

7. Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. Модульный принцип построения математических моделей аппаратов и технологических схем промышленной подготовки нефти//Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №10. – С.41 – 44.
8. Kim S.F., Usheva N.V., Moyzes O.E., Kuzmenko E. A., Samborskaya M. A., Novoseltseva E.A. Modelling of dewatering and desalting processes for large-capacity oil treatment technology//Procedia Chemistry. – 2014 – Vol. 10. – p. 448-453.
9. Дуношкин И.И. Сбор и подготовка скважинной продукции нефтяных месторождений. М.: ФГУП «Нефть и Газ, 2006. 320с.
10. Алиев Т.А., Гулуев Г.А., Рзаев А.Г., Юсифов И.Б. Математическое моделирование нанотехнологических процессов в подготовки нефти// Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. - №4. – С.26-29.

ЭТАПЫ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

С.В. Киселёва, В.И. Стебенева, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Каталитический крекинг имеет большое значение для глубокой переработки нефти, т.к. он позволяет из разнообразного трудно утилизируемого нефтяного сырья получать широкий спектр продуктов, таких как высокооктановая бензиновая фракция — компонент высококачественного бензина, сырье для нефтехимии, производством технического углерода и кокса.

Разработка математической модели процесса нефтепереработки включает в себя несколько этапов реализации. Начальным этапом построения математического описания процесса является изучение теоретических и экспериментальных закономерностей процесса, выявление основных проблем и особенностей эксплуатации промышленной установки, а также проведение необходимых лабораторных исследований для определения группового состава сырьевых потоков и продуктов установки. Далее необходимо выполнить термодинамический анализ предполагаемых реакции процесса каталитического крекинга, по результатам которого можно будет сделать вывод о вероятности протекания той или иной реакции и составить формализованную (групповую) схему превращений углеводородов.

Целью данной работы является определение термодинамических закономерностей процесса каталитического крекинга нефтяного сырья – первого этапа построения математического описания процесса каталитического крекинга.

Поскольку процесс каталитического крекинга является процессом углубленной переработки нефтяного сырья, термодинамические параметры по высокомолекулярным углеводородным соединениям в справочнике не найдены. Для решения этой задачи был использован программный продукт Gaussian, реализующий квантово-химические методы расчета предполагаемых реакций в ходе процесса каталитического крекинга. Модели веществ, участвующих в реакциях, были построены в программе GaussView. В качестве метода расчета выбран неэмпирический метод DFT – теория функционала плотности. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)), базис 3-21G [1].

Проведено сравнение результатов расчета термодинамических параметров для низкомолекулярных углеводородов неэмпирическим методом DFT с табличными значениями [2,3].

После сравнения значений термодинамических параметров, полученных неэмпирическим методом DFT со справочными, сделан вывод, что значения, рассчитанные методом DFT, являются достоверными.

Термодинамическая вероятность протекания реакций при средней температуре в реакционной зоне (температура 504 °С и давление 0,108 МПа) была оценена по значению изменения энергии Гиббса в ходе реакции ΔG .

В ходе проведенных исследований были рассчитаны термодинамические параметры реакций крекинга n-парафиновых углеводородов с образованием олефинов (табл.1).

Таблица 1
 Зависимость изменения термодинамических параметров от положения двойной связи в молекуле олефина и длины углеводородной цепи

Реакции	Положение двойной связи			
	У первого атома углерода		По центру цепи	
	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
$C_{14}H_{30} \rightarrow C_7H_{16} + C_7H_{14}$	81,85	-46,84	70,80	-60,53
$C_{15}H_{32} \rightarrow C_7H_{16} + C_8H_{16}$	81,18	-55,15	69,60	-71,51
$C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$	80,96	-58,47	69,38	-74,86
$C_{17}H_{36} \rightarrow C_9H_{20} + C_8H_{16}$	80,84	-59,50	69,33	-75,60
$C_{30}H_{62} \rightarrow C_{15}H_{30} + C_{15}H_{32}$	81,3	-63,46	69,38	-78,35

Результаты расчетов демонстрируют, что реакции крекинга n-парафиновых углеводородов обладают эндотермическим эффектом и при увеличении молекулярной массы, реакционная способность n-парафинов в реакциях крекинга возрастает, причем, при технологических условиях процесса, наиболее вероятно образование непредельного углеводорода с положением двойной связи посередине.

