

Федеральное образовательное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ЛУЦЕНКО АЛЕКСЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ
МЕТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ
ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор

Иванчина Э.Д.

Томск – 2021 г.

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Состояние и перспективы производства низкотемпературного дизельного топлива	11
1.2 Технологии производства компонентов низкотемпературного дизельного топлива	14
1.3 Существующие технологические схемы процесса каталитической гидродепарафинизации дизельного топлива.....	17
1.4 Катализаторы процесса гидродепарафинизации дизельного топлива	25
1.5 Моделирование каталитических процессов нефтепереработки	30
1.5.1 Особенности математического описания процессов переработки нефтяных фракций.....	31
1.5.2 Подходы к математическому описанию процессов нефтепереработки ..	32
1.6 Проблема расчета группового углеводородного состава широкой фракции углеводородов.....	47
Выводы по главе 1.....	51
Глава 2. Объект и методы исследования	53
2.1 Характеристика объекта и предмета исследования	53
2.2 Стратегия системного анализа в моделировании химико-технологических систем.....	57
2.3 Метод математического моделирования в исследовании химико-технологических систем.....	58
2.4 Физико-химические методы исследования.....	60
Глава 3. Построение математической модели процесса каталитической гидродепарафинизации.....	62
3.1 Стационарная модель процесса гидродепарафинизации.....	62
3.2 Механизмы отравления катализатора гидродепарафинизации	71
3.3 Нестационарная модель процесса гидродепарафинизации.....	75
3.4 Методика расчета группового состава сырья процесса.....	82

3.5 Оценка адекватности нестационарной модели процесса	91
3.6 Функция оптимизации параметров процесса.....	96
Выводы по главе 3.....	97
Глава 4. Повышение эффективности процесса каталитической гидродепарафинизации.....	99
4.1 Влияние технологических режимов на процесс гидродепарафинизации.....	99
4.2 Расчет оптимальных режимов с учетом условий нестационарности процесса гидродепарафинизации.....	106
4.3 Оценка эффективности работы установки гидродепарафинизации.....	109
4.4 Оценка параметров процесса гидродепарафинизации при вовлечении тяжелых фракций	111
Заключение	116
Список сокращений и условных обозначений.....	119
Список литературы	120
Приложение А	134

Введение

Актуальность темы исследования. Процесс каталитической гидродепарафинизации становится все более востребованным в связи с ужесточением требований к эксплуатационным свойствам дизельного топлива. В настоящее время установки каталитической гидродепарафинизации эксплуатируют несколько отечественных НПЗ и накоплен некоторый промышленный опыт их проектирования и эксплуатации. Однако проблемы повышения их эффективности остаются актуальными.

В связи с повышением налога на экспорт мазута (по состоянию на 2019 год ставка вывозной таможенной пошлины на мазут составила 90,5 \$ США) производители ускорили поиск способов переработки тяжелых фракций нефти. Один из возможных способов – вовлечение в процесс гидродепарафинизации более тяжелой фракции, выкипающей до 400 °С.

Одним из способов повышения эффективности процессов нефтепереработки наряду с усовершенствованием катализаторов, усовершенствованием конструктивных характеристик аппаратов и повышением точности, применяемых контрольно-измерительных средств, является создание математических моделей процессов. Математические модели позволяют всесторонне изучать поведение процессов нефтепереработки в условиях их нестационарности, т.е. при изменяющемся составе сырья и активности катализатора.

Опыт разработки и применения моделирующих систем, разработанных сотрудниками Отделения химической инженерии Томского политехнического университета, показывает, что моделирующие системы, в основе которых заложены физико-химические закономерности, способны описывать процесс фундаментально и обладают широким интервалом начальных и граничных условий, т.е. обладают прогностической способностью.

Степень разработанности. В последнее время проблеме производства низкотемпературного дизельного топлива и совершенствования процесса

каталитической гидродепарафинизации уделяется много внимания. Ниже приведены работы исследователей в области производства дизельного топлива за последние несколько лет.

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 среднестиллятных углеводородных фракций с целью получения компонентов зимнего и арктического дизельного топлива. Особенностью катализатора является более высокий выход продукта, вследствие преобладания в деструкции н-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 н-парафинов составляет более 50 %.

Исследователи (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 атмосферного газойля, прямогонной дизельной фракции и газойля 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.

Цель и задачи. Целью данной работы является повышение эффективности процесса каталитической гидродепарафинизации путём прогнозирования поведения процесса в условиях нестационарности с применением моделирующей системы.

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. Программная реализация модели и её проверка на адекватность по отношению к фактическим данным моделируемой системы;
4. Определение влияния состава сырья и технологических параметров на выход продукта, качество продукта и скорость дезактивации катализатора, расчет оптимальных режимов в условиях нестационарности процесса;
5. Оценка возможности расширения сырьевой базы и вовлечения атмосферного газойля в процесс гидродепарафинизации.

Научная новизна.

1) Установлено, что основной причиной дезактивации бифункционального катализатора гидродепарафинизации является образование кокса на его поверхности. Скорость реакций образования кокса на два порядка ниже скоростей целевых реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации, скорости которых составляют порядка 10^{-2} 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 α_j – коэффициенты дезактивации, определяемые экспериментально; C_K – концентрация кокса на поверхности катализатора, % масс..

2) Установлено, что оптимальная температура и оптимальный расход водородсодержащего газа зависит от состава сырья, расхода сырья, а также от текущей 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 с 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 в динамике процесса.

3) Установлена возможность вовлечения атмосферного газойля в процесс каталитической гидродепарафинизации с вовлечением атмосферного газойля от 35 % до 100 %. Оптимальной температурой переработки сырья с вовлечением атмосферного газойля при расходе 250 м³/ч и максимальной активности составляет 340 – 350 °С с последующим вынужденным повышением на 2–5 °С/млн. тонн сырья в зависимости от количества вовлекаемого газойля. Оптимальный расход ВСГ составляет от 38000 нм³/ч при начальной активности катализатор с последующим повышением до 45000 нм³/ч.

Теоретическая значимость работы заключается в определении закономерностей и математическом описании процесса каталитической гидродепарафинизации с учетом нестационарности его протекания, разработке методики расчета группового состава сырья, установлении оптимальных режимов эксплуатации с учетом нестационарности протекания процесса. Полученные

результаты расширяют представление о физико-химических закономерностях процесса.

Практическая значимость работы.

Разработанная прогностическая модель используется на установке гидродепарафинизации предприятия ООО «Киришинефтеоргсинтез». Получен Акт о внедрении. 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».

Методология и методы диссертационного исследования. Основным методом исследования химико-технологической системы (ХТС) в данной работе является метод математического моделирования. Методологией построения моделей ХТС является стратегия системного анализа, суть которой заключается в декомпозиции химико-технологической системы (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 работе также применялись методы квантовой химии с целью расчета термодинамических характеристик веществ, аналитические методы определения физико-химических свойств сырья и продуктов, методы статистики для проверки адекватности моделирующей системы и расчета доверительных интервалов её откликов.

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.

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 надежного современного оборудования и методов анализа.

Апробация. Результаты исследований были представлены на научно-технических 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 статьи в журналах из списка ВАК; 2 статьи, индексируемые базами Scopus и Web of Science; получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Состояние и перспективы производства низкотемпературного дизельного топлива

Спрос на низкотемпературное дизельное топливо в Российской Федерации обусловлен большой территорией, расположенной в северных широтах. Более 2/3 площади страны относятся к районам Крайнего Севера и местностям, приравненным к районам Крайнего Севера.

Рынок дизельного топлива растет, и будет расти главным образом за счет увеличения спроса на услуги грузоперевозок и увеличения парка грузовых автомобилей и легковых автомобилей, работающих на дизельном топливе.

На долю автомобильных грузоперевозок приходится примерно 67 % от общего груза. По данным [1] в 2018 году автотранспортом перевезено 5544 млн. тонн груза, для сравнения объём грузоперевозок железнодорожным транспортом за тот же год составил 1291 млн. тонн (рисунок 1).

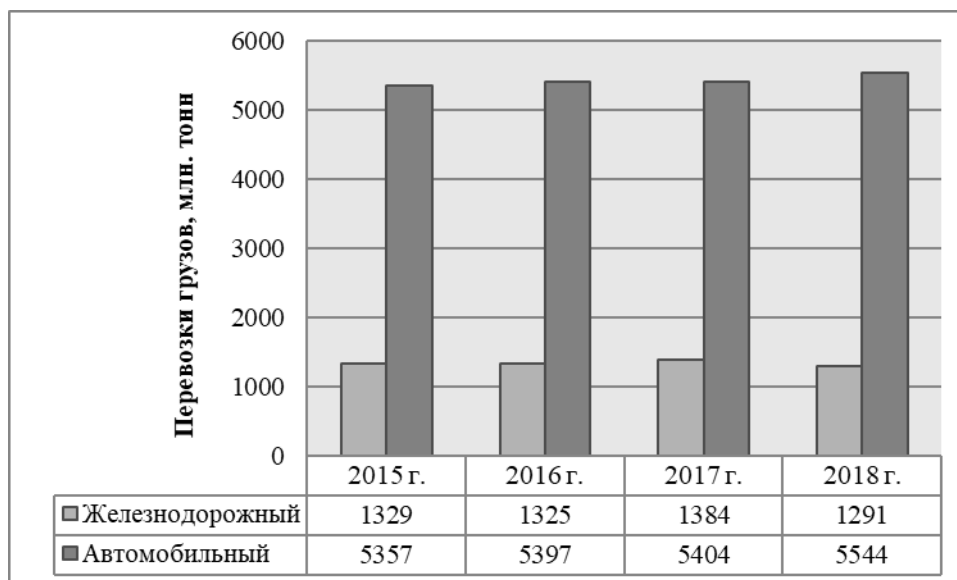


Рисунок 1 – Объём грузоперевозок в РФ

Однако доля автотранспорта в грузообороте ниже, по сравнению с железнодорожным, поскольку, как правило, для автоперевозок транспортное

плечо значительно меньше. Грузооборот в России автомобильным транспортом в 2019 году составил 262 млрд. тонн-километров, скорость роста с 2015 года по 2019 год в среднем 1,5 % в год (рисунок 2). Грузооборот железнодорожным транспортом в 2019 году составил 2679 млрд. тонн-километров. Рост железнодорожного грузооборота за период с 2015 год по 2019 год, составил примерно 3 % в год [2]. Приблизительно половина парка локомотивов – это тепловозы, которые работают на дизельном топливе.

