

УДК 665.72:665.637.7

## РАЗРАБОТКА ФОРМАЛИЗОВАННОЙ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ И КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, Е.В. Францина, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет

E-mail: ns\_belinskaya@sibmail.com

На основе квантово-химических расчетов показана термодинамическая вероятность протекания химических реакций в процессе гидродепарафинизации дизельных топлив и предложен уровень формализации схемы превращений. Разработанная схема превращений стала основой кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив, позволяющей учесть влияние химического состава сырья на эффективность процесса.

### Ключевые слова:

Гидродепарафинизация, углеводороды, квантово-химические расчеты, термодинамика, математическое моделирование, дизельное топливо.

### Key words:

Hydrodewaxing, hydrocarbons, quantum-chemical calculations, thermodynamics, mathematical modeling, diesel fuel.

### Введение

Важнейшими задачами развития нефтеперерабатывающей промышленности на современном этапе являются:

- 1) вовлечение в переработку «тяжелых» нефтей с повышенным содержанием высококипящих фракций и остатков серы, смол и металлов;
- 2) увеличение глубины переработки нефти;
- 3) ужесточение экологических требований к качеству топлив;
- 4) обеспечение растущего спроса на высококачественные моторные топлива.

Жесткие требования к качеству моторных топлив (в первую очередь по содержанию серы, полициклических ароматических углеводородов) определяют необходимость совершенствования технологических процессов. В то же время климатические условия Российской Федерации обуславливают большую потребность в высококачественных низкотемпературных дизельных топливах, которая на сегодняшний день обеспечивается менее чем наполовину [1].

Важными низкотемпературными характеристиками дизельного топлива являются: температура помутнения, температура застывания, предельная температура фильтруемости.

В последние годы всё большее применение на НПЗ России находит процесс каталитической депарафинизации. Данный процесс предназначен для производства экологически чистого летнего и зимнего дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы и полиароматических углеводородов, соответствующих требованиям европейских стандартов к моторным топливам, а также с улучшенными низкотемпературными свойствами.

В настоящее время в России потребность в зимнем и арктическом дизельных топливах составляет 40 % от общего объема производства. При этом в России недостаточно мощностей каталитической депарафинизации [2]. Кроме того, в соответствии с прогнозами Министерства энергетики РФ потре-

бление дизельного топлива будет постоянно увеличиваться: примерно на 2 % в год от суммарного выпуска [3].

Учитывая высокую потребность в высококачественных дизельных топливах, а также дефицит производственных мощностей, проблема повышения эффективности производства дизельных топлив с заданными характеристиками остается нерешенной не только в России, но и за рубежом и является актуальной [4].

Представляется возможным решение данной проблемы с привлечением метода математического моделирования, зарекомендовавшего себя как высокоэффективный инструмент в решении разнообразных задач нефтепереработки и нефтехимии. С использованием данного метода возможно создание компьютерной моделирующей системы процесса депарафинизации и его оптимизация с целью увеличения ресурсоэффективности производства низкотемпературных дизельных топлив [5].

### Теоретические предпосылки для проведения исследований

Первоначальным этапом создания математического описания является составление схемы превращений углеводородов в ходе процесса. При этом от степени детализации химических превращений в значительной мере зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу, а также сложность математического описания и возможность компьютерной реализации. Поэтому с одной стороны схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса, а с другой — быть не слишком сложной и перегруженной большим набором реакций для ее математической и компьютерной реализации [6].

Таким образом, целью данной работы является разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе гидродепарафинизации дизельных топлив.

Процесс депарафинизации осуществляется на установке, сырьем которой помимо дизельных фракций является смесь атмосферного газойля с бензином висбрекинга и бензин-отгон установок гидроочистки. Установка позволяет вовлекать в производство дизельных топлив атмосферный газойль за счет облегчения его углеводородного состава и депарафинизации, а также облагораживать бензин висбрекинга, что дает возможность получить дополнительный объем сырья для установок каталитического риформинга и изомеризации. Материальный баланс установки депарафинизации Л-24–10/2000 ООО «КИНЕФ» на 06.06.2012 представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Материальный баланс установки депарафинизации Л-24–10/2000 ООО «КИНЕФ»

