

## ПЕРСПЕКТИВЫ В МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Н.А. СВАРОВСКАЯ, И.Ю. ЗЕЛЕНКО

*Разработан подход к моделированию процессов переработки углеводородного сырья, включающий теоретическую оценку кинетических параметров для углеводородов одноподобного строения, представляющих единый реакционный ряд. Оценка параметров осуществлялась на основе анализа корреляций между структурными характеристиками углеводородов и термодинамическими характеристиками элементарных реакций их термического разложения.*

В работе современных нефтяных компаний прослеживаются тенденции к внедрению прогрессивных технологий нефтедобычи и нефтепереработки. Стабильность работы современного производства зависит от надежности построенных моделирующих компьютерных расчетных комплексов, в основе которых лежат математические описания кинетики процессов. Важной частью построения детальных математических моделей процессов нефтепереработки является корректная оценка кинетических параметров.

В литературе имеется большой набор энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций, протекающих в процессах переработки углеводородного сырья. Значения этих величин зачастую противоречат друг другу и даются с большим разбросом по отдельным реакциям и их элементарным стадиям. При обработке опубликованных данных монотонные зависимости порой не получаются даже для гомологических рядов. Использование многочисленных эмпирических соотношений: правила Поляни-Семенова, методов З.Г. Сабо, С.В. Бенсона, Ю.Л. Спирина, Ф.Б. Моина, В.В. Воеводского и др. позволяет оценить качественные соотношения лишь для некоторых гомологических серий и узкого круга тождественных реакций. Переход к другим типам реакций и ко всей совокупности углеводородов (УВ), неоднородных по электронному строению молекул, приводит к значительным погрешностям определения расчетных параметров. Работа с банками кинетической информации [1] не позволяет на достаточно высоком уровне решать задачи подбора кинетических параметров для многокомпонентного углеводородного сырья. В частности, набор кинетических параметров механизма не верифицирован с помощью обоснованных физико-химических критериев.

Комплексным решением этой проблемы стал разработанный нами метод оценки достоверных величин кинетических параметров - метод "реакционных серий" [2]. Метод применим к множеству УВ одноподобного строения, представляющих единый "реакционный" ряд. Необходимым моментом при этом является разумное укрупнение углеводородных смесей, то есть объединение индивидуальных УВ в некоторые совокупности - реакционные серии [2]. В основу метода "реакционных серий" положен ряд теоретических корреляций.

*Корреляция между структурными и термодинамическими характеристиками* учитывает различия в типах связи и тепловых эффектах реакций их термического распада и обобщает метод анализа связей, разработанный В.М. Татевским [3] на примере элементарных реакций пиролиза бензинов (нами обчислены и проанализированы 325 реакций [4]).

Анализ выборки из результатов расчета (табл. 1) убедительно показывает, что тепловые эффекты реакций разрыва одноподобных связей практически совпадают.

**Таблица 1.** Типы связей и расчетные значения их тепловых эффектов в реакциях пиролиза

Реакции	Тип реакции	Фрагмент активной связи	Тепловой эффект, ккал/моль
$C_6H_{14} \rightarrow CH_3^* + C_5H_{11}^*$	иницирование по С-С связи	$C_1 - C_2$	77,82
$\rightarrow C_2H_5^* + C_4H_9^*$		$C_2 - C_2$	72,66
$C_7H_{16} \rightarrow CH_3^* + C_6H_{13}^*$		$C_1 - C_2$	77,90
$\rightarrow C_3H_7^* + C_4H_9^*$		$C_2 - C_2$	71,89
$C_6H_{14} \rightarrow H^* + 1-C_6H_{13}^*$	иницирование по С-Н связи	$C_1 - H$	96,00
$\rightarrow H^* + 2-C_6H_{13}^*$		$C_2 - H$	91,04
$C_7H_{16} \rightarrow H^* + 1-C_7H_{15}^*$		$C_1 - H$	96,16
$\rightarrow H^* + 2-C_7H_{15}^*$		$C_2 - H$	91,22
$CH_3^* + C_6H_{14} \rightarrow CH_4 + 1-C_6H_{13}^*$	обменные реакции	$C_1 - H$	-7,81
$\rightarrow CH_4 + 2-C_6H_{13}^*$		$C_2 - H$	12,98
$CH_3^* + C_7H_{16} \rightarrow CH_4 + 1-C_7H_{15}^*$		$C_1 - H$	-7,83
$\rightarrow CH_4 + 2-C_7H_{15}^*$		$C_2 - H$	12,96

Полученные зависимости по реакциям каждого типа учитываются при построении механизмов и выборе наиболее вероятных направлений протекания реакций.