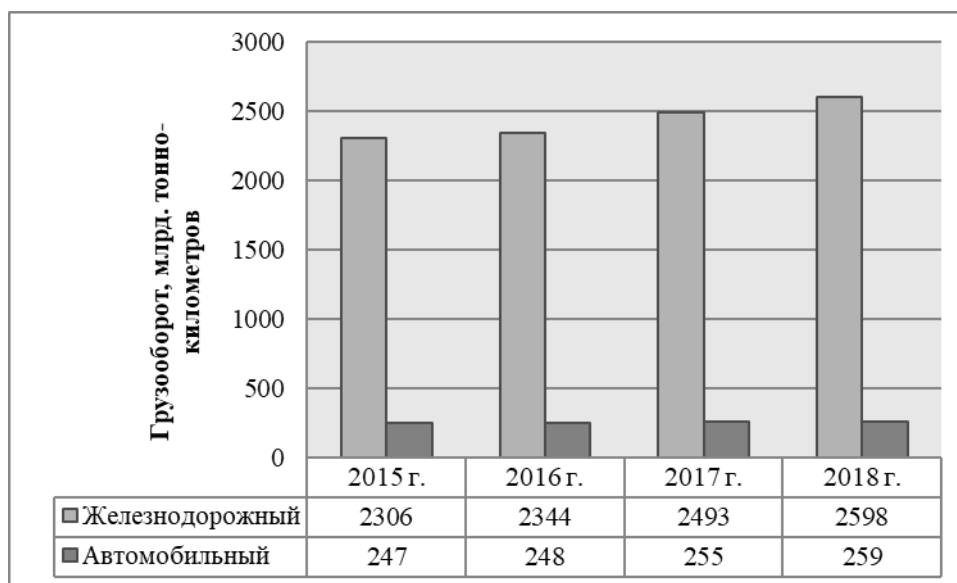


Рисунок 2 – Грузооборот в РФ

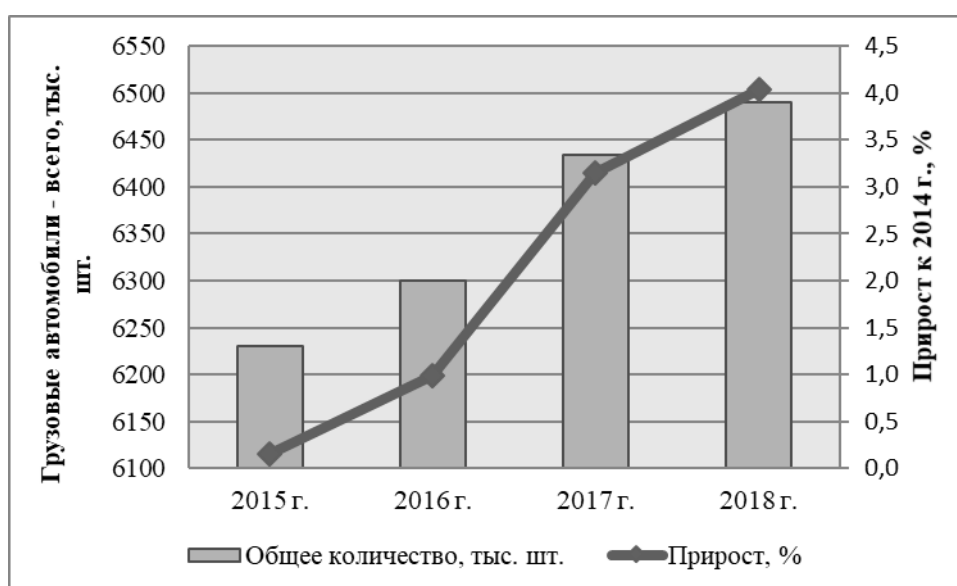


Рисунок 3 – Количество грузовых автомобилей в РФ

Количество грузовых автомобилей, работающих на дизельном топливе с 2015 – 2018 гг. возросло на 4 % и составило 6525,3 тысяч штук (рисунок 3). Постепенно возрастает доля легковых автомобилей, работающих на дизельном топливе по отношению к автомобилям на бензине, газе, электроэнергии. За период 2006 – 2019 гг. доля дизельных легковых и легких коммерческих автомобилей возросла с 2 % до 8 % [3].

С 2015 – 2019 гг. произошло сокращение производства топочного мазута, которое частично компенсировано увеличением производства дизельного топлива и керосина. Это обусловлено снижением эффективности производства топочного мазута за счет поэтапного повышения ставки экспортной пошлины на него до 100 % [4]. Рост производства дизельного топлива в Российской Федерации в период 2015 – 2019 гг. составил около 3 % в год, производство топочного мазута за тот же период сократилось на 35 % (рисунок 4) [1,2,5].

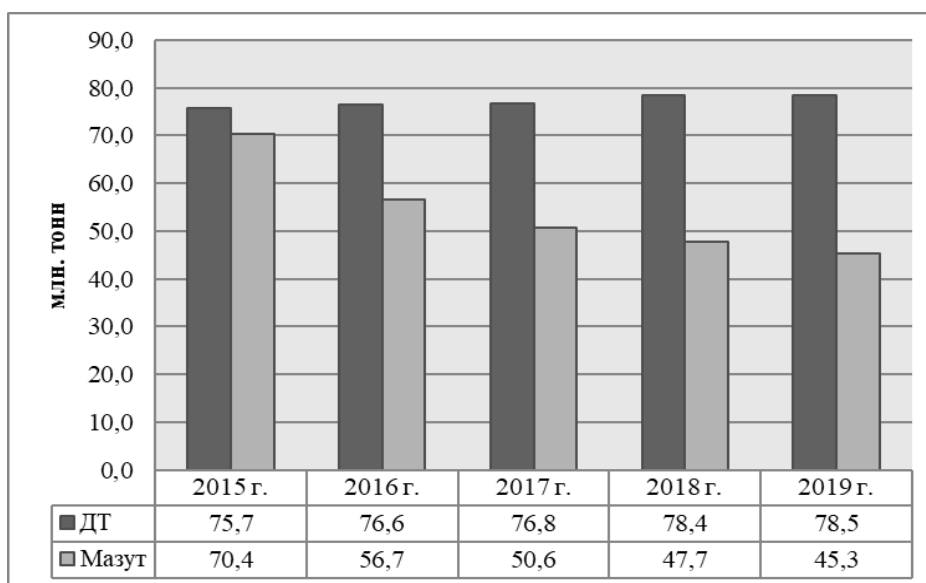


Рисунок 4 – Объёмы производства дизельного топлива и топочного мазута в РФ

Производство низкотемпературного дизельного топлива составляет приблизительно 47 % от общего объёма производимого дизельного топлива. Марочная структура производства дизельного топлива за период 2015 – 2017 гг. не претерпела существенных изменений (рисунок 5) [4]. Импорт дизельного

топлива в Россию по данным [6] в 2016 году составил менее 1 %, экспорт составил более половины от общего произведенного объема. По прогнозу [7] в ближайшие пять лет рынок дизельного топлива будет возрастать на 2 – 5 % в год (прогноз до 2025 года).