Технологические потоки		Расход	
		кг/ч	% мас.
Поступило:			
1	Сырье, в т. ч.	202443	94,05
	Прямогонная дизельная фракция	111760	51,92
	Атмосферный газойль	90683	42,13
2	Свежий водородсодержащий газ (ВСГ)	7408	3,44
3	Бензин-отгон гидроочисток	5409	2,51
Всего:		215260	100,00
Получено:			
1	Отдув ВСГ	3061	1,42
2	Углеводородный газ	9984	4,64
3	Легкий бензин	7464	3,47
4	Стабильный бензин	12543	5,83
5	Фракция 180–240 °С	26737	12,42
6	Фракция 240–340 °С	129591	60,20
7	Фракция выше 340 °С	16011	7,44
8	H <sub>2</sub> S	1695	0,79
Всего:		207084	96,20
Потери:		8176	3,80
Итого:		215260	100,00

Процесс проводят в трех реакторах: в первых двух (Р-1 и Р-2) протекает процесс гидроочистки, в третьем реакторе (Р-3) – процесс депарафинизации. Технологические условия процесса представлены в табл. 2.

В качестве катализатора гидроочистки применяется NiO–MoO<sub>3</sub>. В процессе депарафинизации используется CoO–MoO<sub>3</sub>-катализатор. Для осуществления реакций процесса депарафинизации в реакторы поступает водородсодержащий газ (ВСГ). Также для регулирования температуры процесса между реакторами подается охлаждающий квенч ВСГ. В результате процесса получают дизельную фракцию, бензин и углеводородный газ.

Сущность рассматриваемого процесса заключается в гидрировании сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений, полиароматических углеводородов и гидродепарафинизации углеводородов C<sub>10+</sub> с целью улучшения низкотемпературных свойств продуктов [7].

Согласно материальному балансу установки гидродепарафинизации Л-24–10/2000 ООО «КИНЕФ» реакционный поток состоит из множества

компонентов, таких как n-алканы C<sub>1</sub>–C<sub>27</sub>, алкены, изоалканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, в том числе моно-, ди- и триароматические. При этом превращения данных углеводородов в процессах гидрирования-дегидрирования, изомеризации и циклизации, крекинга имеют разнонаправленный и многоступенчатый характер. Нормальные алканы изомеризуются в изоалканы, те и другие могут циклизироваться в циклоалканы. Алкены гидрируются в алканы. Моноароматические углеводороды гидрируются в циклоалканы, диароматические в моноароматические, триароматические в диароматические. При этом имеет место крекинг алкенов и полиароматики. Также экспериментальные данные показывают, что наиболее активно превращаются алкены и ароматические углеводороды, гидрируясь в алканы и циклоалканы.

**Таблица 2.** Основные параметры технологического режима процесса депарафинизации

Технологические параметры	Значение
1. Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	238
2. Расход свежего ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	42560
3. Расход циркулирующего ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	87190
4. Объемная скорость по Р-1 и Р-2, ч <sup>-1</sup>	0,65
5. Объемная скорость по Р-3, ч <sup>-1</sup>	2,25
6. Температура на входе в Р-1, °С	322
7. Температура на выходе Р-1, °С	339
8. Температура на входе в Р-2, °С	339
9. Температура на выходе Р-2, °С	348
10. Температура на входе в Р-3, °С	346
11. Температура на выходе Р-3, °С	350
12. Давление на входе:	
Р-1, МПа	7,80
Р-2, МПа	7,40
Р-3, МПа	6,90
13. Отдув ВСГ, нм <sup>3</sup> /ч	10370
14. Кратность циркуляции:	
Р-1, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	368
Р-2, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	428
Р-3, нм <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	458

Исходными данными для моделирования процесса гидродепарафинизации помимо технологических режимов и материального баланса являются экспериментальные данные по составу сырья и продукта с промышленной установки, представленные в табл. 3.

**Таблица 3.** Состав сырья и продукта процесса депарафинизации

Группа компонентов	Сырье, % мас.	Изомеризат, % мас.
Алканы C <sub>5</sub> –C <sub>11</sub>	0,56	3,05
Алканы C <sub>12</sub> –C <sub>27</sub>	14,25	9,22
Алкены	4,69	1,74
Изоалканы + циклоалканы	49,80	63,43
Моноароматические	19,66	20,99
Диароматические	10,13	1,47
Триароматические	0,91	0,10
Сумма	100,00	100,00

