

На правах рукописи



ЛУЦЕНКО АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА
ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЯНОГО
СЫРЬЯ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата наук

Томск – 2021 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: Иванчина Эмилия Дмитриевна
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Кудряшов Сергей Владимирович,
доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, заместитель директора по научной работе

Загоруйко Андрей Николаевич
доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, старший научный сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов

Защита диссертации состоится «30» июня 2021 г. в 09:30 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 225 ауд.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: dis.tpu.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета ДС.ТПУ.23



Белинская Н.С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В связи с общей тенденцией сокращения легкоизвлекаемых запасов нефти, производители нефти переориентируются на добычу менее качественной, трудноизвлекаемой, характеризующейся невысоким выходом светлых нефтепродуктов. Данная тенденция ставит задачу перед производителями моторных топлив, связанную с необходимостью увеличения сырьевой базы для производства моторных топлив. Снижение качества сырья приводит к снижению качества получаемых компонентов моторных топлив и необходимости введения дорогостоящих присадок. В частности, дизельные фракции, полученные из тяжелых нефтей прямой перегонкой, характеризуются худшими низкотемпературными свойствами. Решением задачи расширения сырьевой базы для производства моторных топлив является повышение мощности и эффективности установок вторичной переработки нефти. Наряду с процессами вторичной переработки такими как, каталитический крекинг и гидрокрекинг, гидродепарафинизация также может использоваться для повышения выхода светлых дистиллятов и повышать глубину переработки нефти, путем частичного вовлечения в процесс более тяжелого атмосферного газойля. Возможность переработки атмосферного газойля совместно с дизельной фракцией и его количество, вовлекаемое в процесс, зависит его углеводородного состава, от типа катализатора и технологических режимов работы установки.

В настоящее время в России функционируют установки каталитической гидродепарафинизации на восьми нефтеперерабатывающих заводах. Установки при необходимости могут быть переориентированы на переработку дизельных фракций с вовлечением атмосферного газойля. Переработка смесового сырья имеет особенности связанные с увеличением скорости дезактивации катализатора, вследствие склонности тяжелых ароматических компонентов атмосферного газойля к отложению на поверхности катализатора в виде коксогенных структур. Во избежание негативных последствий, которые могут возникнуть в ходе промышленных пробегов, связанных с определением оптимальных режимов, целесообразно изучить процесс с применением адекватных математических моделей, учитывающих состав сырья и изменение активности катализатора. Применение математических моделей частично заменяет промышленный эксперимент, позволяет провести предварительный расчет оптимальных режимов. Расширение сырьевой базы процесса гидродепарафинизации позволяет решить задачи связанные с увеличением глубины переработки нефти и частично компенсировать возрастающий спрос на дизельное топливо.

Существует несколько направлений повышения эффективности установок нефтепереработки: повышение селективности и увеличение межрегенерационного цикла катализаторов, усовершенствование конструктивных характеристик аппаратов, повышение точности контрольно-измерительных средств. При этом, моделирование процессов нефтепереработки остается одним из важнейших способов повышения их эффективности: математические модели позволяют всесторонне изучать поведение процессов в

условиях нестационарности, проводить оптимизационные и прогностические расчеты.

Тема исследовательской работы посвящена совершенствованию процесса гидродепарафинизации путем разработки и применения нестационарной математической модели, обладающей прогнозирующей способностью.

Опыт применения математических моделей, разработанных на кафедре химической технологии и химической кибернетики Томского политехнического университета, показывает, что математические модели, основанные на физико-химических закономерностях, способны описывать процесс фундаментально в широком интервале начальных и граничных условий, т.е. обладают прогностической способностью.

Цель диссертационной работы. Целью данной работы является повышение эффективности процесса каталитической гидродепарафинизации путём разработки и применения математической модели для прогнозирования поведения и оптимизации параметров процесса в условиях нестационарности.

Задачи диссертационной работы. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Установление основных причин, механизма и определение функции, описывающей дезактивацию катализатора.

2. Разработка методики расчета группового состава сырья, основанной на физико-химических свойствах сырья.

3. Разработка модели и её проверка на адекватность по отношению к фактическим данным по эксплуатации промышленного процесса.

4. Выявление закономерностей влияния состава сырья и технологических параметров на выход и качество продукта, а также на скорость дезактивации катализатора, определение оптимальных режимов в условиях нестационарности процесса.

5. Оценка возможности расширения сырьевой базы и вовлечения атмосферного газойля в процесс гидродепарафинизации.

Научная новизна работы:

1) Установлено, что основной причиной дезактивации бифункционального катализатора гидродепарафинизации является образование кокса на его поверхности. Скорость реакций образования кокса сопоставима со скоростью целевых реакций гидрокрекинга и изомеризации, скорости составляют порядка 10^{-4} с^{-1} и $10^{-2} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Относительная активность катализатора зависит от скорости образования кокса и может быть рассчитана по уравнению:

$$a_j = A_j \cdot \exp(-\alpha_j \cdot C_K)$$

где a_j – относительная активность катализатора; A_j и α_j – коэффициенты дезактивации, определяемые экспериментально; C_K – концентрация кокса на поверхности катализатора, % масс., рассчитывается решением системы дифференциальных уравнений.

2) Установлено, что оптимальная температура и оптимальный расход водородсодержащего газа зависит от углеводородного состава и расхода сырья и активности катализатора. Температура в реакторе должна обеспечивать необходимый уровень конверсии n-парафинов для достижения надлежащих низкотемпературных свойств продукта. При этом температура выше оптимальной нежелательна из-за снижения выхода продукта и увеличения скорости закоксовывания катализатора. Скорость дезактивации зависит от парциального давления водорода и может снижаться увеличением расхода водородсодержащего газа. Установлено, что при максимальной начальной активности катализатора, расходе сырья 200 м³/ч, содержании n-парафинов в сырье 17 % масс. оптимальная температура процесса 330 – 335 °С, подача водородсодержащего газа 30000 – 32000 нм³/ч. Оптимальная температура в реакторе и оптимальный расход водородсодержащего газа должны определяться с учетом изменения углеводородного состава перерабатываемого сырья и активности катализатора.

3) Показана возможность использования атмосферного газойля в процессе каталитической гидродепарафинизации с долей вовлечения от 35 до 100 %. Установлено, что оптимальная температура переработки сырья с вовлечением атмосферного газойля при расходе 250 м³/ч и максимальной активности катализатора составляет 340 – 350 °С с последующим повышением температуры на 2 – 5 °С/млн. тонн сырья в зависимости от доли вовлекаемого атмосферного газойля в переработку. Оптимальный расход водородсодержащего газа составляет от 38000 нм³/ч при начальной активности катализатора с последующим повышением до 45000 нм³/ч.