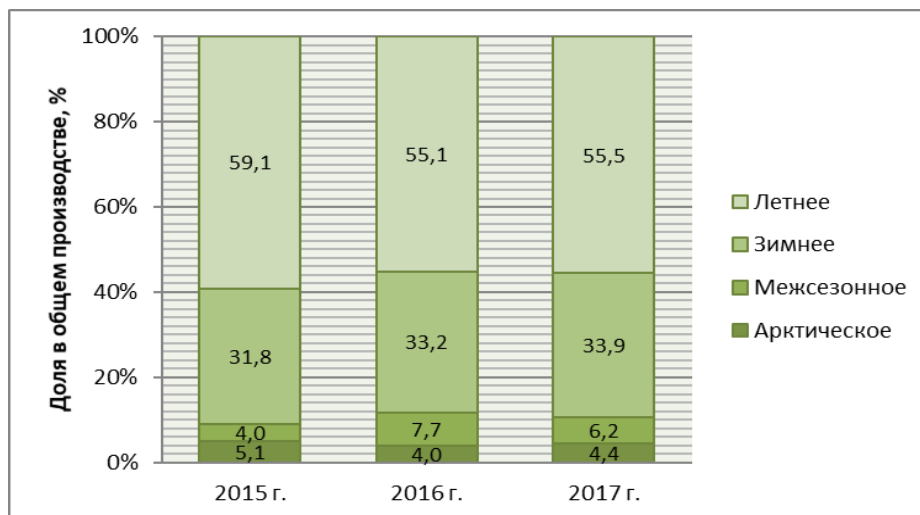


Рисунок 5 – Марочная структура производства дизельного топлива

1.2 Технологии производства компонентов низкотемпературного дизельного топлива

В соответствии с действующими нормативными документами на территории РФ и территории ЕАЭС [8, 9, 10], низкотемпературное дизельное топливо должно отвечать определенным требованиям, в том числе, по низкотемпературным свойствам, по таким как предельная температура фильтруемости, температура помутнения и температура застывания. Предельная температура фильтруемости (ПТФ) – самая высокая температура, при которой заданный объем топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение заданного времени в стандартизованных условиях. Температура помутнения (ТП) – это температура, при которой в образце топлива происходит образование парафина кристаллической структуры. Температура помутнения связана с концентрацией высокоплавких парафинов нормального строения. ПТФ зависит как от концентрации нормальных парафинов, так и от

вязкости продукта. Так при концентрации нормальных парафинов более чем 8 % масс. ПТФ хорошо коррелирует с концентрацией нормальных парафинов, однако, при концентрации н-парафинов менее 7–8 % масс. ПТФ будет зависеть преимущественно от индекса вязкости топлива. Это объясняется тем, что при испытании продукта с концентрацией н-парафинов выше 8 % масс. при достижении ПТФ на металлическом фильтре образуется такое количество твердых н-парафинов, которое способно закупорить фильтр и остановить истечение топлива. При концентрации парафинов менее 8 % масс. ПТФ будет зависеть главным образом от индекса вязкости продукта, поскольку незначительно количество н-парафинов не способно заблокировать поры металлического фильтра и воспрепятствовать свободному истечению. В этом случае температура ПТФ становится близкой по значению к температуре текучести топлива.

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива в настоящее время применяют несколько способов [11,12,13]:

- 1) каталитическая гидродепарафинизация/изодепарафинизация.
- 2) удаление н-парафинов методом экстракционной кристаллизацией;
- 3) снижение температуры конца кипения дизельной фракции;
- 4) смешивание дизельного топлива с керосиновой фракцией;

При производстве низкотемпературного дизельного топлива по первому способу, путем сокращения температурного интервала выкипания дизельного топлива с 360 до 320 °С для получения значения ПТФ минус 35 °С, главным недостатком является потеря потенциала дизельной фракции в количестве 15 – 30 % от объёма и снижению выхода светлых нефтепродуктов [11,14]. Кроме того, ухудшаются эксплуатационные свойства дизельного топлива: снижение цетанового числа, температуры вспышки, вязкости, что приводит к повышенному износу двигателя.

Электродепарафинизация относится к методу экстракционной кристаллизации. Депарафинизация в электрическом поле основана на эффектах электрофореза, диэлектрофореза и диполофореза. Исходный нефтепродукт

охлаждается до температуры выделения наиболее высокоплавких парафиновых углеводородов в виде кристаллов, на поверхность которых адсорбируются специально вводимые депрессорные присадки. В электрическом поле молекулы присадок индуцируют электрокинетический потенциал и осаждают парафины в виде твердого остатка на одном или двух электродах [15, 16, 17].

Карбамидная депарафинизация средних дистиллятов – относительно недорогой способ извлечения парафинов нормального строения, т.к. не требует жестких условий проведения процесса и использования химически опасных веществ. Процесс периодический – карбамид смешивают с сырьем, происходит селективное связывание широкого спектра парафинов, затем смесь фильтруют, отделяя связанные с карбамидом парафины [18,19]. Кроме низкой энергоэффективности и периодичности экстракционных процессов, недостатком также является потеря выхода дизельной фракции на 20 – 30 % и снижение цетанового числа до уровня 40 – 42 единиц [20,21].

Для улучшения низкотемпературных свойств в некоторых случаях дизельную фракцию смешивают с керосиновой фракцией. Данный способ позволяет увеличить депрессию температуры фильтруемости до 10 °С в зависимости от количества керосиновой фракции пошедшей на смешение. Данный способ с экономической точки зрения является нецелесообразным, т.к. керосиновая фракция сама по себе является ценным компонентом – базой для авиационных топлив [13].

Каталитическая гидродепарафинизация и гидроизомеризация – два схожих процесса в аппаратном оформлении и технологических режимах. Отличие процессов заключается в применяемых катализаторах и в направлении целевой реакции. Для процесса гидродепарафинизации целевой являются реакция гидрокрекинга, а для гидроизомеризации – изомеризация длинноцепочечных парафинов нормального строения $C_{10}-C_{27}$. Для процессов применяют бифункциональные катализаторы, активность которых определяется наличием металлических и кислотных центров. Как правило, катализаторы изомеризации дороже из-за наличия в их составе металлов платиновой группы (рутений,

палладий, платина). В катализаторах депарафинизации используют менее дорогие металлы, такие как никель, молибден, кобальт. Процесс изомеризации по сравнению с процессом депарафинизации характеризуется более высоким выходом продукта, приблизительно на 5 % выше, т.к. не происходит расщепления нормальных парафинов C_{10} – C_{27} и температура кипения n-парафинов почти не изменяется, как и фракционный состав продукта [20].

Конечным этапом производства дизельного топлива является процесс компаундирования – смешение дизельной фракции с различными присадками, улучшающими низкотемпературные свойства (депрессорно-диспергирующие), повышающие цетановое число и т.п.

Процесс каталитической гидродепарафинизации дизельного топлива является наиболее современным и перспективным процессом, т.к. позволяет вовлекать более тяжелые фракции для производства компонентов низкотемпературного дизельного топлива, что расширяет сырьевую базу и повышает глубину переработки нефти. Установки глубокой переработки нефти, в том числе установки гидроочистки и депарафинизации являются предметом соглашения постановления Правительства Российской Федерации от 29 декабря 2018 г. № 1725 «О соглашениях о модернизации нефтеперерабатывающих мощностей», при модернизации технологических установок из Перечня, НПЗ имеют право вычета по акцизу. Одновременно с высокими пошлинами на топочный мазут, данные меры будут стимулировать НПЗ к модернизации и внедрению подобных установок.

1.3 Существующие технологические схемы процесса каталитической гидродепарафинизации дизельного топлива

Процесс каталитической гидродепарафинизации совмещают с процессом глубокой гидроочистки дизельного топлива, т.к. условия протекания целевых реакций (температура, давление, качество водородсодержащего газа (ВСГ)) для обоих процессов приблизительно одинаковы. Принципиальная технологическая

схема процесса каталитической гидродепарафинизации представлена на рисунке 6.

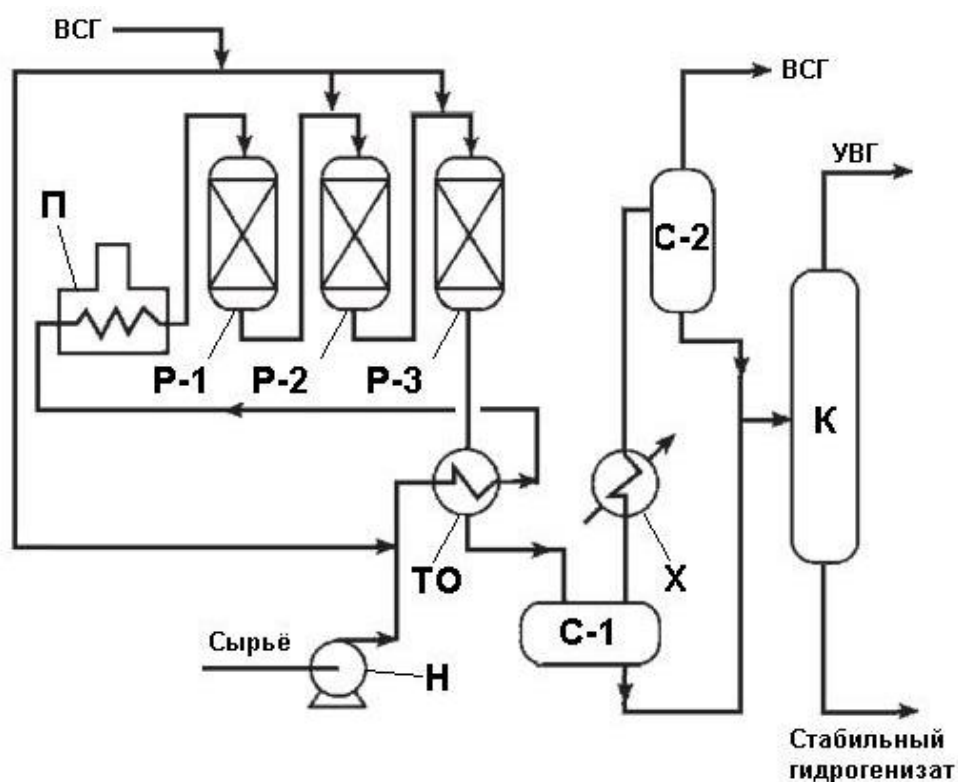


Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема каталитической депарафинизации

Сырьё поступает в тройник для смешения с ВСГ, подогревается в теплообменнике *ТО* теплом от нестабильного гидрогенизата из *P-3*, затем поступает в печь *П*, где подогревается до заданной температуры. Из печи нагретая газосырьевая смесь последовательно проходит реакторы *P-1*, *P-2* (гидроочистка) и *P-3* (депарафинизация). Газопродуктовая смесь из реактора *P-3* охлаждается в теплообменнике *ТО*, затем поступает в сепаратор высокого давления *C-1*, где смесь разделяется на газовую и жидкую фазы. Из *C-1* газовая фаза направляется в сепаратор *C-2* через воздушный холодильник *X*, в сепараторе *C-2* из охлаждённой газовой фазы отделяется некоторое количество бензина и направляется в колонну стабилизации *K*. Нестабильный гидрогенизат из *C-1* направляется в колонну стабилизации *K*. В колонне *K* происходит удаление углеводородного газа из нестабильного гидрогенизата.

