

3. Glushkov D.O., Lyrshchikov S.Y., Shevyrev S. A. and Strizhak P.A., Burning Properties of Slurry Based on Coal and Oil Processing Waste // Energy & Fuels. – 2016. – V 30 (4). – P. 3441 – 3450.
4. Hadad T., Gurka R., Effects of particle size, concentration and surface coating on turbulent flow properties obtained using PIV/PTV // Exp. Therm. Fluid Sci. – 2013. – V 45. – P. 203 – 212.
5. Kjiro-Kleczkowska A., Combustion of coal-water suspensions // Fuel. – 2011. – V 90 (2). –P. 865 – 877.
6. Young C.N., Johnson D.A., Weckman E.J., A model-based validation framework for PIV and PTV // Exp. Fluids. – 2004. – V 36 (1). – P. 23 – 35.
7. Zaitsev A.S., R.I. Egorov, trizhak P.A. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes // Fuel. – 2018. – V. 212. – P. 347 – 352.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>

У.Н. Копычева

Научный руководитель - ассистент Чузлов В.А.

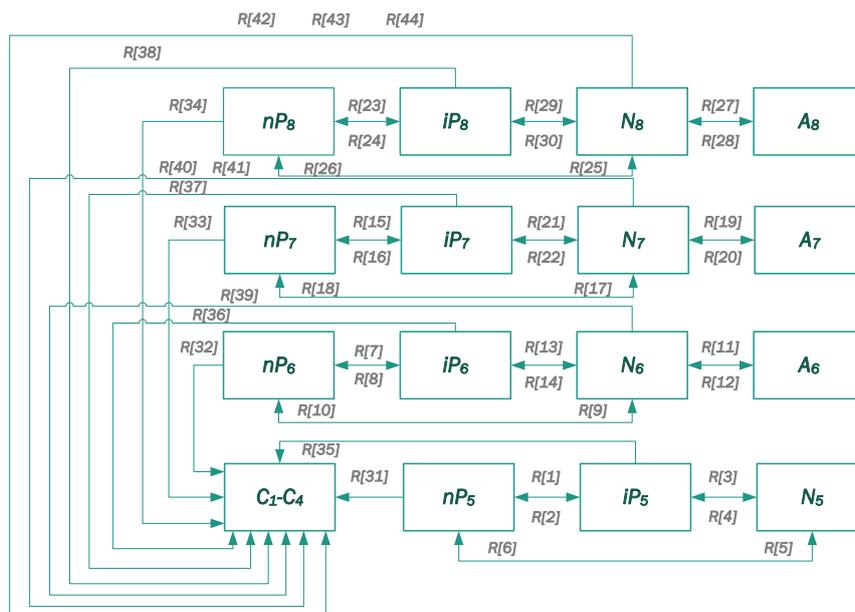
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Основным направлением устойчивого развития экономики России является добыча и переработка нефти и газа. Разработка и внедрение технологий, позволяющих улучшить качество продуктов нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий, является ключевым фактором успешного развития данной отрасли отечественной промышленности.

Более 30 % потребляемой продукции нефтехимического комплекса на внутреннем рынке приходится на долю автомобильных бензинов. При производстве высокооктановых и экологически чистых компонентов бензинов эффективной технологией является изомеризация бензиновых фракций. Данный процесс позволяет улучшить эксплуатационные свойства прямогонных бензиновых фракций и рафинатов каталитического риформинга, имеющих большое количество линейных парафинов с низким октановым числом.

Математическая модель позволяет рассчитывать состав и свойства изомеризата при различных технологических условиях процесса изомеризации и переменном компонентном составе легких бензиновых фракций, содержащих углеводороды гептанового и октанового рядов. Так же, возможен подбор оптимальных условий проведения процесса для увеличения выхода диметилзамещенных изомеров и снижения вклада побочных реакций гидрокрекинга углеводородов.

Реакции каталитической изомеризации n-парафинов протекают в несколько стадий по карбени-ионному механизму. Основываясь на результатах лабораторных испытаний установки изомеризации гептановой фракции [1], в работе была составлена формализованная схема превращения углеводородов с числом атома углерода до C<sub>8</sub> (Рисунок 1). В предложенной схеме химических превращений углеводороды объединены в группы со схожими физико-химическими, реакционной способностью и термодинамическими свойствами. Схема обусловлена не только механизмом протекания химической реакции на поверхности бифункционального катализатора изомеризации, но и возможностью самопроизвольного превращения с точки зрения термодинамики.