Практическая значимость работы. Разработанная прогностическая модель используется на установке гидродепарафинизации предприятия ООО «Киришинефтеоргсинтез». Модель способна выдавать рекомендации по оптимальным режимам эксплуатации с учетом нестационарности процесса, т.е. в условиях постоянно изменяющегося состава сырья и активности катализатора.

Модель процесса гидродепарафинизации позволяет решать следующие научно-производственные задачи:

- обработка экспериментальных данных с действующих установок каталитической гидродепарафинизации и расчет оптимальных параметров технологического режима с учетом нестационарности процесса, выдача практических рекомендаций;

- обучение студентов при проведении лабораторных и практических работ, дипломном проектировании по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Степень достоверности результатов. Результаты, представленные в работе, являются достоверными, поскольку получены и подтверждены на основании значительного объема экспериментальных данных в широком интервале значений. Рассчитанные доверительные интервалы для концентраций углеводородных групп, выхода продукта, температуры помутнения, цетанового

числа сопоставимы с доверительными интервалами соответствующих лабораторных методов испытаний.

Определение физико-химических свойств сырья и продуктов процесса каталитической гидродепарафинизации проводили с применением современных физико-химических методов анализа.

Положения, выносимые на защиту

- 1) Положение о математическом описании процесса дезактивации катализатора.
- 2) Положение о разработке методики расчета группового состава сырья;
- 3) Положение об оптимальных режимах реактора депарафинизации в условиях нестационарности процесса и расширения сырьевой базы.
- 4) Положение о возможности расширения сырьевой базы процесса.

Личный вклад состоит в обосновании актуальности научного направления исследования, определении физико-химических закономерностей нестационарного процесса гидродепарафинизации, обобщении теоретических и экспериментальных знаний о процессе, формулировке основных положений и выводов исследовательской работы, проведении оптимизационных и прогностических расчетов, формировании рекомендаций по оптимальным режимам работы реактора гидродепарафинизации с учетом условий нестационарности. Результаты исследовательской работы получены автором или при его активном участии.

Апробация работы. Результаты исследований были представлены на научных конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней:

- XXI Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2017 г.); XVIII Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2017 г.);

- XXII Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2018 г.); XIX Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2018 г.); XXIII Международная конференция по химическим реакторам «Химреактор-23» (г. Гент, Бельгия, 2018 г.).

- XX Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2019 г.);

Публикации. По материалам исследования опубликовано 19 работ, в том числе 6 статей в журналах из списка ВАК; 2 статьи, индексируемые базами Scopus и Web of Science; получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 17 таблиц, 1 приложение, библиография включает 114 наименований.

Степень разработанности

Научным коллективом АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», г. Москва (Е.А. Чернышева, А.И. Груданова) в 2017 году запатентован новый катализатор гидроизодепарафинизации для переработки среднедистиллятных углеводородных фракций с целью получения компонентов зимнего и арктического дизельного топлива. Преимуществом катализатора является более высокий выход продукта, вследствие преобладания в деструкции n-алканов реакций изомеризации. Авторы также предложили уточненную классификацию термогидрокаталитических процессов средних дистиллятов. Согласно предложенной классификации следует различать три типа: гидродепарафинизация, издепарафинизация, гидроизомеризация. В соответствии с классификацией катализатор Hydex-G относится к катализаторам гидродепарафинизации, где доля реакций крекинга n-парафинов составляет более 50 %. 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.), (А.А. Гайле, А.В. Камешков) СПбГТИ (ТУ), г. Санкт-Петербург посвятили ряд работ изучению свойств потенциальных экстрагентов и возможности их применения для целей гидроочистки прямогонной дизельной фракции, атмосферного газойля и бензина висбрекинга. Также проведены исследования на промышленной установке гидродепарафинизации по влиянию температурного режима, предложена формула, позволяющая прогнозировать выход дизельной фракции в зависимости от температуры в реакторе и расхода сырья. Исследователями (Л.В. Иванов, Е.А. Буров) РГУ нефти и газа им. Губкина, г. Москва проведены исследования в области многофункциональных присадок к дизельному топливу, разработана многофункциональная присадка на основе полиизобутиленилсукцинимиды, сформулирован подход к созданию композиций функциональных присадок в зависимости от углеводородного состава.

Научной группой Томского политехнического университета (Э.Д. Иванчина, Н.С. Белинская, Е.В. Францина и др.) разработана стационарная модель процесса каталитической гидродепарафинизации. Проведена оценка термодинамических параметров, сформирована формализованная схема превращений.

Теоретическая значимость работы

Теоретическая значимость заключается в установлении закономерностей и описании нестационарного процесса каталитической гидродепарафинизации, разработке методики расчета группового состава сырья. Результаты работы

обобщают и расширяют знания и представления о процессе каталитической гидродепарафинизации и физико-химических закономерностях его протекания.

Методология исследования и методы исследования

Методологией построения математической модели процесса является стратегия системного анализа. Методология построения разработана научной школой Кравцова А.В. для алгоритмизации моделирования каталитических процессов нефтепереработки на физико-химической основе.

Суть методологии построения моделей химико-технологических систем (ХТС) заключается в декомпозиции ХТС с целью определения иерархических уровней и установления связей между элементами системы:

- 1) молекулярный уровень (определение механизмов реакций);
- 2) уровень физико-химического процесса в аппарате;
- 3) уровень процессов, протекающих в сопряженных аппаратах;
- 4) уровень отдельных производственных секций, специализирующихся на производстве разных продуктов, связанных технологическими потоками.

В соответствии с методологией последовательно выполняются операции: расчет термодинамических параметров; формирование схемы превращений углеводородов; определение кинетических параметров.

Основным методом исследования химико-технологической системы в данной работе является метод математического моделирования.

В работе также применялись методы квантовой химии с целью расчета термодинамических характеристик веществ, лабораторные методы определения физико-химических свойств сырья и продуктов, методы математической статистики для оценки адекватности модели и расчета доверительных интервалов.

Для определения физико-химических свойств сырья и продуктов преимущественно были использованы стандартные методы испытаний (ГОСТы).

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследовательской работы, сформулированы цель и задачи, теоретическая и практическая значимость, научная новизна исследовательской работы.

