолекулярных парафинов нормального строения. Степень превращения увеличивается на 50,8 % от 32,5 до 83,3 %.

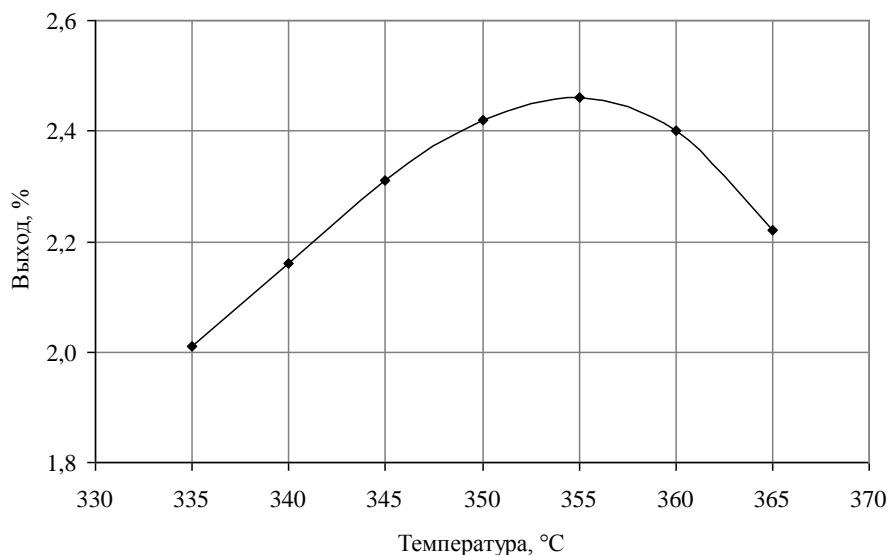


Рисунок 26 – Зависимость выхода н-парафинов  $C_5-C_9$  от температуры

При увеличении температуры с 335 до 355 °C выход н-парафинов  $C_5-C_9$  возрастает на 0,45 % от 2,01 до 2,46 % (рис. 26). Повышение температуры выше

355 °С приводит к снижению выхода н-парафинов  $C_5-C_9$  до 2,22 % вследствие возрастающей скорости реакции крекинга парафинов с образованием газов.

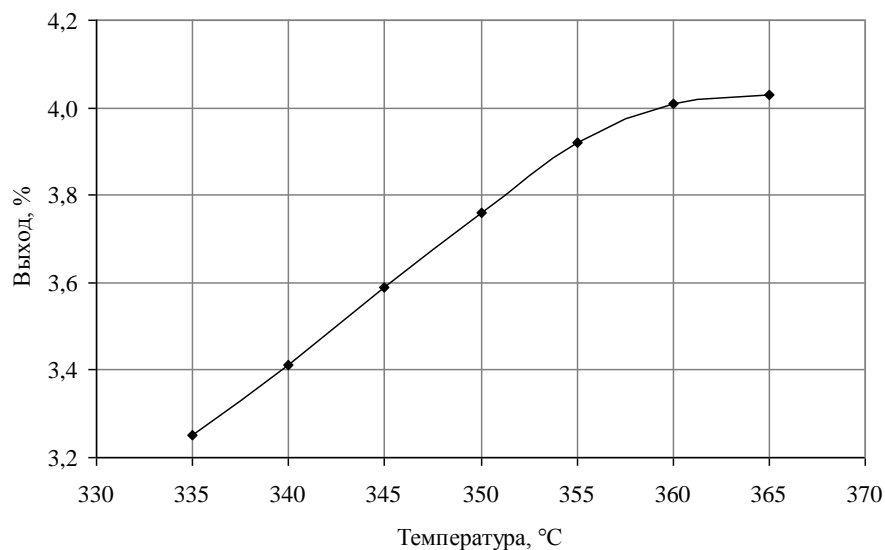


Рисунок 27 – Зависимость выхода олефинов от температуры

Выход олефинов возрастает на 0,78 % от 3,25 до 4,03 % при увеличении температуры на 30 °С от 335 до 365 °С (рис. 27).

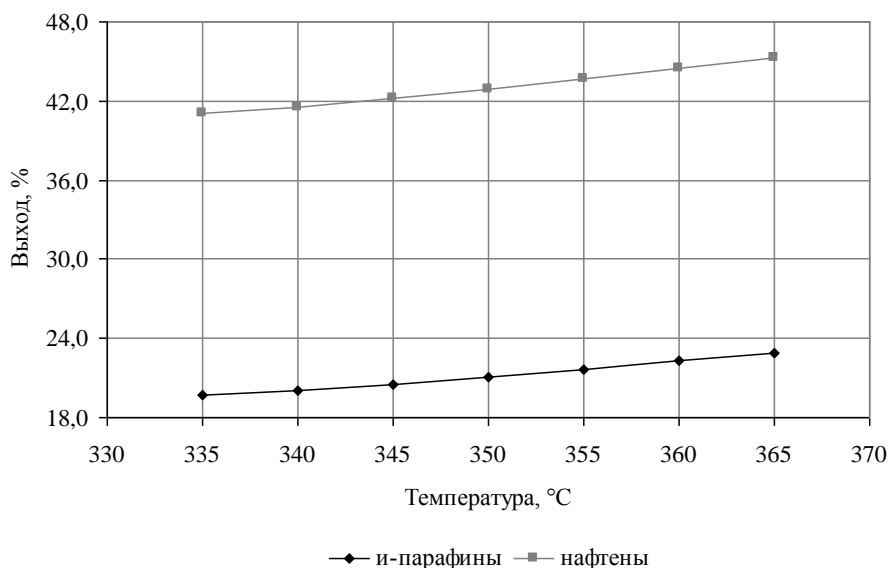


Рисунок 28 – Зависимость выхода и-парафинов и нафтенов от температуры

Как видно на рис. 28, при увеличении температуры в реакторе депарафинизации на 30 °С от 335 до 365 °С выход и-парафинов возрастает на 3,16 % от 19,73 до 22,89 %. Выход нафтенов увеличивается на 4,3 % от 41,02 до 45,32 %.

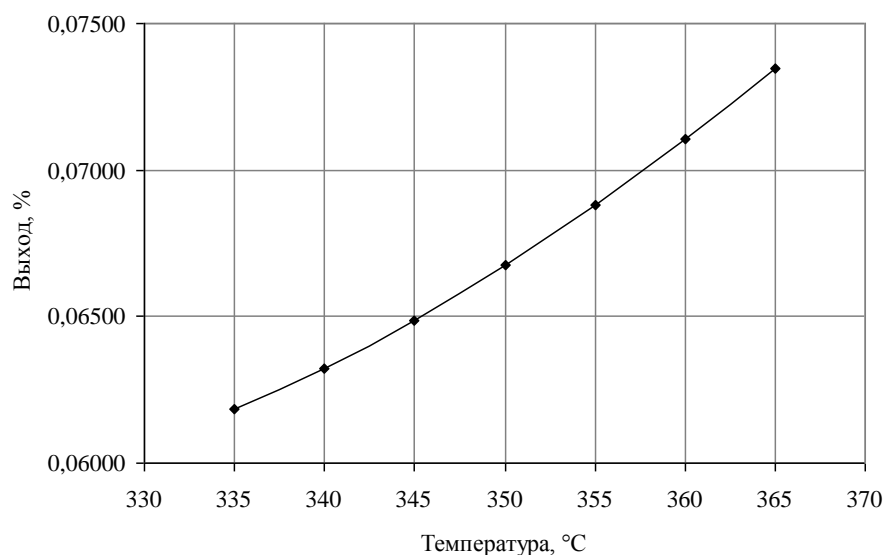


Рисунок 29 – Зависимость выхода сероводорода от температуры

При увеличении температуры в реакторе депарафинизации от 335 до 365 °C выход сероводорода возрастает на 0,0117 % от 0,06180 до 0,0735 % (рис. 29).

Исследования показали, что повышение температуры в реакторе депарафинизации способствует повышению скорости целевой реакции гидрокрекинга высокомолекулярных парафинов нормального строения и увеличению степени их конверсии (рис. 25), что приводит к возрастанию выхода низкомолекулярных n-парафинов и олефинов (рис. 26, 27). В свою очередь, образование большего количества олефинов приводит к возрастанию выхода и-парафинов и нафтенов (рис. 28). Данная закономерность объясняется механизмом реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации, протекающих через стадии образования, изомеризации и гидрирования олефинов. Кроме того, повышение температуры приводит к повышению концентрации олефинов в реакционной смеси и увеличению скорости реакции их взаимодействия с сероводородом на катализаторе депарафинизации с образованием меркаптанов, которые далее гидрируются на катализаторе гидроочистки с образованием сероводорода. Вследствие этого, при повышении температуры в реакторе депарафинизации выход сероводорода возрастает (рис. 29).

Таким образом, для увеличения степени превращения n-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> необходимо повышать температуру в реакторе депарафинизации до 355 °С. При этом, негативное последствие повышения температуры – возрастание выхода побочного продукта – сероводорода, необходимо ликвидировать на следующей стадии процесса – стабилизации продукта путем прогнозирования работы системы «реактор – колонна стабилизации» с учетом состава продукта реактора депарафинизации.

#### **4.2. Влияние расхода сырья на состав продукта процесса каталитической депарафинизации**

Проведено исследование влияния расхода сырья на конверсию высокомолекулярных n-парафинов и выход сероводорода в диапазоне 295–325 м<sup>3</sup>/ч. Температура, принятая в расчетах, равна 350 °С, расход ВСГ – 35000 нм<sup>3</sup>/ч, давление – 7,17 МПа. Для расчетов взят состав сырья – Сырье-1 (табл. 5), состав ВСГ – ВСГ-1 (табл. 6).

Объемная скорость подачи сырья и время контакта при соответствующем расходе сырья представлены в табл. 19.

Таблица 19 – Объемная скорость и время контакта сырья с катализатором в процессе депарафинизации при изменяющемся расходе сырья

Параметр	Значение						
Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	295	300	305	310	315	320	325
Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	2,57	2,61	2,65	2,70	2,74	2,78	8,83
Время контакта, мин	23,4	23,0	22,6	22,3	21,9	21,6	21,2

Результаты расчетов на математической модели представлены на рис. 30, 31.

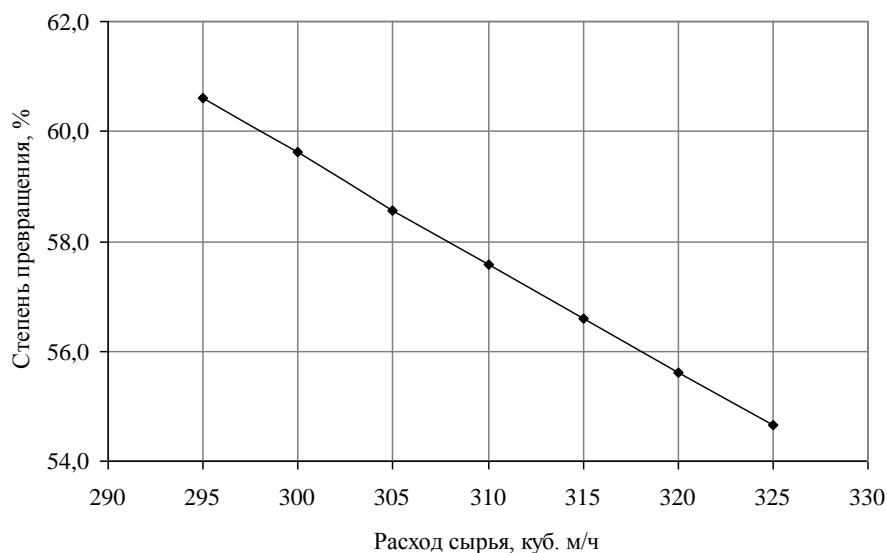


Рисунок 30 – Зависимость степени превращения н-парафинов  $C_{10}-C_{27}$  от расхода сырья

Рис. 30 показывает, что увеличение расхода сырья в реактор депарафинизации с 295 до 325 м<sup>3</sup>/ч приводит к снижению степени превращения н-парафинов  $C_{10}-C_{27}$  на 5,9 % с 60,6 до 54,7 %.

