

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

### Подсекция 2 – Химические технологии подготовки и переработки горючих ископаемых

#### НОВЫЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ АТМОСФЕРНОГО И ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА ЗИМНИХ И АРКТИЧЕСКИХ МАРОК

**Н.С. Белинская**

Научный руководитель - профессор Э.Д. Иванчина

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

В последние десятилетия наблюдается тенденция истощения запасов легкоизвлекаемой нефти, вследствие чего прирост нефтедобычи обеспечивается за счет тяжелой, трудноизвлекаемой нефти. Тяжелая нефть характеризуется высокой вязкостью и плотностью, высоким содержанием парафинов, смол и асфальтенов, серы и металлов (ванадия, никеля) [10]. Эти факторы значительно усложняют переработку тяжелой нефти в светлые нефтепродукты с высокой добавленной стоимостью и приводит к необходимости введения в эксплуатацию новых и наращивания мощностей имеющихся процессов глубокой переработки нефти, таких как гидрокрекинг и депарафинизация.

Процесс гидрокрекинга позволяет перерабатывать высококипящие фракции (вакуумный газойль, атмосферный остаток) в более ценные продукты (бензин, керосин и малосернистое дизельное топливо). Дизельные фракции, получаемые в процессе гидрокрекинга, обладают высоким качеством, а именно высоким цетановым числом и низким содержанием серы. Таким образом, средние дистилляты являются наиболее ценными продуктами процесса гидрокрекинга [4].

В сложившихся условиях необходимости переработки тяжелых фракций нефти, в составе которых присутствует значительное количество длинноцепочечных n-парафинов, обладающих положительными температурами застывания, перед нефтепереработчиками возникает и другая актуальная проблема – производство дизельного топлива, соответствующего зимним и арктическим маркам по низкотемпературным свойствам, спрос на которые растет в связи с освоением арктических территорий и развитием экономического потенциала регионов, большая часть которых расположена в зонах холодного климата [8]. Процесс каталитической депарафинизации позволяет перерабатывать средние дистилляты (в том числе атмосферный газойль) в компоненты низкозастывающих сортов дизельного топлива [9].

Процессы гидрокрекинга и депарафинизации протекают в присутствии водорода на бифункциональных катализаторах. Основной реакцией в обоих процессах является селективный гидрокрекинг длинноцепочечных парафинов. Постоянно изменяющийся состав сырья и непрерывная дезактивация катализатора в ходе эксплуатации промышленных процессов гидрокрекинга и депарафинизации обуславливает нестационарный характер протекания данных процессов.

В нефтепереработке решение задач прогнозирования и оптимизации выхода, состава и свойств получаемых продуктов в зависимости от состава сырья, технологических условий и активности катализатора в условиях нестационарности успешно осуществляется с применением математических моделей, разработанных на физико-химической основе изучаемых процессов.

В настоящее время для исследования процессов гидрокрекинга и депарафинизации разработаны модели, основанные на группировке реагирующих веществ по фракциям [3], а также более подробные модели, которые основываются на объединении реагирующих веществ по группам: парафины, нафтены, ароматические углеводороды [1]. Такие упрощения химизма процесса гидрокрекинга обусловлены высокой стоимостью, а в некоторых случаях и невозможностью определения содержания индивидуальных углеводородов в тяжелом сырье и продуктах процессов гидрокрекинга и депарафинизации. С другой стороны, распределение n-парафинов в дизельных фракциях возможно определить с помощью метода газовой хроматографии. Однако, разработанные модели не учитывают распределение содержания n-парафинов и их реакционную способность в целевой реакции гидрокрекинга.

При этом, для решения задачи прогнозирования низкотемпературных свойств получаемых дизельных топлив принципиально важным является определение в их составе количества длинноцепочечных n-парафинов, которые оказывают решающее влияние на температуру помутнения, предельную температуру фильтруемости и температуру застывания [7]. Температура застывания n-парафинов, содержащихся в дизельных фракциях, варьируется от  $-10^{\circ}\text{C}$  для n-додекана ( $\text{n-C}_{12}\text{H}_{26}$ ) до  $+60^{\circ}\text{C}$  для n-гептакозана ( $\text{n-C}_{27}\text{H}_{56}$ ). Также известно, что реакционная способность n-парафинов в реакциях гидрокрекинга увеличивается с увеличением числа атомов в молекуле [6]. Кроме того, при протекании реакции гидрокрекинга n-парафинов наблюдается разная вероятность

разрыва связи в том или ином положении в молекуле, что также сказывается на распределении содержания n-парафинов в продукте.