В первой главе сделан обзор научно-технических достижений, определены актуальные нерешенные проблемы, существующие на текущий момент, в направлении повышения эффективности процесса каталитической гидродепарафинизации. В настоящее время правительством РФ проводятся меры, стимулирующие отечественные НПЗ к модернизации установок вторичных процессов нефтепереработки. С вводом экспортной пошлины на мазут его экспорт становится нерентабельным. С другой стороны вводятся налоговые послабления (т.н. «возвратный акциз» на сырье) для НПЗ, которые реализуют модернизацию или внедрение установок вторичной переработки нефти. Перечень процессов, которые могут быть объектом соглашения о модернизации, закреплен в приложении к приказу Правительства РФ №1725 от 29.12.2018 г. К таким процессам относятся: каталитический крекинг, гидрокрекинг, гидроочистка, гидродепарафинизация. Указанные процессы позволяют вовлекать тяжёлые фракции нефти и повышать общую глубину переработки нефти. Модернизация

установок вышеуказанных процессов вторичной переработки нефти позволит вырабатывать дополнительное количество светлых нефтепродуктов. Планируемая глубина переработки нефти отечественными НПЗ к 2025 году должна достигать 88 – 90 %. В настоящее время каталитическая гидродепарафинизация является востребованным процессом производства низкотемпературного топлива, т.к. процесс имеет ряд преимуществ, главным из которых является возможность переработки сырья с минимальными потерями потенциала сырья. Процесс является относительно новым, первая промышленная установка гидродепарафинизации в России запущена в 2003 г. Для процесса существует ряд актуальных проблем связанных с повышением его эффективности. В этой связи важным является определение термодинамических и кинетических закономерностей данного процесса, что даст возможность прогнозирования поведения процесса при изменении параметров. Обзор статей, посвящённых моделированию процессов нефтепереработки, показывает, что математические модели могут успешно применяться для решения практических задач. Более высокой точностью описания процессов обладают математические модели, разработанные с учетом реакционной способности компонентов сырья. Такой подход является более фундаментальным, модели обладают более широким диапазоном граничных условий и более точно описывают поведение систем.

Во второй главе дана характеристика объекта исследования. Объектом исследования является процесс каталитической гидродепарафинизации средних дистиллятов. В главе представлены технические характеристики реактора, типы катализаторов и схема загрузки реактора, физико-химические свойства сырья и продуктов, технологические режимы. Также описаны применяемые методы исследования.

Характеристика сырья и продуктов, технологические режимы процесса представлены в таблицах 1,2.

Таблица 1. Физико-химические свойства сырья

№	Параметр	Значение
Смесевое сырьё (АГ+ДФ+БВ)		
1	Плотность, кг/м ³	830 – 870
2	Фракционный состав	
	10%, °С	180 – 345
	50%, °С	230 – 355
	90%, °С	250 – 390
3	Состав	
	Н-парафины, % масс.	14 – 21
	Изо-парафины, % масс.	22 – 30
	Нафтены, % масс.	15 – 36
	Ароматические углеводороды, % масс.	26 – 34
	Олефины, % масс.	2 – 9
	Содержание серы, % масс., не более	1,5
4	Температура помутнения, °С	от минус 6 до плюс 6

АГ – атмосферный газойль; ДФ – прямогонная дизельная фракция; БВ – бензин висбрекинга.

Каталитическая гидродепарафинизация – процесс производства низкотемпературного дизельного топлива, который включает в себя следующие стадии:

-гидроочистка (удаление серо- и азотсодержащих компонентов, ароматических углеводородов) и депарафинизация (удаление парафинов нормального строения с улучшением низкотемпературных свойств);

-стабилизация (удаление растворенных газов и сероводорода из нестабильного гидрогенизата);

-ректификация (разделение стабильного гидрогенизата на бензиновую, дизельную фракции и остаток, выкипающий при температуре более 340 °С).

Таблица 2. Технологические параметры процесса

№ п/п	Параметр	Значения параметра
1	Расход сырья, м ³ /ч	180 – 360
2	Расход ВСГ, нм ³ /ч	50000 – 90000
3	Квенч-1, нм ³ /ч	16000 – 30000
4	Квенч-2, нм ³ /ч	10000 – 17000
5	Содержание водорода в ВСГ, % об., не менее	70
6	Температура в Р-3, °С	330 – 400
7	Давление в Р-3, МПа	6,8 – 7,3

ВСГ – водородсодержащий газ.

Основной метод исследования – метод математического моделирования. В работе также применялись методы квантовой химии, лабораторные методы определения физико-химических свойств сырья и продуктов, методы математической статистики для оценки адекватности модели и расчета доверительных интервалов. В качестве лабораторных методов определения физико-химических свойств дизельной фракции использовали стандартные методы количественного химического анализа.

В третьей главе исследования направлены на построение нестационарной математической модели процесса каталитической гидродепарафинизации, способной учитывать непрерывное изменение состава сырья и активности катализатора. Главным фактором дезактивации бифункционального катализатора каталитической гидродепарафинизации является образование кокса на его поверхности. Образование кокса происходит из непредельных соединений, главным образом из ароматических углеводородов, за счет хемосорбции на поверхности и дальнейшего уплотнения. Зависимость активности катализатора и концентрации углеводородов носит экспоненциальный характер. Реакция образования кокса имеет относительно высокую скорость сопоставимую с реакциями гидрирования-дегидрирования. На рисунке 1 представлена формализованная схема превращений углеводородов, включающая образование кокса.

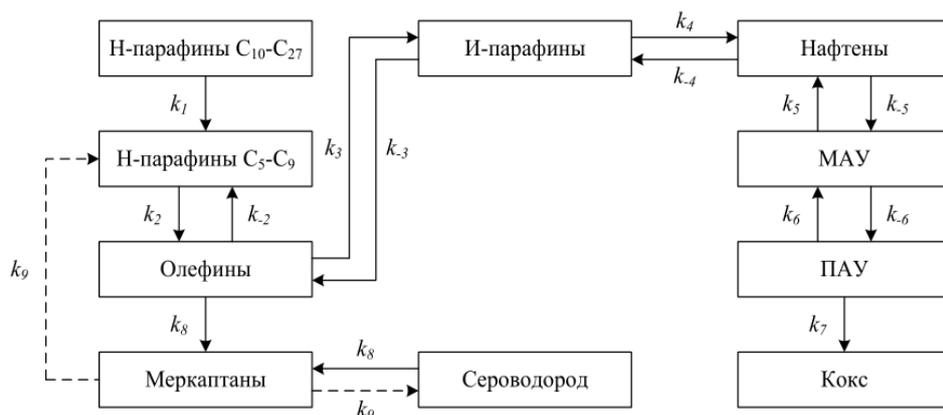


Рисунок 1. Формализованная схема превращений углеводородов в реакторе

Относительная активность катализатора может быть определена как отношение константы скорости в некоторый момент времени к константе скорости в начальный момент времени. Для определения функции дезактивации катализатора и параметров уравнения были использованы экспериментальные данные, полученные на промышленной установке: повышение температуры в реакторе в зависимости от количества переработанного сырья, расход сырья, расход водородсодержащего газа, физико-химические свойства получаемого продукта за период эксплуатации установки. На рисунке 2 представлены данные по изменению относительной активности катализатора за 4 года (8,4 млн. тонн по сырью) эксплуатации установки.