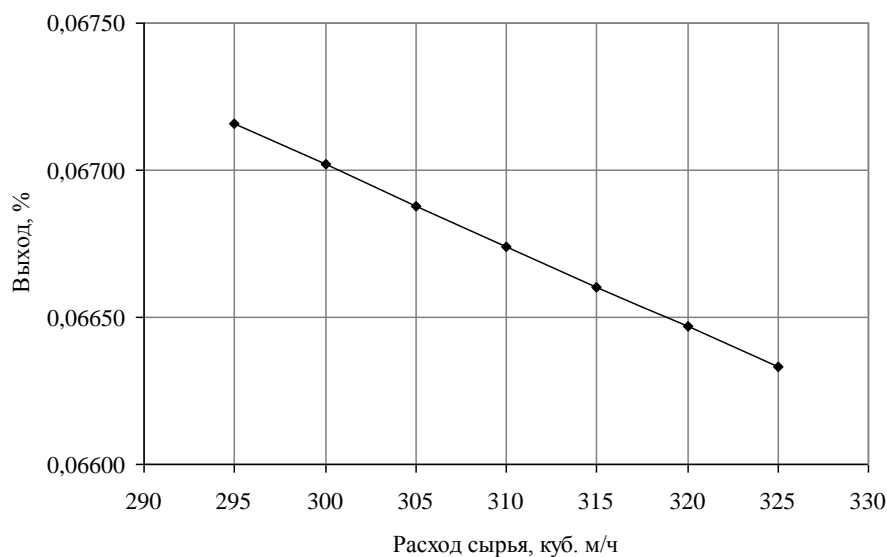


Рисунок 31 – Зависимость выхода сероводорода от расхода сырья

При увеличении расхода сырья в реактор депарафинизации с 295 до 325 м<sup>3</sup>/ч выход сероводорода снижается на 0,0008 % с 0,0672 до 0,0664 % (рис. 31).

Исходя из результатов расчетов, повышение расхода сырья в реактор депарафинизации сказывается на степени превращения высокомолекулярных н-парафинов, приводя к ее уменьшению, что объясняется увеличением объемной скорости подачи сырья в реактор и снижением времени контакта сырья с катализатором (табл. 19). При этом, так как расход сырья не влияет на кинетические параметры реакций, то снижение выхода сероводорода объясняется снижением времени контакта сырья и катализатора.

#### 4.3. Влияние расхода водородсодержащего газа на состав продукта процесса каталитической депарафинизации

Оценено влияние расхода ВСГ на конверсию н-парафинов  $C_{10}$ – $C_{27}$  и выход групп компонентов в диапазоне 35000–65000 нм<sup>3</sup>/ч. Температура в реакторе принята равной 350 °С, расход сырья – 310 м<sup>3</sup>/ч, давление – 7,17 МПа. Для расчетов взят состав сырья – Сырье-1 (табл. 5), состав ВСГ – ВСГ-1 (табл. 6).

Результаты расчетов представлены на рисунках 31–33.

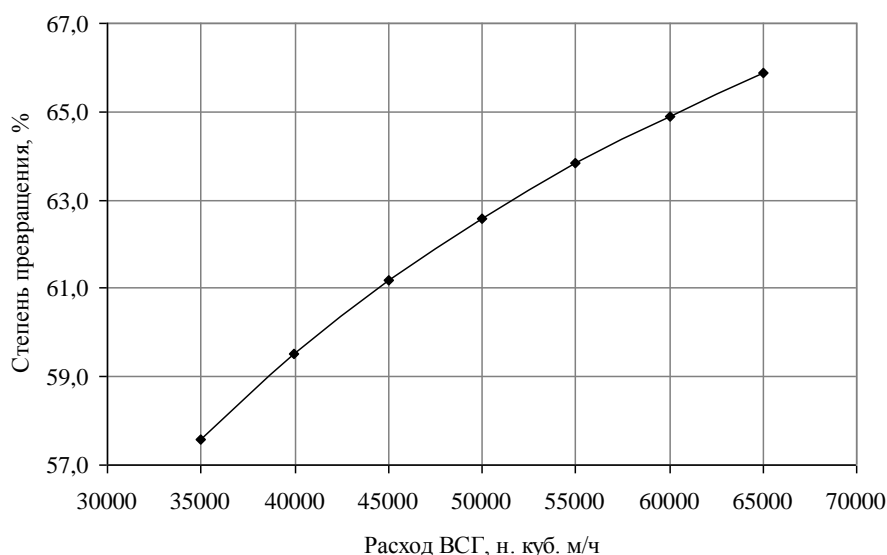


Рисунок 32 – Зависимость степени превращения н-парафинов  $C_{10}$ – $C_{27}$  от расхода ВСГ

Рис. 32 иллюстрирует, что при увеличении расхода ВСГ в реактор депарафинизации с 35000 до 65000  $\text{нм}^3/\text{ч}$  степень превращения высокомолекулярных н-парафинов увеличивается на 8,3 % с 57,6 до 65,9 %.

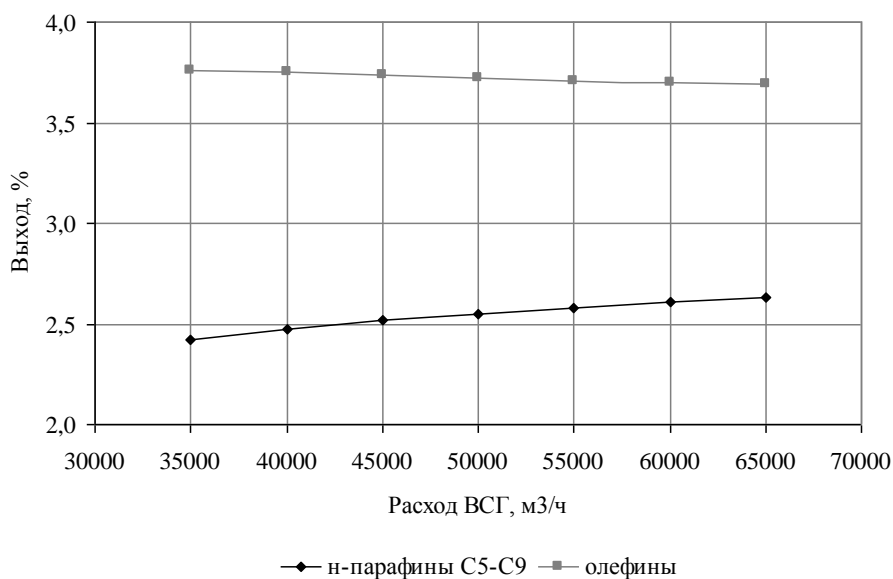


Рисунок 33 – Зависимость выхода н-парафинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> и олефинов от расхода ВСГ

Как видно из рис. 33, повышение расхода ВСГ в реактор депарафинизации на 30000  $\text{нм}^3/\text{ч}$  с 35000 до 65000  $\text{нм}^3/\text{ч}$  приводит к незначительному повышению выхода н-парафинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> и снижению выхода олефинов. Выход н-парафинов C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> увеличивается на 0,16 % с 2,42 до 2,63 %, выход олефинов снижается на 0,07 % с 3,76 до 3,69 %.

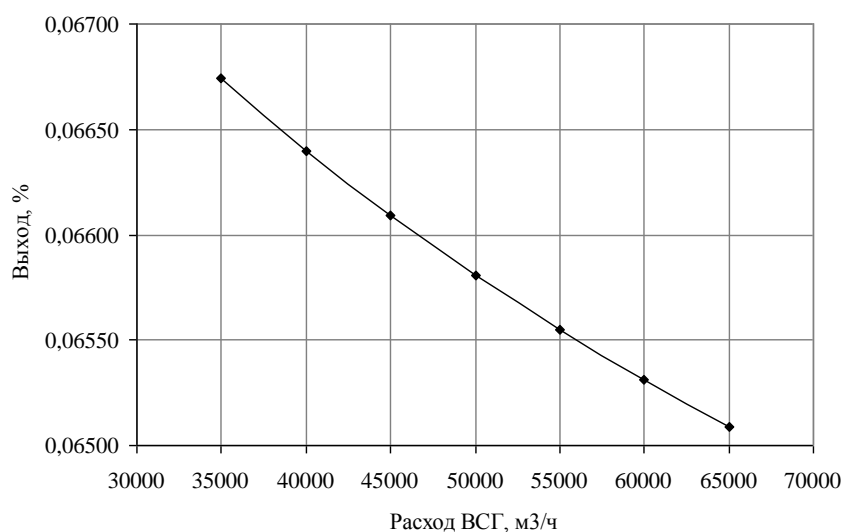


Рисунок 34 – Зависимость выхода сероводорода от расхода ВСГ



Как видно из рис. 34 при повышении расхода ВСГ в реактор депарафинизации с 35000 до 65000  $\text{нм}^3/\text{ч}$  выход сероводорода снижается на 0,0017 % с 0,0667 до 0,0651 %.

Водород играет ключевую роль в процессе каталитической депарафинизации, так как он является реагентом в целевых реакциях процесса – гидрокрекинга и гидроизомеризации. При повышении расхода ВСГ в реактор гидрокрекинг протекает с более высокой конверсией (рис. 32). Н-парафины  $\text{C}_5\text{--C}_9$  и олефины вступают в реакции дегидрирования и гидрирования, но в то же время они являются промежуточными продуктами между реакциями гидрокрекинга и гидроизомеризации и поэтому их выход практически не меняется при увеличении расхода ВСГ в реактор депарафинизации (рис. 33). Незначительное снижение выхода олефинов за счет реакций их изомеризации и гидрирования способствует снижению выхода сероводорода (рис. 34).

#### **4.4. Влияние состава сырья на состав продукта процесса каталитической депарафинизации**

Исследовано влияние состава сырья, поступающего в реактор каталитической депарафинизации, на состав продукта процесса. Расчеты проведены для составов сырья Сырье-1 – Сырье-5 (табл. 5), состав ВСГ принят равным составу ВСГ-1 (табл. 6). Технологические условия: температура принята равной 350 °С, расход сырья – 310  $\text{м}^3/\text{ч}$ , расход ВСГ – 50000  $\text{нм}^3/\text{ч}$ .

Результаты расчетов представлены на рис. 35, 36.

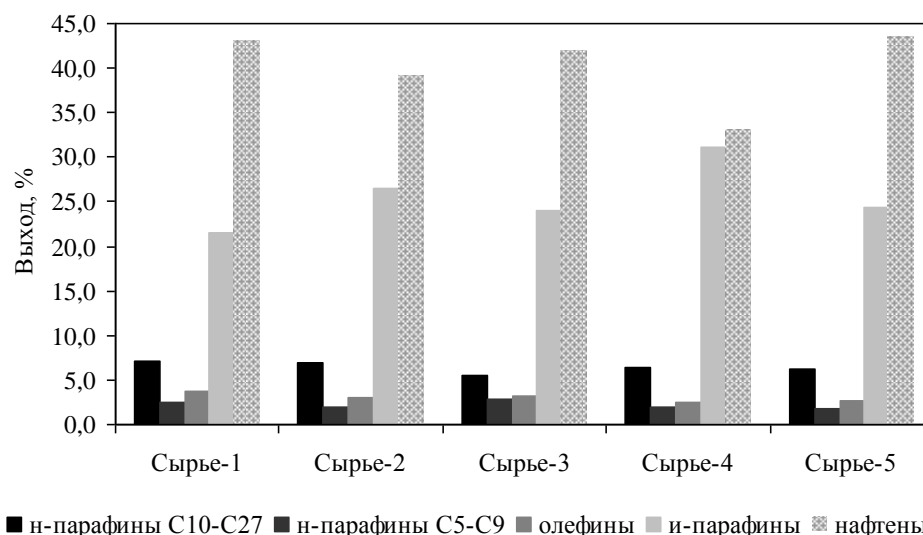


Рисунок 35 – Зависимость выхода групп углеводородов в процессе каталитической депарафинизации от состава сырья

Как видно из рис. 35 при постоянных технологических условиях, изменение состава сырья оказывает значительное влияние на выход групп углеводородов в процессе каталитической депарафинизации. Так, выход высокомолекулярных парафинов варьируется в диапазоне 5,57 – 7,18 %, выход низкомолекулярных н-парафинов – в диапазоне 1,70 – 2,80 %, выход олефинов изменяется от 2,47 до 3,72 %, выход и-парафинов – от 21,54 до 31,21 %, выход нафтенов – от 33,17 до 43,6 % в зависимости от состава сырья.

