На правах рукописи

Смышляева Юлия Александровна

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В АППАРАТАХ ЦИРКУЛЯЦИОННОГО ТИПА

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2011

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Иванчина Эмилия Дмитриевна

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук, профессор Ильин Александр Петрович

Кандидат технических наук Ровенская Светлана Анатольевна

Ведущая организация: Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке «НК Роснефть» г. Новокуйбышевск

Защита диссертации состоится « 14 » июня 2011 г. в 14-00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальном исследовательском Томском политехническом университете» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национального исследовательского Томского политехнического университета».

Автореферат разослан « 13 » мая 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций доцент, к.т.н. _____ Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

Обеспечение рынка высококачественными бензинами при снижении издержек на производство является основной задачей, стоящей перед каждым нефтеперерабатывающим заводом (НПЗ). В решении этой задачи большая роль отводится процессу компаундирования, так как он является завершающим и наиболее ответственным процессом в формировании качественных и количественных показателей товарной продукции.

Необходимость соблюдения жестких норм к качеству товарных нефтепродуктов и во избежание получения некондиционных партий, а также переход на современные европейские стандарты качества, предъявляемые к высокооктановым бензинам, вынуждают НПЗ превышать показатели выпускаемых нефтепродуктов (по требованиям ГОСТ) и делать запас по качеству, что влечет к увеличению себестоимости бензинов.

В процесс компаундирования высокооктановых бензинов, который осуществляется в аппаратах циркуляционного типа, вовлекается большое число компонентов: углеводородные потоки (прямогонный бензин, риформат, изомеризат, алкилат и т.д.), антидетонационные присадки (АДА, Hitec-3000 и др.) и добавки-оксигенаты (МТБЭ, ЭТБЭ, этанол). Наличие такого большого числа компонентов приводит к сложностям оптимизации состава потоков и конструкции аппаратов. Для решения данной задачи актуальным является применение метода математического моделирования как эффективного способа решения многофакторных и многокритериальных задач.

Данная работа выполнялась в соответствии с Программой развития ГОУ ВПО НИ ТПУ, в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013гг.», программы «У.М.Н.И.К.».

Цель и задачи работы.

Целью работы является достижение эффективности процесса приготовления высокооктановых бензинов в аппаратах циркуляционного типа на основе учета интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси с применением метода математического моделирования.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследование влияния полярности компонентов бензиновой смеси на неаддитивность детонационных свойств бензинов;
- разработка математической модели расчета октановых чисел высокооктановых бензинов с учетом интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси;
- разработка математической модели процесса компаундирования в аппаратах циркуляционного типа с учетом механизма взаимодействия антидетонационных присадок с углеводородами;
- создание компьютерной моделирующей системы для оптимизации процесса приготовления высокооктановых бензинов, расчета конструкции и режимов аппаратов смешения циркуляционного типа;

- выполнение технико-экономической оценки эффективности различных вариантов приготовления высокооктановых бензинов;
- разработка методики расчета аппарата циркуляционного типа, позволяющей рассчитать основные конструкционные размеры, количество и типы основного аппарата и вспомогательного оборудования для проведения процесса компаундирования высокооктановых бензинов.

Научная новизна.

- установлено, что физико-химические взаимодействия между молекулами углеводородов бензиновой фракции обусловливают неаддитивность детонационных свойств бензинов при смешении потоков в аппаратах циркуляционного типа. Влияние полярности компонентов бензиновой смеси на неаддитивность октановых чисел смешения может изменяться в интервале от 0,01 до 1,28 в зависимости от расхода и состава углеводородных потоков;
- установлено влияние полярности молекул углеводородов на октановое число, на основе чего разработана математическая модель численного анализа интенсивности межмолекулярных взаимодействий на неаддитивность детонационных свойств бензинов;
- механизм действия антидетонационных присадок в бензинах различного углеводородного состава составляет основу разработанной математической модели процесса приготовления бензинов. Установлено влияние приемистости разного типа топлива, максимально возможного прироста по октановому числу, максимально допустимой концентрации присадки на ее эффективность;
- установлено влияние углеводородного состава исходных фракций и производительности аппарата смешения на структуру оптимальной схемы и расход потоков в аппаратах циркуляционного типа. Углеводородный состав смешиваемых потоков определяет количество подаваемого в аппарат метилтретбутилового эфира и может составлять от 4 до 15 масс. %.

Практическая ценность.

Разработана компьютерная моделирующая система для оптимизации процесса приготовления высокооктановых бензинов, позволяющая рассчитать октановые числа, основываясь на данных НПЗ по потокам смешения; рассчитать оптимальное соотношение потоков для получения бензина требуемой марки с учетом ограничений по содержанию компонентов согласно требованиям ГОСТ; определять влияние на октановое число антидетонационных присадок, применяемых в производстве бензинов.

Разработанная компьютерная моделирующая система реализована также на кафедре Химической технологии топлива Национального исследовательского Томского политехнического университета и внедрена в учебный процесс при проведении лабораторных работ по дисциплине «Системный анализ», «Компьютерные моделирующие системы», курсового и дипломного проектирования для специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

На защиту выносится:

- зависимость влияния полярности молекул углеводородов на неаддитивность детонационных свойств бензинов;

- математическая модель расчета октановых чисел смешения на основе учета межмолекулярных взаимодействий между углеводородами бензиновой смеси;
- математическая модель, учитывающая влияние антидетонационных присадок на октановые числа высокооктановых бензинов;
- компьютерная моделирующая система процесса компаундирования для расчета оптимальной рецептуры приготовления экологически чистых высокооктановых бензинов в аппаратах циркуляционного типа;
- методика расчета аппарата циркуляционного типа;
- результаты оптимизации расходов потоков смешения в зависимости от их покомпонентного состава.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на:
Региональном молодежном научно-техническом форуме «СибХит» (г. Новосибирск, 2008, 2009), Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2009, 2010), XIV Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (г. Томск, 2009), Петербургском Международном Форуме ТЭК (г. Санкт-Петербург, 2009, 2010), II Научно-практической конференции «Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений» (г. Уфа, 2009), Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка – 2009» (г. Уфа, 2009), Всероссийской молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (г. Омск, 2010), Международном форуме по стратегическим технологиям «IFOST-2009» (г. Хошимин, 2009), Международном форуме по стратегическим технологиям «IFOST-2010» (г. Ульсан, 2010).

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается проверкой и тестированием полученных закономерностей на основе сравнительного анализа экспериментальных данных с промышленных установок производства бензинов.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 3 в журналах из списка ВАК, получено свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ, имеется акт о внедрении.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 54 таблицы, библиография включает 100 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе рассмотрены современные тенденции развития рынка процессов приготовления автомобильных бензинов, основные действующие стандарты, описывающие требования, предъявляемые к высокооктановым бензинам. Необходимость улучшения качества автомобильных бензинов в России связана с ростом потребления высокооктановых топлив и повышением экологических требований к ним. Ужесточение в последние годы экологических требований к их качеству направлено на ограничения содержания в бензинах ароматических углеводородов и сернистых соединений, а также на улучшение детонационных характеристик.

Рассмотрены основные особенности детонационных характеристик типичных компонентов автомобильных бензинов (продукты переработки нефти, кислородсодержащие добавки и антидетонационные присадки), направляемых на процесс компаундирования, для получения товарной продукции. Наличие такого большого числа компонентов приводит к сложностям оптимизации процесса приготовления бензинов, в решении которых эффективно применение метода математического моделирования.