Рисунок 2. Изменение относительной активности катализатора

Активность катализатора в модели учитывается введением коэффициентов дезактивации перед константами скоростей реакций. В общем виде уравнения материального и теплового балансов с учетом активности катализатора принимают вид:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot k_j \cdot C_j \\ G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_{p,см}} \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot k_j \cdot C_j \end{cases}$$

Начальные условия:

$$z = 0: C_i = C_{i,0}; T = T_0; V=0: C_i = C_{i,0}; T = T_0,$$

где z – объем переработанного сырья с момента загрузки свежего катализатора, м³; G – расход сырья, м³/час; $z = G \cdot t$ (t – время работы катализатора с момента загрузки свежего катализатора, ч); C_i – концентрация i -го компонента, моль/л; V – объем слоя катализатора, м³; a_j – активность катализатора в j -ой реакции; ρ – плотность смеси, кг/м³; $C_{p,см}$ – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль;

Для возможности работы модели с массивом данных за длительный период эксплуатации установки была, разработана методика расчета группового состава сырья. В ряду углеводородных групп: нормальные парафины, изопарафины, нафтены, моноароматические углеводороды, полиароматические углеводороды плотность возрастает. Самое меньшее значение плотности имеют нормальные парафины, самое высокое – ароматические углеводороды. Изменению плотности сырья соответствует изменение массовых концентраций, главным образом, нормальных парафинов и ароматических углеводородов. Вклад в это изменение, то есть весовые коэффициенты, пропорциональны соотношению углерода к водороду C/H соответствующих групп углеводородов.

$$X_i = A_i \cdot \rho + B_i$$

где X_i – концентрация углеводородной группы (ароматические или n -парафины), % масс.; ρ – плотность смеси, г/см³; A_i и B_i – коэффициенты связанные соотношением C/H для данных углеводородных групп. Массовая концентрация олефинов определять через бромное число и 50% точку выкипания фракции в соответствии со стандартной методикой. Концентрация нафтенов и изопарафинов определялась по остатку. Предложенная методика расчета массовых концентраций n -парафинов, ароматических углеводородов, олефинов, изопарафинов, нафтенов основанная на изменении плотности сырья и соотношении C/H , показала удовлетворительную точность расчета для широкого диапазона изменения физико-химических свойств, сопоставимую с лабораторными методами испытаний (таблица 3).

После программной реализации нестационарной модели процесса и уточнения констант скоростей реакций, была проведена оценка адекватности математической модели. Адекватность модели оценена по близости результатов расчетов к экспериментальным данным. На рисунках 2, 3, 4 показаны результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных.

Таблица 3. Доверительные интервалы для методики расчета

Группа углеводородов	Интервал концентраций, % масс.	Доверительный интервал, % масс.
Ароматические углеводороды	26,0 – 40,0	$\pm 0,8$
Н-парафины	14,0 – 22,0	$\pm 1,1$
Олефины	3,0 – 8,0	$\pm 0,5$
Нафтены+изопарафины	40,0 – 53,0	$\pm 2,4$



Рисунок 2. Массовые концентрации н-парафинов в продукте



Рисунок 3. Массовые концентрации ароматических углеводородов в продукте

Полученные результаты являются удовлетворительными для целей проведения расчетов. Сравнение относительной активности катализатора, рассчитанной на модели, проводили со значениями активности катализатора, рассчитанными по перепаду температуры в реакторе. Отклонение рассчитанных значений относительной активности катализатора от экспериментальных данных не превысило 5 %.



Рисунок 4. Выход продукта

Для оптимизации параметров процесса предложен метод векторной оптимизации, в котором совокупность показателей качества химико-технологической системы рассматривается как вектор. При этом функция оптимизации принимает вид:

$$F(x, y) = \sum_{i=1}^m W_i \cdot \left(\frac{R_i^* - R_i}{R_i^*} \right)^2,$$

где R_i и R_i^* – текущее и лучшее значение оптимизируемого параметра, W_i – весовой коэффициент. В качестве оптимизируемых параметров выбраны следующие: температура помутнения, выход продукта, цетановое число, скорость дезактивации.

В четвертой главе рассмотрено влияние технологических параметров процесса гидродепарафинизации дизельных фракций на качество гидрогенезата в условиях нестационарности в зависимости от изменяющегося состава перерабатываемого сырья и активности катализатора. Сформированы рекомендации по оптимальным режимам с учетом нестационарности процесса. Оценена возможность вовлечения в процесс атмосферного газойля. Рассчитаны оптимальные режимы для двух видов сырья с низким (Состав 1) и высоким (Состав 2) содержанием нормальных парафинов (Таблица 4).

Таблица 4 – Рекомендуемые оптимальные значения температуры и расхода ВСГ с учетом нестационарности процесса для составов 1,2

Параметры	Состав 1	Состав 2	Z, тыс. тонн
	200, м ³ /ч	200, м ³ /ч	
1	2	3	4
Температура, °С	330 - 331	335 - 336	1050
Скорость подъема температуры, °С/млн. тонн	1 - 2	1 - 2	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 31000	30000 - 31000	

1	2	3	4
Температура, °С	330 - 332	336 - 338	2100
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	1 - 2	1 - 2	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 31000	30000 - 31000	
Температура, °С	332 - 334	338 - 341	3150
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	2 - 3	2 - 3	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	31000 - 33000	30000 - 32000	
Температура, °С	334 - 337	341 - 345	4200
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	3 - 4	3 - 4	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	33000 - 36000	31000 - 33000	
Температура, °С	337 - 340	345 - 349	5250
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	3 - 5	4 - 5	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	36000 - 41000	33000 - 36000	
Температура, °С	340 - 346	349 - 356	6300
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	5 - 6	6 - 7	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	41000 - 47000	36000 - 40000	
Температура, °С	346 - 353	356 - 365	7350
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	6 - 7	7 - 9	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	47000 - 54000	40000 - 45000	
Температура, °С	353 - 362	365 - 375	8400
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	7 - 8	9 - 10	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	54000 - 62000	45000 - 50000	

Установлено, что переработка сырья с небольшим содержанием нормальных парафинов (Состав 1) не требует высокой температуры, т.к. для достижения требуемых низкотемпературных свойств достаточная степень

конверсии составляет 30 – 40 %. Однако для данного сырья отмечена более высокая скорость дезактивации катализатора, для снижения скорости дезактивации требуется повышение расхода водородсодержащего газа. При переработке сырья с высоким содержанием нормальных парафинов (Состав 2) требуется более высокая степень конверсии n-парафинов свыше 50 % и температура в реакторе выше на 10 – 15 °С.