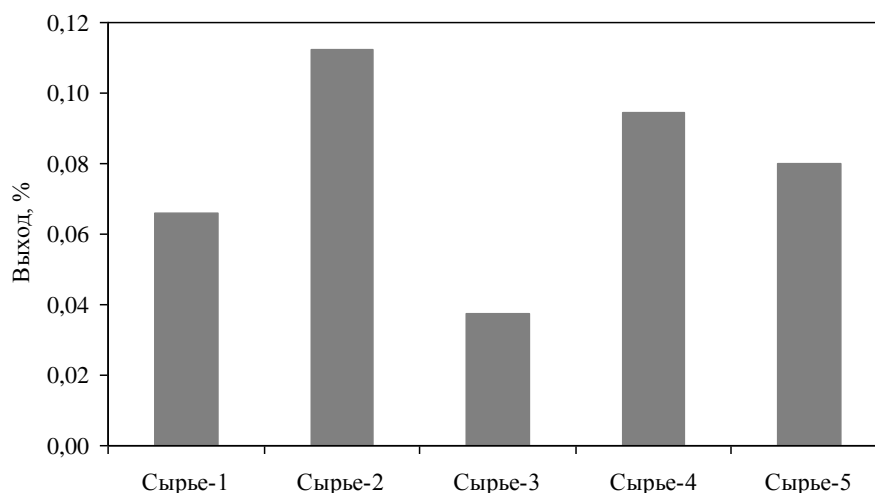


Рисунок 36 – Зависимость выхода сероводорода в процессе каталитической депарафинизации от состава сырья

Выход сероводорода также зависит от состава сырья, поступающего в реактор депарафинизации (рис. 36). В наибольшей степени выход сероводорода зависит от его содержания в сырье, а также от количества олефинов.

Чтобы подобрать оптимальные параметры технологического режима работы реактора каталитической депарафинизации необходимо провести прогнозный расчет его работы в зависимости от состава сырья и технологических условий с применением математической модели.

#### **4.5. Установление оптимальных режимов работы реактора каталитической депарафинизации в зависимости от состава сырья**

Проведен прогнозный расчет реактора каталитической депарафинизации в зависимости от состава сырья с различным содержанием н-парафинов  $C_{10}-C_{27}$  (табл. 20) и расхода сырья. Определена оптимальная температура для различных составов и расхода сырья для получения компонентов дизельного топлива, соответствующих следующим требованиям: температура помутнения  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$ , предельная температура фильтруемости  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура застывания  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 20 – Составы сырья процесса депарафинизации, % мас.

Компоненты	Состав-1	Состав-2
Н-парафины $C_{10}-C_{27}$	19,00	14,00
Н-парафины $C_5-C_9$	0,58	0,58
Олефины	2,10	2,10
Нафтены	35,09	36,59
И-парафины	22,36	24,86
МАУ	19,68	20,68
ПАУ	1,09	1,09
Сероводород	0,0975	0,0975

Результаты прогнозных расчетов представлены в табл. 21, 22.

Таблица 21 – Результаты прогнозного расчета для сырья с содержанием  
н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> 19 % мас.

Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	Температура, °С	Выход н-парафинов C <sub>10</sub> –C <sub>27</sub>	Выход СБ, %	Выход ДФ, %	T <sub>n</sub> ДФ, °С	T <sub>ПДФ</sub> ДФ, °С	T <sub>з</sub> , ДФ, °С
295	348	9,64	8	60	-23	-24	-32
	<b>352</b>	<b>8,26</b>	<b>9</b>	<b>59</b>	<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	356	6,86	10	58	-29	-32	-38
	360	5,5	11	57	-33	-38	-41
305	348	10,03	8	60	-22	-24	-31
	352	8,67	9	59	-25	-26	-34
	<b>354</b>	<b>7,98</b>	<b>9</b>	<b>59</b>	<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	360	5,91	11	57	-32	-36	-41
315	348	10,4	8	60	-22	-23	-31
	352	9,07	9	59	-24	-25	-33
	<b>355</b>	<b>8,03</b>	<b>9</b>	<b>59</b>	<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	360	6,31	11	57	-31	-34	-40
325	348	10,75	8	60	-21	-22	-30
	352	9,45	8	60	-23	-25	-32
	<b>356</b>	<b>8,08</b>	<b>9</b>	<b>59</b>	<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	360	6,7	10	58	-30	-33	-39

T<sub>n</sub> – температура помутнения; T<sub>ПДФ</sub> – предельная температура фильтруемости; T<sub>з</sub> – температура застывания.

Таблица 22 – Результаты прогнозного расчета для сырья с содержанием  
н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> 14 % мас.

Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	Температура, °С	Выход н-парафинов C <sub>10</sub> –C <sub>27</sub>	Выход СБ, %	Выход ДФ, %	T <sub>n</sub> ДФ, °С	T <sub>ПДФ</sub> ДФ, °С	T <sub>з</sub> , ДФ, °С
295	342	8,88	9	59	-24	-26	-33
	<b>346</b>	<b>8,09</b>			<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	350	7,24	10	58	-28	-31	-37
305	342	9,11	9	59	-24	-25	-33
	<b>347</b>	<b>8,14</b>			<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	350	7,52			-28	-30	-37
315	342	9,33	8	60	-24	-25	-33
	<b>348</b>	<b>8,19</b>	9	59	<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>
	350	7,78			-27	-29	-36
325	342	9,53	9	59	-23	-24	-32
	346	8,81			-25	-26	-34
	<b>350</b>	<b>8,03</b>	<b>-26</b>	<b>-28</b>	<b>-35</b>		

При повышении расхода сырья в процессе депарафинизации поддержание оптимальной температуры в реакторе позволяет получать компоненты дизельных с требуемыми низкотемпературными свойствами (температура помутнения -26 °С, предельная температура фильтруемости -28 °С,

температура застывания  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) при сохранении высокого выхода (59 %). При увеличении производительности установки с 295 до 325 м<sup>3</sup>/ч выработка компонентов дизельного топлива увеличивается с 174 до 192 м<sup>3</sup>/ч.

В диапазоне расхода сырья 295–325 м<sup>3</sup>/ч оптимальная температура в реакторе депарафинизации находится в интервале 352–356 °С для сырья с высоким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (19 % мас.), и в интервале 346–350 °С (14 % мас.) для сырья с низким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub>.

При этом при переработке сырья с высоким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (19 % мас.) увеличение температуры выше оптимальной приводит снижению выхода дизельных фракций, а при переработке сырья с низким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (14 % мас.) при увеличении температуры выход дизельных фракций остается постоянным. Поэтому увеличение температуры выше оптимальной не целесообразно.

#### **Выводы по главе 4**

1. Наибольшее влияние на состав продукта оказывает температура в реакторе депарафинизации. В частности, она является ключевым параметром, влияющим на скорость процесса гидрокрекинга высокомолекулярных парафинов нормального строения, крекинга низкомолекулярных н-парафинов и олефинов, селективность в реакции гидроизомеризации, а соответственно на конверсию сырья.
2. Повышение расхода сырья способствует увеличению производительности установки каталитической депарафинизации, однако приводит к снижению конверсии сырья и выхода целевых продуктов за счет сокращения объемной скорости подачи сырья и времени пребывания реагентов в контакте с катализатором.
3. Влияние расхода ВСГ обусловлено механизмом реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации на бифункциональном катализаторе депарафинизации, которые протекают через стадии

дегидрирования парафинов и гидрирования олефинов и и-олефинов. Увеличение расхода ВСГ способствует более полной конверсии сырья, способствует протеканию реакций гидрирования и-олефинов, что приводит к увеличению выхода и-парафинов.

4. Состав сырья, поступающий на установку каталитической депарафинизации постоянно изменяется. Поэтому необходимо проводить процесс каталитической депарафинизации при оптимальных условиях для различного состава сырья, чтобы одновременно решить две задачи производства – выпуск максимального количества продукции заданного качества и эффективное, экономное использование имеющихся в распоряжении ресурсов предприятия.
5. Оптимальные режимы процесса каталитической депарафинизации зависят от состава перерабатываемого сырья и составляют: в диапазоне расхода сырья 295–325 м<sup>3</sup>/ч оптимальная температура в реакторе депарафинизации находится в интервале 352–356 °С для сырья с высоким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (19 % мас.), и в интервале 346–350 °С для сырья с низким содержанием н-парафинов C<sub>10</sub>–C<sub>27</sub> (14 % мас.).

## Глава 5. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической депарафинизации путем прогнозирования работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации»

При работе многостадийной химико-технологической системы, реализованной на установке каталитической депарафинизации, возникает проблема в работе колонны стабилизации К-1. Она предназначена для выделения растворенных легких углеводородов, сероводорода и воды. Однако при существующем режиме колонны сероводород отделяется не полностью и частично остается в стабильном гидрогенизате. В результате этого стабильный гидрогенизат имеет высокое содержание сероводорода (от 0,00005 до 0,00010 % мас.). Сероводород, содержащийся в стабильном гидрогенизате после колонны К-1, опасен тем, что выделяясь в колонне ректификации К-2 в составе стабильного бензина, делает его коррозионным, что требует защиты оборудования верхнего тракта колонны К-2.

Баланс по сероводороду представлен в табл. 23 и на рис. 37.

Таблица 23 – Баланс распределения сероводорода в технологических потоках установки каталитической депарафинизации

Потоки	Расход		Сероводород в потоке	
	кг/ч	% мас.	кг/ч	% мас.
<b>Пришло в К-1, всего</b>	<b>274416</b>	<b>100,00</b>	<b>359,24</b>	<b>100,00</b>
в т.ч. нестабильный гидрогенизат	262880	95,80	356,64	99,28
в т.ч. бензин-отгон гидроочисток	8377	3,05	2,56	0,71
в т.ч. стабильный бензин в П-2	3159	1,15	0,04	0,01
<b>Ушло из К-1, всего</b>	<b>274416</b>	<b>100,00</b>	<b>359,24</b>	<b>100,00</b>
в т.ч. углеводородный газ	5254	1,91	324,17	90,24
в т.ч. легкий бензин	10064	3,67	34,82	9,69
в т.ч. стабильный гидрогенизат в К-2	259098	94,42	0,25	0,07
<b>Ушло из К-2, всего</b>	<b>259098</b>	<b>100,00</b>	<b>0,25</b>	<b>100,00</b>
в т.ч. стабильный бензин	17798	6,87	0,25	100,00
в т.ч. продукт К-3/1	20300	7,83	0,00	0,00
в т.ч. продукт К-3/2	138700	53,54	0,00	0,00
в т.ч. кубовый продукт К-2	82300	31,76	0,00	0,00