Количество реакторов, входящих в схему, их последовательность и варианты загрузки катализаторов и типов катализаторов обуславливаются содержанием серы, азота, ароматических углеводородов и примесей металлов в сырье [22,23,24].

Предлагается несколько технологических схем реализации процесса:

1) если в перерабатываемом сырье массовая доля серы имеет низкие значения, то в схему включают отдельно стоящий реактор, в который загружен только катализатор гидродепарафинизации;

2) если в перерабатываемом сырье массовая доля серы и азота имеет значения концентраций ниже среднего, то в схему включают последовательно два реактора: *реактор гидродепарафинизации* → *реактор гидроочистки*;

3) сырье с массовой долей серы и азота в пределах от средней до высокой перерабатывают по схеме, состоящей из трёх реакторов:

реактор гидроочистки 1 → *реактор гидроочистки 2* → *реактор депарафинизации*;

4) для переработки сырья с высокой массовой долей серы и азота, предпочтительна схема, при которой сырьё последовательно пропускают через два реактора гидроочистки, один реактор гидродепарафинизации и реактор доочистки, вместо отдельного стоящего реактора доочистки в некоторых случаях в нижнюю часть реактора гидродепарафинизации загружают невысокий слой катализатора гидроочистки;

5) в случаях, когда катализатор гидродепарафинизации в силу своей природы подвергается сильному ингибирующему воздействию сероводорода и аммиака, то в схему целесообразно включить стадию сепарации сероводорода и аммиака после выхода газопродуктовой смеси из реактора(-ов) гидроочистки перед входом в реактор гидродепарафинизации;

6) для переработки сырья с высоким содержанием примесей тяжелых металлов первый по ходу реактор полностью или частично верхний слой загружают катализатором деметаллизации, во второй и третий реакторы загружают катализаторы гидроочистки и депарафинизации соответственно [23].

В настоящее время процесс каталитической депарафинизации реализован на восьми заводах России:

- 1) ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка», г. Ухта (ГДС-850);
- 2) ООО «Газпром переработка» Сургутский ЗСК, г. Сургут (ЛКС 35-64);
- 3) ООО «КИНЕФ», г. Кириши (Л-24-10/2000);
- 4) ОАО «АНПЗ ВНК», г. Ачинск (ЛК-6у);
- 5) ООО «РН-Комсомольский НПЗ», г. Комсомольск-на-Амуре;
- 6) АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ», г. Омск;
- 7) ОАО «Славнефть-ЯНОС» г. Ярославль;
- 8) АО «АНХК» г. Ангарск (Л-24/6).

На НПЗ г. Ухта в 2003 году была реализована схема из трёх последовательных реакторов, в которые загружены катализаторы по схеме: Р-1 – катализатор деметаллизации (G 78А), Р-2 – катализатор депарафинизации (Hydex-G), Р-3 – катализатор гидрообессеривания (С20-6-05). В результате эксплуатации оказалось, что происходит относительно быстрая дезактивация катализатора депарафинизации, скорость вынужденного подъёма температуры в реакторе вследствие ухудшения низкотемпературных свойств продукта составила 2–3 °С в месяц. За период эксплуатации установки катализатор депарафинизации Hydex-G заменили на катализатор Kf 1102, выяснилось, что для активации данного катализатора требовался более высокий температурный режим (от 350 до 360 °С) и более высокие энергозатраты на ведение процесса. Для сравнения, температура активации катализатора Hydex-G составляет 330 – 340 °С. Поэтому после года эксплуатации в 2011 году было принято решение вновь перейти на Hydex-G [25].

На Сургутском заводе стабилизации конденсата в 2004 году была запущена установка каталитической гидродепарафинизации. Технологическая схема состояла из трёх реакторов: в первые два реактора был загружен катализатор депарафинизации СГК-1 (разработка ОАО «ВНИИ НП») в третий реактор – катализатор гидрообессеривания КГУ-950 (ООО НПП «ОЛКАТ»). Испытания катализатора СГК-1 показали, что процесс гидродепарафинизации на

катализаторе СГК-1 на 70 % проходит по изомеризационному механизму и на 30 % – по крекирующему. Недостатком катализатора СГК-1 считают пониженный выход дизельной фракции, низкая скорость подачи сырья, необходимость проведения реактиваций катализатора водородом. За 8 лет эксплуатации было проведено 42 реактивации. В 2012 году произвели техническое перевооружение установки. Катализатор СГК-1 заменен на катализатор Hydex-G, загрузка реакторов: Р-1 – катализатор гидроочистки (КШУ-08), Р-2 – катализатор депарафинизации, Р-3 верхний слой – катализатор депарафинизации, нижний – гидроочистки [26,27].

На предприятии ООО «КИНЕФ» установка депарафинизации состоит из трёх реакторов в Р-1 и Р-2 загружен катализатор гидроочистки HR 538, в реактор Р-3 верхний слой – катализатор депарафинизации Hydex-G, нижний катализатор гидроочистки HR-506. Установка работает в режиме производства дизельного топлива 6 месяцев в году [23,28]. Дезактивация катализатора гидродепарафинизации при такой схеме загрузки реакторов протекает с относительно низкой скоростью, в сравнении со схемами ГДС-850 и ЛКС 35-64.

На ОАО «АНПЗ ВНК» с 2006 года введена в эксплуатацию установка каталитической депарафинизации включающая два реактора. В первый реактор был загружен катализатор депарафинизации Hydex-G, во второй реактор – катализатор гидроочистки С20-6-05 TRX. В последствии установка была дополнена ещё одним реактором и изменилась схема загрузки. Схему загрузки сделали аналогичной установке, эксплуатируемой на заводе ООО «КИНЕФ»: два реактора (Р-1 и Р-2) с катализатором гидроочистки (HR 526, HR 626) и один реактор (Р-3), загруженный катализаторами в два слоя – верхний слой цеолитный катализатор депарафинизации фирмы Criterion Catalyst and Tech, нижний – катализатор гидрообессеривания [23,29].

На предприятии ООО «РН-Комсомольский НПЗ» в 2006 году построена установка глубокого облагораживания дизельного топлива. Установка предназначена для гидрообессеривания, демееталлизации, снижения температуры застывания, а также для деароматизации дизельного топлива. Реактор

гидрообессеривания содержит четыре слоя катализатора – три слоя гидрообессеривания и один слой гидродеазотирования. Принципиальная схема представлена на рисунке 7. Прогрессивным решением в данной технологии является применение противотока сырья и водорода [30].

В реакторе *P-1* первой стадии происходит удаление серо- и азотсодержащих соединений, затем отделяется газовая фаза ВСГ с сероводородом в колонне отдувки сероводорода *K*. После удаления сероводорода из сырья в колонне *K*, который способен дезактивировать катализатор депарафинизации, полупродукт направляется в реакторы второй и третьей стадии *P-2* и *P-3*.

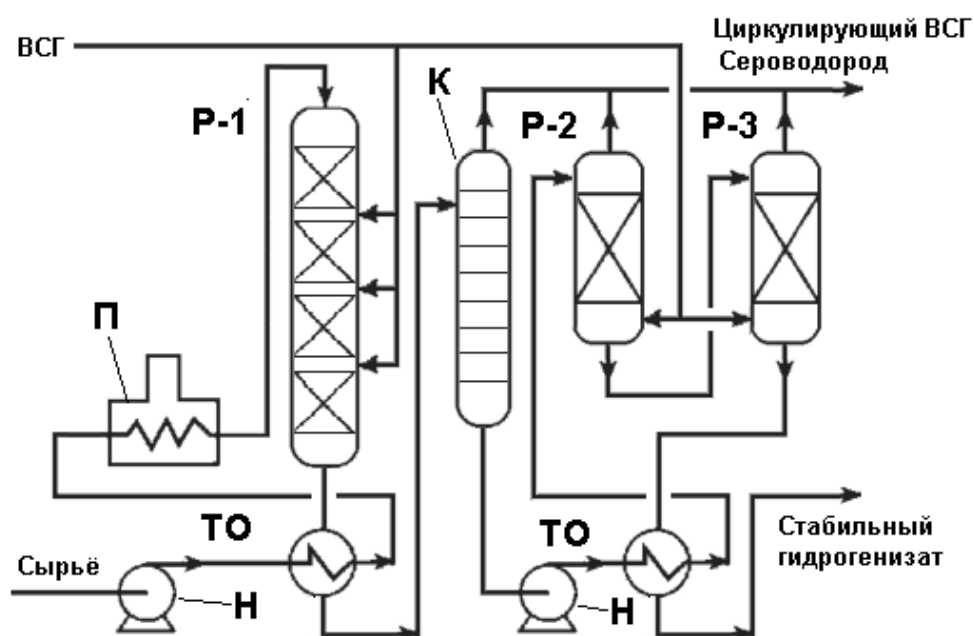


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема процесса каталитической гидродепарафинизации на ООО «РН-Комсомольском НПЗ»

На АО «Газпромнефть-ОНПЗ» работает установка с промежуточным удалением сероводорода и аммиака в отпарной колонне, т.к. сероводород и аммиак оказывают дезактивирующее воздействие на катализатор депарафинизации. Данная технология позволяет увеличить межрегенерационный цикл катализатора депарафинизации.