*Корреляция между структурными и энергетическими характеристиками* учитывает взаимосвязи между микрохарактеристиками (геометрией молекул, величинами межатомных расстояний, наличием группировок, связанных с одним из атомов С, типами связей и др.), с одной стороны, и энергиями разрыва связей (табл. 2).

Таблица 2. Расчетные значения энергий разрыва C-C связей в n-парафинах

Углеводороды	Тип активной связи	Энергия прочности связи, ккал/моль	Углеводороды	Тип активной связи	Энергия прочности связи, ккал/моль
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	79,70	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	71,20
	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	72,72		C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	63,79
	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	64,74		C <sub>2</sub> <sup>3</sup> -C <sub>2</sub> <sup>4</sup>	62,80
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	71,28	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	C <sub>2</sub> <sup>4</sup> -C <sub>2</sub> <sup>5</sup>	62,72
	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	63,84		C <sub>1</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	71,20
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	71,20	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	63,72
	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	63,73		C <sub>2</sub> <sup>3</sup> -C <sub>2</sub> <sup>4</sup>	62,82
	C <sub>2</sub> <sup>3</sup> -C <sub>2</sub> <sup>4</sup>	62,70		C <sub>2</sub> <sup>4</sup> -C <sub>2</sub> <sup>5</sup>	62,71
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	71,20	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	71,20
	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	63,72		C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	63,72
	C <sub>2</sub> <sup>2</sup> -C <sub>2</sub> <sup>3</sup>	62,83		C <sub>2</sub> <sup>3</sup> -C <sub>2</sub> <sup>4</sup>	62,82
				C <sub>2</sub> <sup>4</sup> -C <sub>2</sub> <sup>5</sup>	62,71
			C <sub>2</sub> <sup>5</sup> -C <sub>2</sub> <sup>6</sup>	62,70	

Если реакционную способность отождествлять с прочностью той или иной связи, то вместо реагирующих соединений можно рассматривать атомы, участвующие в ее образовании. Такая корреляция используется при проведении процедуры укрупнения и как переменных характеристик реакционных систем, так и элементарных реакций по их типам.

Корреляция прочности связей со степенью стабилизации электронного состояния молекул УВ и радикалов. Наличие донорно-акцепторных заместителей оказывает существенное влияние на перераспределение электронной плотности в молекулах. Благодаря положительному индуктивному эффекту группы CH<sub>3</sub> наблюдается увеличение прочности связи в α-положении и угасание этого эффекта к γ-положению (рис. 1). Средние связи в молекулах становятся энергетически равноценными и обладают минимальной прочностью (рис. 2).

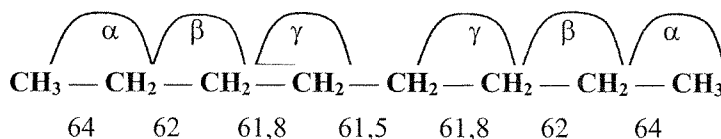


Рис. 1. Распределение энергий прочности связей в молекуле n-октана. 1 – связь с минимальной энергией прочности

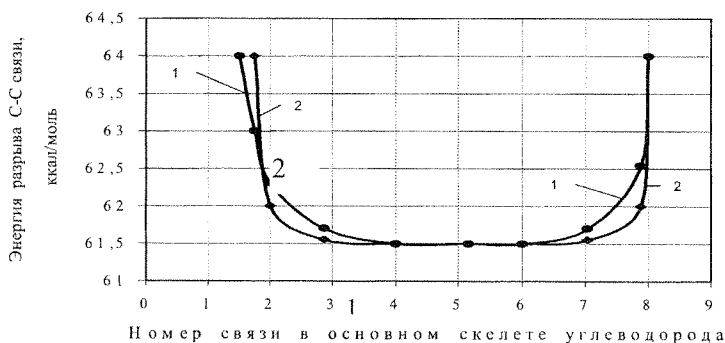


Рис. 2. Зависимость энергии разрыва C-C связи от её положения в молекуле углеводорода: 1–2–метилоктан, 2–3–метилоктан

Наличие эффекта сверхсопряжения между связями C=C и α-CH ненасыщенных УВ приводит к возрастанию энергии разрыва связи в α-положении по отношению к C=C связи примерно на 6 ккал/моль по сравнению с насыщенной формой углеводорода аналогичного строения, и, как следствие, к уменьшению на эту же величину энергии разрыва связи в β'-положении, с последующим угасанием к γ'-положению (рис. 3).