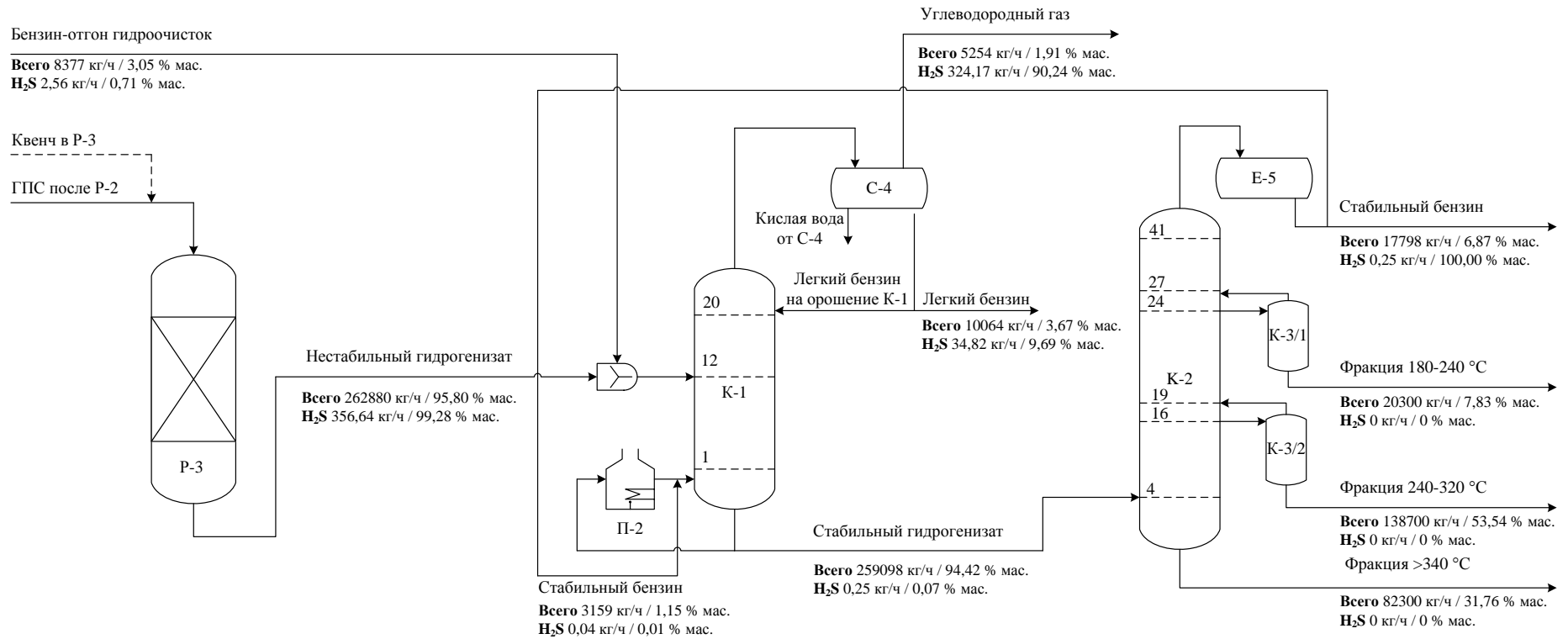


Рисунок 37 – Баланс распределения сероводорода в технологических потоках установки каталитической депарафинизации



Как видно из табл. 23 и рис. 37 сероводород приходит в колонну стабилизации К-1 с нестабильным гидрогенизатом, бензином-отгоном гидроочисток и стабильным бензином, возвращаемым в колонну К-1 с блока ректификации. Наибольшее количество сероводорода приходит с нестабильным гидрогенизатом – продуктом реакторного блока установки каталитической депарафинизации – и составляет 99,28 % от суммарного прихода сероводорода.

Причин неполного отделения сероводорода в колонне К-1 несколько. Во-первых, по проекту установки в качестве компонента сырья предполагалась подача бензина висбрекинга вместе с атмосферным газойлем и прямыми дробными фракциями, но в настоящее время бензин висбрекинга отсутствует в составе сырья. Проектное количество бензина висбрекинга составляет 14 м<sup>3</sup>/ч, что эквивалентно 4800 м<sup>3</sup>/ч паров по колонне К-1, 40 % которых (1920 м<sup>3</sup>/ч) должно выводиться верхом колонны. Во-вторых, мягкий режим реакторного блока позволяет получать лишь незначительное количество легких фракций. В-третьих, бензин-отгон гидроочисток, подаваемый в колонну К-1 в основном (на 97 %) остается в стабильном гидрогенизате.

Но, исходя из наблюдений при эксплуатации колонны К-1, даже наличие бензина висбрекинга и ужесточение режима реакторного блока не обеспечивает полное отделение сероводорода в колонне К-1.

По законам Рауля-Дальтона и Генри распределение углеводородов и сероводорода при рабочих параметрах колонны (температуре и давлении) определяется равновесным содержанием углеводородов и сероводорода в жидкой и паровой фазах.

Поэтому при практически не меняющихся рабочих условиях колонны К-1 увеличить вывод сероводорода возможно только путем создания более мощного парового потока в колонне К-1, что возможно осуществить несколькими способами: повышение расхода орошения, совершенствование схемы направления потоков в колонну путем возврата части стабильного бензина с блока ректификации в низ колонны К-1 и

добавления ВСГ во входной поток в колонну К-1 в смеси с нестабильным гидрогенизатором и бензином-отгоном гидроочисток.

Таким образом, для того, чтобы добиться отсутствия сероводорода в стабильном бензине, выделяемом в колонне ректификации К-2, необходимо провести оптимизацию работы колонны стабилизации К-1 путем определения оптимальной схемы направления потоков и оптимальных режимов с целью достижения отсутствия сероводорода в стабильном гидрогенизаторе и вывода его в составе углеводородного газа и легкого бензина из верхней части колонны. При этом оптимизацию необходимо проводить с учетом взаимосвязи процессов и аппаратов химико-технологической системы (рис. 38), а именно, состава сырья, поступающего на установку каталитической депарафинизации, технологических режимов реакторного блока, результатов протекания процесса в реакторном блоке (углеводородного состава продукта процесса депарафинизации и содержания в нем сероводорода) [121].

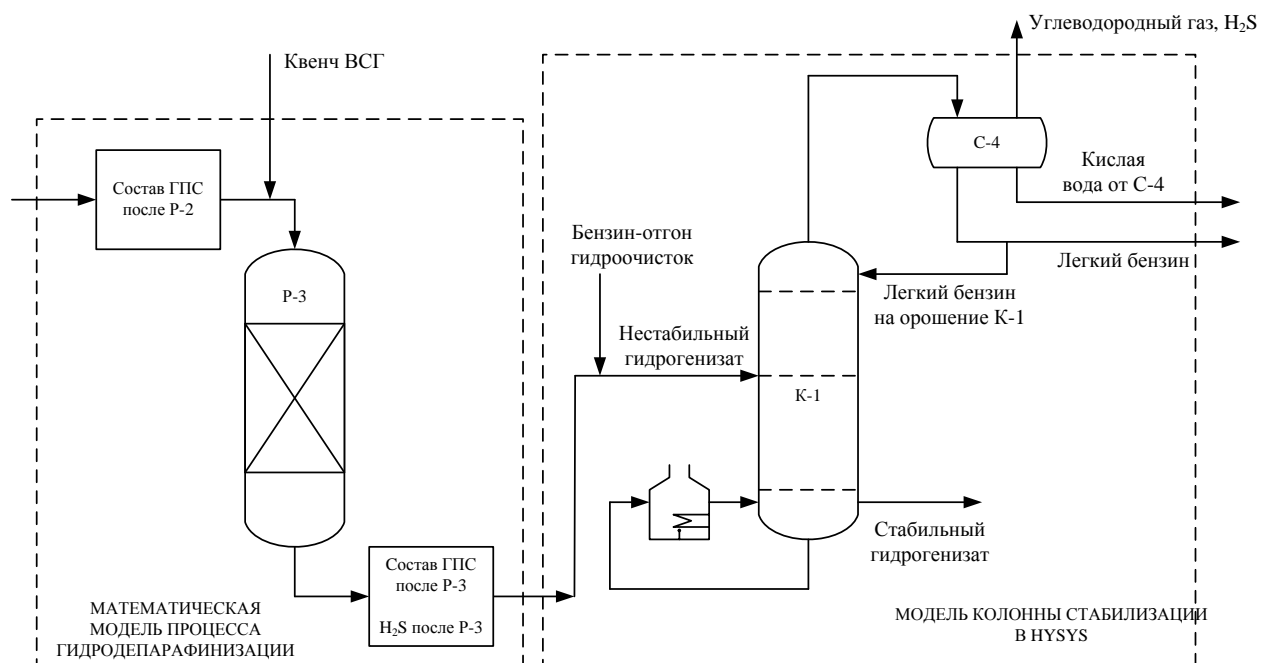


Рисунок 38– Схема сопряженной работы и оптимизации реакторного блока и блока стабилизации

Задачи данной главы диссертации включают: разработку модели колонны стабилизации К-1, прогнозный расчет совместной работы реактора депарафинизации и колонны стабилизации, определение оптимальной схемы

направления потоков и оптимальных режимов работы колонны стабилизации, оценка целесообразности вовлечения получаемого стабильного бензина в переработку на установке риформинга.

### 5.1. Разработка модели колонны стабилизации продукта процесса каталитической депарафинизации

Стабилизация гидрогенизата после реакторного блока происходит в колонне К-1. Внутренний диаметр колонны – 3200 мм, высота – 32505 мм. В колонне установлено 20 клапанных тарелок, наверху – 8 штук двухпоточных, внизу 12 штук четырехпоточных тарелок. Нестабильный гидрогенизат поступает в колонну на 12 тарелку. Технологические условия работы колонны стабилизации представлены в табл. 24.

Таблица 24 – Технологические условия работы колонны К-1

Технологические параметры	Значение
<b>Расход, кг/ч</b>	
Нестабильный гидрогенизат	251139
Бензин-отгон гидроочисток	7574
Стабильный бензин в П-2	1628
Углеводородный газ из С-4	4763
Легкий бензин	15120
Стабильный гидрогенизат в К-2	240458
Острое орошение К-1	49928
<b>Температура, °С</b>	
Низ колонны К-1	313
Верх колонны К-1	99
Питание колонны К-1	236
Выход стабильного гидрогенизата из печи П-2	364
Горячей струи К-1	370
<b>Давление, кПа</b>	
Верх колонны К-1	660
Низ колонны К-1	670

Составы потоков входных и выходных потоков колонны стабилизации представлен в табл. 25.

Таблица 25 – Составы потоков колонны стабилизации К-1

Компонент	Приход в колонну К-1			Расход из колонны К-1		
	НГ	БГО	СБ	УВГ	ЛБ	СБ
Н-парафины C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	0,00	0,65	0,00	60,80	60,80	13,29
Н-парафины C <sub>5</sub> –C <sub>9</sub>	2,23	16,60	16,62	7,46	7,46	30,66
Н-парафины C <sub>10</sub> –C <sub>27</sub>	12,06	5,65	0,01	0,00	0,00	0,00
Олефины	1,01	0,51	1,82	0,00	0,00	2,83
Нафтены	28,1	29,14	30,76	0,00	0,00	6,89
И-парафины	33,01	41,79	42,03	25,57	25,57	45,20
МАУ	21,91	5,62	8,75	0,00	0,00	0,78
ПАУ	1,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сероводород	0,1368	0,0379	0,0100	0,0100	6,1726	0,3460

В табл. 25 приняты следующие обозначения: НГ – нестабильный гидрогенизат; БГО – бензин-отгон гидроочисток; СБ – стабильный бензин; УВГ – углеводородный газ; ЛБ – легкий бензин.

Разработка модели колонны стабилизации осуществлена с применением компьютерной системы HYSYS. В основе расчетов в данной системе лежат термодинамические методы расчета свойств смесей углеводородов.

Первоначальным этапом моделирования колонны в HYSYS является создание списка компонентов исходной смеси и продуктов. Выбор списка компонентов основывается на наличии экспериментальных данных по составам потоков. Далее выбирается уравнение состояния. При моделировании колонны стабилизации К-1 выбрано уравнение состояния Пенга-Робинсона, так как оно является наиболее часто применимым для углеводородных смесей, продуктов нефтехимии. Данной уравнение состояния с достаточной точностью описывает различные системы в широком интервале изменения условий. Используя это уравнение возможен расчет одно-, двух- и трехфазных систем с обеспечением высокой степени надежности.