На предприятии ОАО «Славнефть-ЯНОС» был реализован нестандартный подход. Исследование сырья депарафинизации показало, что сырье (прямогонная дизельная фракция) целесообразно разделять на две фракции:

1) фракция до 290 °С (≈ 60 % масс.) является балластом процесса депарафинизации, т.к. эта часть не нуждается в улучшении низкотемпературных свойств и будет подвергаться крекированию в результате чего будет происходить уменьшение выхода целевого продукта;

2) во фракции свыше 290 °С (≈ 40 % масс.) сконцентрированы парафины с температурой застывания выше минус 22 °С, именно они определяют низкотемпературные свойства зимнего дизельного топлива.

В результате было принято решение разделять сырьё на две части и направлять на депарафинизацию только фракцию с температурой кипения выше 290 °С. Для разгонки прямогонной дизельной фракции строительство отдельной колонны ректификации не потребовалось. Для решения данной задачи был подобран режим работы имеющейся АВТ, при котором часть прямогонной дизельной фракции свыше 290 °С отбиралась в боковом стриппинге К-3/3 – сырье депарафинизации, другая часть до 290 °С из стриппинга К-3/2 – направляется в обход реактора депарафинизации [31]:

Данная технология обладает рядом преимуществ:

- увеличение межрегенерационного цикла катализатора депарафинизации за счет снижения нагрузки;
- снижение потребления водорода.

Внедрение такой технологии не всегда целесообразно и зависит от сырья, загрузки установок по сырью и распределения потоков сырья. Часть балластной фракции процесса депарафинизации необходимо также подвергать гидроочистке. Одним из решений – направить балластную часть на установку гидроочистки керосиновой фракции при ее наличии и необходимого запаса по мощности либо строить дополнительный блок реакторов гидроочистки, что не всегда экономически обоснованно.

На предприятии ОАО «АНХК» установка гидроочистки дизельного топлива впервые запущена в 1967 году. За годы эксплуатации установку неоднократно модернизировали: увеличивали производительность и эффективность установки. В 2007 году произведена замена реакторов на реакторы с аксиально-радиальным вводом сырья, с реакционным объёмом 50 м³, установлены четыре новых реактора. За период 2007 – 2014 гг. проведено несколько фиксированных пробегов, процент вовлечения фракций вторичного происхождения доходил до 50 % масс., подобраны оптимальные режимы эксплуатации. В указанный период использовалась каталитическая система АГДК-400 с катализаторами производства ОАО «АЗКиОС». За период эксплуатации каталитическая система показала свою эффективность, получаемый продукт соответствовал требованиям [10]. В 2016 г. осуществлен ввод новой установки с мощностью 1,8 млн. тонн/год с загрузкой импортного катализатора [32].

Опыт эксплуатации установок производства дизельного топлива на НПЗ России показывает, что вопросы касательно активности и продолжительности работы катализаторов полностью не решены. Продолжительность межрегенерационного цикла преимущественно зависит от состава сырья: от количества серы, азота, ароматических углеводородов и парафинов нормального строения. Следует отметить, что скорость дезактивации катализатора депарафинизации выше при контакте с негидроочищенным сырьём. Такие схемы на начальном этапе были реализованы на предприятиях ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» и на ОАО «АНПЗ ВНК» с импортным катализатором Hydex-G и на ООО «Газпром переработка» Сургутский ЗСК с отечественным катализатором СГК-1. При эксплуатации для обоих типов катализаторов была отмечена высокая скорость дезактивации катализатора депарафинизации на предприятиях ООО «ЛУКОЙЛ-Ухтанефтепереработка» и ООО «Газпром переработка» Сургутский ЗСК [25,26]. Публикаций и данных о скорости дезактивации катализатора гидродепарафинизации на предприятии ОАО «АНПЗ ВНК» нет. Однако в 2015 г. установку на предприятии ОАО «АНПЗ ВНК» модернизировали, установили дополнительный третий реактор и изменили схему

загрузки катализаторов – катализатор депарафинизации был загружен в реактор третьей стадии, чтобы исключить его контакт с большим количеством органических серосодержащих веществ в сырье до гидроочистки. На предприятии ООО «КИНЕФ» установка с загрузкой катализатора депарафинизации на третьей стадии обеспечило его продолжительную работу без реактиваций и регенераций. Как показывает практика сероводород, содержащийся в газопродуктовой, смеси не оказывает большого влияния на активность катализаторов в составе которых не содержатся металлы платиновой группы. В заключении следует отметить следующие позитивные технологические решения, позволяющие увеличить срок службы катализатора депарафинизации:

1) Размещение катализатора депарафинизации после катализатора гидроочистки;

2) Отделение балластной части для процесса депарафинизации дизельной фракции (с температурой до ≈ 290 °С), что позволяет снизить нагрузку на катализатор депарафинизации и снизить выход газовой фракции;

3) При использовании катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, необходимо применение колонны отдувки сероводорода.

4) Применение противотока сырья и ВСГ, противоток позволяет снизить контакт сероводорода и сырья.

1.4 Катализаторы процесса гидродепарафинизации дизельного топлива

В работе [21] предложена уточненная классификация термогидрокаталитических процессов удаления тугоплавких длинноцепочечных парафинов из средних дистиллятов. В основу предложенной классификации заложена степень деструкции парафинов нормального строения, которая зависит от селективности применяемого катализатора. Предложено различать три типа процессов: гидродепарафинизация (доля крекинга более 50 % масс.), изодепарафинизация (доля крекинга 10-50 % масс.), гидроизомеризация (доля

крекинга менее 10 % масс.), при условии, что остальные н-парафины подвергаются изомеризации, а степень превращения более 80 %.

Катализаторы гидродепарафинизации состоят из связующего, кислотного и гидрирующего компонентов, обеспечивающие возможность протекания гомолитических и гетеролитических реакций, т.е. являются бифункциональными. Кислотный компонент обеспечивает расщепляющую и изомеризующую функции катализатора. Гидрирующий компонент в оксидной или сульфидной форме отвечает за окислительно-восстановительные реакции, обеспечивает функцию гидрирования-дегидрирования молекул углеводородов сырья [33,34]. Связующий компонент обеспечивает механическую прочность и оказывает влияние на формирование пористой структуры, выполняет функцию инертного разбавителя [35,36]. Селективность катализаторов депарафинизации к н-парафинам достигается за счет размера пор цеолитной подложки катализатора. Цеолит имеет такой размер пор, что в них свободно проникают парафины с нормальным строением или близким к нормальному, в отличие от разветвленных парафинов [37].

Реакции гидрокрекинга и изомеризации начинаются со стадии образования карбениевого иона. Для эффективного протекания реакций депарафинизации необходимо наличие двух компонентов как металлического, так и кислотного. Образование карбениевого иона возможно и при отсутствии металлического центра, однако в таком случае скорость реакции может быть невысокой, как и селективность к реакциям изомеризации. Кроме того, возможна быстрая дезактивация катализатора из-за отсутствия компонента, гидрирующего коксогенные структуры [21].

Как было сказано ранее, удаление высокоплавких парафинов нормального строения в реальном процессе происходит сразу по двум направлениям, т.е. протекают как реакции гидрокрекинга, так и реакции изомеризации. Селективность по направлениям зависит от структуры цеолита, от природы и дисперсности металла. Структура цеолита определяет количество и силу кислотных активных центров. Силу кислотных активных центров оценивают по

количеству десорбированного аммиака с поверхности катализатора (предварительно насыщенной аммиаком) в режиме термопрограммирования. Силу и количество кислотных центров цеолитов задают мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при изготовлении катализатора и/или замещением алюминия катионами других металлов [38]. Снижение кислотности цеолита достигается снижением доли окиси алюминия в составе. Для протекания реакции *n*-парафинов по пути изомеризации необходимо наличие сильной гидрирующей и невысокой кислотной активности [21,39].

В качестве кислотных компонентов бифункциональных катализаторов чаще всего применяют цеолиты и цеолитоподобные молекулярные сита – силикоалюмо-фосфаты. Основным преимуществом этих компонентов является устойчивость по отношению к отравляющим соединениям и более высокая избирательность в отношении нормальных парафинов [40,41]. Наиболее распространённые цеолиты ZSM-5 (в основе катализаторов SGK-1, SGK-5, Hydex-G), ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, цеолит морденит, цеолит Beta. При выборе цеолита для катализатора необходимо оценивать размер каналов, который должен быть достаточным для проникновения длинноцепочечных углеводородов. Цеолит ZSM-5 не селективен к реакции изомеризации, обеспечивает высокую степень крекинга сырья и является компонентом преимущественно катализаторов депарафинизации [21]. Катализаторы гидроизомеризации синтезируют в основном на основе платины, палладия. Гидрирующими компонентами катализаторов депарафинизации выступают более дешёвые неблагородные металлы такие как никель, молибден, вольфрам. В качестве связующих компонентов чаще всего применяется оксид алюминия, алюмосиликаты, оксид кремния. Применение алюмосиликатов в качестве связующего компонента может приводить к усилению кислотных активных центров и приводить к увеличению скоростей реакций крекинга и повышенному выходу газовой фракции [40].