Результаты расчета термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга при технологических параметрах процесса представлены в таблице 2.

Таблица 2

Средние значения термодинамических параметров реакций процесса каталитического крекинга при $T=504$ °С, $P=0.108$ МПа

Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
1. Крекинг высокомолекулярных парафинов с образованием низкомолекулярных парафинов ($C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{18} + C_8H_{16}$)	69,38	-74,86
2. Крекинг высокомолекулярных изопарафинов ($CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_{12}-CH_3 \rightarrow i-C_4H_{10} + C_{12}H_{24}$)	66,25	-60,16
3. Крекинг среднемолекулярных n-парафинов ($C_7H_{16} \rightarrow C_4H_8 + C_3H_6$)	69,88	-62,27
4. Изомеризация среднемолекулярных парафинов ($n-C_7H_{16} \rightarrow i-C_7H_{16}$)	-1,92	-2,34
5. Крекинг среднемолекулярных изопарафинов ($CH_3-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH_3 \rightarrow i-C_4H_{10} + C_3H_6$)	62,13	-63,21
6. Крекинг олефинов ($C_7H_{14} \rightarrow C_5H_{10} + C_2H_4$)	94,15	-28,28
7. Перераспределение водорода ($((CH_3)_3-C_6H_9 + C_5H_{10} \rightarrow (CH_3)_3-C_6H_3 + i-C_4H_{10}$)	99,33	-111,76
8. Деалкилирование нафтен	42,97	-96,82
9. Деалкилирование ароматических углеводородов ($CH_3-C_5H_{11}-C_6H_4 \rightarrow CH_3-C_6H_5 + C_5H_{10}$)	82,5	-62,74
10. Дегидрирование бициклических нафтен ($C_{10}H_{18} \rightarrow C_4H_9-C_6H_5 + 2H_2$)	201,3	-60,3
11. Дегидрирование моноциклических нафтен ($CH_3-C_5H_{11}-C_6H_{10} \rightarrow CH_3-C_6H_{11} + C_3H_{10}$)	211,6	-99,42
12. Образование кокса (поликонденсация)	940,93	-702,67

Как показали расчеты, наибольшей термодинамической вероятностью обладают реакции крекинга высокомолекулярных парафинов ($\Delta G = -74,86$ кДж/моль), перераспределения водорода ($\Delta G_{ср} = -111,76$ кДж/моль), дегидрирования нафтен ($\Delta G_{ср} = -99,42$ кДж/моль), деалкилирования ароматических углеводородов ($\Delta G_{ср} = -62,74$ кДж/моль), а также коксообразования ($\Delta G_{ср} = -702,67$ кДж/моль).

Результаты проведенных исследований будут использованы для разработки кинетической модели процесса каталитического крекинга.

Литература

1. Полещук, О.Х. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул / Полещук О.Х., Кижнер Д.М. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.
2. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / пер. с англ. – Москва: Изд-во «Мир», 1971. – 809 с.
3. Киселёва С.В., Назарова (Силко) Г.Ю., Стебенева В.И. Термодинамический анализ процесса каталитического крекинга нефтяного сырья с использованием методов квантовой химии // Актуальные проблемы науки и техники: материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых: в 2 т., г.Уфа, 18-20 Ноября 2014. - Уфа: УГНТУ, 2014 - Т. 1 - С. 141-142

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ НА РЕЦЕПТУРУ СМЕШЕНИЯ ТОВАРНОГО БЕНЗИНА

О.С. Кныш, М.В. Киргина

Научный руководитель ассистент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Практика применения бензина насчитывает десятки лет, с каждым годом всё больше ужесточаются требования к товарным характеристикам моторных топлив, ввиду которых производители находятся в постоянном поиске оптимальных методик получения бензина, близкого к экологически чистому продукту на экономически выгодных условиях. Создание таких методик – один из наиболее важных и актуальных вопросов современной нефтепереработки.

Наиболее ответственным процессом для формирования качественных и количественных показателей бензина является процесс компаундирования. Компаундирование – процесс смешения различных компонентов бензина, таких как: прямогонные бензины, продукты процессов каталитического риформинга, изомеризации, крекинга, алкилирования, антидетонационные присадки и добавки-оксигенаты. Каждый сырьевой поток имеет индивидуальный состав и содержит сотни углеводородов различного строения. Кроме того, свойства бензина