С учетом полученных результатов проведена оценка эффективности работы установки гидродепарафинизации за период эксплуатации. На рисунках 5, 6 представлены рассчитанные на модели оптимальные и заводские параметры температура в реакторе и расход водородсодержащего газа соответственно. Как видно из графика, в начале эксплуатации установки, когда активность катализатора была максимальна, процесс следовало вести при значениях температуры несколько ниже, чем в действительности.

На рисунке 7 представлены выходы продукта. Как показывают расчетные данные, за каждый год при эксплуатации установки в оптимальных режимах средний выход продукта на 1 – 6 % масс. выше. Выход продукта в начальный период в заводском режиме меньше вследствие того, что температура процесса была выше оптимальной, получаемый продукт обладал более высоким запасом по качеству, однако при этом увеличился выход углеводородного газа. По мере снижения активности катализатора происходит увеличение выхода продукта и ухудшаются его низкотемпературные свойства.

Эксплуатация процесса при оптимальной подаче ВСГ и оптимальной температуре позволяет увеличить ресурс катализатора на 10 %.

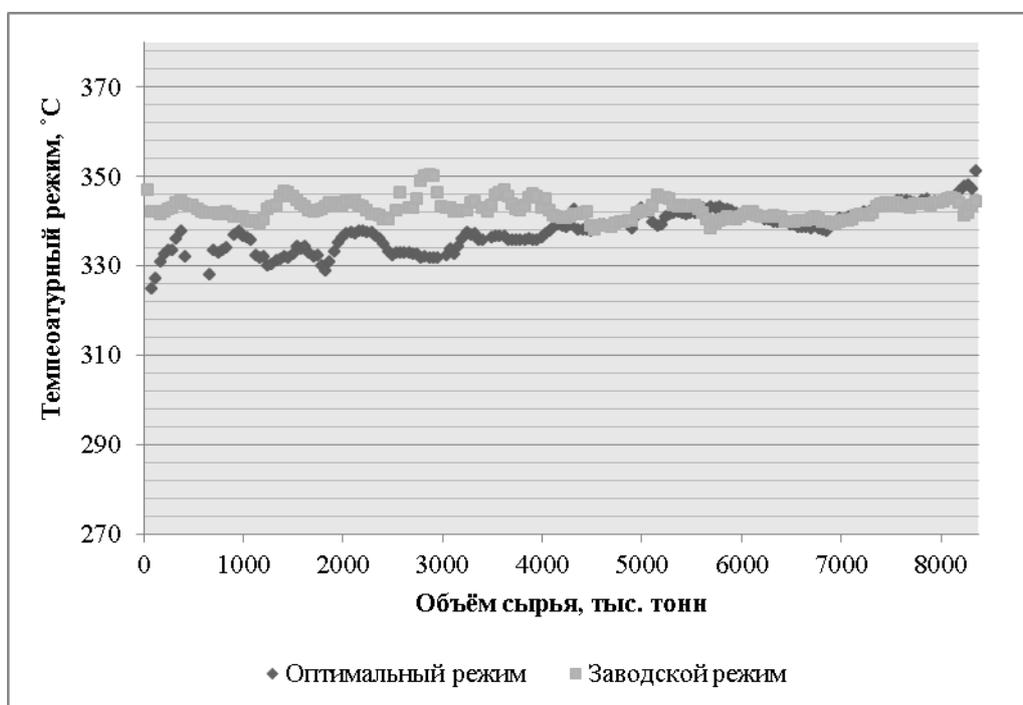


Рисунок 5. Фактическая и оптимальная температура в реакторе гидродепарафинизации

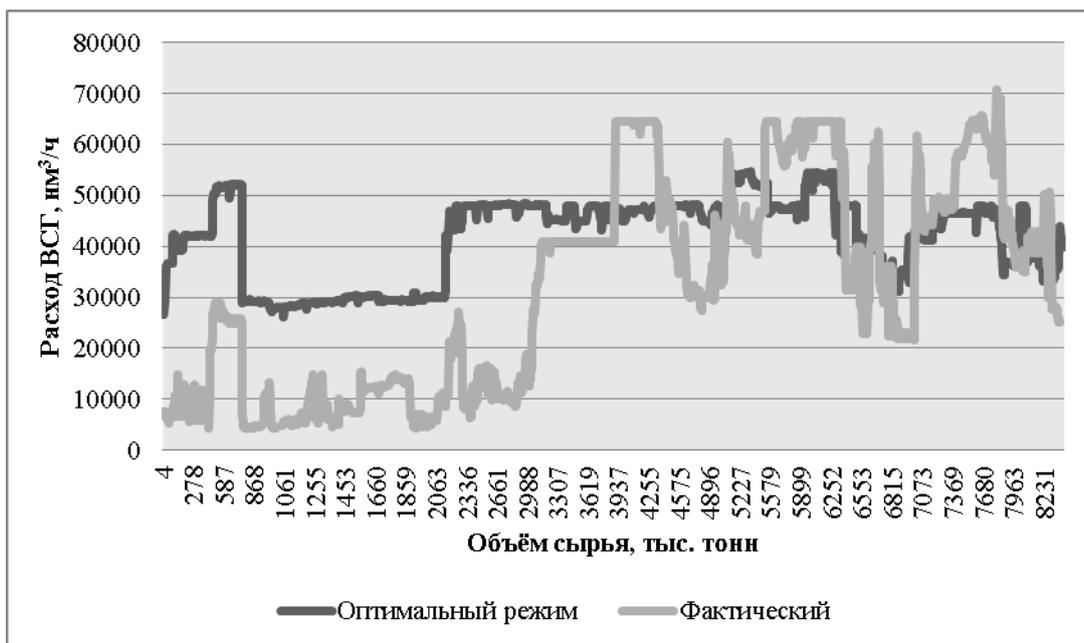


Рисунок 6. Расход ВСГ процесса фактический и оптимальный

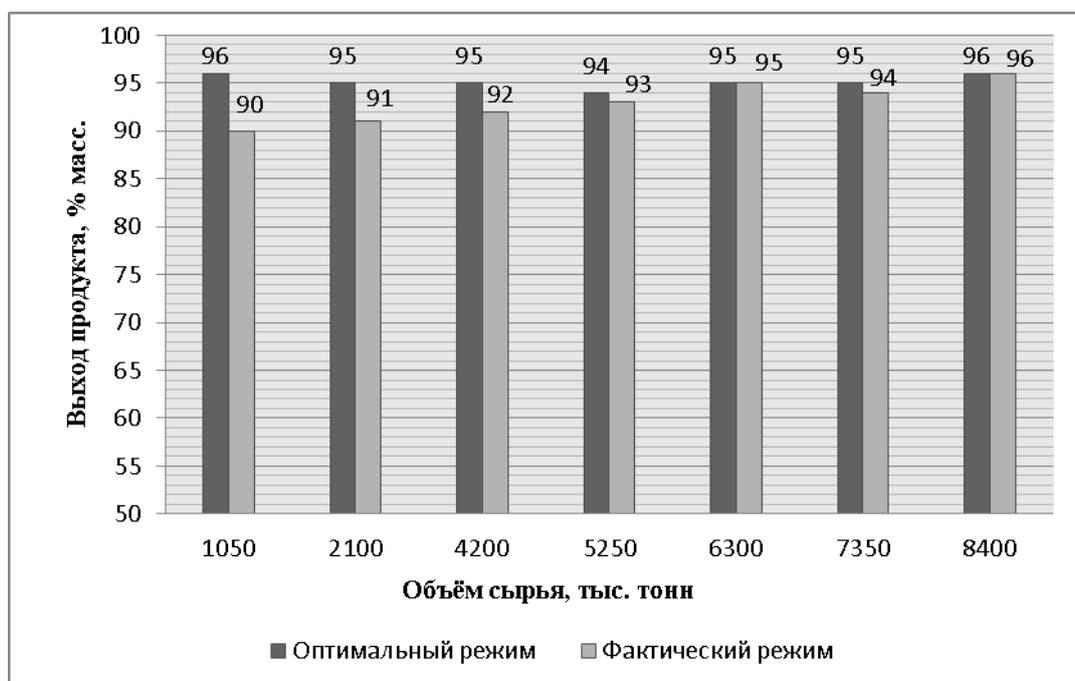


Рисунок 7. Выход продукта при оптимальном и фактическом режиме

Изменение активности катализатора при оптимальном и фактическом режимах представлено на рисунке 8.

Установлено, что вовлечение в процесс каталитической гидродепарафинизации тяжелых фракций позволяет повысить глубину переработки нефти и частично перерабатывать мазут. Проведены расчеты позволяющие оценить возможность вовлечения тяжелых нефтяных фракций в процесс каталитической гидродепарафинизации с целью расширения сырьевой базы процесса. Для расчётов было использовано модельное сырье, физико-химические свойства представлены в таблице 5.

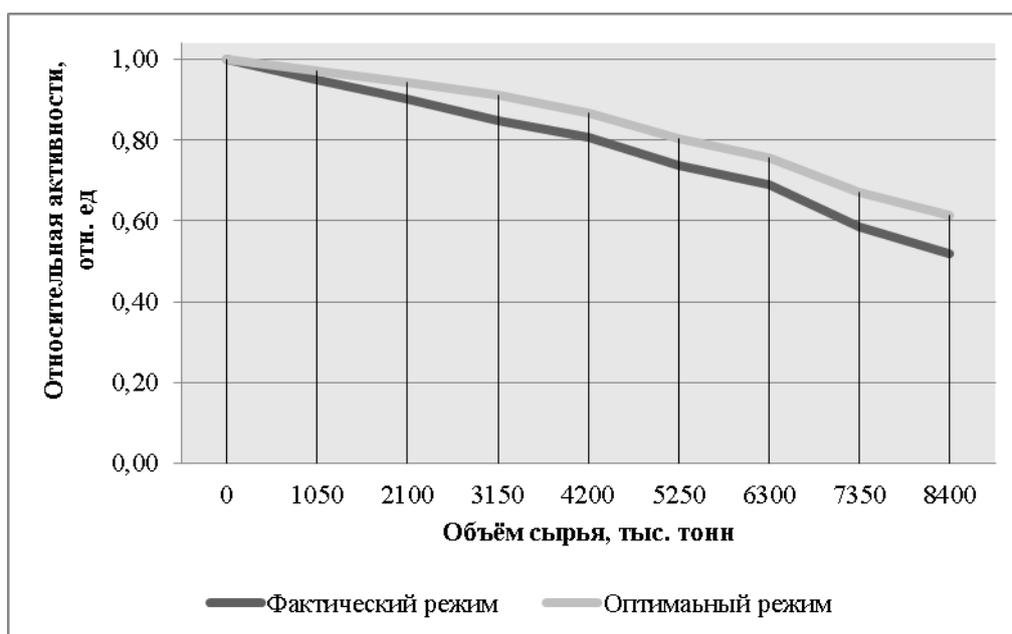


Рисунок 8. Относительная активность при оптимальном и фактическом режимах

Таблица 5 – Характеристика сырья с различным соотношением атмосферного газойля

Параметры	Значения		
	АГ 35	АГ 50	АГ 100
Обозначение			
Доля АГ в сырье, % об.	35	50	100
Н-парафины, % масс.	16,6	14,9	14,1
Ароматические углеводороды, % масс.	30,2	33,2	37,4
Изопарафины+нафтены, % масс.	48,5	46,1	44,1
Олефины, % масс.	4,7	5,8	4,5
Плотность, кг/м ³	853,9	856,2	869,2
Фракционный состав, °С			
10 %, °С	253	258	304
50 %, °С	310	314	333
90 %, °С	354	359	368

АГ – атмосферный газойль

На рисунках 9, 10, 11, 12 представлены результаты расчета трех видов сырья с учетом рекомендаций по оптимальным режимам.