После задания списка компонентов, уравнения состояния, экспериментальных данных по составу потоков в среду моделирования устанавливается колонна, задаются ее конструкционные параметры и режим работы, спецификация. После этого проводится расчет колонны до тех пор, пока модель не станет адекватной, т.е. составы потоков и режим колонны не

будет соответствовать экспериментальным данным с допустимой степенью погрешности.

## 5.2. Прогнозный расчет работы реактора депарафинизации и колонны стабилизации продукта

Проведен прогнозный расчет выхода сероводорода в стабильном бензине при изменяющемся расходе орошения в колонну К-1.

Составы нестабильного гидрогенизата реакторного процесса каталитической депарафинизации, рассчитанных с использованием кинетической модели процесса каталитической депарафинизации, и состав бензина-отгона гидроочисток, принятого в расчетах, представлены в табл. 26.

Таблица 26 – Составы входных потоков в колонну стабилизации К-1

Компонент	Концентрация, % мас.		
	Нестабильный гидрогенизат (состав-1)	Нестабильный гидрогенизат (состав-2)	Бензин-отгон гидроочисток
Н-парафины C <sub>1</sub> –C <sub>4</sub>	0,00	0,00	0,65
Н-парафины C <sub>5</sub> –C <sub>9</sub>	3,32	3,32	16,60
Н-парафины C <sub>10</sub> –C <sub>27</sub>	12,06	12,06	5,65
Олефины	2,41	2,41	0,51
Нафтены	27,19	37,19	24,79
И-парафины	29,19	29,15	35,94
МАУ	24,14	24,14	15,82
ПАУ	1,54	1,54	0,00
Сероводород	0,14	0,28	0,04

Технологический режим работы колонны стабилизации К-1, принятый для расчета, представлен в табл. 27.

Таблица 27 – Технологический режим работы колонны стабилизации К-1

Технологические параметры	Значение
<b>Расход, кг/ч</b>	
Нестабильный гидрогенизат	251139
Бензин-отгон с гидроочисток	7574
<b>Температура, °С</b>	
Низ колонны К-1	313
Верх колонны К-1	99
Питание колонны К-1	236
Выход стабильного гидрогенизата из печи П-2	364
Горячей струи К-1	370
<b>Давление, кПа</b>	
Верх колонны К-1	660
Низ колонны К-1	670

Проведено исследование влияния расхода орошения в колонну К-1 на выход сероводорода в составе стабильного бензина в диапазоне 70 – 90 м<sup>3</sup>/ч для нестабильного гидрогенизата с различным содержанием сероводорода в: состав-1 (0,14 % мас.) и состав-2 (0,28 % мас.). Результаты расчета представлены в табл. 28.

Таблица 28 – Содержание сероводорода в стабильном бензине в зависимости от расхода орошения в колонну К-1

Расход орошения, м <sup>3</sup> /ч	Нестабильный гидрогенизат (состав-1)	Нестабильный гидрогенизат (состав-2)
	Содержание сероводорода в стабильном бензине, ppm	
70	105,9	221,8
80	12,2	33,5
90	1,1	6,4

Как видно из табл. 28 увеличение расхода орошения приводит к уменьшению содержания сероводорода в стабильном бензине. Так, увеличение расхода орошения в колонну К-1 на 20 м<sup>3</sup>/ч с 70 до 90 м<sup>3</sup>/ч приводит к снижению содержания сероводорода в стабильном бензине на 104,8 ppm для состава-1 и на 215,4 ppm. для состава-2.

Повышение расхода орошения приводит к уменьшению выхода сероводорода в составе стабильного гидрогенизата. Но содержание сероводорода в стабильном бензине имеет высокое значение: для состава-1 – 0,8 ppm, для состава-2 – 1,9 ppm).

Кроме повышения расхода орошения увеличить паровой поток в колонне К-1 возможно путем возврата части стабильного бензина с блока ректификации в низ колонны стабилизации К-1.

Проведен прогнозный расчет содержания сероводорода в составе стабильного бензина в зависимости от количества стабильного бензина, вводимого в низ колонны стабилизации К-1, для двух составов нестабильного гидрогенизата: с высоким и низким содержанием сероводорода (составы нестабильного гидрогенизата приведены в табл. 28), состав стабильного бензина приведен в табл. 27. Схема подачи стабильного бензина изображена на рис. 37. Результаты расчета представлены в табл. 29.

Таблица 29 – Содержание сероводорода в стабильном бензине в зависимости от расхода орошения в колонну К-1 и расхода стабильного бензина

Расход орошения, м <sup>3</sup> /ч	Нестабильный гидрогенизат (состав-1)		Нестабильный гидрогенизат (состав-2)	
	Расход стабильного бензина, м <sup>3</sup> /ч		Расход стабильного бензина, м <sup>3</sup> /ч	
	10	15	10	15
	Содержание сероводорода в стабильном бензине, ppm			
70	114,5	112,5	220,8	220,6
80	12,0	11,8	33,1	32,6
90	1,0	1,0	3,6	3,5

Как видно из табл. 29 усовершенствование схемы направления потоков в колонну стабилизации путем введения стабильного бензина в низ колонны стабилизации способствует повышению эффективности ее работы за счет увеличения парового потока, что приводит к более низким значениям содержания сероводорода в стабильном бензине по сравнению со значениями при работе колонны без ввода стабильного бензина. Так, добавление 10 м<sup>3</sup>/ч стабильного бензина в низ колонны позволяет снизить содержание сероводорода в стабильном бензине до 1,0 ppm (при концентрации сероводорода в сырье равной 0,14 % мас.) и 3,5 ppm (при концентрации сероводорода в сырье равной 0,28 % мас.), тогда как без ввода стабильного бензина эти значения составляют 1,1 и 6,4 ppm для сырья с низким и высоким содержанием сероводорода соответственно. Повышение расхода стабильного бензина в низ колонны стабилизации К-1 до 15 м<sup>3</sup>/ч не приводит к

значительному изменению выхода сероводорода в составе стабильного бензина.

При добавлении стабильного бензина в количестве  $10 \text{ м}^3/\text{ч}$  достигается более высокая степень отделения сероводорода верхом колонны К-1, но содержание сероводорода в стабильном бензине остается высоким, особенно для сырья с высоким содержанием сероводорода.

Решением проблемы неэффективного отделения сероводорода с легкими углеводородами может стать введение в поток сырья ВСГ, что повысит количество легких углеводородов, поступающих в колонну, тем самым повысит паровой поток в колонне.

Проведен прогнозный расчет содержания сероводорода в стабильном бензине в зависимости от количества ВСГ, добавляемого во входной поток колонны стабилизации К-1. Состав ВСГ, принятый для расчетов, приведен в табл. 6 (ВСГ-1). Расход орошения в колонну К-1 принят равным  $90 \text{ м}^3/\text{ч}$ , расход стабильного бензина –  $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ . Результаты расчета представлены в табл. 30.

Таблица 30 – Содержание сероводорода в стабильном бензине в зависимости от расхода ВСГ в колонну стабилизации К-1

Расход ВСГ, $\text{нм}^3/\text{ч}$	Нестабильный гидрогенизат (состав-1)	Нестабильный гидрогенизат (состав-2)
	Содержание сероводорода в стабильном бензине, ppm	
400	0,1	0,1
500	0,0	
600		0,0
700		

Как видно из табл. 30, добавление  $500 \text{ нм}^3/\text{ч}$  ВСГ во входной поток колонны К-1 позволяет достичь отсутствия сероводорода в стабильном бензине для сырья с низким содержанием сероводорода. При этом для сырья с высоким содержанием сероводорода необходимо  $700 \text{ нм}^3/\text{ч}$  для достижения отсутствия сероводорода в стабильном бензине.



### 5.3. Оптимизация схемы направления потоков в колонну стабилизации

Результаты прогнозного расчета сопряженной системы реактора каталитической депарафинизации и колонны стабилизации при различной схеме направления потоков в колонну стабилизации и составах нестабильного гидрогенизата сведены в табл. 31.

Таблица 31 – Результаты прогнозного расчета сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации»

Параметры	Схема направления потоков-1		Схема направления потоков-2		Схема направления потоков-3	
	НГ (состав-1)	НГ (состав-2)	НГ (состав-1)	НГ (состав-2)	НГ (состав-1)	НГ (состав-2)
Расход орошения, м <sup>3</sup> /ч	90	90	90	90	90	90
Расход стабильного бензина, м <sup>3</sup> /ч	0	0	10	10	10	10
Расход ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	0	0	0	0	500	700
Содержание сероводорода в стабильном бензине, ppm	1,1	6,4	1,0	3,6	0,0	0,0

НГ – нестабильный гидрогенизат; БГО – бензин-отгон гидроочисток; ЛБ – легкий бензин; УВГ – углеводородный газ; СГ – стабильный гидрогенизат; СБ – стабильный бензин.

Критерий оптимизации – отсутствие сероводорода в стабильном бензине. Как видно из табл. 31, оптимальная схема направления потоков в колонну

стабилизации – схема направления потоков-3, которая включает введение потоков стабильного бензина и водородсодержащего газа в колонну. При этом оптимальный расход орошения в колонну составляет 90 м<sup>3</sup>/ч, расход стабильного бензина – 10 м<sup>3</sup>/ч. Для продукта с низким содержанием сероводорода (0,14 % мас.) расход водородсодержащего газа составляет 500 нм<sup>3</sup>/ч, для сырья с высоким содержанием сероводорода (0,28 % мас.) расход водородсодержащего газа составляет 700 нм<sup>3</sup>/ч.

Таким образом, показано, что при технологических условиях проведения процесса каталитической депарафинизации в реакторном блоке и в колонне стабилизации, а также при проектном направлении потоков в колонну стабилизации К-1, колонна работает неэффективно: в колонне степень разделения легких компонентов и сероводорода низкая, что обуславливает высокое содержание сероводорода в выходном потоке колонны стабилизации, который поступает на стадию ректификации, где одним из продуктов выделяется стабильный бензин, в котором концентрируется весь сероводород, делая его коррозионным, что требует дополнительной защиты оборудования верхнего тракта колонны ректификации К-2.

Показано решение данной проблемы путем усовершенствования схемы направления потоков в колонну стабилизации введением дополнительных потоков стабильного бензина в низ колонны и ВСГ в смесь питания колонны, а также определения оптимальных режимов работы колонны в зависимости от состава продукта процесса каталитической депарафинизации. Проведение процесса при оптимальной схеме направления потоков и оптимальных условиях позволят снизить содержание сероводорода в стабильном гидрогенизате до следовых количеств и повысить безопасность стабильного бензина, тем самым повысив ресурсоэффективность работы установки каталитической депарафинизации за счет продления срока службы оборудования.

#### 5.4. Повышение ресурсоэффективности процесса каталитической депарафинизации и каталитического риформинга путем оптимального распределения сырьевых и продуктовых потоков

Стабильный бензин, получаемый в качестве одного из целевых продуктов в процессе гидродепарафинизации имеет низкое октановое число, но содержит значительное количество и-парафинов (в среднем 45 % мас.) и нафтенов (в среднем 25 % мас.), которые являются реагентами в целевых реакциях процесса риформинга. С целью повышения октанового числа бензина с установки гидродепарафинизации и увеличения ресурса сырья для установок риформинга он может быть направлен на дальнейшую переработку в процессе риформинга [122, 123].

Схема переработки стабильного бензина каталитической депарафинизации на установке каталитического риформинга представлена на рис. 39.