Отмечено, что основными компонентами современных высокооктановых бензинов являются продукты вторичных процессов переработки нефти (изомеризаты, риформаты, алкилаты и др.). Однако октановое число этих компонентов даже в пределах одной установки в течение времени не является постоянной величиной и требует постоянного измерения или расчета. Использование аддитивных методик расчета октановых чисел является неоправданным из-за высокой величины погрешности, в то время как превышение показателей выпускаемых бензинов необходимым требованиям ГОСТ (запас по качеству) за счет перерасхода высокооктановых компонентов является экономически не эффективным.

Проблема оптимизации процесса приготовления высокооктановых бензинов сводится к отсутствию надежных методик, позволяющих с высокой точностью проводить оценку детонационной стойкости смесевого бензина и определять оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения продукта требуемой марки и конструкцию смесевого аппарата. Проведенный аналитический обзор показал, что хотя проблемам оптимизации процесса компаундирования посвящено немало работ, рассмотренные в них математические модели не учитывают интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси и не обладают прогнозирующей способностью.

Вторая глава посвящена математическому моделированию процесса смешения углеводородных потоков бензиновой фракции с высокооктановыми добавками и присадками в аппаратах циркуляционного типа. При разработке математической модели для расчета детонационной стойкости смесевого бензина, которая не является аддитивной характеристикой, для оценки характера и величины межмолекулярных взаимодействий были проведены расчеты октановых чисел (ОЧ)

отдельных компонентов высокооктановых бензинов с использованием аддитивной формулы.

Результаты расчетов показали, что характер и величина неаддитивности октановых чисел смешения зависит от углеводородного состава компонентов бензинов. Так, для изомеризатов экспериментальные ОЧ превышают расчетные значения, при этом средние отклонения от аддитивности составляют 1–3 ед. (Рис.1). Содержание ароматических углеводородов в сырье и продуктах процесса изомеризации незначительно, поэтому изменение их содержания не оказывает существенного влияния на величину неаддитивности. Наблюдаемый синергетический эффект, при котором результирующее ОЧ на самом деле оказывается выше, чем ОЧ с учетом вклада каждого компонента, можно объяснить наличием большого количества углеводородов разветвленной структуры. Результаты расчетов ОЧ риформатов показали, что в данном случае, расчетные значения ОЧ превышают экспериментальные, при этом средние отклонения от аддитивности составляют 8–10 ед. в зависимости от покомпонентного состава углеводородов. На величину отклонений оказывает существенное влияние содержание ароматических углеводородов. При этом с повышением содержания ароматических углеводородов увеличивается отклонение (Рис.2).

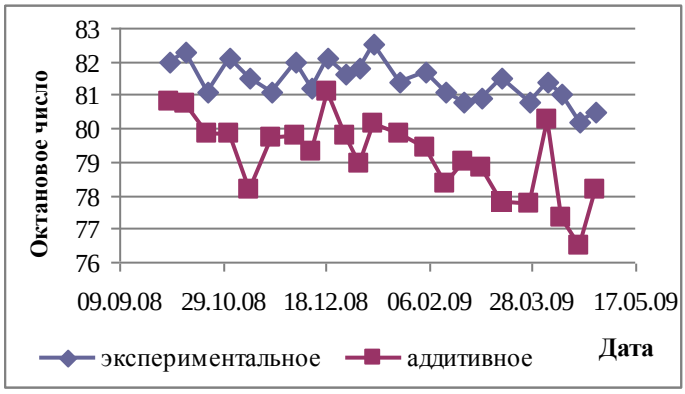

Рисунок 1 – Отклонения октановых чисел изомеризата от аддитивности

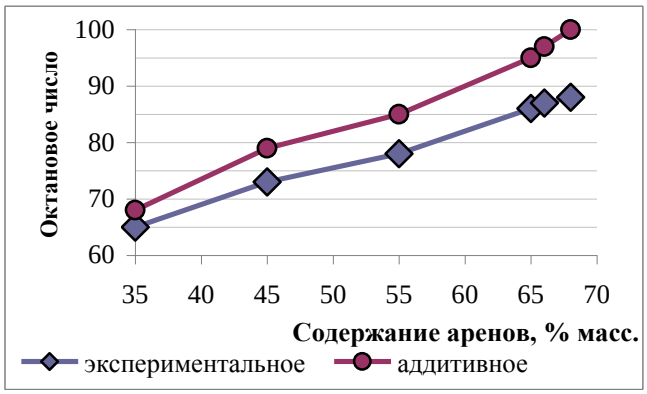

Рисунок 2 – Влияние концентрации аренов на отклонения ОЧ сырья и продуктов процесса каталитического риформинга от аддитивности

Наблюдаемый антагонистический эффект, при котором результирующее ОЧ на самом деле оказывается ниже, чем ОЧ с учетом вклада каждого компонента, можно объяснить наличием большого количества ароматических углеводородов, молекулы которых являются полярными и склонны к межмолекулярным взаимодействиям. Таким образом, выполненные исследования показали, что причиной отклонений является наличие взаимодействий между молекулами углеводородов, входящих в состав бензинов. Установлено, что силы межмолекулярного взаимодействия определяющим образом зависят от полярности молекул компонентов бензиновой смеси.

В результате обработки экспериментальных данных, полученных с промышленных установок процессов изомеризации и каталитического риформинга (Л-35-11/300, Л-35-11/600, ЛЧ-35-11/1000, ЛК-6У, Л-35-11/450К) были установлены количественные закономерности между величиной полярности компонентов бензиновой смеси (дипольным моментом) и неаддитивностью октановых чисел

смешения. Установлено, что октановое число смешения можно представить в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной. Аддитивная составляющая представляет собой сумму произведений концентраций компонентов смеси на их октановые числа.

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^{n} ОЧ_i \cdot C_i + B, \qquad (1)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число смешения бензинов, B – суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности, C_i – концентрация i-го компонента, отн. ед.

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^{n} B_i B_j C_i C_j, \qquad (2)$$

B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i-й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j-й молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул:

$$B_i = \alpha \left(\frac{D_i}{D_{\max}} \right)^n, \qquad (3)$$

где α и n – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D, для молекулы толуола численно равные 2,21 и 1,09 соответственно; D_{max} – максимальный дипольный момент молекул ароматических углеводородов C_{9+}. Формула (3) была получена при обработке экспериментальных данных по влиянию концентрации ароматических углеводородов на неаддитивность октановых чисел смешения. При этом учитывается, что отклонения от аддитивности будут возникать в результате взаимодействий молекул, обладающих дипольным моментом не равным нулю.

Для оценки величины B_i были проведены расчеты дипольных моментов молекул углеводородов бензиновой фракции. Расчет был произведен методом Хартри-Фока с использованием пакета квантово-химических программ. Выполненные расчеты показали, что средние значения дипольного момента (по возрастанию) в гомологических группах расположены следующим образом (Рис.3).