Сотрудниками предприятий ОАО «ВНИИ НП» и АО «АЗКиОС» были проведены работы по усовершенствованию катализатора депарафинизации

СГК-1 с оценкой эффективности модифицированных катализаторов депарафинизации: ДЕП-3 ДЕП-9, ДЕП-23. Было исследовано влияние продолжительности гидротермальной обработки силикагеля на текстурные свойства катализатора, в состав катализатора добавлены промоторы Zn, Ga, La путем ионного обмена, в качестве кислотного компонента предложен цеолит ЦВМ-М (структурный аналог ZSM-5), полученный по оптимизированной технологии. Авторами также предложена технологическая схема производства указанных выше модификаций катализатора СГК-1. Испытания на лабораторных установках катализаторов ДЕП-3 ДЕП-9, ДЕП-23 показали, что модифицированные катализаторы являются более эффективными в сравнении с катализатором СГК-1: более высокий выход продукта, обладающий лучшими низкотемпературными свойствами [42,43].

В статье [44] разработаны несколько катализаторов гидроизомеризации и гидродепарафинизации с применением цеолитов ЦВМ, ВЕА, MOR, ZSM-12, в качестве гидрирующего компонента выбран молибден в количестве 5 % масс. К испытаниям были подготовлены четыре образца катализаторов депарафинизации (ДЕП-1, ДЕП-2, ДЕП-3, ДЕП-4). Эффективность катализаторов депарафинизации сравнивали с промышленным катализатором СГК-1 на лабораторной установке, в качестве сырья использовали дизельную фракцию. Более эффективным цеолитом для процесса депарафинизации дизельной фракции оказался цеолит ЦВМ, в сравнении с цеолитами ВЕА, MOR, ZSM-12 (таблица 1). Отмечена высокая эффективность образца ДЕП-4, катализатор обладает низкой температурой активации, получаемый продукт обладает большим запасом по качеству при сохранении выхода на высоком уровне.

В статье [33] описаны никель-молибденовые цеолитсодержащие катализаторы гидродепарафинизации средних дистиллятов серии РК-720, РК-720/1, РК-720/2. Испытания на лабораторной установке показали удовлетворительные результаты по низкотемпературным свойствам с большим запасом по качеству, температура застывания менее минус 50 °С для всех образцов при температуре процесса от 360 до 400 °С. Однако выход фракции от

180 °С до температуры конца кипения в среднем не высокий и составляет около 75 % масс. С таким высоким запасом по качеству испытания следовало проводить при температуре процесса ниже 360 °С, что привело бы к потере низкотемпературных свойств с увеличением выхода продукта. Катализаторы обладают хорошими характеристиками, но необходимы дополнительные исследования, которые показали бы максимально возможный выход продукта.

Таблица 1 – Влияние типа цеолита на процесс гидродепарафинизации гидроочищенной дизельной фракции

Показатель	Образцы катализаторов					
	СГК-1	ДЕП-1		ДЕП-2	ДЕП-4	
Температуры в реакторах, °С	330	330	340	330	300	310
Температура продукта, °С	-35	-29	-34	-15	-49	-52
Выход продукта, % масс.	88,9	86,6	84,7	99,2	90,0	89,3

Для катализаторов процесса гидродепарафинизации важна их устойчивость по отношению каталитическим ядам. Металлические центры дезактивируются при взаимодействии с гетероатомными соединениями сырья, поэтому для защиты катализатора, его целесообразно размещать на третьей ступени после реакторов гидроочистки. Основной причиной потери активности кислотных центров является образование кокса на их поверхности. Для того чтобы уменьшить скорость отложения кокса необходимо, чтобы кислотные центры обладали низкой или умеренной силой. Одним из способов снижения кислотности является деалюминирование – снижение модуля Al_2O_3/SiO_2 , либо изоморфное замещение алюминия другими металлами, например, Fe^{3+} . Продолжительность работы катализаторов на основе Fe-ZSM-5 в 3 – 17 раз больше, чем для аналогов, не

содержащих железо. Устойчивость катализатора на основе Fe-ZSM-5 к каталитическим ядам подтверждена на гидроочищенной и прямогонной дизельной фракции [45,46,47,48].

Наиболее известные мировые производители катализаторов: ExxonMobil Research and Engineering, Shell Global Solutions, Criterion Catalysts Co., UOP, Albemarle Catalysts Company, Kellog Brown and Root, Fina Research S.A., Zeolyst inter. Катализаторы депарафинизации применяемые на отечественных установках: Hydex-G, Kf-1102-3, СГК-1, SDD-800, SDD-801. [21,49].

1.5 Моделирование каталитических процессов нефтепереработки

Изучение свойств и предсказание поведения сложных систем как естественных, так и искусственных часто невозможно без построения моделей этих систем. В зависимости от сложности и особенностей исследуемой системы могут применяться физические или математические модели. Для изучения сложных систем широко применяют математические модели, поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с физическими моделями.

Необходимость применения метода математического моделирования для систем химической промышленности продиктована актуальностью проблемы эффективности процессов производства, и особенно каталитических процессов, т.к. возможности метода физического моделирования ограничены при применении их для целей оптимизации процессов и прогнозирования межрегенерационного цикла катализаторов.

Решение задачи повышения глубины переработки нефти, вовлечения тяжелых остатков может быть реализовано путем внедрения каталитических процессов, создания новых высокоэффективных катализаторов, повышением эффективности работы установок. Актуальной проблемой исследования различных каталитических процессов является проблема пролонгации межрегенерационного цикла и общего срока годности катализаторов. Одним из способов решения проблемы эффективности процессов нефтепереработки

является исследование данных процессов на математических моделях. Математическое моделирование является современным устоявшимся научным направлением исследования поведения процессов нефтепереработки и повышения их эффективности путём расчета оптимальных условий.

1.5.1 Особенности математического описания процессов переработки нефтяных фракций

При переработке широких фракций углеводородов в химических превращениях участвует большое число углеводородов и протекает множество реакций индивидуальных веществ. При этом не все вещества могут быть идентифицированы и их учет при формировании кинетической модели невозможен. Например, бензиновая фракция содержит свыше 180 компонентов. Поэтому при математическом описании подобных многокомпонентных процессов существуют следующие упрощения:

1) объединение (группировка) индивидуальных веществ в групповые компоненты, рассмотрение превращения групповых компонентов, а не индивидуальных веществ;

2) определение направлений химических превращений групповых компонентов.

Наиболее естественным для процессов нефтепереработки является использование так называемых технологических группировок. Группировка позволяет упростить математическое описание больших реакционных систем до менее сложных и разрешимых. Группировка веществ, осуществляется по реакционной способности веществ, по данному признаку вещества могут разделять на гомологические группы и на подгруппы в зависимости от количества атомов, положения двойной связи или числу заместителей в молекуле. В некоторых случаях при моделировании индивидуальными реагирующими веществами принимают бензиновую фракцию, газ, мазут и т.п. Группировка компонентов и детализация механизма реакций зависит цели моделирования.

Группировка веществ может быть полной или частичной. При частичной группировке реакционная смесь разделяется на конечное число кинетических групп и изучаются реакции между ними. Каждая группа компонентов часто содержит реагенты, которые имеют одинаковые химические или физические свойства. При полной группировке все реагенты объединяются в отдельные псевдокомпоненты как реагенты, имеющие одинаковые физико-химические свойства.

После группировки строится схема химических превращений углеводородного сырья в процессе. Поскольку реальное число реакций очень велико, выбор химической схемы и определение коэффициентов химических уравнений для групповых компонентов сводятся к установлению такого минимального числа стадий, при котором все стехиометрические коэффициенты, найденные по экспериментальным данным, остаются практически (статистически) неизменными [24,50,51,52].

1.5.2 Подходы к математическому описанию процессов нефтепереработки

Общий алгоритм построения математической модели процессов нефтепереработки включает следующие этапы:

- 1) выбор и обоснование детализации по компонентам сырья, формализация механизмов и схемы превращений;
- 2) разработка кинетических моделей, нахождение коэффициентов;
- 3) оценка адекватности модели реальным процессам с учетом временного фактора;
- 4) оптимизационные расчеты параметров управления технологическими установками, оценка технико-экономических показателей химико-технологических систем.

Методологической основой исследования промышленных процессов и построения их моделей является стратегия системного анализа. В ходе

исследования реализуется декомпозиция сложной системы на более простые подсистемы в соответствии с несколькими принципами:

- определение иерархической структуры системы;
- принцип иерархической соподчиненности при формализации знаний об изучаемых элементах системы и принятии разумных допущений;
- комплексное исследование физико-химических процессов с учетом влияния параметров этих процессов на явления других уровней иерархии [52,53,54].