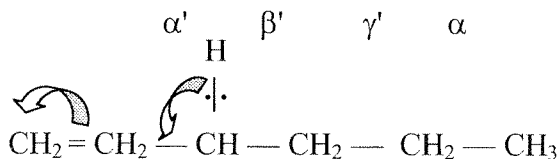


Рис. 3. Распределение энергий прочности связей в молекуле олефина (1-гексен): α', β' – связи, энергии которых изменяются за счет наличия мезомерного эффекта

Такая корреляция для УВ каждой "реакционной" серии строилась на основе обширного экспериментального материала, значения энергий разрыва связей ( $Q_{пр}$ ) приведены в [1]. Корреляция согласуется с теоретически выведенной зависимостью В. В. Воеводского [5] и учитывает правило Шмидта об ориентации двойной связи. Полученные зависимости энергий разрыва связей по реакционным сериям имеют область насыщения (рис. 4), которая указывает на степень стабилизации электронной плотности в молекулах и радикалах. Это позволяет применять процедуру агрегирования (укрупнения переменных) к изомерным структурам.

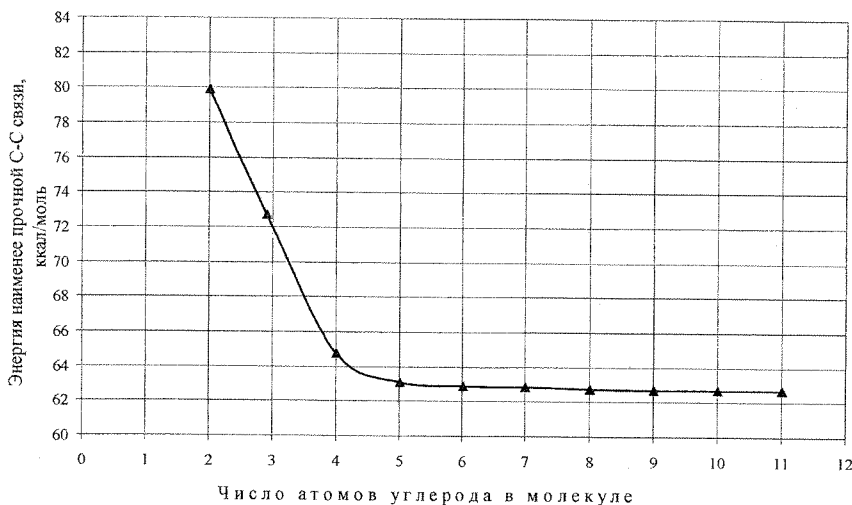


Рис. 4. Зависимость энергии разрыва наименее прочной связи от числа атомов углерода в молекуле парафиновых углеводородов нормального строения

Корреляция между прочностью разрываемой связи и энергией активации элементарной реакции обобщает идею Г.К. Борескова о том, что энергии активации элементарных реакций, как правило, меньше суммы энергий разрываемых связей [6]. Эта корреляция, полученная на основе кинетической информации (баз кинетических данных проблемной НИЛ Томского политехнического университета, БАНКИН Института горения СО РАН и др.), описывается уравнением:

$$E_i = Q_i \cdot (1 - f_j), \quad (1)$$

где  $E_i$  – энергии активации элементарных реакций ( $i = 1, \dots, n$ );  $Q_i$  – энергии прочности разрываемых связей;  $f_j$  – степень компенсации для  $j$ -го типа реакции ( $j = 1, \dots, m$ ).

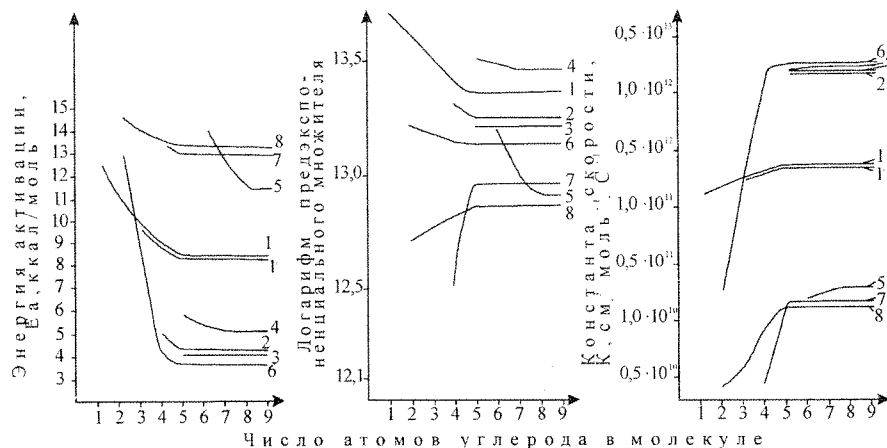
Для элементарных реакций всех типов нами оценены степени компенсации и рекомендованы эмпирические уравнения [1]. Корреляция по методу "компенсаций" может использоваться для экспресс-оценок энергий активации моно- и бимолекулярных реакций пиролиза углеводородного сырья.