Исходя из вышесказанного, возникла необходимость разработки нового подхода к моделированию процессов гидрокрекинга и депарафинизации, основанного на учете

1. распределения содержания n-парафинов в сырье и продуктах;
2. реакционной способности n-парафинов в реакции гидрокрекинга в зависимости от длины цепи;
3. вероятности разрыва связи в том или ином положении в молекуле n-парафина;
4. факторов нестационарности протекания процессов (таких как изменяющийся состав сырья и дезактивация катализатора).

Также использование данного подхода предполагает разделение элементарных химических превращений на следующие группы реакций: реакции, протекающие без участия водорода; реакции, протекающие с участием водорода; реакции гидрокрекинга n-парафинов.

Для разработки нового подхода к моделированию процессов гидрокрекинга и депарафинизации необходимо решить следующие задачи:

1. выявление функции распределения содержания длинноцепочечных n-парафинов в сырьевых и продуктовых фракциях методом газовой хроматографии;
2. выявление функции реакционной способности n-парафинов в реакциях гидрокрекинга в зависимости от числа атомов углерод в молекуле путем расчета значений термодинамической вероятности протекания реакций n-парафинов с различной длиной цепи с использованием квантово-химических методов;
3. выявление функции вероятности разрыва связи в том или ином положении в молекуле n-парафина путем расчета значений термодинамической вероятности разрыва связи в различном положении с использованием квантово-химических методов;
4. разработка уравнений математических моделей процессов гидрокрекинга и депарафинизации, учитывающих реакции, протекающие без участия водорода; реакции, протекающие с участием водорода; реакции гидрокрекинга n-парафинов;
5. выявление полуэмпирических и эмпирических соотношений между составом получаемого дизельного топлива и его низкотемпературными свойствами (зависимость предельной температуры фильтруемости от содержания n-парафинов);
6. разработка алгоритма и компьютерной моделирующей системы для нахождения параметров модели (кинетических параметров, коэффициентов дезактивации) и проведения прогнозных расчетов.

Согласно литературным данным по определению состава вакуумного газойля и результатам определения состава дизельных фракций методом газовой хроматографии, функция распределения содержания длинноцепочечных n-парафинов приблизительно представляет собой нормальное распределение (распределение Гаусса), рис. 1 [5], 2 [2].

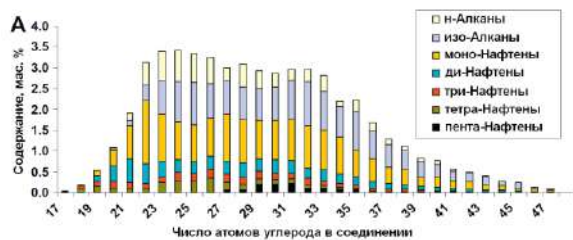


Рис. 1 Распределение содержания n-парафинов в вакуумном газойле

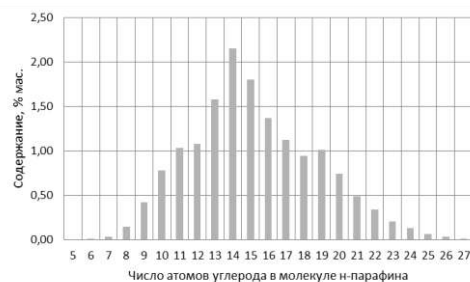


Рис. 2 Распределение содержания n-парафинов в дизельной фракции

Функция вероятности разрыва связи в том или ином положении в молекуле n-парафина заложена в модель в виде матрицы вероятности разрыва связей для n-парафинов  $C_{12}$ - $C_{27}$  (для процесса депарафинизации), для n-парафинов  $C_{22}$ - $C_{40}$ , разработанной на основе термодинамической вероятности разрыва связи в различном положении.

В таблице 1 представлена фрагмент матрицы термодинамической вероятности разрыва связи в реакции гидрокрекинга при различном положении связи в молекуле n-парафина.