**Рис. 1** Формализованная схема химических превращений процесса каталитической изомеризации углеводородов C<sub>7+</sub>.

На процесс изомеризации  $C_{7+}$  - фракции оказывают влияние состав исходного сырья и технологические параметры: температура, давление, расход. В таблице 1 представлен групповой состав сырья реактора изомеризации.

Таблица 1

Состав потоков изомеризации легких бензинов

Компоненты	Состав потоков, % мас.				
	Сырье 1	Сырье 2	Сырье 3	Сырье 4	Сырье 5
C1-C4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
н-C5	0,82	0,00	1,03	4,79	0,69
изо-C5	0,31	0,00	0,27	7,14	0,95
Нафтены C5	0,00	0,00	0,13	0,34	0,08
н-C6	1,95	0,12	10,45	12,09	12,65
изо-C6	0,36	0,00	4,69	20,06	14,70
Нафтены C6	3,35	0,00	23,21	4,69	9,77
Бензол	0,25	0,00	0,72	12,86	0,83
н-C7	30,63	34,47	7,42	4,69	14,89
изо-C7	28,19	31,62	27,41	17,24	19,50
Нафтены C7	20,58	2,36	10,23	1,79	16,34
Ароматические углеводороды C7	3,24	5,81	0,29	10,39	2,65
Сумма углеводородов C8	10,32	25,61	14,17	3,92	6,80

На рисунке 2 представлена зависимость октанового числа высокооктановой фракции от углеводородного состава исходного сырья. В соответствии с результатами расчета, сырье, содержащие от 60 мас.% углеводородов C7-C8 имеет максимальное октановое число, имеющее значение от 85 до 88 пунктов. На качество продуктов оказывает влияние содержание углеводородов гексанового ряда, при их содержании более 5 мас.% исходной смеси октановое число целевой фракции уменьшается на 2-4 пункта.

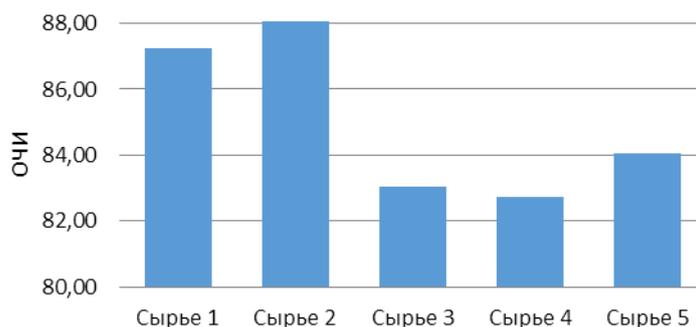


Рис. 2 Зависимость октанового числа высокооктановой фракции от состава исходного сырья

Непосредственное влияние на октановое число оказывает температура и скорость подачи сырья в реактор изомеризации. Рисунок 3 описывает зависимость от технологических параметров.

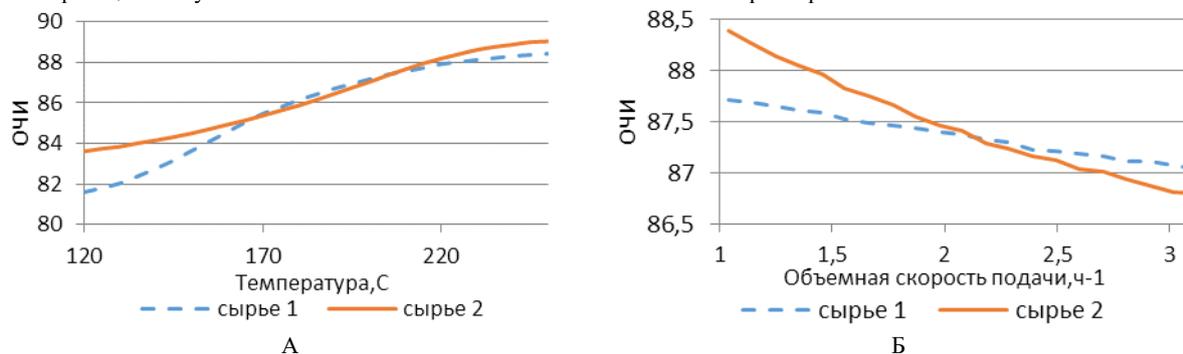


Рис. 3 Зависимость октанового числа высокооктановой фракции от: А – температуры, Б – объемной скорости подачи сырья