Корреляция между энергиями активации и предэкспоненциальными множителями. Нами найдена закономерность изменения предэкспоненциального множителя с ростом длины молекулы внутри реакционной серии. Обнаружены симбатные изменения предэкспоненциальных множителей ( $\lg A$ ) и энергий активации ( $E_{акт}$ ), что отражает известный компенсационный эффект между этими величинами, но в разной степени (выборка представлена в табл. 3).

Таблица 3. Расчетные значения кинетических параметров реакций пиролиза

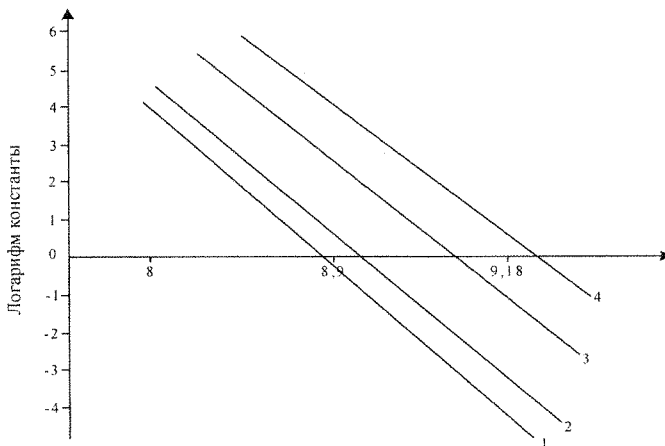
№ п/п	Реакция	Тип реакции	lgA	$E_{акт}$ , ккал/моль	k скорости (мономол. – сек <sup>-1</sup> , бимолек. – см <sup>3</sup> /моль·сек)		lg k	
					750°C	850°C	750°C	850°C
1	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^{\cdot}$	Инициирование	16,70	86,0	$0,202 \cdot 10^{-2}$	0,877	-3,903	-0,131
2	$C_3H_8 \rightarrow CH_3^{\cdot} + C_2H_5^{\cdot}$		16,60	83,5	$0,549 \cdot 10^{-2}$	$0,214 \cdot 10^1$	-2,902	0,760
3	$C_4H_{10} \rightarrow CH_3^{\cdot} + C_3H_7^{\cdot}$ $\rightarrow 2C_2H_5^{\cdot}$		16,50	78,8	0,441	$0,140 \cdot 10^2$	-0,817	2,638
4	$C_5H_{12} \rightarrow CH_3^{\cdot} + C_4H_9^{\cdot}$ $\rightarrow C_2H_5^{\cdot} + C_3H_7^{\cdot}$		16,40	75,0	$0,228 \cdot 10^1$	$0,612 \cdot 10^2$	0,824	4,113
5	$H^{\cdot} + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3^{\cdot}$	Обменные реакции	13,70	12,5	$0,106 \cdot 10^{12}$	$0,184 \cdot 10^{12}$	25,389	25,937
6	$H^{\cdot} + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^{\cdot}$		13,60	9,5	$0,370 \cdot 10^{12}$	$0,561 \cdot 10^{12}$	26,636	27,053
7	$H^{\cdot} + C_3H_8 \rightarrow H_2 + C_3H_7^{\cdot}$		13,53	9,0	$0,403 \cdot 10^{12}$	$0,598 \cdot 10^{12}$	26,721	27,116
8	$H^{\cdot} + C_4H_{10} \rightarrow H_2 + C_4H_9^{\cdot}$		13,46	8,6	$0,417 \cdot 10^{12}$	$0,607 \cdot 10^{12}$	26,757	27,134
9	$H^{\cdot} + C_5H_{12} \rightarrow H_2 + C_5H_{11}^{\cdot}$		13,37	8,1	$0,434 \cdot 10^{12}$	$0,619 \cdot 10^{12}$	26,796	27,151

В наших работах [1] было отмечено, что предэкспоненциальные множители для реакций пиролиза УВ С4–С9 не увеличиваются с ростом сложности молекулы, как принято считать, а слабо снижаются, за исключением ацетиленовых и диеновых УВ (рис. 5).