Таким образом, на основании имеющихся теоретических представлений о химизме и механизме процесса гидродепарафинизации смеси бензина висбрекинга и атмосферного газойля, а также анализа экспериментальных данных с установки был составлен полный список возможных реакций процесса гидродепарафинизации, который включает: гидрирование алкенов в алканы, гидрокрекинг алканов  $C_{12}-C_{27}$ , циклизация алкенов, изомеризация алканов  $C_{12}-C_{27}$ , гидрокрекинг изоалканов  $C_{12}-C_{27}$ , циклизация изоалканов, гидрирование моноароматических углеводородов, гидрирование диароматических углеводородов, образование коксогенных структур. Как было указано выше, адекватность разрабатываемой модели зависит от степени детализации схемы превращений, при этом модель должна быть чувствительна к составу перерабатываемого сырья. Лишь в этом случае она будет обладать прогнозирующей способностью. Поэтому для упрощения математического описания и сохранения при этом прогнозирующей способности компоненты сырья и продукта были объединены в группы по принадлежности к определенному классу углеводородов и реакционной способности: алкены, алканы с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 11, алканы с числом атомов углерода от 12 до 27, изоалканы с числом атомов углерода от 12 до 27, изоалканы с числом атомов углерода от 4 до 11, циклоалканы, моноароматические углеводороды, диароматические углеводороды, коксогенные структуры (коронен), водород. Согласно экспериментальным данным, содержание триароматических углеводородов в сырье и продуктах незначительно и составляет менее 1 мас. %, поэтому их решено не выделять в отдельный компонент в схеме превращений, а содержание учитывать суммарно с диароматическими углеводородами.

#### Экспериментальная часть

После составления списка химических превращений, протекающих в процессе депарафинизации, был проведен их термодинамический анализ. Термодинамический анализ химических реакций помогает выяснить необходимые условия получения целевого продукта, позволяет установить возможность протекания тех или иных реакций, а также направление их протекания. Данный анализ возможен при наличии достаточно полной информации о термодинамических свойствах реагирующих веществ.

В настоящее время для предсказания молекулярных свойств химических систем широко применяются методы молекулярно-механического и квантово-химического (полуэмпирического и неэмпирического) моделирования. Они не имеют жесткой привязки к узким классам органических соединений и способны учесть множество эффектов, таких как колебательные и вращательные движения атомов, конфигурация электронных орбиталей, эффекты сопряжения двойных связей и др.

Данные методы позволяют на основе расчетов электронной структуры молекул, путем решения уравнения Шредингера, предсказать такие молекулярные свойства химических систем, как энергия, структура, спектральные характеристики, термодинамические параметры, параметры ядерного магнитного резонанса и т. д. [8].

Для оценки термодинамических функций реакции процесса депарафинизации были применены квантово-химические методы расчета. Расчеты проводились с использованием программного продукта Gaussian. Модели веществ, участвующих в реакциях, были построены в программе GaussView. В качестве метода расчета выбран неэмпирический метод DFT – Density Functional Theory (теория функционала плотности). Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)), базис 3–21G.

Главное преимущество выбранного метода перед другими неэмпирическими методами заключается в том, что модели DFT учитывают эффект электронной корреляции, т. е. тот факт, что электроны в молекуле отталкиваются друг от друга в результате взаимодействия. Также преимуществом неэмпирических методов перед полуэмпирическими является более высокая точность расчетов без каких-либо ограничений [8].

Вероятность протекания реакций при технологических условиях процесса (температура 350 °C и давление 6,9 МПа) была оценена по значению изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$  (табл. 4).

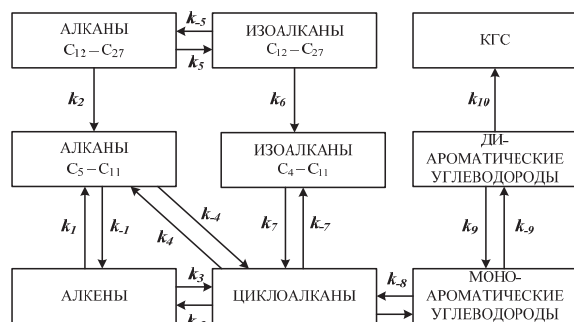
**Таблица 4.** Средние значения термодинамических характеристик реакций в процессе гидродепарафинизации (при  $T=350$  °C,  $P=6,9$  МПа)