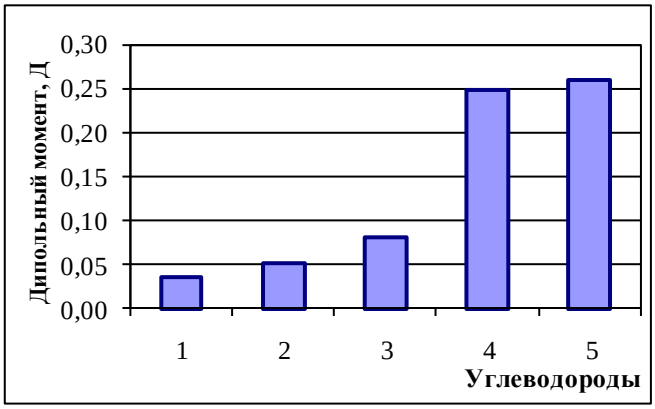

Рисунок 3 – Средние значения дипольных моментов в гомологических группах: 1 – н-алканы; 2 – циклоалканы; 3 – изоалканы; 4 – алкены; 5 – арены

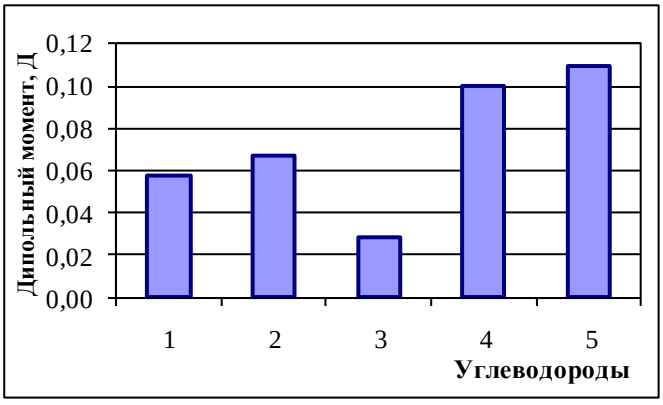

Рисунок 4 – Влияние структуры молекулы на ее полярность: 1 – н-пентан; 2 – монометилпентаны; 3 – диметилпентаны (центр.); 4 – диметилпентаны (крайн.); 5 – триметилпентаны

На величину дипольных моментов существенное влияние оказывает структура углеводородов (Рис. 4).

Выполненные исследования показали, что наибольшим дипольным моментом обладают непредельные и ароматические углеводороды. Следовательно, именно наличие этих углеводородов в составе бензинов вызывают наибольшие отклонения от аддитивности октановых чисел смешения. Расчет дипольных моментов позволил определить интенсивность межмолекулярных взаимодействий углеводородов, входящих в состав высокооктанового бензина (Табл. 1).

Таблица 1 – Интенсивность межмолекулярных взаимодействий некоторых углеводородов

№	компонент	*Bi*	№	компонент	*Bi*	№	компонент	*Bi*
1	и-бутан	0,17	14	мцг	0,22	27	2,3,5-тмг	0,29
2	и-пентан	0,14	15	2,4-дмг	0,26	28	2,4-дмгп	0,29
3	н-пентан	0,16	16	1,2,4-тмцп	0,24	29	2-м,4-эг	0,97
4	2,3-дмб	0,16	17	толуол	0,78	30	2,6-дмгп	0,24
5	2-мп	0,20	18	1,2,3-тмцп	0,19	31	эцг+эбенз	1,25
6	мцп	0,15	19	2,3,4-тмп	0,20	32	п-ксилол	-0,10
7	2,4-дмп	0,29	20	2,3-дмг	0,26	33	м-ксилол	-0,74
8	бензол	1,08	21	2-м,3-эп	0,25	34	и-C_9	0,15
9	2-мг	0,10	22	4-мгп	0,15	35	о-ксилол	-1,06
10	1,3-дмцп(ц)	0,18	23	3-мгп	0,17	36	нафтены C_9	0,11
11	н-гептан	0,10	24	нафтены C_8	0,11	37	н-нонан	0,10
12	1,2-дмцп	0,13	25	1,2-дмцг(т)	0,25	38	и-C_{9+}	0,11
13	1,1,3-тмцп	0,11	26	1,3-дмцг(т)	0,13	39	арены C_{9+}	-1,28

Для проверки модели (2) – (3) на адекватность были проведены расчеты октановых чисел по исследовательскому (ИОЧ) и моторному (МОЧ) методам по данным с промышленных установок изомеризации и риформинга (Рис.5–6).

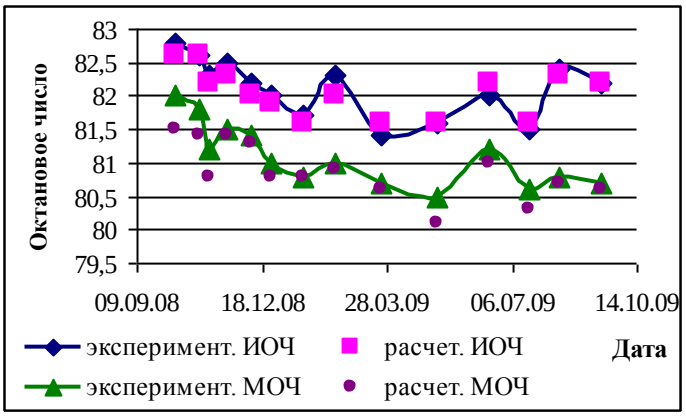

Рисунок 5 – Результаты расчета октановых чисел изомеризата с установки Л-35-11/300 по датам отбора проб

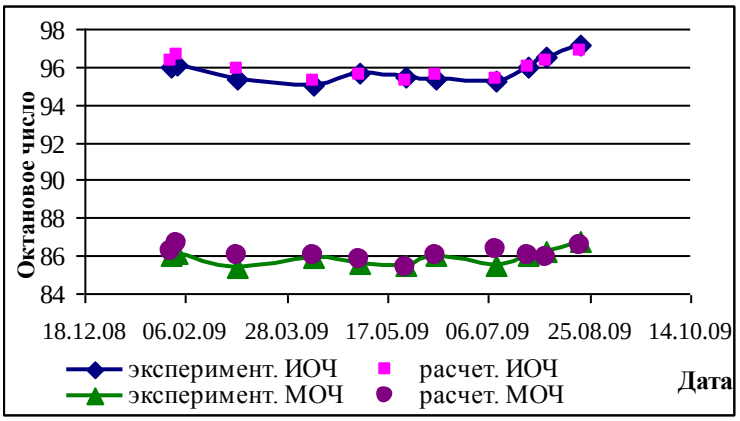

Рисунок 6 – Октановые числа риформата по датам отбора проб на установке ЛЧ-35-11/1000 по датам отбора проб

Анализ результатов показал, что предложенная математическая модель процесса компаундирования высокооктановых бензинов позволяет рассчитывать октановые числа с погрешностью, не превышающей одного пункта, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа по моторному методу.