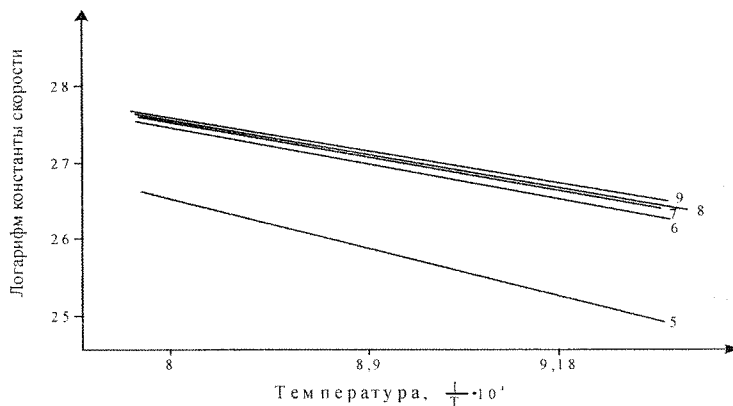


**Рис. 5.** Зависимость кинетических параметров от числа атомов углерода в молекуле для реакций обмена:  $H^* + M = H_2 + Ri^*$ : а) энергии активации; б) логарифмы предэкспоненциальных множителей; в) константы скоростей, где М: 1, 1' – n-парафины; 2 – монозамещённые изопарафины; 3 – дизамещённые изопарафины; 4 – пяти- и шестичленные нафтены; 5 – арены; 6 – олефины; 7 – диены; 8 – ацетилены

Уменьшение величин  $E_a$  не компенсируется снижением предэкспоненциальных множителей, т.е. этого недостаточно, чтобы обеспечить существование общей изокинетической точки (рис. 6, 7), которую считают признаком линейного компенсационного эффекта (ЛКЭ). Полученная корреляция вполне согласуется с результатами А.Д. Степуховича [7].



**Рис. 6.** Зависимость логарифма скорости реакции от обратных температур для реакций иницирования (табл. 3)



**Рис. 7.** Зависимость логарифма скорости реакции от обратных температур для обменных реакций (табл. 3)

Предложенный метод легко реализуется для мономолекулярных реакций. Для бимолекулярных реакций, включая и изомеризацию, используется допущение, что траектория взаимодействия идет по пути наименьших энергетических затрат при одноактном отрыве-присоединении.

Алгоритм оценки констант элементарных реакций включает следующие этапы:

- агрегирование компонентов системы в реакционные серии;
- оценку энергий разрыва связей представительных компонентов реакционных серий в реакциях каждого типа;
- построение зависимостей энергии разрыва наименее прочной (активной) связи от числа атомов углерода в молекуле для каждой реакционной серии и для элементарных реакций каждого типа;
- построение качественных зависимостей энергий активации элементарных реакций от числа атомов углерода в молекуле для каждой реакционной серии и для каждого типа элементарных реакций (с учетом степени компенсации и экспертных экспериментальных данных);
- построение качественных зависимостей для предэкспоненциальных множителей (на основании анализа экспериментальных данных, с учетом отсутствия ЛКЭ, симбатной корреляции с энергиями активации, с учетом экспертных экспериментальных данных) для каждой реакционной серии и каждого типа элементарных реакций;
- расчет констант скоростей, корректировка значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей для каждой реакционной серии, для каждого типа элементарной реакции;
- верификация кинетических параметров, построение количественных зависимостей для энергий активации и предэкспоненциальных множителей элементарных реакций для каждой реакционной серии и каждого типа элементарных реакций.

Количественное положение зависимостей в плоскости кинетических параметров однотипных реакций (рис. 5) определяется на основе достоверных экспертных оценок экспериментальных данных. Погрешность метода определяется достоверностью экспертных оценок энергий активации и предэкспоненциальных множителей и степенью адекватности корреляций с реакционной способностью УВ в реакционных сериях.

Прикладное значение метода выходит за рамки процесса пиролиза, он пригоден при моделировании различных многокомпонентных нефтехимических и химических процессов.

Применительно к разработке и анализу многокомпонентных кинетических моделей нефтехимических реакций метод "реакционных серий" предоставляет следующие основные возможности:

- установление зависимостей кинетических параметров по реакционным сериям УВ;
- использование для выводе таких зависимостей полученных независимо реперных значений параметров для реакционных серий;
- упорядочение кинетической информации внутри реакционных серий;
- восстановление недостающей информации о значениях кинетических параметров путем интерполяции или экстраполяции;
- повышение надежности оценки кинетических параметров путем верификации их теоретическими зависимостями;
- агрегирование компонентов реакционных систем по кинетическим характеристикам, то есть по критериям равноценности кинетических параметров.

Рассчитанные значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей элементарных реакций пиролиза постоянны для любых видов сырья и технологических режимов ведения процесса. Они использовались при детальном моделировании кинетики процесса пиролиза.