**Изменение энергии Гиббса реакции гидрокрекинга при разрыве связи в различном положении  
в молекуле n-парафина**

№ атома углерода (положение разрыва связи)	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	C <sub>i</sub> H <sub>i+2</sub> i = 16÷26	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>
1	-71,67	-81,78	-70,36	-82,83	...	-77,42
2	-74,20	-75,66	-74,35	-75,40		-76,41
3	-80,77	-79,69	-79,69	-90,85		-83,79
4	-83,62	-87,09	-84,50	-87,06		-85,15
5	-81,25	-88,82	-80,87	-90,80		-85,59
6	-83,93	-88,05	-84,20	-88,71		-87,27
7	-	-	-80,74	-89,36		-86,75
...	...	...	...	...		...
14	-	-	-	-		-88,18

Общий вид уравнений математических моделей процессов гидрокрекинга и депарафинизации записывается следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_i(x, \tau)}{d\tau} = \sum_{m=1}^p k_m(x) C_i(x, \tau) + \sum_{m=1}^p k_m(x) C_i(x, \tau) C_{H_2} + \sum_{s=1}^n C_{H_2} \int_{x_i}^b k_m(x) C_s(x', \tau) v_m(x, x') dx' \\ \frac{dT(\tau)}{d\tau} = -\frac{1}{C_p^m} \sum_{j=1}^n \Delta H_j \int_{x_i}^b k_j(x') C_j(x') dx' \end{cases}$$

$C_i(x, \tau)$ ,  $k_m(x)$  – функции распределения содержания углеводородов и констант скоростей реакций;  $v_m(x, x')$  – функции распределения вероятностей разрыва связей при гидрокрекинге парафиновых углеводородов;  $\tau$  – время пребывания реагентов в зоне реакции, с;  $T(\tau)$  – изменение температуры в ходе процесса, К;  $C_p^m$  – теплоемкость смеси, Дж/моль·К;  $\Delta H_j$  – изменение энтальпии в ходе реакции, кДж/моль;  $x$  – число атомов углерода в молекуле углеводорода;  $i$  – количество групп углеводородов (парафины, изопарафины, циклоалканы, ароматические, смолы, кокс).

Первое слагаемое в уравнении материального баланса описывает реакции, в которых водород не участвует, второе – реакции, идущие с участием водорода, третье – реакции гидрокрекинга парафиновых углеводородов.

Реализация алгоритма и компьютерной моделирующей системы для нахождения параметров модели (кинетических параметров, коэффициентов дезактивации) и проведения прогнозных расчетов осуществляется с использованием языка программирования Pascal в среде Delphi 7.

Такой подход к моделированию позволит более детально исследовать процессы гидрокрекинга и депарафинизации, прогнозировать выход и низкотемпературные свойства получаемых дизельных топлив в зависимости от состава сырья, технологических условий и активности катализатора, а также определять степень дезактивации катализаторов в зависимости от объема переработанного сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», проект № 10.13268.2018/8.9.

#### Литература

1. Becker P.J., Serrand N., Celse B., Guillaume D., Dulpt H. Comparing hydrocracking models: Continuous lumping vs. single events // Fuel. – 2016. – Vol 165. – P. 306-315.
2. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. Unsteady-state mathematical model of diesel fuels catalytic dewaxing process // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 329. – P. 214-220.
3. Cristian J., Calderón, Jorge Ancheyta. Modeling of CSTR and SPR small-scale isothermal reactors for heavy oil hydrocracking and hydrotreating // Fuel. – 2018. – Vol 216. – P. 852-860.
4. Dik P.P., Danilova I.G., Golubev I.S., Kazakov M.O., Nadeina K.A., Budukva S.V., Pereyma V.Yu., Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Bok T.O., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Noskov A.S. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of zeolite properties // Fuel. – 2019. – Vol. 237. – P. 178-190.
5. Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M. C. Application to SFC-GCxGC to heavy petroleum fractions analysis // Fuel. – 2013. – V. 104. – P. 583–592.
6. Flinn R. A., Larson A., Beuther H. The mechanism of catalytic hydrocracking // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 1960. – Vol. 52. – P. 745.
7. 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.
8. Синюта В.Р., Орловская Н.Ф. Производство арктических дизельных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – №9. – С. 16-18.
9. Хавкин В.А. Гидрогенизационные процессы переработки нефти с получением дизельного топлива современного уровня качества // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – №5. – С. 18-20.
10. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. Классификация трудноизвлекаемых нефтей и анализ их качественных особенностей // Химия и технология топлив и масел. – 2016. – №4. – С. 50-56.