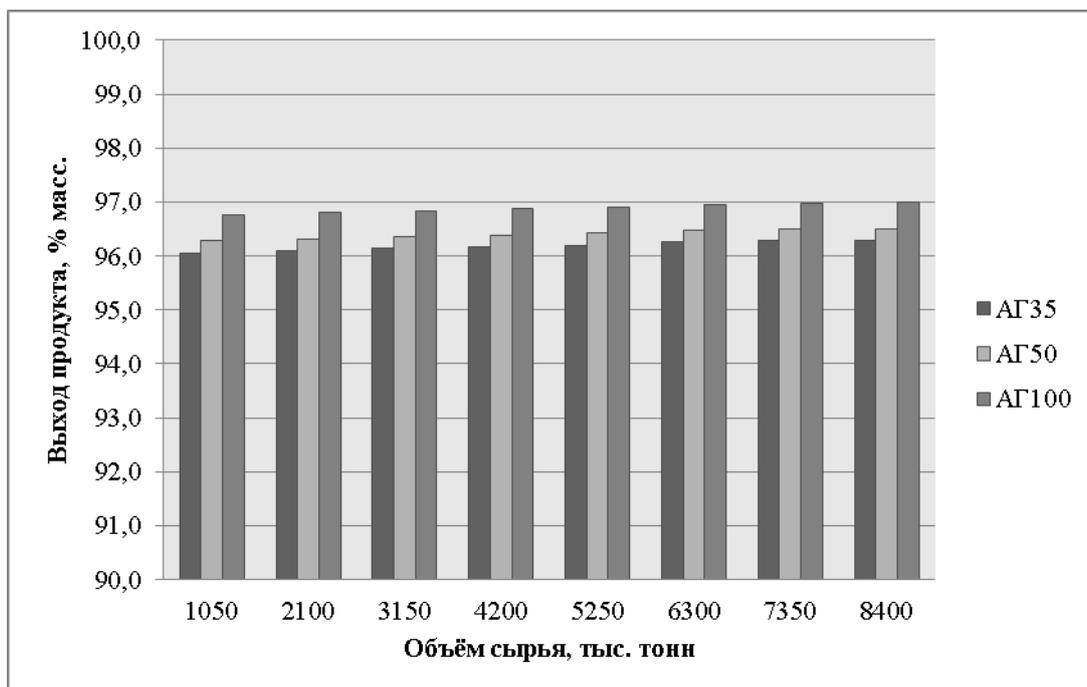


Рисунок 9. Средний выход продукта в условиях нестационарности

Атмосферный газойль является более тяжелым сырьем с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Содержание н-парафинов в сырье отличается не значительно и составляет около 15 %. По концентрации н-парафинов, исследуемое сырье близко к составу-1 (таблица 12), исходя из рекомендованных параметров (таблица 15), температура в реакторе на начальном этапе переработки должна поддерживаться относительно не высокой (при расходе 250 м³/ч, 335 – 340 °С) для обеспечения конверсии н-парафинов на уровне 20 – 40 %.