Кинетические модели процесса пиролиза любого углеводородного сырья представляют собой системы "жестких" дифференциальных уравнений, записанных относительно изменения концентрации по времени:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^m (v_{i,j} \cdot W_j), \quad (2)$$

где  $W_j$  – скорость элементарной реакции ( $j = 1, \dots, m$ ), моль/(см<sup>3</sup>·с), причём  $W_j = K_j \cdot C_i$  – для мономолекулярных и  $W_j = K_j \cdot C_i \cdot C_n$  – для бимолекулярных реакций;  $C_i$  – концентрации компонентов ( $i = 1, \dots, n$ ), моль/см<sup>3</sup>;  $K_j$  – константы скоростей моно- (1/с) и бимолекулярных (моль/(см<sup>3</sup>·с)) реакций;  $v_{ij}$  – стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в  $j$ -той реакции;  $\tau$  – время контакта.

Значения кинетических параметров каждой элементарной реакции оценены с помощью метода "реакционных серий".

Для численной реализации моделей газообразных УВ использовался модифицированный метод Эйлера с уточнением по Коллатцу. Для жидкого сырья применен метод Гира, удовлетворяющий требованиям устойчивости при реализации "жестких" систем.

Проверку моделей кинетики процесса пиролиза на адекватность для газообразного сырья проводили по экспериментальным данным Ferrar'a (табл. 4), а для бензиновых фракций – по данным ВНИИОС (табл. 5). Погрешность по основным компонентам для всех моделей не превышает 1 % отн.

Таблица 4. Расчётные выходы продуктов пиролиза газообразного сырья

Сырьё	Этановая фракция			Пропановая фракция		
	1033			1033		
Т процесса, К						
Время, с	0,0	0,9	0,9	0,0	1,13	1,05
Компонент, %масс	Сырьё	Эксп.	Расчёт	Сырьё	Эксп.	Расчёт
H <sub>2</sub>	-	1,9	1,93	-	0,4	0,42
CH <sub>4</sub>	-	1,5	1,43	-	13,7	12,69
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,2	27,1	27,8	-	19,9	19,91
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	98,8	67,6	66,4	0,6	6,1	7,34
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	0,5	0,25	0,1	16,0	16,39
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	0,2	0,15	95,5	41,2	40,38
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	-	-	3,8	2,7	2,87
C <sub>n</sub> +высш	-	1,2	1,95	-	-	-

Таблица 5. Расчётные данные по выходу продуктов пиролиза бензиновой фракции н.к.–180°С

Компоненты	Состав, % масс, T=1023 К, P=1,4 атм, τ = 0,45 с		
	Сырьё	Эксперимент	Расчёт
H <sub>2</sub>	-	0,91	0,87
CH <sub>4</sub>	-	13,40	10,51
n-P <sub>5,11</sub>	30,06	4,14	4,54
m-P <sub>5,11</sub>	20,10	1,81	1,71
d-P <sub>5,11</sub>	20,11	-	0,27
Σ Nf	23,41	0,52	1,44
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	25,60	26,49
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	16,50	17,70
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	-	7,60	7,30
Ol <sub>5,11</sub>	-	1,45	1,48
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-	0,50	0,85
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	-	5,17	4,69

Разработанные модели использованы для оценок состава продуктов пиролиза Омского рафината на установке ЭП-300 "ТНХК", (рис. 8). При этом учтены возможные изменения состава сырья, температуры, давления, времени контакта, использование побочных фракций, например, бутилен-бутадиеновой (ББФ), в качестве 10%-ной добавки к рафинату, разбавление сырья водяным паром и влияние иницирующих добавок на селективность процесса.