Дальнейшие исследования позволили установить, что полярностью обладают не только углеводороды бензиновой фракции, но и добавки, вовлекаемые в процесс компаундирования. Так, расчетные значения дипольных моментов метил-трет-бутилового эфира и этанола равны 1,77 и 1,62 соответственно. Математическая модель, должна учитывать неаддитивность влияния антидетонационных присадок на прирост октановых чисел бензинов в потоках смешения. При этом, принцип действия антидетонаторов заключается в предотвращении взрывного разложения продуктов предпламенного окисления топлива, происходящего до начала нормального горения топливной смеси. При ее сжатии в камере сгорания развивается высокая температура, углеводороды начинают окисляться и образуют пероксиды, которые со взрывом разлагаются. Присадки разрушают пероксиды и препятствуют их накоплению. Выполненная термодинамическая оценка вероятности протекания реакций между компонентами смешения позволила предположить механизм действия присадок на примере металлсодержащих антидетонаторов для разработки математической модели приготовления топливных композиций (Табл. 2). На примере пероксида изопентана $C_4H_9CH_2OOH$ механизм действия присадок можно представить следующим образом:

$$RCH_2OOH + Me_2O_3 \rightarrow RCOH + MeO + H_2O + O_2$$

Было предположено, что именно реакция разрушения пероксидов является лимитирующей стадией, отвечающей за повышение октанового числа бензинов. Для обоснования данного механизма были рассчитаны изменения энергии Гиббса реакции при стандартной температуре (T=25°C), а также при температуре в камере сгорания двигателя (T=750°C). Значения энтальпии и энтропии для перекисных молекул были рассчитаны по методу Бенсона.

Таблица 2 – Результаты термодинамического расчета реакций разрушения пероксидов присадками на основе железа (Октан-максимум) и марганца (Hitec-3000)

Присадка	ΔH, кДж/моль при температуре, К		ΔS, Дж/(моль·К) при температуре, К		ΔG, кДж/моль при температуре, К	
	298	1023	298	1023	298	1023
Октан-максимум	54,28	58,24	258,50	266,35	-22,66	-214,13
Hitec-3000	-105,79	-99,20	247,60	257,81	-179,57	-362,94

Таким образом, термодинамический расчет показал возможность протекания реакции разрушения перекисных молекул оксидами металлов как при стандартных условиях, так и при более высоких температуре и давлении. Причем, чем ниже значение энергии Гиббса, тем большую эффективность проявляет присадка на прирост октанового числа.

Дальнейшие исследования показали, что активными компонентами присадки являются не только оксиды металлов, но также радикалы и соединения, образовавшиеся в результате термического распада присадок. Антидетонационный

эффект присадки является многофакторной величиной, зависящей от состава присадки, механизма ее действия, углеводородного состава базового бензина.

Принимая во внимание экспоненциальные зависимости октанового числа от содержания антидетонационной присадки и механизм ее действия, математическую модель можно представить в виде дифференциального уравнения 1 -го порядка, характеризующего скорость изменения октанового числа от концентрации вводимой присадки:

$$a\frac{dОЧ}{dC}+bОЧ+c=0 \qquad (4),$$

с начальными условиями: при C=0 $ОЧ$=$ОЧ_0$, где $ОЧ_0$ – исходное октановое число бензиновой смеси. Решение данного дифференциального уравнения является количественным описанием действия присадки и представляет собой зависимость:

$$\Delta ОЧ = A\cdot(1-e^{-B\cdot C}) \qquad (5),$$

где C – концентрация антидетонатора, $\Delta ОЧ$ – прирост по октановому числу, A и B – коэффициенты, характеризующие эффективность присадки согласно приведенному выше механизму, которые были оценены по экспериментальным данным из литературных источников.

Таким образом, математическая модель процесса компаундирования, учитывающая влияние антидетонационных присадок на прирост октанового числа базового бензина будет иметь следующий вид:

$$ОЧ_i = ОЧ_0 + П\cdot\Delta ОЧ_{\max}\cdot(1-e^{-K_{эфф}\cdot C_{пр}}) \qquad (6)$$

$$C_{пр}=\frac{C_i}{C_{\max}},$$

где $П$ – величина, характеризующая приемистость разного типа топлива к присадке; $K_{эфф}$ – коэффициент эффективности присадки, определяющий скорость протекания реакций разрушения пероксидов по приведенному выше механизму, $C_{пр}$ – приведенная концентрация присадки, равная отношению концентрация присадки C_i к максимально допустимой концентрации присадки в бензине C_{max}. В уравнении (6) коэффициент приемистости бензинов $П$ равен единице для прямогонного базового бензина, в то время как для бензинов каталитического риформинга и крекинга $П$ изменяется в интервале от 0,2 до 0,8 в зависимости от углеводородного состава бензина. Выполненные исследования показали, что по приемистости к присадкам углеводороды располагаются в следующий ряд: парафиновые > нафтеновые > олефиновые > ароматические.

Результаты расчета коэффициентов эффективности присадок по максимально допустимым концентрациям присадок в бензинах и максимальному приросту октанового числа приведены в таблице 3.

С целью оценки адекватности математической модели (6) реальному процессу были проведены расчеты октановых чисел смешения высокооктановых бензинов, содержащих антидетонационные присадки. Для расчетов были использованы зависимости по эффективности присадок в бензинах различного углеводородного состава.

Предложенная математическая модель позволяет учитывать не только эффективность присадок, но и влияние приемистости разного типа топлива к присадке. Математическая модель позволяет рассчитывать октановые числа

бензинов, содержащих антидетонационные присадки, при этом абсолютная погрешностью расчетов не превышает одного пункта (Рис.7).

Таблица 3 – Численные значения коэффициентов в уравнении (6) для различных видов присадок.

Наименование присадок	Состав	Максимально допустимая концентрация в бензине, Cmax, %	Максимальный прирост октанового числа при допустимой концентрации присадки в бензине, $ИОЧ_{max}/МОЧ_{max}$	$K_{эфф}$ для ИОЧ/МОЧ
Hitec – 3000	Метилциклопентадиенил-трикарбонилмарганец	До 50 мг Mn/л	5/6	1,5/1,8
Октан – максимум	Диметилферроценил-карбинол	0,02	4,5/3	1,4/1,6
АДА	Монометиланилин и Агидол	1,3	6	1,6/-
БВД	Монометиланилин	1,9	6	1,8/-
АПК	Алкилпроизводная ферроцена	0,3	8/7,6	3,6/5,5

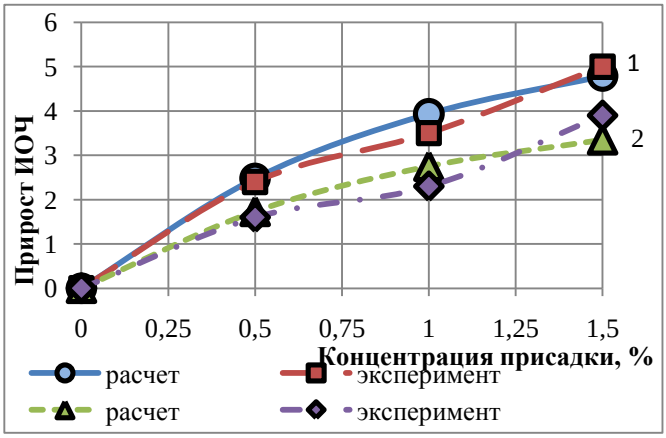

Рисунок 7 – Влияние присадки АДА на повышение ИОЧ различных бензинов: 1 – АИ-80, 2 – АИ-92.