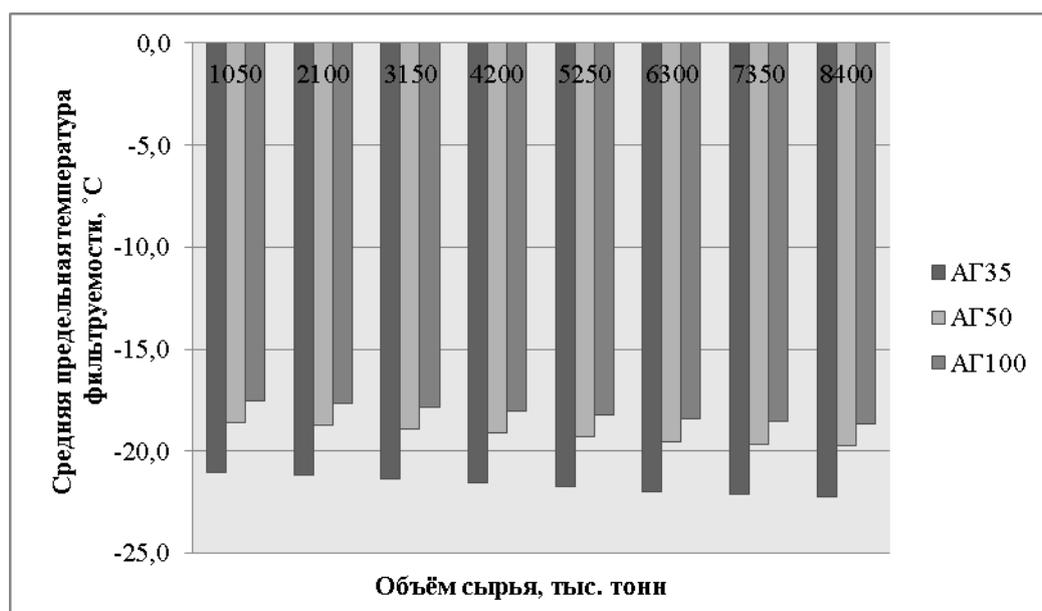


Рисунок 10. Среднее значение температуры предельной фильтруемости

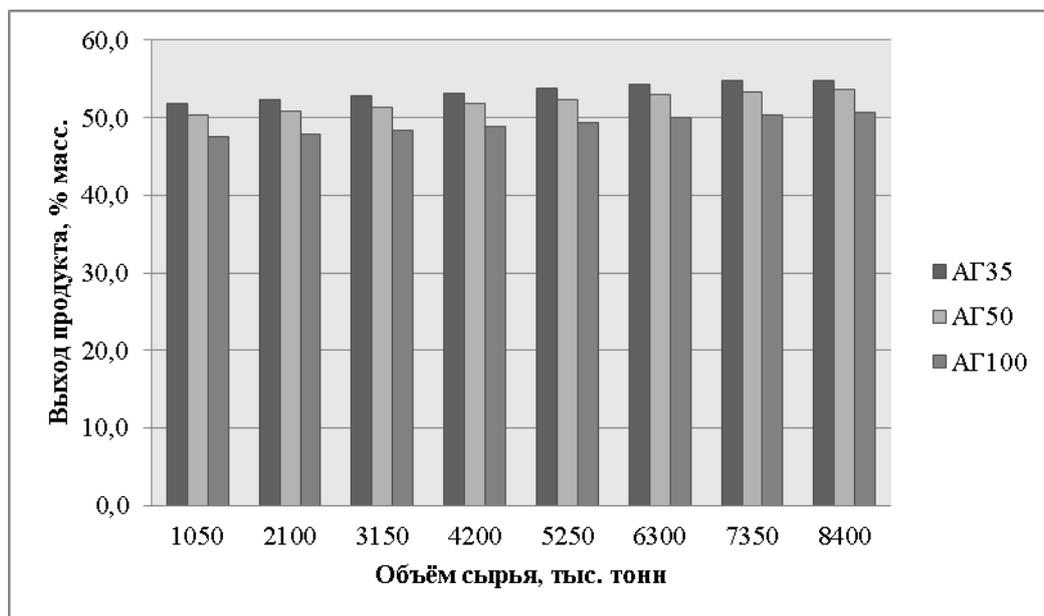


Рисунок 11. Среднее значение температуры и цетанового числа

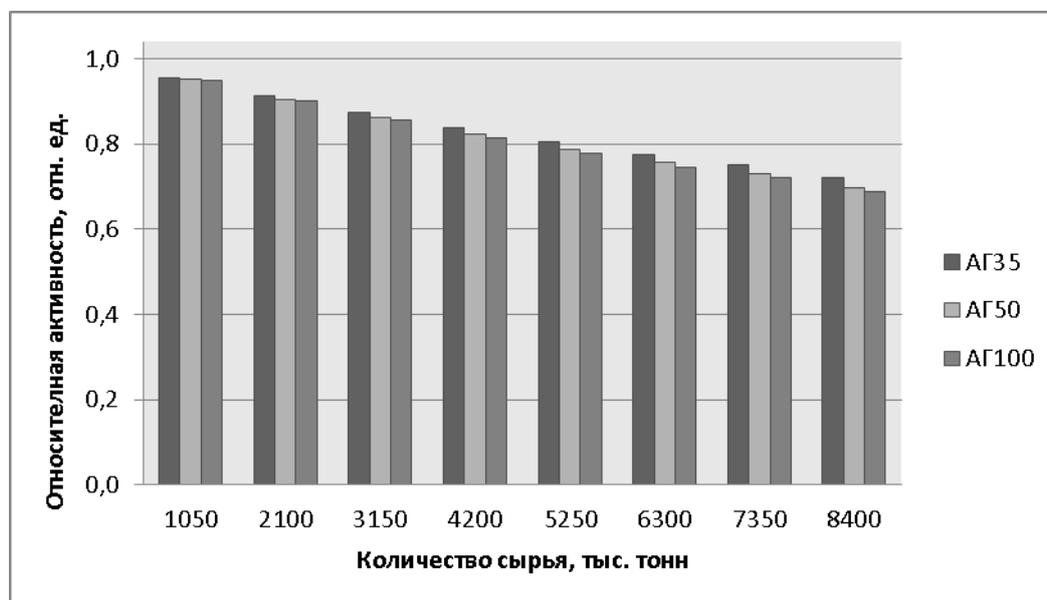


Рисунок 12. Активность катализатора для исследуемых составов

Результаты расчетов указывают на то, что вовлечение атмосферного газойля в процесс каталитической гидродепарафинизации позволяет вырабатывать компонент дизельного топлива с требуемого качества. С увеличением доли атмосферного газойля в сырье увеличивается выход продукта, поскольку концентрация н-парафинов (для исследуемого сырья) с вовлечением уменьшается, т.к. выход продукта зависит от содержания н-парафинов в сырье и степени конверсии сырья. С увеличением доли атмосферного газойля снижается значение цетанового числа.

В заключении по результатам выполненного исследования сформулированы основные выводы, даны рекомендации по оптимальным режимам процесса гидродепарафинизации каталитической переработки прямых фракций с вовлечением атмосферного газойля.

Основные результаты и выводы

1. Основной причиной дезактивации катализатора каталитической гидродепарафинизации при переработке гидроочищенного сырья (содержание серы 10 – 50 мкг/г) является образование кокса на поверхности катализатора, приводящее к блокированию доступа компонентов сырья к активным центрам. Предшественниками кокса в данном процессе являются ароматические углеводороды и олефины, которые наиболее склонны к полимеризации. Для данного типа реакций зависимость относительной активности имеет экспоненциальный вид. Количество кокса на катализаторе определяется из решения системы дифференциальных уравнений кинетической модели процесса.

2. Методика расчета группового состава сырья, основанная на изменении плотности и соотношении C/H соответствующих углеводородных групп, позволяет рассчитывать массовую долю ароматических углеводородов и парафинов нормального строения. Предложенная методика позволяет с удовлетворительной точностью рассчитывать указанные компоненты для смешанного сырья (смесь дизельной фракции и атмосферного газойля) с долей вовлечения атмосферного газойля от 0 до 100 %. Доверительные интервалы для расчётного метода определения массового содержания ароматических углеводородов и парафинов нормального строения с применением физико-химических свойств являются сопоставимыми с соответствующими лабораторными методами.

3. Программная реализация модели процесса гидродепарафинизации, определение констант скоростей реакций и параметров дезактивации решением обратной кинетической задачи обеспечили минимум отклонения расчетных данных от экспериментальных. При этом доверительные интервалы указанных параметров сопоставимы с соответствующими лабораторными методами анализа.

4. Разработанная модель позволяет рассчитывать рекомендуемые оптимальные параметры (температура процесса и расход водородсодержащего газа) в условиях нестационарности процесса (изменяющийся состав сырья, расход сырья, активность катализатора). С применением математической модели проведены оптимизационные расчеты и сформированы рекомендации по ведению процесса для двух видов сырья с учетом изменения активности катализатора. 5. Проведены расчеты по оценке возможности вовлечения в процесс более тяжелых нефтяных фракций (атмосферного газойля). Расчеты проведены с учетом разработанных рекомендаций при оптимальной температуре и подаче ВСГ.