Оптимальная температура составляет 200<sup>o</sup>C, при повышении температуры увеличивается октановое число, при этом происходит увеличение выхода фракции C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> за счет ускорения процессов гидрокрекинга. При объемной скорости подачи сырья менее 2,5 ч<sup>-1</sup> уменьшается выход изомеризата за счет образования углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Скорость подачи, превышающая оптимальное значение, приводит к уменьшению октанового числа высокооктановой фракции.

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

---

Применение математической модели процесса изомеризации позволяет оценить влияние технологического режима в условиях переменного состава перерабатываемого сырья.

Литература

1. Патент РФ RU 2321575 С1, 19.06.2006. Шакун А.Н., Федорова М.Л. Способ изомеризации легких бензиновых фракций // Патент России № 2321575. 2008. Бюл. № 10.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ  
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ УЧЕТА ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА**

**Е.П. Коткова, Н.И. Кривцова, Е.В. Францина**

Научный руководитель - профессор Э.Д. Иванчина

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

В настоящее время процесс гидроочистки дизельного топлива является самым крупнотоннажным вторичным процессом и присутствует практически на каждом НПЗ. В связи с этим задача поиска новых эффективных методов его управления является актуальной.

Основным из таких методов является метод математического моделирования, учитывающий как кинетику превращения веществ, так и ее изменение за счет процесса дезактивации катализатора.

Катализатор в условиях гидроочистки со временем снижает свою активность в результате сложных физических и химических явлений. Нестационарность промышленного процесса гидроочистки выражается изменением активности катализатора в течение рабочего цикла вследствие отравления, старения и коксообразования.

Кокс на поверхности катализатора в условиях гидроочистки образуется в результате реакций поликонденсации ароматических углеводородов, дегидрирования циклопарафиновых углеводородов. Образовавшиеся нежелательные для каталитической поверхности соединения, откладываясь и накапливаясь на ней, блокируют кислотные активные центры, тем самым снижая их доступность для протекания реакций, характер активности этих центров при этом не изменяется.

Активность катализатора выражается как отношение скорости реакции, наблюдаемой в текущий момент времени, к ее скорости на катализаторе с первоначальной активностью. Для обратимой реакции первого порядка изменение концентрации компонентов записывается в общем виде:

$$G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_j W_j$$

при  $Z = 0$   $C_i = 0$ ; при  $V = 0$   $C_i = C$  (на входе в реактор). Изменение каталитической активности происходит за счет изменения числа активных центров катализатора, вводится параметр  $a(t)$ , который соотносит концентрацию активных центров катализатора в любое время с начальной концентрацией центров:

$$a(t) = \frac{S(t)}{S(t_0)} = \frac{K_i(t)}{K_i(t_0)} = \frac{K_{i0}(t)}{K_{i0}(t_0)}$$

где  $S(t_0)$  – общее количество центров на свежем катализаторе;  $S(t)$  – количество центров в закоксованном катализаторе.

В качестве допущений можно принять, что кокс образуется преимущественно за счет поликонденсации ненасыщенных углеводородов.

$$a_j = A_0 e^{-\alpha_j C_k} \quad (1)$$

Скорость  $j$ -той химической реакции  $i$ -го компонента с учетом дезактивации катализатора представляется через  $a_j$ :

$$W_j = C_j k_j a_j$$

где  $k_j$  – константа скорости реакции группы  $j$

Различие скорости закоксовывания разных центров катализаторов в одном и том же процессе отражено в значениях  $a_j$ .

Процесс коксообразования затухает с течением времени, что объясняется уменьшением числа свободных центров.

Уровень ( $a_j$ ) можно рассматривать как изменение удельной поверхности катализатора в каждый момент времени.

Для оценки дезактивации катализатора в процессе гидроочистки были использованы данные работы промышленной установки. Сырье установки – смесь дизельной фракции и атмосферного газойля.

Состав сырья указан в таблице 1.

Для анализа были выбраны точки с одинаковым расходом сырья –  $250 \pm 1$  м<sup>3</sup>/ч.

В течение всего периода работы установки рабочая температура в реакторе повышается с 320 до 370 °С.