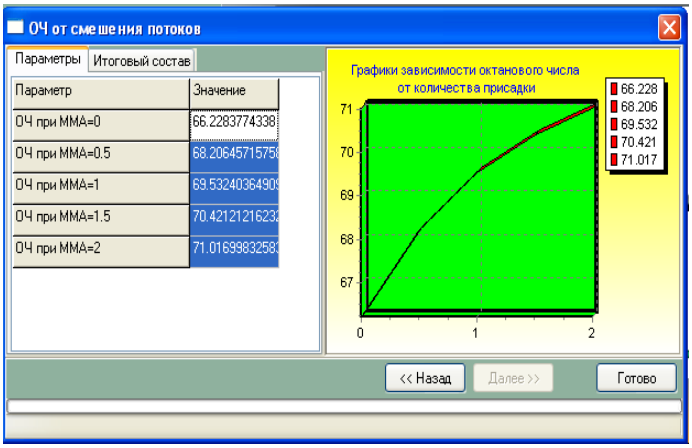

Рисунок 8 – Активное окно компьютерной моделирующей системы расчета процесса компаундирования

<u>В третьей главе</u> рассмотрены вопросы построения компьютерной системы для оптимизации процесса компаундирования высокооктановых бензинов. Приведен сравнительный анализ существующих отечественных и зарубежных моделирующих систем. Показаны их основные преимущества и недостатки. Универсальные моделирующие системы имеют, как правило, ряд недостатков, среди которых статистические модели расчета, нечувствительность к изменению углеводородного состава сырья, приближенные методы расчета и т.д.

На основе математической модели процесса компаундирования была создана компьютерная моделирующая система «Программа расчета процесса компаундирования высокооктановых бензинов» в среде быстрых разработок компьютерных приложений Borland «Delphi 7» (Рис.8). При разработке программы была использована технология создания многооконных приложений, которая

позволяет сравнивать результаты расчетов между собой с различными параметрами процесса. При создании программы учитывалась возможность использования неограниченного количества потоков и присадок, повышающих октановое число продукта, а также возможность определения такого соотношения расходов смесевых потоков, при котором достигается октановое число, наиболее близкое к требуемому.

Дальнейшие исследования показали, что с промышленных установок поступают данные, различающиеся по составу индивидуальных компонентов, так как отсутствует единая методика представления данных анализа. В то же время в бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии получения может содержаться более 200 индивидуальных углеводородов различного строения. Вследствие чего возникла объективная необходимость разработки базы данных с унифицированным составом потоков смешения (Рис.9).

№	Время, мин	Компонент	Масса, %	
143	93,394	2,6-диметилоктан	0,019	→ диметилоктан (крайн)
144	93,785	3,6-диметилоктан	0,033	
145	93,916	*1-метил-2-этилциклогексан	0,007	→ нафтены C_{9+}
146	94,369	n-пропилбензол	1,007	→ н-пропилбензол
147	94,614	3,3-диметилоктан	0,010	→ диметилоктан (центр)
148	95,223	1-метил-3-этилбензол	2,770	→ ароматика C_9
149	95,446	1-метил-4-этилбензол	1,240	
150	96,071	1,3,5-триметилбензол	1,446	
151	96,600	4-метилнонан	0,028	→ монометилнонан
152	96,780	2-метилнонан	0,048	

Рисунок 9 – Пример обработки данных хроматографического анализа с использованием разработанной базы данных

Агрегирование углеводородов по группам осуществлялось на основе сходства их по химической структуре и детонационной стойкости. Наиболее полно в базе данных представлены углеводороды с числом атомов углерода от C_5 до C_8, поскольку концентрация именно этих углеводородов в бензиновой смеси наибольшая. Более крупные углеводороды, начиная от C_9 были объединены в группы. Так для изоалканов агрегирование осуществлялось по 3 основным подгруппам: монометилалканы, диметилалканы и триметилалканы. В свою очередь диметилалканы были также разделены на 2 подгруппы: с центральным и с крайним расположением радикалов. Целесообразность подобного разделения на группы обусловлена зависимостью октанового числа от степени разветвленности углеводородов, а относительное распределение изомеров в топливах различного производства неравномерно. Так в алкилатах преобладают триметилизомеры, в то время как в риформатах – мономелилизомеры. Сформированная таким образом база данных включает 97 компонентов: 10 нормальных алканов; 40 изоалканов; 18 циклоалканов; 13 ароматических углеводородов, 9 алкенов и 7 оксигенатов.

Компьютерная система имеет 2 основных блока: блок расчета детонационной стойкости как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками, и блок расчета оптимального соотношения компонентов, удовлетворяющее выполнение заданного значения октанового числа высокооктанового бензина. Поскольку

требования стандартов вводят ограничения на содержание отдельных компонентов в бензинах различных марок, например бензола, суммы ароматических или олефиновых углеводородов, в компьютерную систему заложена функция ограничения содержания компонентов. Программа позволяет также создавать правила, удовлетворение которым должно быть выполнено при расчете оптимальных соотношений потоков. Предусмотрена возможность варьирования изменения содержания присадок в интервале и оценки их влияния на прирост октанового числа как отдельных потоков, так и их смесей. Результаты представляются в удобной для пользователя форме (Рис.8).

Разработанная таким образом программа обеспечивает выполнение следующих функций:

- расчет октановых чисел потоков смешения;
- расчет оптимального соотношения потоков для получения бензина с требуемым октановым числом с учетом ограничений на содержание компонентов согласно требованиям;
- определение влияния добавок и присадок, применяемых в производстве бензинов, на октановое число конечного продукта.

Четвертая глава посвящена повышению эффективности промышленных процессов приготовления высокооктановых бензинов с использованием разработанной компьютерной системы.

Основной целью оптимизации процесса компаундирования высокооктановых бензинов в аппаратах циркуляционного типа является разработка оптимальной рецептуры смешения компонентов для получения высокооктанового бензина, показатели качества которого, отвечают требованиям ГОСТ.

С использованием разработанной компьютерной моделирующей системы были получены различные варианты компаундирования потоков в аппаратах циркуляционного типа для получения высокооктановых бензинов требуемых марок. При разработке рецептуры учитывалось, что детонационная стойкость смеси различных компонентов не является аддитивным свойством. Поиск решения проводился с учетом ограничений по содержанию компонентов в бензинах различных марок согласно требованиям ГОСТ Р 51866-2002 и действующего технического регламента. В таблице 4 представлены результаты расчетов вариантов компаундирования с использованием только продуктов вторичных процессов нефтепереработки, а в таблице 5 – результаты расчетов вариантов смешения с использованием антидетонационных присадок и оксигенатов.

Показано, что углеводородный состав компонентов высокооктановых бензинов: изомеризата и риформата. не является постоянной величиной даже в пределах одной установки, а изменяется в течение времени в зависимости от условий процессов риформинга и изомеризации и состава исходного сырья. Как результат, состав смеси таких компонентов даже в установленном рецептурой соотношении оказывает существенное влияние на октановое число конечного продукта. Поэтому для оптимального проведения процесса компаундирования во избежание получения некондиционной партии бензина с заниженными показателя качества, а также с целью снижения себестоимости конечного продукта за счет сокращения перерасхода высококачественных и дорогостоящих компонентов необходим оперативный расчет оптимальной рецептуры смешения компонентов.

Таблица 4 – Рассчитанные варианты компаундирования с использованием продуктов вторичных процессов нефтепереработки, в масс. %.