Атмосферный газойль от прямогонной дизельной фракции отличается повышенным содержанием ароматических углеводородов на 5 – 7 % масс., содержание нормальных парафинов на 3 – 7 % масс. меньше. Расчетные данные показывают, что вовлечение атмосферного газойля возможно с выполнением требований к качеству продукта при этом обеспечен высокий выход. При переработке сырья с вовлечением атмосферного газойля отмечена более высокая скорость дезактивации катализатора.

Основные статьи по теме диссертации

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Луценко А.С. Прогнозирование активности катализатора процесса депарафинизации дизельных топлив на установке ООО "КИНЕФ" методом математического моделирования / Э.Д. Иванчина, Н.С. Белинская, Е.В. Францина, Н.В. Попова, **А.С. Луценко**, Е.В. Аверьянова // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2017. - № 4. - С. 13.
2. Луценко А.С. Расчеты на модели и мониторинг работы колонны стабилизации на установке гидродепарафинизации дизельных топлив / Белинская Н.С. Францина Е.В., Зырянова И.В., **Луценко А.С.**, Майлин М.В., Иванчина Э.Д. // Химическая промышленность сегодня. - 2017. - № 5. - С. 3.
3. Lutsenko A.S. Forecasting the catalyst activity of diesel fuel dewaxing at the industrial unit using the mathematical model // E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, E.D. Ivanchina, **A.S. Lutsenko**. - Petroleum and Coal. - 2017. - V. 59. - № 5. - С. 729.
4. Lutsenko A.S. Influence of feedstock and hydrogen-containing gas flow rates on the efficiency of middle distillates conversion in the process of catalytic dewaxing / E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, **A.S. Lutsenko**, M.V. Maylin, D.A. Afanasyeva // Petroleum and coal. - 2017. - V. - 59. - № 6. - P. 911.
5. Луценко А.С. Влияние кратности циркуляции водородсодержащего газа на активность катализатора депарафинизации / Э.Д. Иванчина, Н.С. Белинская, Е.В. Францина, **А.С. Луценко**, Е.В. Аверьянова // Технологии нефти и газа. - 2018. - № 2. - С. 8.
6. Луценко А.С. Нестационарная математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив / Н.С. Белинская, Е.В. Францина, Э.Д. Иванчина, **А.С. Луценко**, Д.А. Афанасьева // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2018. - № 12. - С. 25.
7. Lutsenko A.S. Monitoring and quality control of diesel fraction production process / E.V. Frantsina, N.S. Belinskaya, **A.S. Lutsenko**, N.V. Popova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - 2017. - С. 012002.
8. Луценко А.С. Повышение эффективности процесса депарафинизации дизельного топлива путем оптимизации технологических режимов с помощью математической модели / Н.С. Белинская, Е.В. Францина, **А.С. Луценко**, Н.Е. Белозерцева, Э.Д. Иванчина // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. - 2019. - № 7. - С. 24.