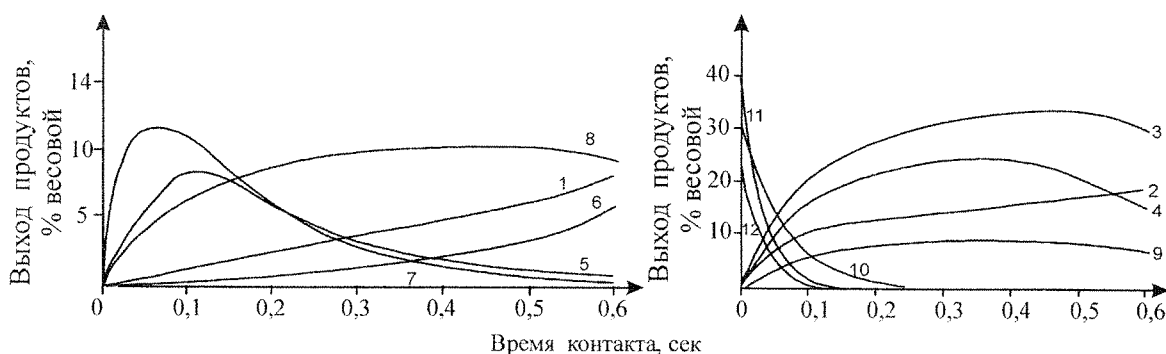


Рис. 8. Распределение основных продуктов пиролиза бензиновой фракции н.к.–180°С по времени контакта (T=1023 К, P<sub>вх.</sub> = 1,5 атм, τ = 0,45 с, разбавление водяным паром 50 %): 1 – водород; 2 – метан; 3 – этилен; 4 – пропилен; 5 – бутилен; 6 – тяжелый жидкий продукт; 7 – высшие олефины; 8 – арены; 9 – ацетилены; 10 – n-парафины; 11 – изопарафины; 12 – нафты

Адекватность моделей подтверждена результатами их проверки по промышленным данным, полученным на печах установки ЭП-300 завода "Этилен" ТНХК (табл. 6, 7). Разработанные модели используются для решения реальных задач нефтехимических производств.

Таблица 6. Сравнение расчетных и экспериментальных выходов продуктов пиролиза бензинов в печи SRT-2

Основные компоненты	Сургутский газовый бензин, % масс.		Ачинский прямог. бензин, % масс.	
	Эксп.	Расчёт	Эксп.	Расчёт
H <sub>2</sub>	0,79	0,84	0,84	0,80
CH <sub>4</sub>	14,25	14,1	14,10	14,08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,09	3,38	4,64	4,98
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,45	0,12	0,66	0,11
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,43	0,46	0,52	0,48
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,07	0,01	0,05	0,03
n-P <sub>5,11</sub>	0,73	0,75	2,50	2,98
m-P <sub>5,11</sub>	1,22	0,83	2,53	1,64
d-P <sub>5,11</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	21,63	21,90	25,52	26,28
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14,08	13,01	18,21	17,35
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,44	5,72	6,81	4,78
Бутадиен	5,48	5,61	5,21	5,38
Бензол	6,23	6,5	7,05	8,05
Толуол	5,53	4,48	2,57	2,84
Ксилол	0,0	0,17	0,0	0,29
Ацетилен	0,43	0,96	0,37	0,87
ΣP <sub>5</sub> + высш	21,15	20,76	8,42	9,06
T <sub>вых</sub> , К	1093	1093,4	1093	1093,6

Таблица 7. Выход продуктов пиролиза этановой фракции в печи SRT-1

Компоненты, % масс.	Сырьё	Эксперимент	Расчёт
H <sub>2</sub>	-	3,6	3,42
CH <sub>4</sub>	-	3,95	3,69
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,5	46,95	46,91
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	96,5	38,6	38,34
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	-	1,75	2,39
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,0	0,15	0,38
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-	0,45	0,87
C <sub>5</sub> +высш	-	2,5	2,71
T <sub>вых</sub> , К	-	1115	1115,6

Математическое описание блока печей представлено в виде информационно-моделирующей системы (ИМС) процесса пиролиза.

ИМС блока реакторов технологической линии высокотемпературного пиролиза применительно к ЭП-300 завода "Этилен" Томского НХК представляет собой пакет программных модулей, включающий: 1 – библиотеку моделей кинетики; 2 – модели печей пиролиза типов SRT-1, SRT-2, -3, -4 ("Short Residence Time") фирмы "Lummus", учитывающие их конструкции и особенности расположения на ЭП-300 ТНХК; 3 – базу физико-химических данных; 4 – графический блок, включающий схемы реакторов-печей и всей технологической линии; 5 – блок "SOSTAW", осуществляющий компоновку состава исходного сырья из двух или более фракций; 6 – блок "MS", формирующий моделирующую систему узла печей пиролиза; 7 – блок вывода результатов.

Возможности ИМС обеспечивают решение задач: 1) оценки качества углеводородного сырья для пиролиза; 2) корректировки технологического режима и нагрузок по сырью; 3) выдачи рекомендаций по использованию побочных продуктов и отходов производства; 4) выдачи рекомендаций при перепрофилизации производства на другой тип сырья.

Разработан и реализован алгоритм моделирующей системы по подбору, компоновке и оптимизации обогащающих добавок (рафинатов, ШФЛУ, этана, побочных фракций и др.) к бензиновому сырью пиролиза, включающий модели печей пиролиза, номограммы распределений УВ в бензиновых фракциях и модели оценки технологических свойств смесей легких нефтяных компонентов.