Для процесса гидроочистки дизельных фракций предложено несколько математических моделей. Авторами [55,56,57] проведена работа по оценки реакционной способности компонентов, проведена группировка веществ, определены термодинамические параметры реакций с помощью программы Gaussian 03 и GaussView и составлена формализованная схема превращений рисунок 8.

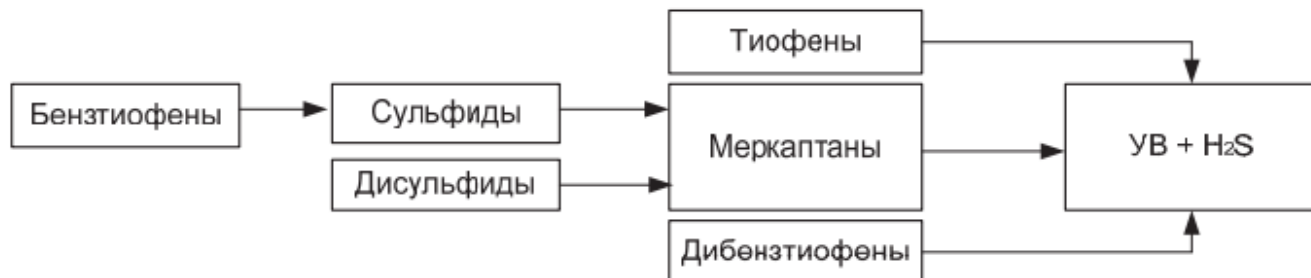


Рисунок 8 – Формализованная схема в процессе гидрообессеривания дизельного топлива

В работах [58,59] предложена иная группировка компонентов:

- 1) алифатические, негетероциклические серосодержащие, включая тиолы, сульфиды, тиофены, бензотиофен;
- 2) бензотиофены, включающие алкильные цепи C_1-C_5 , дибензотиофены;
- 3) дибензотиофены с алкильными заместителями C_1-C_5

В основе данной группировки лежит подход к упрощению кинетических механизмов, называемый лампинг, который заключается в том, что все изомеры

одного и того же вещества заменяются единственным эффективным изомером, а все реакции с ними заменяются эффективными реакциями с участием этого изомера. На рисунке 9 представлены формализованные схемы химизма превращений гидроочистки с различным числом псевдокомпонентов [60,61].

В статьях [62,63] описана динамическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива. Модель разработана с целью управления процессом гидроочистки с учетом всех входных параметров, в том числе и с учетом текущей активности. Математическая модель представляет собой систему уравнений по каждому из реагирующих веществ, записанных на основе закона действующих масс, закона сохранения массы и принципа независимости химических реакций. В качестве компонентов выделены следующие группы: сера, метан, этан, пропан, бутан, изо-бутан. Авторы выделили серосодержащие органические вещества в одну группу, однако реакционная способность гетероатомных соединений отличается, что не учитывается моделью. Использование детальных кинетических механизмов химических превращений, важно для полного и точного описания процессов в широком диапазоне начальных и граничных условий.



Рисунок 9 – Варианты схем формализованного химизма в процессе гидрообессеривания дизельного топлива

В работах [64] описана модель гидрокрекинга, целью которой является прогнозирование выходов продуктов гидрокрекинга. Из-за сложности описания механизмов реакций, протекающих в процессе гидрокрекинга, авторами предложен метод опорных векторов для решения данной задачи. Метод опорных векторов представляет собой контролируемый метод обучения с соответствующим алгоритмом для анализа данных и распознавания шаблонов данных ввода/вывода. Рабочие условия секций реактора и дистилляции установки гидрокрекинга были приняты в качестве входных, а выходы продукта – в качестве выходных параметров сети. Сам процесс описан схемой из четырех компонентов (рисунок 10)

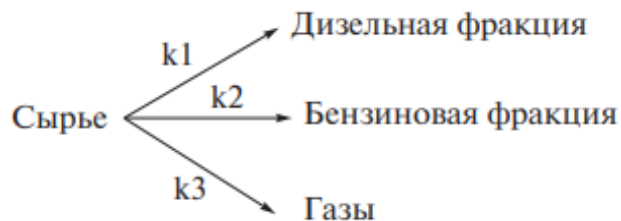


Рисунок 10 – Формализованная схема превращений компонентов в процессе гидрокрекинга

Для моделирования процесса гидрокрекинга использовалось уравнение материального баланса с учетом кинетики первого порядка

$$\frac{dy_i}{d\left(\frac{1}{LHSV}\right)} = r_i = K_i \cdot y_i$$

где y_i – массовая доля компонента, $LHSV$ – объёмная скорость сырья, ч^{-1} ,

Расчеты на модели показали удовлетворительную точность для решения практической задачи прогнозирования выхода продуктов.

Авторы [65] разработали модель гидрокрекинга для цели оптимизации ключевых параметров, влияющих на выход продукта. Авторы отмечают, что главным недостатком моделей построенных методом линейного программирования является узкий интервал начальных и граничных условий. Точность описания процесса с применением моделей линейного

программирования может значительно снижаться при значительном изменении состава сырья или технологического режима. Поэтому для математического описания процесса гидрокрекинга предложена дискретная модель, основанная на структуре молекул, включающая 97 псевдокомпонентов. Модель реализована в программе Aspen HYSYS Petroleum Refining с включением в программу промышленных данных о свойствах сырья и технологических режимах одного из китайских НПЗ. Реакционная схема процесса гидрокрекинга представлена на рисунке 11.

Сравнение промышленных и экспериментальных данных по выходам продукта модель демонстрирует высокую точность и гибкость.



P – парафины, *N* – нафтены, *A* – ароматика, *i* – 1, *i* и *i* + 1 обозначают более легкие, средние и тяжелые псевдокомпоненты соответственно

Рисунок 11 – Формализованная схема превращений компонентов в процессе гидрокрекинга

Модели [64,65] являются стационарными, в реакционную схему не закладываются превращения, влияющие на активность катализатора. Авторами не указывается период эксплуатации установок, за который была осуществлена выборка данных.

В статье [66] авторы представили разработанную кинетическую модель процесса гидрокрекинга. Целью исследования фундаментальное описание

химизма процесса гидрокрекинга, что может быть достигнуто с помощью непрерывного или дискретного способа группировки компонентов. Группировку на компоненты проводили по классам углеводородов и по размеру молекулы (количеству атомов углерода). Группировку проводили следующим образом:

1) сырье гидрокрекинга разделили на три фракции (НК – 150, 150 – 370, 370+ °С);

2) подобран наиболее подходящий алгоритм реконструкции каждой фракции:

– фракция НК – 150 °С: полная характеристика методом газовой хроматографии;

– фракция 150 – 370 °С: газовая хроматография и масс-спектрометрия;

– фракция 370+ °С: метод максимизации энтропии.

Результатом дискретизации стало включение в модель 19 компонентов. Нарботка входных и выходных данных для построения и оценки адекватности модели осуществлялась на лабораторной установке, условия проведения гидрокрекинга лабораторных условиях соответствуют промышленным режимам процесса, в качестве сырья использовали гидроочищенный вакуумный газойль.

В статье [67] предложена схема превращений углеводородов в процессе гидрокрекинга, которая также может быть использована для целей моделирования (рисунок 12), также приводятся относительные константы скоростей реакций. Авторы отмечают, что реакции, представленные на рисунке 12, имеют ряд общих черт с реакциями каталитического крекинга, однако присутствие водорода тормозит все реакции, протекающие через промежуточное образование олефинов.

В статье [68] предложена математическая модель каталитического крекинга для цели оптимизации процесса. В основу заложена четырехкомпонентная схема превращений углеводородов (рисунок 13). Исходная смесь состоит из одного углеводорода С. Вещество С – это тяжелый углеводород, под действием температуры и соударений распадается на углеводороды А и В и так же превращается в изомер D с тем же количеством атомов углерода. Вещество D также распадается на А и В либо обратно превращается в С. Пусть продукты

реакции А и В – это более легкие углеводороды, но В превращается в А, с углеводородом А далее никаких превращений не происходит.



Рисунок 12 – Реакционная схема процесса гидрокрекинга

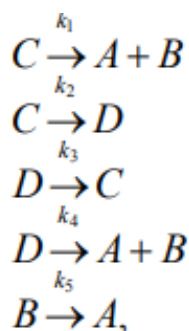
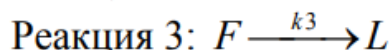
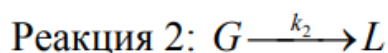
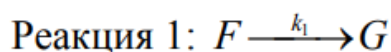


Рисунок 13 – Схема реакций описывающих процесс каталитического крекинга

Решение кинетической модели предложено методами: одношаговым методом Рунге-Кутты и многошаговым методом Адамса-Бэшфорта. Алгоритм автоматизированного расчета на модели позволил получить визуальное представление о ходе процесса, показана чувствительность модели к составу сырья.

Авторами [69] разработана математическая модель системы реактор-регенератор каталитического крекинга. Стационарный режим работы системы описан двумя системами дифференциальных уравнений материального и теплового балансов для реактора и регенератора. С использованием стандартных, встроенных в математическую среду MATLAB функций для решения системы дифференциальных уравнений, представленных в нормальной форме Коши, была произведена программная реализация алгоритма. С использованием возможностей математического пакета результаты моделирования выведены в графическом виде. По результатам моделирования оценены все методы решения. С использованием полученной реализации математической модели реакторного блока можно выполнить имитационное моделирование и оптимизацию технологического режима блока в пределах регламентных значений его параметров.