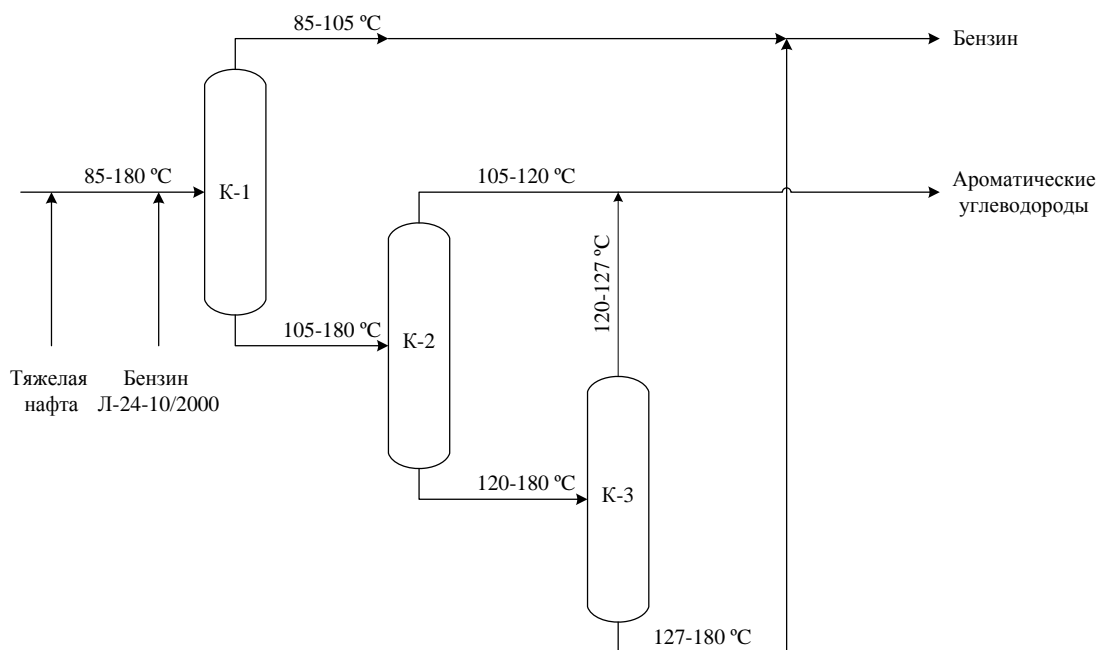


Рисунок 39 – Схема переработки стабильного бензина каталитической депарафинизации на установке каталитического риформинга: К-1, К-2, К-3 – ректификационные колонны.

Стабильный бензин с установки депарафинизации направляют на установку гидроочистки. Далее стабильный бензин депарафинизации

вовлекают в риформинг на производство ксилолов, где выделяют «легкие» компоненты с числом атомов углерода  $C_5-C_6$ , которые отправляют на переработку в процессе риформинга с целью производства бензола. Оставшуюся часть стабильного бензина вовлекают в производство бензинов. Загрузка установки риформинга составляет 240–270 м<sup>3</sup>/ч.

Выход стабильного бензина с установки гидродепарафинизации составляет в среднем 22–28 м<sup>3</sup>/ч.

Таким образом, при вовлечении стабильного бензина ресурс сырья процесса риформинга увеличится в среднем на 8–10 %.

## **Выводы по главе 5**

1. Ввод стабильного бензина в нижнюю часть колонны и водородсодержащего газа в смеси с сырьем колонны повышает количество парового потока в колонне стабилизации за счет увеличения количества легких углеводородов, что выражается снижением выхода сероводорода в составе стабильного бензина. При этом оптимальный технологический режим работы колонны стабилизации зависит от состава продукта реакторного блока процесса депарафинизации: при увеличении содержания сероводорода в составе продукта реакторного блока за счет увеличения содержания олефинов и сероводорода в сырье и протекания реакций образования меркаптанов с последующим их гидрированием с 0,14 до 0,28 % мас. расход водородсодержащего газа в колонну повышается от 500 нм<sup>3</sup>/ч до 700 нм<sup>3</sup>/ч, расход орошения в колонну составляет 90 м<sup>3</sup>/ч, стабильного бензина – 10 м<sup>3</sup>/ч. Проведение процесса при оптимальном режиме обеспечивает снижение содержания сероводорода в составе стабильного бензина с 100,0–220,0 до (0,0±0,1) ppm и тем самым повышает его безопасность за счет снижения его коррозионной активности.

2. Вовлечение стабильного бензина каталитической депарафинизации в переработку на установке каталитического риформинга позволяет повысить эффективность производства за счет увеличения производительности установки риформинга на 8-10 % и повышения качества бензина депарафинизации увеличением его октанового числа с 68-70 пунктов до 96-97 пунктов путем переработки в процессе риформинга.

## Заключение

Совершенствование совместной работы системы «реактор – колонна стабилизации» путем прогнозирования ее работы с использованием математических моделей аппаратов, разработанных на основе сочетания вычислительного и промышленного эксперимента, а также квантово-химических методов, с учетом термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической депарафинизации, позволяет одновременно решить несколько задач производства компонентов дизельных топлив и автомобильных бензинов путем каталитической депарафинизации дизельных фракций. Во-первых, при производстве компонентов зимнего дизельного топлива оптимальный технологический режим позволяет достичь необходимой степени превращения сырья с минимизацией скоростей образования побочных газообразных продуктов и кокса при поддержании высокого выхода дизельных фракций (на уровне 70–75 %) и сохранении ресурса катализатора. Во-вторых, снижение концентрации сероводорода в получаемой бензиновой фракции до  $(0,0 \pm 0,1)$  ppm позволяет снизить коррозионные эффекты в блоке ректификации, тем самым увеличивая срок службы оборудования. В-третьих, направление бензиновой фракции на переработку в процессе риформинга позволяет повысить ее качество за счет повышения октанового числа, а также увеличить ресурс сырья процесса риформинга.

По итогам выполненного исследования сделаны следующие выводы:

1. Схема химических превращений в процессе каталитической депарафинизации содержит 9 групп реагентов: n-парафины  $C_{10}-C_{27}$ , n-парафины  $C_5-C_9$ , олефины, и-парафины, нафтены, моноароматические углеводороды, полиароматические углеводороды, кокс, меркаптаны, 1 индивидуальный компонент – сероводород, 9 реакций: гидрокрекинг n-парафинов  $C_{10}-C_{27}$ , изомеризация n-парафинов через стадию образования олефинов, циклизация и-парафинов, гидрирование

моноароматических, полиароматических углеводородов и меркаптанов, образование кокса из полиароматических соединений, гидрирование меркаптанов. Данная схема химических превращений обусловлена возможностью экспериментального определения содержания указанных групп компонентов и индивидуальных веществ, механизмом протекания указанных реакций на поверхности катализаторов депарафинизации и гидроочистки, а также тем, что учтенные реакции протекают самопроизвольно при термобарических условиях процесса (изменение энергии Гиббса при протекании реакций находится в интервале от  $-8,8$  до  $-252,9$  кДж/моль).

2. Реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации протекают с самыми высокими скоростями и имеют одинаковый порядок значений констант скоростей ( $1,16 \cdot 10^{-2}$  и  $0,93 \cdot 10^{-2}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно); реакции дегидрирования n-парафинов, гидрирования полиароматических углеводородов, образования кокса из полиароматических соединений, образования меркаптанов из олефинов и сероводорода сопоставимы и протекают с более низкой скоростью, что следует из значений констант скоростей, которые на два порядка ниже и составляют  $7,37 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup>,  $0,75 \cdot 10^{-4}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>,  $3,75 \cdot 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> и  $3,08 \cdot 10^{-4}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> соответственно; реакция гидрирования моноароматических углеводородов протекает с наименьшей скоростью (константа скорости равна  $7,34 \cdot 10^{-7}$  л·с<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>).
3. Разработанная математическая модель процесса каталитической депарафинизации адекватно описывает реальный процесс, так как абсолютная погрешность расчета содержаний групп углеводородов не превышает 1,16 % мас. Исходя из этого, модель применима для прогнозирования степени превращения и выхода реагентов и компонентов продукта в процессе, а также его оптимизации в интервале допустимых на производстве технологических параметров (температура 335–365 °С, расход сырья в 295–325 м<sup>3</sup>/ч, расход водородсодержащего газа 35000–

65000  $\text{нм}^3/\text{ч}$ ), что обусловлено учетом термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса.

4. Оптимальные режимы процесса каталитической депарафинизации зависят от состава и расхода сырья и составляют: в диапазоне расхода сырья 295–325  $\text{м}^3/\text{ч}$  оптимальная температура в реакторе депарафинизации находится в интервале 352–356 °С для сырья с высоким содержанием н-парафинов  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{27}$  (19 % мас.), и в интервале 346–350 °С для сырья с низким содержанием н-парафинов  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{27}$  (14 % мас.).
5. Ввод стабильного бензина в нижнюю часть колонны и водородсодержащего газа в смеси с сырьем колонны повышает количество парового потока в колонне стабилизации за счет увеличения количества легких углеводородов, что выражается снижением выхода сероводорода в составе стабильного бензина. При этом оптимальный технологический режим работы колонны стабилизации зависит от состава продукта реакторного блока процесса депарафинизации: при увеличении содержания сероводорода в составе продукта реакторного блока за счет увеличения содержания олефинов и сероводорода в сырье и протекания реакций образования меркаптанов с последующим их гидрированием с 0,14 до 0,28 % мас. расход водородсодержащего газа в колонну повышается от 500  $\text{нм}^3/\text{ч}$  до 700  $\text{нм}^3/\text{ч}$ , расход орошения в колонну составляет 90  $\text{м}^3/\text{ч}$ , стабильного бензина – 10  $\text{м}^3/\text{ч}$ . Проведение процесса при оптимальном режиме обеспечивает снижение содержания сероводорода в составе стабильного бензина с 100,0–220,0 до (0,0±0,1) ppm и тем самым повышает его безопасность за счет снижения его коррозионной активности.
6. Вовлечение стабильного бензина каталитической депарафинизации в переработку на установке каталитического риформинга позволяет повысить эффективность производства за счет увеличения производительности установки риформинга на 8–10 % и повышения качества бензина депарафинизации увеличением его октанового числа



с 68–70 пунктов до 96–97 пунктов путем переработки в процессе риформинга.

Перспективным направлением исследований по теме диссертации является учет нестационарности протекания процесса каталитической депарафинизации за счет постепенной дезактивации катализатора, что позволит прогнозировать процесс и подбирать оптимальные режимы с целью получения максимального количества продуктов заданного качества при сохранении ресурса катализатора, что позволит повысить ресурсоэффективность процесса за счет продления срока его службы.

## Список литературы

1. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 7. – С. 8-11.
2. Хавкин В.А., Винокуров Б.В., Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Виноградова Н.Я. О схемах НПЗ глубокой переработки нефти за рубежом и в России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 5. – С. 3-7.
3. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В. Перспективные технологии для нефтепереработки и нефтехимии // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 1. – С. 9-15.
4. Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 12. – С. 3-7.
5. Хавкин В., Гуляева Л., Виноградова Н., Винокуров Б. Совершенствование производства дизельного топлива // Oil and Gas Journal Russia. – 2011. – № 4. – С. 62-64.
6. Лебедев Б.Л., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Талалаев С.Ю., Штеба В.Э., Камешков А.В., Домнин П.И. Производство зимнего дизельного топлива в России // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 4. – С. 19-27.
7. Киселёва Т.П., Посохова О.М., Целютина М.И., Резниченко И.Д., Алиев Р.Р., Скорникова С.А. Система катализаторов гидроочистки и

- депарафинизации для получения дизельного топлива ЕВРО // Катализ в промышленности. – 2014. – № 2. – С. 45-50.
8. Афанасьев И.П., Лебедев Б.Л., Талалаев С.Ю., Ишмурзин А.В. Исследование сравнительной активности эффективных катализаторов депарафинизации для совершенствования процесса производства зимнего дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 4. – С. 27-29.
  9. Киселева Т.П., Алиев Р.Р., Скорникова С.А. Усовершенствованные катализаторы депарафинизации для получения низкозастывающего дизельного топлива // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 9. – С. 16-19.
  10. Киселева Т.П., Гизетдинова А.Ф., Алиев Р.Р., Скорникова С.А. Влияние природы цеолита на эффективность катализаторов гидроизомеризации и гидродепарафинизации нефтяных фракций // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2015. – № 4. – 2015. – С. 17-24 с.
  11. Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н., Лысенко С.В. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть 1 // Катализ в промышленности. – 2015. – № 1. – С. 27-54.
  12. Капустин В.М., Лурия В.Б. ОАО «Газпромнефть-Московский НПЗ». Модернизация установки гидроочистки с целью получения дизельного топлива Евро-5 // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 1. – С. 31-32.
  13. Анчита Х., Спейт Дж. (ред.) Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы : пер. с англ.; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2012. – 384 с.
  14. Капустин В.М. Инновационное развитие нефтепереработки и нефтехимии России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – С. 3-7.

15. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2013, 27 с.
16. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2009, 10 с.
17. Панов А.В., Генералов В.Н., Виноградова Н.Я., Гуляева Л.А., Хавкин В.А., Шмелькова О.И. Разработка вариантов реконструкции установок гидроочистки ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ» // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 3. – С. 14-18.
18. ГОСТ Р 52368-2005. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2009, 34 с.
19. Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гультияев С.В., Яковлев Н.С.. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: монография. – Тюмень: ТюмГНГУ. – 2009. – 145 с.
20. ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. – М. : Стандартиформ, 2013, 12с.
21. Энглин Б.А.. Применение жидких топлив при низких температурах. – М.: Химия, 1980. – 208 с.
22. Овчинникова А.В., Болдинов В.А., Есипко Е.А., Прозорова И.С. Влияние n-парафинов на низкотемпературные свойства летнего дизельного топлива // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №6. – С. 28-31.
23. Han S., Wang P., Wang Y., Ren T. Impact of alkyl methacrylate–maleic anhydride–alkyl methacrylate terpolymers as cold flow improver on crystallization behavior of diesel fuel // Process Safety and Environmental Protection. – 2010. – Vol. 88. – Issue 1. – P. 41-46.
24. Митусова Т.Н., Сафонова Е.Е., Брагина Г.А., Бармина Л.В. Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению в 2001-2004 гг. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – №1. – С. 12-14.

25. Kondrasheva N.K. Influence of synthetic and natural depressing additives on low-temperature properties of diesel oils of various composition // Chemistry and Technology of fuels and oils. – 2012. – Issue 6. – P. 39-40.
26. Кондрашева Н.К. Влияние депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом на низкотемпературные свойства компонентов легких и тяжелых марок судовых топлив // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 5. – С. 384-392.
27. Патент 2280067 Российская Федерация, МПК C10L1/22. Присадка к дизельному топливу, дизельное топливо / Ланчаков Г.А., Кабанов О.П., Винокуров В.А., Башкатова С.Т., Журавлев А.Н., Кабанова Е.Н. Заявлено 03.03.2005. Опубликовано 20.07.2006. Бюл. № 20. – 5 с.
28. Feng L., Zhang Z., Wang F., Wang T., Yang S. Synthesis and evaluation of alkyl acrylate-vinyl acetate-maleic anhydride terpolymers as cold flow improvers for diesel fuel // Fuel Processing Technology. –2014. – Vol. 118. – P. 42-48.
29. Sharafutdinov I., Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R., Batchvarov A., Petkov P., Rudnev N. Cold flow properties and oxidation stability of blends of near zero sulfur diesel from Ural crude oil and FAME from different origin // Fuel. – 2012. – Vol. 96. – P. 556-567.
30. Matishev V.A. Complexation with Carbamide. Past, Present, Future // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2000. – Vol. 36. – Issue 5. – P. 386-391.
31. Патент 2 458 970 Российская Федерация, Способ депарафинизации нефтепродуктов / Агаев С.Г., Яковлев Н.С., Зима Е.Ю. Заявлено 24.06.2011. Опубликовано 20.08.2012. Бюл. № 23. – 6 с.
32. Мамедов Д.Н., Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Ибрагимов Р.Г., Амиров Н.Н. Промышленный опыт эксплуатации катализатора АГКД-400БН в процессе гидроочистки дизельных дистиллятов, содержащих вторичные компоненты // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2010. – № 3. – С. 24-25.

33. Wandas R., Chrapek T. Hydrotreating of middle distillates from destructive petroleum processing over high-activity catalysts to reduce nitrogen and improve the quality // Fuel Processing Technology. – 2004. – Vol 85. – Issue 1. – P. 1333-1343.
34. Düker A. Improving the cold flow property // Hydrocarbon Engineering. – 2008. – Vol.12. –Issue 11. – P. 44-50.
35. Дружинин О.А. Деструктивные гидрогенизационные процессы при получении низкозастывающих дизельных топлив диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 05.17.07 / ГОУ ВПО «Сибирский государственный технологический университет», ОАО «Ачинский НПЗ ВНК» ОАО «НК»Роснефть»; науч. рук. В.П. Твердохлебов. – Защищена 02.06.2009 г. – Красноярск: 2009. – 122 с.
36. Perry R.I., Davis F.E., Smith R.B. // Oil and Gas. – 1978. – Vol. 76. – № 21. – P. 78.
37. Айрленд Г.Р., Редини К., Рафф А.С., Фава Л. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1979. – № 5. – С. 86-91.
38. Чистяков В.Н., Пиджаков Д.А. Опыт освоения установки гидродепарафинизации дизельного топлива ГДС-850 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – № 7. – С. 7-11.
39. Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Талалаев С.Ю., Лебедев Б.Л. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива смешиванием дизельной и керосиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 4. – С. 10-18.
40. Афанасьев И.П., Лебедев Б.Л., Ишмурзин А.В., Талалаев С.Ю., Вышенцев А.Ю., Антипин С.Г. Мониторинг процесса депарафинизации дизельного топлива и реактивация катализатора SGK-1 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 4. – С. 18-22.
41. Нападовский В.В., Ежов В.В., Баклашов К.В., Лебедев Ю.Н., Левандовский А.С., Мелехин В.В., Зайцев В.Г. Установка глубокого

- гидрооблагораживания дизельного топлива. Строительство и пуск в ОАО «НК «РОСНЕФТЬ»–КОМСОМОЛЬСКИЙ НПЗ» // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 5. – С. 13-17.
42. Бурюкин Ф.А., Косицына С.С., Савич С.А., Смирнова Е.В., Хандархаев С.В. Улучшение качества низкозастывающих дизельных топлив в процессе каталитической гидродепарафинизации // Известия Томского политехнического университета. – 2014.– Т. 325. – № 3. – С. 14-22.
43. Кукс И.В., Капустин В.М., Кузора И.Е., Цветков Д.А. ОАО «Ангарская НХК». Проектные решения для установки гидроочистки и изодепарафинизации дизельного топлива. Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 1. – С. 36-37.
44. Герасимов Д.Н. Изодепарафинизация нефтяного сырья на платиновых цеолитсодержащих катализаторах: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 05.17.07 / Российский Государственный Университет нефти и газа имени И.М. Губкина; науч. рук. С.В. Лысенко. – Защищена 19.06.2014 г. – Москва: 2014. – 134 с.
45. Остроумова В.А. Гидроизомеризация высших n-алканов и дизельных фракций на бифункциональных катализаторах, содержащих мезопористые алюмосиликаты: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 02.00.13 / Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; науч. рук. Э.А. Караганов. – Защищена 14.12.2012 г. – Москва: 2012. – 132 с.
46. Jaroszewska K., Masalska A., Marek D., Jolanta G., Zemska A. Effect of support composition on the activity of Pt and PtMo catalysts in the conversion of n-hexadecane // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 223. – P. 76-86.
47. Eswaramoorthi I., Sundaramurthy V., Lingappan N. Hydroisomerisation of C<sub>6</sub>–C<sub>7</sub> n-alkanes over Pt loaded zirconium containing Al–MCM-41

- molecular sieves // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2004. –Vol. 71. – Issue 1-3. – P. 109-115.
48. Mehla S., Krishnamurthy K.R., Viswanathan B., John M., Niwate Y., Kumar S.A.K., Pai S.M., Newalkar B.L. n-Hexadecane hydroisomerization over BTMACl/TEABr/MTEABr templated ZSM-12 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. –Vol. 177. – P. 120-126.
  49. Martens J.A., Verboekend D., Thomas K., Vanbutsele G., Pérez-Ramírez J., Gilson J. Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite // *Catalysis Today*. – 2013. – Vol. 218-219. – P. 135-142.
  50. Wang G., Liu Q., Su W., Li X., Jiang Z., Fang X., Han C., Li C. Hydroisomerization activity and selectivity of n-dodecane over modified Pt/ZSM-22 catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 335.– Issue 1. – P. 20-27.
  51. Huybrechts W., Thybaut J.W., Waele B.R., Vanbutsele G., Houthoofd K.J., Bertinchamps F., Denayer J.F.M., Gaigneaux E.M., Marin G.B., Baron G.V., Jacobs P.A., Martens J.A. Bifunctional catalytic isomerization of decane over MTT-type aluminosilicate zeolite crystals with siliceous rim // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 239. –Issue 2. – P. 451-459.
  52. Liu Y., Qu W., Chang W., Pan S., Tian Z., Meng X., Rigutto M., Made A., Zhao L., Zheng X., Xiao F. Catalytically active and hierarchically porous SAPO-11 zeolite synthesized in the presence of polyhexamethylene biguanidine // *Journal of Colloid and Interface Science*. – Vol. 418. – 2014. – P. 193-199.
  53. Gong S., Chen N., Nakayama S., Qian E.W. Isomerization of n-alkanes derived from jatropha oil over bifunctional catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2013. – Vol. 370. – P. 14-21.
  54. Tian S., Chen J. Hydroisomerization of n-dodecane on a new kind of bifunctional catalyst: Nickel phosphide supported on SAPO-11 molecular sieve // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 122. – P. 120-128.



55. Mota F.M., Bouchy C., Guillon E., Fecant A., Bats N., Martens J.A. IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain n-alkanes // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 301. – P. 20-29.
56. Karthikeyan D., Lingappan N., Sivasankar B., Jabarathinam N.J. Activity and selectivity for hydroisomerisation of n-decane over Ni impregnated Pd/H-mordenite catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 345. – Issue 1. – P. 18–27.
57. Mihályi R.M., Lónyi F., Beyer H.K., Szegedi Á., Kollár M., Pál-Borbély G., Valyon J. n-Heptane hydroconversion over nickel-loaded aluminum- and/or boron-containing BEA zeolites prepared by recrystallization of magadiite varieties // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – Vol. 367. – 2013. – P. 77-88.
58. Rezgui Y., Guemini M. Hydroisomerization of n-decane over Ni–Pt–W supported on amorphous silica–alumina catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 374. – Issues 1-2. – P. 31-40.
59. Masalska A. Hydrogenation of aromatic compounds during gas oil hydrodewaxing I. Effect of ruthenium content and method of nickel catalyst preparation // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 137. – Issues 2-4. – P. 439-445.
60. Batalha N., Pinard L., Bouchy C., Guillon E., Guisnet M. n-Hexadecane hydroisomerization over Pt-HBEA catalysts. Quantification and effect of the intimacy between metal and protonic sites // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 307. – P. 122-131.
61. Lee H.W., Jeon J.K., Jeong K.E., Kim C.U., Jeong S.Y., Han J., Park Y.K. Hydroisomerization of n-dodecane over Pt/Y zeolites with different acid Characteristics // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Vol. 232. – P. 111-117.
62. Regali F., Liotta L.F., Venezia A.M., Boutonnet M., Järås S. Hydroconversion of n-hexadecane on Pt/silica-alumina catalysts: Effect of metal loading and support acidity on bifunctional and hydrogenolytic

- activity // *Science Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 469. – P. 328-339.
63. Kasian N., Verheyen E., Vanbutsele G., Houthoofd K., Koranyi T.I., Martens J.A., Kirschhock C.E.A. Catalytic activity of germanosilicate UTL zeolite in bifunctional hydroisomerisation of n-decane // *Microporous and Mesoporous Materials*. – Vol. 166. – 2013. – P. 153–160.
64. Dr. Hartmut Weyda, Dr. Ernst Köhler – SÜD-CHEMIE AG. Modern refining concepts – No oil refining without hydroprocessing [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.kfupm.edu.sa/catsymp/Symp12th/Data%5CSudChemie-7.pdf>, свободный
65. Criterion catalysts and technologies. Diesel dewaxing catalysts. [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://s06.static-shell.com/content/dam/shell/static/criterion/downloads/pdf/factsheets/dewaxing-factsheet hires.pdf>, свободный.
66. Rakoczy R. A. Consider catalytic dewaxing as a tool to improve diesel cold-flow properties [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/3224384/Consider-catalytic-dewaxing-as-a-tool-to-improve-diesel-cold-flow-properties.html>, свободный.
67. Жоров Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки. – Химия. – 1973. – 216 с.
68. Ho T.C. Kinetic Modeling of Large-Scale Reaction System // *Catalysis Reviews*. – 2008. – Vol. 50. – Issue 3. – P. 287-378.
69. Jacob S.M., Gross B., Volz S.E., Weekman V.M. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking // *AIChE Journal*. – 1976. – Vol. 22. – Issue 4. – P. 701-713.
70. Lababidi H.M.S., Al Humaidan F.S. Modeling the hydrocracking kinetics of atmospheric residue in hydrotreating process by the continuous lumping approach // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – Issue 5. – P. 1939-1949.