Наименование	Нормаль – 80			Регуляр – 92			Премиум – 95		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Бензин прямой перегонки	27	25	26	0	5	3	0	0	0
Риформат	38	30	35	65	65	63	70	75	70
Н-бутан	7	5	3	5	10	7	10	5	7
Изопентан	3	5	7	5	0	3	0	5	3
Изомеризат	25	35	29	25	20	24	20	15	20
Моторное октановое число	76,0	76,3	76,1	84,9	83,5	83,9	85,1	85,2	85,0
Исследовательское октановое число	83,0	82,7	82,9	93,2	91,9	92,2	93,8	94,2	93,7

Таблица 5 – Рассчитанные варианты компаундирования с использование присадок и оксигенатов, в масс. %.

Наименование	Регуляр – 92			Премиум – 95			Супер – 98		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Бензин прямой перегонки	10	15	10	5	7	5	0	0	0
Риформат	45	50	50	65	60	63	65	60	63
Н-бутан	5	7	3	5	3	7	3	5	7
Изопентан	5	3	7	5	7	3	7	5	3
Изомеризат	25	20	22	15	13	20	15	15	20
Метилтретбутиловый эфир	10	5	8	5	10	2	10	15	7
АДА, %	0,5	1	0,25	1	0,7	1,2	1	0,5	1,3
Моторное октановое число	84,4	83,2	83,5	86,7	86,2	86,4	88,9	88,6	88,8
Исследовательское октановое число	93,0	91,5	92,2	95,8	95,7	95,0	98,6	98,7	97,9

Проведенные исследования влияния углеводородного состава основных компонентов бензина на октановое число высокооктанового продукта показали, что детонационная стойкость в наибольшей степени зависит от состава риформата. Доля этого компонента достигает 50–60 % масс. в зависимости от марки бензина (Рис. 10).

Изменение углеводородного состава потоков оказывает влияние на показатели качества продукта и на рецептуру его приготовления. Своевременный точный расчет оптимальных соотношений потоков, направляемых на компаундирование, по результатам их хроматографического анализа позволяет избежать корректировки дополнительной подачей компонентов.

С использованием разработанной компьютерной моделирующей системы расчета октановых чисел исследовано влияние концентрации компонентов (изомеризата, риформата, метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) и присадки на основе монометиланилина (АДА)) на октановое число смесей. Показано, что наибольшая эффективность присадок и оксигенатов наблюдается при их добавлении в низкооктановую прямогонную фракцию, а наименьшая – при добавлении в риформат.

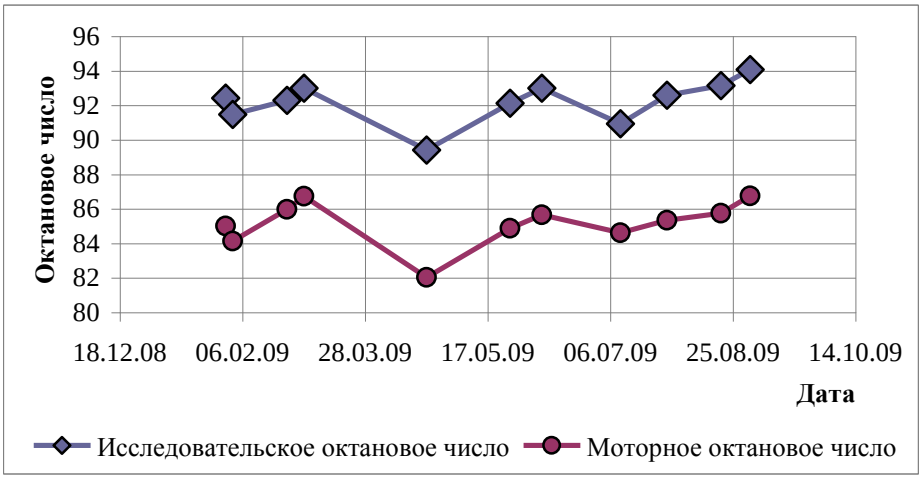

Рисунок 10 – Влияние углеводородного состава риформата на октановое число

С учетом изменения углеводородного состава потоков в интервале времени проведены расчеты оптимальных соотношений компонентов для получения бензинов марок: Регуляр – 92, Премиум – 95 и Супер – 98 (Табл. 6).

Таблица 6 – Рассчитанные соотношения потоков смешения с использованием разработанной компьютерной моделирующей системы, в масс. %.

Дата	30.01.09			24.02.09			03.03.09			22.04.09	
Марка*	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
Изомеризат	15	11	14	15	13	15	15	15	12	10	14
Риформат	60	63	63	61	62	63	60	62	65	60	62
Изопентан	5	5	5	5	4	4	5	4	4	5	4
Н-бутан	5	5	5	5	4	4	5	6	5	5	6
Метилтретбутиловый эфир	4	9	13	4	10	14	5	9	14	10	14
Фракция Н.К. – 80	11	7	0	10	7	0	10	4	0	8	0
Моторное октановое число	84,5	86,7	89,0	84,5	86,6	88,9	84,4	86,6	88,7	83,6	86,0
Исследовательское октановое число	92,0	95,1	98,0	92,1	95,0	98,0	92,1	95,0	98,0	92,0	95,1

* – 1 – Регуляр 92; 2 – Премиум 95; 3 – Супер 98.

Экономическая эффективность внедрения разработанной компьютерной моделирующей системы для оперативного и точного расчета расхода потоков может составить 488248 тыс. рублей в год за счет снижения перерасхода компонентов. Отказ от традиционных рецептур смешения потоков, не учитывающих динамику изменения состава потоков и приводящих к увеличению использования дорогостоящих компонентов, позволяет получить экономический эффект до 1696 тыс. рублей в сутки (Табл.7).

Таблица 7 – Экономический эффект от оптимизации расхода потоков

Марка	Производительность, тонны/сутки	Дополнительная прибыль, тыс. руб./сутки		
		30.01.09	24.02.09	03.03.09
Регуляр–92	4614	1292	1154	577
Премиум–95	1131	385	130	441
Супер–98	74	20	3	12
Итого	5819	1696	1287	1030

Дальнейшие исследования показали, что на эффективность процесса приготовления высокооктановых бензинов определяющим образом влияет конструкция смесевого аппарата. Разработанная компьютерная моделирующая система также позволила выбрать оптимальную конструкцию аппарата, исходя из рассчитанных расходов потоков и общей производительности.

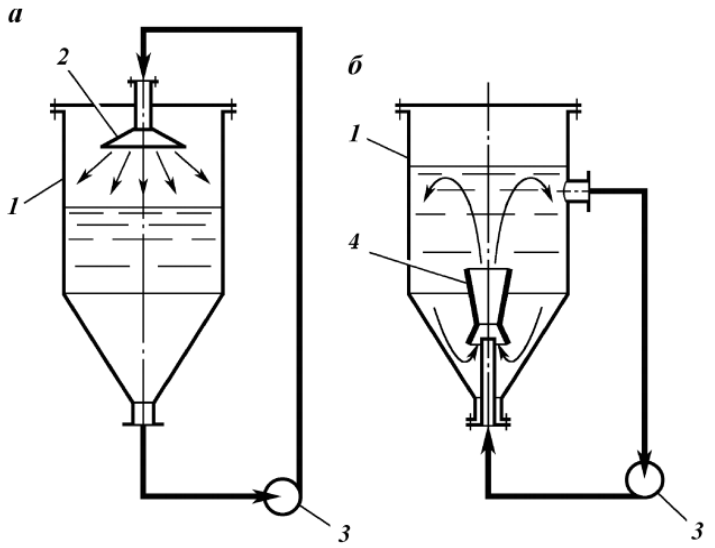

Рисунок 11 – Схемы циркуляционных смесителей:

а) смеситель с циркуляционным насосом; б) смеситель с циркуляционным насосом и эжектором; 1 – емкость; 2 – разбрызгиватель; 3 – циркуляционный насос; 4 – эжектор.