Таким образом, на примере процесса пиролиза показана эффективность применения подхода, основанного на идее "реакционных серий" ("серийно-индивидуального" подхода) для построения, анализа и упрощения кинетических моделей сложных нефтехимических реакций. В частности, рассчитаны надежные кинетические параметры реакций пиролиза, пригодные для различного вида нефтяного сырья, даны алгоритмы анализа и упрощения моделей, даны иллюстрации применения подхода для различных исследовательских и прикладных задач.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кравцов А. В., Сваровская Н. А., Яблонский Г. С. Оценка энергий активаций реакций пиролиза бензинов. /Препринт ИК СО АН СССР. – Новосибир: СО АН СССР. – 1986. – 26 с.
2. Сваровская Н. А. Метод "реакционных серий". Компьютеризированный справочник. Физико-химические процессы в газе и плазме. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. – М.: МГУ, 1992. – С. 196–197.
3. Татавский В. М. Классическая теория строения молекул и квантовая механика. – М.: Химия. – 1973. – 516 с.
4. Сваровская Н. А., Кравцов А. В., Москвин В. С., Яблонский Г. С. Физико-химические вопросы построения укрупнённых моделей на примере реакций пиролиза. /Препринт ИК СО АН СССР. – Новосибир: СО АН СССР. – 1984. – 60 с.
5. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. – М.: Наука, 1969. – 413 с.
6. Боресков К. Г. Основные формы каталитического действия. В кн.: Теоретические проблемы катализа. – Новосибир.: Наука. – 1975. – С. 5–9.
7. Степухович А. Д., Улицкий В. А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. – М.: Химия, 1975. – 245 с.

*The approach to simulation of hydrocarbon raw refinery processes is developed, including theoretical evaluation of kinetic characteristic for hydrocarbons of the same type. The estimation of characteristics was based on analysis of correlation between hydrocarbon structural characteristics and thermodynamic characteristics of elementary reaction of their thermal decomposition.*

УДК 622.243.24

## АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ СКВАЖИН

А.К. КАСЕНОВ, Б.Б. КВЕСКО

*Проведен анализ работы горизонтальных скважин в случае различного положения горизонтального ствола относительно продуктивного пласта. Исследована зависимость продуктивности горизонтальных скважин от типа коллектора, слагающего объект разработки. Сделаны выводы о необходимости исследований по влиянию геологических особенностей пласта на продуктивность горизонтальных скважин.*

Первые попытки бурить горизонтальные скважины (ГС) были сделаны в 50-е гг. прошлого века. Скважину проходили электробуром; нагрузка на долото передавалась от утяжеленных труб, установленных в вертикальной части скважины. На основе этого опыта был сделан вывод, что бурение ГС технически возможно, но экономически невыгодно.

Первые существенные результаты горизонтального бурения были получены французской фирмой "Эльф Акитен" при разбуривании морского месторождения "Роспо Маре" (Италия) высоковязкой нефти в плотном трещиноватом известняке в 1978 г. После этого в мире возник большой интерес к горизонтальному бурению. В 80-е гг. многие компании-владельцы, в том числе "Юникал Нидерландс", "Бритиш Петролеум", "Мэрск", "Арко" и др., начали бурить горизонтальные скважины на месторождении Прадо-Бей. Это позволило существенно увеличить дебиты скважин. В настоящее время большинство ГС бурится в Северной Америке (рис. 1).

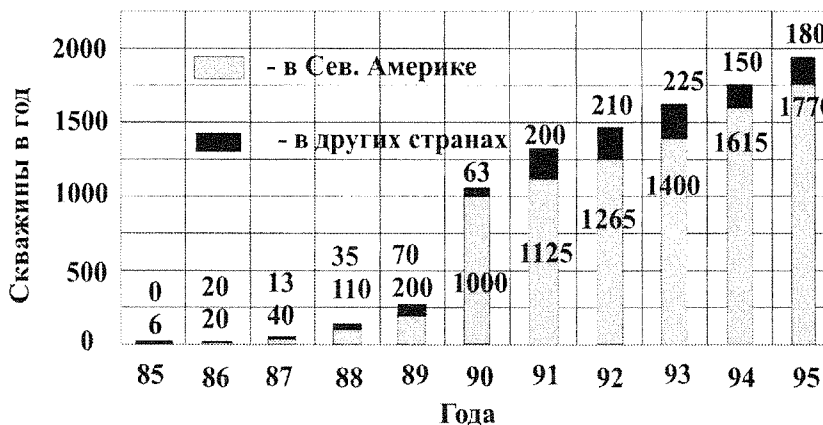


Рис. 1. Динамика бурения ГС за рубежом