71. Stangeland B.E. A kinetic model for the prediction of hydrocracker yields // *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1974. – Vol. 13. – Issue 1. – P. 71-76.
72. Weekman V.W., Nace D.M. Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors // *AIChE Journal*. – 1970. – Vol. 16. – Issue 3. – P. 397-404.
73. Lee L.S., Chen Y.W., Huang T.N., Pan W.Y. Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 1989. – Vol. 67. – Issue 4. – P. 615-619.
74. Krishna R., Saxena A.K., Use of an axial-dispersion model for kinetic description of hydrocracking // *Chemical Engineering Science*. – Vol. 44. – Issue 3. – P. 703-712.
75. Mohanty S., Saraf D.N., Kunzru D. Modeling of a hydrocracking reactor // *Fuel Processing Technology*. – 1991. – Vol. 29. – Issues 1-2. – P. 1-17.
76. Ancheyta-Juarez J., Lopeza-Isunza F., Aguilar-Rodriguez E., Moreno-Mayorga J.C. A strategy for kinetic parameter estimation in the fluid catalytic cracking process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Vol. 36. – Issue 12. – P. 5170-5174.
77. Ancheyta J., Sotelo R. Kinetic modeling of vacuum gasoil catalytic cracking // *Journal of the Mexican Chemical Society*. – 2002. – Vol. 46. – Issue 1. – P. 38-42.
78. de Almeida R.M. Guirardello R. Hydroconversion kinetics of Marlin vacuum residue // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 109. – Issues 1-4. – P. 104-111.
79. Bollas G.M., Lappas A.A., Iatridis D.K., Vasalos I.A. Five-lumps kinetic model with selective catalyst deactivation for the prediction of the product selectivity in the fluid catalytic cracking process // *Catalysis today*. – 2007. – Vol. 127. – Issues 1-4. – P. 31-43.

80. Balasubramanian P., Pushpavanam S. Model discrimination in hydrocracking of vacuum gas oil using discrete lumped kinetics // *Fuel*. – 2008. – Vol. 87. – Issues 8-9. – P. 1660-1672.
81. Krishan P. C., Balasubramanian P. Analytical solution for discrete lumped kinetic equations in hydrocracking of heavier petroleum fractions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Vol. 48. – Issue 14. – P. 6608-6617.
82. Sadighi S., Ahmad A., Rashidzadeh M. 4-lump kinetic model for vacuum gas oil hydrocracker involving hydrogen consumption // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 27. – Issue 4. – P. 1099-1108.
83. Мурзагалеев Т.М. Исследование превращений высокомолекулярных нефтяных компонентов в присутствии катализаторов на основе цеолитов и нанопорошков металлов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 02.00.13 / Федеральное государственной бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук; науч. рук. А.В. Восьмериков. – Защищена 12.09.2012 г. – Томск: 2012. – 131 с.
84. Zhou H., Lu J., Cao Z., Shi J., Pan M., Li W., Jiang Q. Modeling and optimization of an industrial hydrocracking unit to improve the yield of diesel or kerosene // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90. – P. 3521-3530.
85. Puron H., Arcelus-Arrillaga P., Chin K.K., Pinilla J.L., Fidalgo B., Millan M. Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages // *Fuel*. – 2014. – Vol. 117. – P. 408-414.
86. Froment G.F. Single event kinetic modelling of complex catalytic processes // *Catalysis Reviews*. – 2005. – Vol. 45. – P. 83-124.
87. Ancheyta J., Sanchez S., Rodrigues M.A. Kinetic modelling of hydrocracking of heavy oil fraction: a review // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 109. – Issues 1-4. – P. 76-92.
88. Baltanas M.A., Van Raemdonck K.K., Froment G.F., Mohedas S.R. Fundamental kinetic modeling of hydroisomerization and hydrocracking on

- noble-metal-loaded faujasites. 1. Rate parameters for hydroisomerization // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1989. – Vol. 28. – Issue 7. – P. 899-910.
89. Vynckier E., Froment G.F. Modelling of the kinetics of complex processes based upon elementary steps, in: *Kinetic and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures* (G. Astarita and S. I. Sandler, Eds.). – Elsevier, Amsterdam. 1991. – P. 131-161.
90. Feng W., Vynckier E., Froment G.F. Single event kinetics of catalytic cracking // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1993. – Vol. 32. – Issue 12. – P. 2997-3005.
91. Schweitzer J. M., Galtier P., Schweich D. A single events kinetic model for the hydrocracking of paraffins in a three-phase reactor // *Chemical Engineering Science*. – 1999. – Vol. 54. – Issues 13-14. – P. 2441-2452.
92. Martens G.G., Marin G.B., Martens J.A., Jacobs P.A., Baron G.V. A fundamental kinetic model for hydrocracking of C<sub>8</sub> to C<sub>12</sub> Alkanes on Pt/US–Y Zeolites // *Journal of Catalysis*. – Vol. 195. – Issue 2. – P. 253-267.
93. Топильников В.И., Сосна М.Х. Моделирование процесса гидрокрекинга парафиновых углеводородов // *Химия и технология топлив и масел*. – 2012. – № 2. – С. 34-38.
94. Топильников В.И., Сосна М.Х., Лapidус А.П. Разработка модели процесса гидрокрекинга нормальных парафинов // *Химия твердого топлива*. – 2012. – № 2. – С. 25-31.
95. Shahrouzi J.R., Guillaume D., Rouchon P., da Costa P. Stochastic simulation and single events kinetic modeling: application to olefin oligomerization // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 47. – Issue 13. – P. 4308-4316.
96. Kumar H., Froment G.F. Mechanistic kinetic modeling of the hydrocracking of complex feedstocks, such as vacuum gas oils // *Industrial*

- & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46. – Issue 18. – P. 5881-5897.
97. Лазьян Ю.И., Лазьян Н.Г., Гуляева Л.А., Курганов В.М. Кинетическая модель гидродепарафинизации керосиновой фракции // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 5. – С. 9-12.
98. Rufer A., Werner A., Reschetilowski W. A study on the bifunctional isomerization of *n*-decane using a superior combination of design of experiments and kinetic modeling // Chemical Engineering Science. – 2013. – Vol. 87. – P. 160-172.
99. Vandegheuchte B.D., Thybaut J.W., Detavernier C., Deduytsche D., Dendooven J., Martens J.A., Sree S.P., Korányi T.I., Marin G.B. A single-event assessment of *n*-alkane hydroconversion on ultrastable Y zeolites after Atomic Layer Deposition of alumina // Journal of Catalysis. – 2014. – Vol. 311. – P. 433-446.
100. Chen Z., Xu J., Fan Y., Shi G., Bao X. Reaction mechanism and kinetic modeling of hydroisomerization and hydroaromatization of fluid catalytic cracking naphtha // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 130. – P. 117-126.
101. Технологический регламент установки Л-24-10/2000 «Установка гидродепарафинизации смеси атмосферного газойля с бензином висбрекинга». – 2013. – 531 с.
102. Салихов А.И. Каталитическая гидродепарафинизация дизельного топлива и бензина на цеолит содержащих катализаторах: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.07 / Уфимский государственный нефтяной технический университет; науч. рук. А.Ф. Ишкильдин. – Защищена 07.03.2003 г. – Уфа: 2003. – 124 с.
103. Михаил Гаврилович Слинко – служение Науке и Отечеству / сост. М.М. Слинко, А.С. Носков, В.А. Чумаченко, Н.П. Беляев; отв. ред.

- В.Н. Пармон; Рос. акад. наук, Сиб. Отд-е, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2014. – 540 с.
104. Боресков Г.К., Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов // Теоретические основы химической технологии. – 1967. – Т. 1. – № 1. – С. 5-16.
105. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. – Новосибирск: Наука. – 1968. – 96 с.
106. Слинько М.Г. Кинетические исследования – основа математического моделирования химических процессов и реакторов // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13. – № 3. – С. 566-580.
107. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия. – 1985. – 448 с.
108. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений: пер. с англ. / Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. – М.: Мир. – 1971. – 807 с.
109. Ахметов С.А., Аль-Окла В.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем / под ред. Умергелина Т.Г.. – Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ. – 2003. – 160 с.
110. Францина Е.В. Прогнозирование работы промышленного реактора дегидрирования высших алканов с использованием нестационарной кинетической модели: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08, 02.00.13 / ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; науч. рук. А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. – Защищена 27.09.2011 г. – Томск: 2011. – 155 с.
111. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета. Химия. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 129-133.

112. Полещук, О. Х. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул / О. Х. Полещук, Д.М. Кижнер. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.
113. Хурсан С.Л. Квантовая механика и квантовая химия. – Уфа: ЧП Раянов. – 2005. – 164 с.
114. Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Силко Г.Ю., Францина Е.В. Оптимизация технологического режима установки гидродепарафинизации дизельных топлив методом математического моделирования // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014 – Т. 57. – Вып. 11. – С. 90-92.
115. Мейерс Р.А. (ред.) Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд.; под ред. О.Ф. Глагольевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 944 с.
116. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: STT. – 2000. – 192 с.
117. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия. – 1971. – 704 с.
118. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия. – 1987. – 576 с.
119. Фетисова В.А. Повышение эффективности процесса алкилирования бензола высшими олефинами с использованием метода математического моделирования: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.08 / ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; науч. рук. Э.Д. Иванчина. – Защищена 20.03.2012 г. – Томск: 2012. – 143 с.
120. Belinskaya N., Ivanchina E., Ivashkina E., Frantsina E., Silko G. Optimal technological parameters of diesel fuel hydroisomerization unit work



- investigation by means of mathematical modelling method // *Procedia Chemistry*. – 2014 – Vol. 10. – P. 258-266.
121. Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Chuzlov V.A., Faleev S.A. Mathematical modeling of the process of catalytic hydrodewaxing of atmospheric gasoil considering the interconnection of the technological scheme devices // *Procedia Engineering*. – 2015 – Vol. 113. – P. 68-72.
122. Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Силко Г.Ю. Оптимизация углеводородного состава сырья на установках риформинга и гидродепарафинизации методом математического моделирования // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2013 – № 10. – С. 14-18.
123. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Фалеев С.А. Исследование закономерностей превращения углеводородов в реакторах риформинга и гидродепарафинизации с целью увеличения ресурса перерабатываемого сырья методом математического моделирования // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8. – ч. 3. – С. 534-538.

## Приложение А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



# СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2014661067

**Система сопровождения процесса каталитической гидродепарафинизации прямогонных дизельных фракций**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Белинская Наталия Сергеевна (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Францина Евгения Владимировна (RU), Силко Галина Юрьевна (RU)*

Заявка № **2014618748**

Дата поступления **01 сентября 2014 г.**

Дата государственной регистрации  
в Реестре программ для ЭВМ **22 октября 2014 г.**

*Врио руководителя Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Л.Л. Кирий*