Приготовление высокооктановых бензинов осуществляется в смесителях циркуляционного типа, принципиальная схема которых представлена на рисунке 11. Эффективность циркуляционных смесителей повышается при использовании циркуляционных насосов в сочетании с эжектором.

Разработанная методика расчета этого аппарата состоит из следующих взаимосвязанных стадий:

1. На основе данных о наличии и количестве потоков, направляемых на компаундирование, определяем оптимальное соотношение потоков для получения высокооктанового бензина требуемой марки.
2. Исходя из общей производительности завода по бензинам, определяем массовые и объемные расходы потоков.
3. Рассчитываем объем аппарата, учитывая, что допустимый объем бензина в резервуаре равен 70% от общего объема резервуара.
4. Определяем количество, тип и мощность насосов, необходимых для закачки компонентов в аппарат циркуляционного типа, их циркуляции и выгрузки товарного продукта из резервуара.
5. Рассчитываем время общее время цикла и количество партий бензина требуемой марки в сутки.

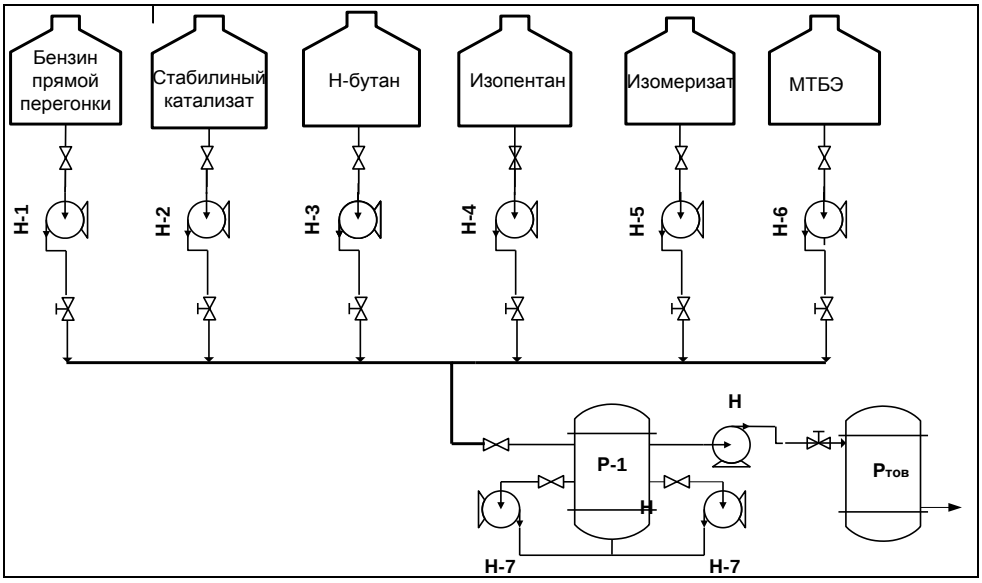

Рисунок 12 – Схема компаундирования с циркуляционными насосами

Исходя из рассчитанных расходов потоков (Табл.6) и общей производительности бензина (Табл. 8) были определены основные конструкционные размеры циркуляционного смесителя.

Таблица 8 – Исходные данные по производительности бензинов

Производительность завода по нефти, млн.тон./год	17,3
Выход автомобильных бензинов, %	15,7
Бензин, тонн/год	2716100
Бензин, тонн/сутки	7441,37
В том числе	тонн/сутки
Регуляр–92	4613,65
Премиум–95	1131,09
Супер–98	74,41

Установлено, что изменение расхода потоков смешиваемых компонентов (Табл. 8) и производительности аппаратов в интервале от 106 до 6634 м^3/сут влияет на количество, тип и мощность насосов для закачки компонентов в аппарат циркуляционного типа, для циркуляции смеси в аппарате и выгрузки товарного продукта из резервуара (Табл. 10).

Рассчитаны общее время цикла и количество партий бензина требуемой марки в сутки. Для марки Регуляр-92, Премиум–95 и Супер–98 общее время цикла составляет 11, 66; 12,16 и 6, 62 часов соответственно.

Таблица 9 – Характеристики аппаратов циркуляционного типа

Наименование резервуара	Марка бензина	Материал	Диаметр, м	Высота, м	Объем, м^3
Р-1 резервуар стальной вертикальный	Регуляр–92	Ст3 СП	22,74	11,85	5000
Р-2 резервуар стальной вертикальный	Премиум–95	Ст3 СП	18,97	11,96	3000
Р-2 резервуар стальной вертикальный	Супер–98	Ст3 СП	3,40	13,4	200

Таблица 10 – Влияние расхода потоков на количество и мощность насосов для закачки и циркуляции компонентов

Поток	№ позиции насоса на схеме	Регуляр–92		Премиум–95		Супер–98	
		Кол-во	Произ-сть, $м^3/ч$	Кол-во	Произ-сть, $м^3/ч$	Кол-во	Произ-сть, $м^3/ч$
Бензин прямой перегонки	1	2	500	1	500	1	60
Риформат	2	2	500	1	500	1	60
Н-бутан	3	2	500	1	500	1	60
Изопентан	4	1	360	1	360	1	60
Изомеризат	5	1	360	1	360	1	60
МТБЭ	6	2	50	1	50	1	50
Циркуляционные насосы	7	2	390	2	390	2	60

Выводы:

1. Ресурсоэффективность приготовления высокооктановых бензинов определяющим образом зависит от соотношения расходов смешиваемых потоков. При этом отклонения детонационной стойкости бензинов от требований ГОСТ приводят к некондиционности бензинов или к неоправданному перерасходу высококачественных и дорогостоящих компонентов.
2. Оптимизация расхода потоков и конструкции аппаратов циркуляционного типа зависит от многих факторов: количества смешиваемых компонентов, производительности, углеводородного состава потоков. Решение данной задачи наиболее эффективно может быть определено методом математического моделирования на физико-химической основе.
3. Октановые числа бензиновых фракций показывают значительные отклонения от аддитивности. Величина отклонений от аддитивности зависит от углеводородного состава смесей. Для изомеризатов, где доля ароматических углеводородов незначительна, средние отклонения от аддитивности составляют 1–3 ед. При этом наблюдается синергетический эффект, при котором результирующее октановое число оказывается выше, чем октановое число с учетом вклада каждого компонента. Для риформатов, где доля ароматических углеводородов достигает 60%, средние отклонения от аддитивности составляют 8–10 ед. При этом наблюдается антагонистический эффект, при котором результирующее октановое число оказывается ниже, чем октановое число с учетом вклада каждого компонента.
4. Влияние на неаддитивность октановых чисел смешения оказывают межмолекулярные взаимодействия между компонентами смеси, интенсивность которых определяется величиной полярности молекул углеводородов. Установлены количественные закономерности влияния полярности компонентов бензиновой смеси (дипольным моментом) на неаддитивность октановых чисел смешения. С использованием пакета квантово-химических программ установлен интервал изменения дипольных моментов, который в зависимости от полярности углеводорода может составлять от 0,1 до 0,7 Д.
5. Использование разработанной математической модели расчета октановых чисел бензинов позволяет определить значения интенсивности межмолекулярных

взаимодействий B_i для каждого i-го компонента углеводородной смеси установлен интервал изменения B_i от 0 до 1,28 в зависимости от величины полярности молекулы.