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , кДж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
1. Гидрирование алкенов в алканы	–145,11	–143,36	–52,22
2. Гидрокрекинг алканов $C_{12}-C_{27}$	–63,17	30,88	–83,18
3. Циклизация алкенов	–83,43	–65,56	–40,95
4. Гидрокрекинг циклоалканов с образованием алканов $C_5-C_{11}$	–61,71	–77,07	–11,77
5. Изомеризация алканов $C_{12}-C_{27}$	5,74	–6,33	9,84
6. Гидрокрекинг изоалканов $C_{12}-C_{27}$	–61,68	25,38	–78,22
7. Циклизация изоалканов $C_4-C_{11}$ в циклоалканы	53,18	100,08	–11,68
8. Дегидрирование циклоалканов в моноароматические углеводороды	242,83	424,92	–32,52
9. Гидрирование диароматических углеводородов в моноароматические	–48,31	25,98	–65,14
10. Образование коксогенных структур (КГС)	87,89	525,93	–252,92

Исходя из условия обратимости реакций ( $-70 \leq \Delta G \leq +70$  кДж/моль [9]) реакции гидрирования алкенов в алканы, циклизации алкенов, гидрокрекинга циклоалканов с образованием алканов  $C_5-C_{11}$ , изомеризации алканов  $C_{12}-C_{27}$ , циклизации изоалканов, дегидрирования циклоалканов в моноароматические углеводороды, гидрирования диароматических углеводородов в моноароматические идут как в прямом, так и в обратном направлении. Тогда как реакции гидрокрекинга алканов  $C_{12}-C_{27}$ , гидрокрекинга изоалканов  $C_{12}-C_{27}$ , образования КГС являются необратимыми.

Значение изменения энергии Гиббса в ходе реакций гидрокрекинга циклоалканов с образованием алканов  $C_5-C_{11}$ , изомеризации алканов  $C_{12}-C_{27}$  и циклизации изоалканов  $C_4-C_{11}$  позволяет сделать вывод, что данные реакции являются равновесными.

На основании проведенных термодинамических расчетов была составлена следующая схема превращений (рисунок).



**Рисунок.** Формализованная схема превращений в процессе гидродепарафинизации:  $k_j$  – константа скорости прямой химической реакции;  $k_{-j}$  – константа скорости обратной химической реакции

Согласно разработанной схеме превращений кинетическая модель процесса гидродепарафинизации запишется следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{Алкены}}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{Алканы } C_5-C_{11}}}{d\tau} = W_1 - W_{-1} + W_2 + W_4 - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{Алканы } C_{12}-C_{27}}}{d\tau} = -W_2 - W_5 + W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{Изоалканы } C_4-C_{11}}}{d\tau} = W_6 - W_7 + W_{-7} \\ \frac{dC_{\text{Циклоалканы}}}{d\tau} = \\ = W_3 - W_{-3} - W_4 + W_{-4} + W_7 - W_{-7} - W_8 + W_{-8} \\ \frac{dC_{\text{Моноаром}}}{d\tau} = W_8 - W_{-8} + 2 \cdot W_9 - 2 \cdot W_{-9} \\ \frac{dC_{\text{Диаром.}}}{d\tau} = -W_9 + W_{-9} - 12 \cdot W_{10} \\ \frac{dC_{\text{КГС}}}{d\tau} = 5 \cdot W_{10} \\ \frac{dC_{\text{Водород}}}{d\tau} = \\ = -W_1 + W_{-1} - W_2 - W_4 + W_{-4} + W_7 - \\ - W_{-7} - 3 \cdot W_8 + 3 \cdot W_{-8} - W_9 + W_{-9} - 18 \cdot W_{10} \end{cases}$$

где  $dC_i$  – изменение концентрации соответствующей  $i$ -й группы углеводородов (алкены, алканы  $C_5-C_{11}$ , алканы  $C_{12}-C_{27}$  и т. д.);  $\tau$  – время контакта, ч;  $W_j$  – скорость прямой химической реакции, моль/л·с;  $W_{-j}$  – скорость обратной химической реакции, моль/л·с