6. Проведенный термодинамический анализ позволяет теоретически обосновать механизм разрушения пероксидов при добавлении антидетонационных присадок к углеводородным потокам. Эффективность присадок определяется приемистостью разного типа топлива к этой присадке. Установленный интервал изменения коэффициента приемистости $П$ находится в пределах от 0,2 до 1 в зависимости от углеводородного состава потока.
7. Предложенная математическая модель адекватно отражает процесс компаундирования высокооктановых бензинов и подтверждается экспериментальными данными с различных НПЗ. Средняя абсолютная погрешность, полученная в результате сопоставления расчетных октановых чисел с экспериментальными, составляют не более 0,5–0,9 единиц, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа.
8. Расчеты оптимальных вариантов смешения потоков, выполненные на основе предложенных математических моделей, позволяют прогнозировать получение высокооктановых бензинов требуемых марок. Рецептуры смешения рассчитывались с учетом ограничений по содержанию ароматических, олефиновых углеводородов, оксигенатов, присадок согласно требованиям стандартов.
9. Методика расчета аппарата циркуляционного типа позволяет рассчитать основные конструкционные размеры, количество и типы основного аппарата и вспомогательного оборудования для процесса приготовлении бензинов на основе рассчитанной оптимальной рецептуры смешения. При этом обоснована конструкция циркуляционного аппарата такого типа.
10. Схема компаундирования с циркуляционным насосом, предложенная для нефтеперерабатывающего завода, обеспечила эффективность процесса приготовления высокооктановых бензинов. Установлено, что изменение расхода потоков смешиваемых компонентов и производительности аппаратов в интервале от 106 до 6634 м^3/сут влияет на количество, тип и мощность насосов для закачки компонентов в аппарат циркуляционного типа, для циркуляции смеси в аппарате и выгрузки товарного продукта из резервуара.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, 2010. – т. – № 9. – с. 9–14 (44613859)

2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Смышляева Ю.А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политехнического университета, 2009. – т.314 – № 3. – с. 81–85 (1321298)

3. Смышляева Ю.А. , Иванчина Э.Д. , Кравцов А.В. , Зыонг Ч.Т. Математическое

моделирование процесса приготовления топливных композиций с антидетонационными присадками // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011 – №. 1 – С. 10–14

4. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д, Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // Известия Томского политехнического университета, 2011. – т. 318, – №3. – с. 75–80

Доклады на международных конференциях и форумах

5. Смышляева Ю.А. Компьютерное моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси // СибХит – 2008: Материалы регионального молодежного научно-технического форума – Новосибирск, 11–12 сентября 2008. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2008. – с. 57–59 (56130779)

6. Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Иванчина Э.Д. Применение методов математического моделирования при оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов // Математическое моделирование и компьютерные технологии в разработке месторождений: II Научно-практическая конференция – Уфа, 15–17 апреля 2009. – Москва: Нефтяное хозяйство, 2009. – с. 42 (97103731)

7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В., Шарова Е.С., Смышляева Ю.А., Попова М.М., Климова Е.С., Зыонг Ч.Т. Повышение эффективности рациональной переработки прямогонных бензинов методом математического моделирования // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сибири: Материалы межрегиональной научно-практической конференции - Томск, ТМДЦ "Технопарк", 13 мая 2009. – Томск: ЦНТИ, 2009. – с. 98–102 (84319713)

8. Смышляева Ю.А. Разработка компьютерной моделирующей системы для оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов – Томск, ТПУ, 13–15 мая 2009. – Томск: Изд. ТПУ, 2009. – с. 247–248 (32001777)

9. Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Применение методов математического моделирования при оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтегазопереработка –- 2009: Международная научно-практическая конференция – Уфа, 27 мая 2009. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2009. – с. 291–292 (1203626)

10.Смышляева Ю.А. Исследование неаддитивности октановых чисел смешения при оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов // 9-ый Петербургский Международный Форум ТЭК – Санкт-Петербург, 25–27 марта 2009. – Санкт-Петербург: РЕСТЭК, 2009. – с. 215–219 (53137096)

11.Смышляева Ю.А. Разработка компьютерной моделирующей системы для оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов // СибХИТ–2009: Материалы регионального научно-технического форума – Новосибирск, 14–18 сентября. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2009. – с. 105–108 (26442188)

12.Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Иванчина Э.Д. Анализ эффективности металлосодержащих присадок при компаундировании товарных бензинов // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения: тезисы докладов –

г. Самара, 22–25 октября. – г. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. – с. 59–60 (68563942)

13.Иванчина Э.Д., Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т. Математическое моделирование процесса получения товарного бензина с использованием металлосодержащих антидетонаторов // Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции – Томск, 21м26 сентября 2009. м Томск: ИОА СО РАН, 2009. – с. 682–686 (61875940)

14.Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Петрова А.А. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при прогнозировании октановых чисел товарных бензинов // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов – Томск, ТПУ, 12–14 мая 2010. – Томск: Изд. ТПУ, 2010. – с. 120–122 (30454602)

15. Ускова Е.М., Смышляева Ю.А. Исследование неаддитивности октановых чисел смешения при математическом моделировании процесса компаундирования //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 13-15 мая 2009. - Томск: Изд. ТПУ, 2009. - с. 255-256 (41878018)

16.Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Применение методов математического моделирования при оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов // Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: Всероссийская молодежная школа-конференция – Омск, 16–24 мая 2010. – Омск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2010. – с. 251–252 (17694059)

17.Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Петрова А.А., Иванчина Э.Д. Повышение эффективности процесса компаундирования товарных бензинов методом математического моделирования на физико-химической основе // Нефтепереработка - 2010: Международная научно-практическая конференция - Уфа, 25-28 мая 2010. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. – с. 245–247 (83017371)

18.Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Петрова А.А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов на основе учета реакционной способности компонентов смеси // Труды 10-го Петербургского Международного Форума ТЭК – Санкт-Петербург, 24–26 марта 2010. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2010. – с. 182–186 (76392988)

19.Смышляева Ю.А., Зыонг Ч.Т., Иванчина Э.Д. Математическое моделирование процесса приготовления топливных композиций с использованием металлосодержащих присадок // Наукоемкие химические технологии–2010: материалы XIII Международной научно-технической конференции – Иваново, 29 июня–2 июля 2010. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2010. – с. 118 (42443028)

20.Smyshlyaeva J.A., Duong C.T. Development of a detailed model for calculating the octane numbers of gasoline blends // Proceedings The 5th International Forum on Strategic Tehnology (IFOST 2010) – Ulsan, Korea, October 13–15, 2010. – Ulsan: University of Ulsan, 2010. – p. 448-450 (87374907)