**Таблица 5.** Выражения скоростей реакций процесса депарафинизации

Реакция	Выражение для скорости реакции	
	Прямой реакции	Обратной реакции
1. Гидрирование алкенов в алканы	$W_1 = k_1 C_{\text{Алкены}} C_{\text{Водород}}$	$W_{-1} = k_{-1} C_{\text{Алканы } C_5-C_{11}}$
2. Гидрокрекинг алканов $C_{12}-C_{27}$	$W_2 = k_2 C_{\text{Алканы } C_{12}-C_{27}} C_{\text{Водород}}$	–
3. Циклизация алкенов	$W_3 = k_3 C_{\text{Алкены}}$	$W_{-3} = k_{-3} C_{\text{Циклоалканы}}$
4. Гидрокрекинг циклоалканов с образованием алканов $C_5-C_{11}$	$W_4 = k_4 C_{\text{Циклоалканы}} C_{\text{Водород}}$	$W_{-4} = k_{-4} C_{\text{Алканы } C_5-C_{11}}$
5. Изомеризация алканов $C_{12}-C_{27}$	$W_5 = k_5 C_{\text{Алканы } C_{12}-C_{27}}$	$W_{-5} = k_{-5} C_{\text{Изоалканы } C_{12}-C_{27}}$
6. Гидрокрекинг изоалканов $C_{12}-C_{27}$	$W_6 = k_6 C_{\text{Изоалканы } C_{12}-C_{27}}$	–
7. Циклизация изоалканов $C_4-C_{11}$ в циклоалканы	$W_7 = k_7 C_{\text{Изоалканы } C_4-C_{11}}$	$W_{-7} = k_{-7} C_{\text{Циклоалканы}} C_{\text{Водород}}$
8. Дегидрирование циклоалканов в моноароматические углеводороды	$W_8 = k_8 C_{\text{Циклоалканы}}$	$W_{-8} = k_{-8} C_{\text{Моноаром}} C_{\text{Водород}}$
9. Гидрирование диароматических углеводородов в моноароматические	$W_9 = k_9 C_{\text{Диаром}} C_{\text{Водород}}$	$W_{-9} = k_{-9} C_{\text{Моноаром}}$
10. Образование коксогенных структур (КГС)	$W_{10} = k_{10} C_{\text{Диаром}} C_{\text{Водород}}^8$	–

Начальные условия  $\tau=0$ ,  $C_i=C_{0i}$ , где  $i$  – соответствующая группа углеводородов.

Скорости реакций, входящие в кинетическую модель, были записаны согласно закону действующих масс (табл. 5).

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы  $k_1-k_9$  и  $k_{-1}$ ,  $k_{-3}-k_{-8}$  являются эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для применения модели необходимо сначала провести оценку этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных, что и будет являться следующим этапом данной работы.

#### Выводы

1. Проведенные расчеты показали, что протекание всех реакций, входящих в схему превращений, термодинамически вероятно при технологических условиях проведения процесса депарафинизации.
2. Предложенный уровень формализации схемы превращений заключается в объединении компонентов в группы согласно их принадлежности к определенному классу углеводородов и реакционной способности. Выбранный уровень формализации схемы превращений не пе-

регружает математическое описание и в то же время позволяет учесть образование как целевых, так и побочных продуктов, а также отложение кокса на катализаторе.

#### Заключение

Составление формализованной схемы превращений и разработка на ее основе кинетической модели процесса является важнейшим этапом в создании математической модели, т. к. в ходе решения обратной кинетической задачи с применением программно реализованной кинетической модели определяются кинетические параметры, которые будут заложены в математическую модель, учитывающую физико-химические закономерности протекания процесса, позволяющую проводить прогнозные расчеты работы установки и рекомендовать оптимальные условия процесса с целью повышения ресурсоэффективности производства малосернистых низкосазыстающих дизельных топлив.

*Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов  $C_{12}-C_{27}$  в промышленных реакторах, с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дружинин О.А. Деструктивные гидрогенизационные процессы при получении низкосазыстающих дизельных топлив: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Красноярск, 2009. – 21 с.
2. Митусов Т.Н., Хавкин В.А., Гуляев Л.А., Калинин М.В., Виноградов Н.Я. Современное состояние производства низкосазыстающих дизельных топлив на заводах России // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 2. – С. 6–8.
3. Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я. Особенности гидрирования полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 5. – С. 23–27.
4. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса депарафинизации дизельных топлив и ее компьютерная реализация // Молодежь и современные информационные технологии: Сборник трудов X Междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 13–16 ноября 2012. – Томск: Изд-во ТПУ. – С. 69–71.
5. Ивашкина Е.Н., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Фалеев С.А., Кравцов А.В. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 5. – С. 80–86.
6. Шнидорова Н.О., Долганова И.О., Долганов И.М., Кочегурова Е.А. Создание компьютерной моделирующей системы процесса алкилирования со схемой превращения различного уровня детализации // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 5. – С. 57–61.
7. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Ч. 1. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
8. Полешук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.
9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / пер. с англ. – 3-е изд. – М.: Химия, 1977. – 319 с.

Поступила 29.12.2012 г.