В статье [70] автором предложена система управления процессом каталитического крекинга нефти, в основе которой заложена математическая модель процесса. В модель для описания процесса заложено три реакции (рисунок 14). Реакция 1 является целевой, реакции 2 и 3 являются побочными, нежелательными, т.к. снижают выход бензина. Модель процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений на основе материальных и тепловых балансов.



F – это сырье (гидроочищенный газойль); G –целевой продукт (бензин),

L – легкие газовые фракции

Рисунок 14 – Схема реакций описывающих процесс гидрокрекинга

Управления процессом с применением прогнозирующей модели может быть реализовано согласно блок-схеме представленной на рисунке 15.

В работах [71,72,73] авторами предложена математическая модель процесса каталитического крекинга установки предприятия АО «Газпромнефть-ОНПЗ» с целью прогнозирования выходов продуктов, состава продуктов, а также для оптимизации технологических режимов установки в зависимости от цели производства (увеличение выхода бензина, жирного газа или легкого газойля).

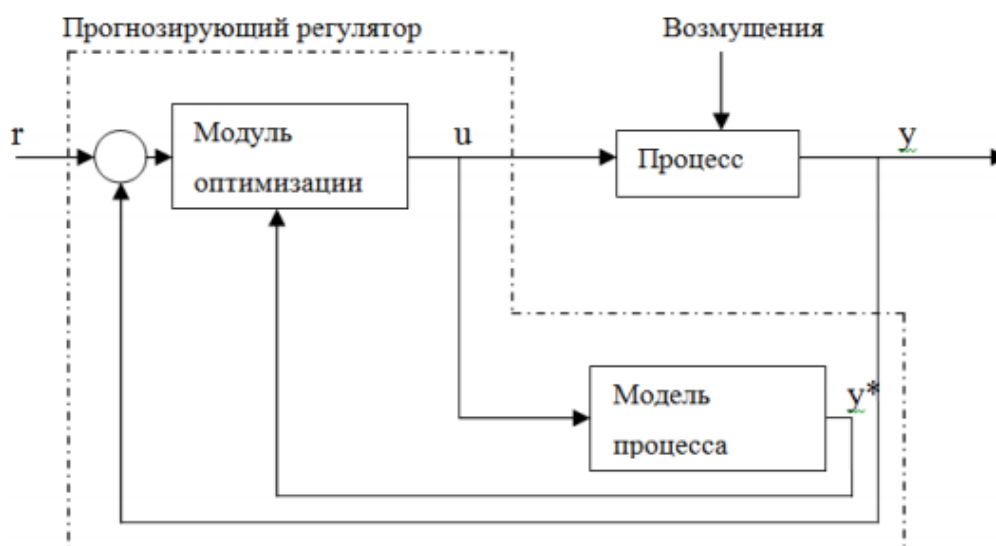
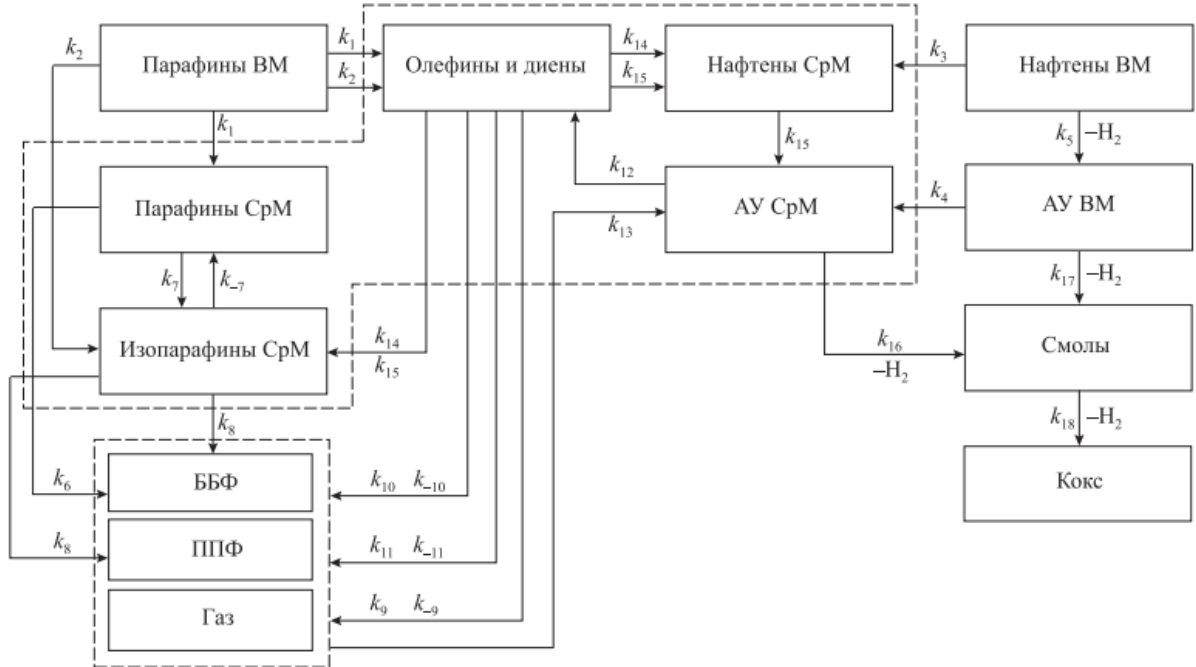


Рисунок 15 – Схема реакций описывающих процесс гидрокрекинга

Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга включает в себя 13 компонентов (рисунок 16), кинетическая модель включает в себя 18 реакций. Дискретизация компонентов сырья осуществлялась по реакционной способности молекул, такой подход обеспечивает широкий интервал граничных условий.

Вероятности протекания реакций оценены по термодинамическим потенциалам, которые были рассчитаны с применением методов квантовой химии. По результатам термодинамического расчета сформирована формализованная схема превращений углеводородов с участием компонентов сырья, легкого и тяжелого газойлей. Кинетические параметры реакций определены в ходе решения обратной кинетической задачи исходя из условия минимума квадратичного отклонения между экспериментальными и рассчитанными значениями концентраций. В статье [74] авторы приводят

результаты расчетов оценке влияния группового состава на состав бензиновой фракции и октановое число с применением разработанной кинетической модели. Расчеты проведены для четырех составов образцов вакуумного дистиллята.



k_j и k_{-j} – константы скорости прямой и обратной химических реакций соответственно; ВМ – высокомолекулярные; СрМ – среднемолекулярные

Рисунок 16 – Схема реакций описывающих процесс гидрокрекинга

Авторы [75] разработали математическую модель для повышения эффективности процесса каталитического риформинга. Дифференциальное уравнение материального баланса по веществу A для модели идеального вытеснения:

$$\frac{\partial c_a}{\partial t} = -U \frac{\partial c_a}{\partial l} + \sum r_j \quad (2)$$

где U – линейная скорость потока, м/с; r_j – скорость j -той реакции; C_a – концентрация компонента A , моль/м³

Дискретизация по компонентам произведена следующим образом:

1) содержание компонентов в различных видах сырья должны присутствовать в относительно больших количествах, достаточных для влияния на процесс;

2) Суммарный диапазон кипения выбранных углеводородов должен покрывать диапазон кипения 70 – 180 °С;

3) В выборку должны входить представители каждой из трёх групп: ароматика, нафтены, парафины.

В результате дискретизации выделено восемь компонентов: гексан, метилциклопентан, циклогексан, гептан, толуол, октан, нонан, декан.

Схема процесса с учетом выбранных компонентов описывается четырьмя реакциями:

1) Изомеризация пятичленных нафтен в шестичленные: $N_5 \rightleftharpoons N_6$;

2) Дегидрирование шестичленных нафтен в шестичленные: $N_6 \rightleftharpoons A$;

3) Дегидроциклизация n-парафинов в ароматику: $nP \rightleftharpoons A$;

4) Гидрокрекинг парафинов: $P \rightleftharpoons \sum P'$

Константы скоростей реакций вычисляются по уравнению Аррениуса с коррекцией по активности катализатора:

$$r_i = K_a \cdot [k_{0,i} \exp\left(\frac{-E_i}{T \cdot R}\right)] \quad (3)$$

где K_a – коэффициент активности катализатора

За время эксплуатации установки катализатор дезактивируется, происходит отложение кокса, изменяется структура микрогранул, что приводит к уменьшению активной площади. Для расчета коэффициента активности катализатора K_a предложена формула:

$$K_a = \frac{S(\tau)}{S_0} \quad (4)$$

где S – текущая активная площадь поверхности катализатора; τ – время работы катализатора, сутки; S_0 – начальная активная площадь поверхности катализатора.

Текущая активная площадь представлена функцией от времени:

$$S = S_0 \cdot \exp(k_g \tau) \quad (5)$$

где k_g – коэффициент, определяющий уменьшение активной поверхности катализатора.

Для расчета октанового числа получаемого продукта предложена формула:

$$\text{ОЧ} = \sum z_i \cdot \text{ОЧ}_i - bz_A^2 \quad (6)$$

где ОЧ_i – октановое число группы компонентов: ароматики, парафинов, нафтенов; z_i – массовое содержание группы; b – коэффициент отклонения; z_A – массовая концентрация ароматики в смеси.

Подробное описание построения стационарной и нестационарной математических моделей процесса риформинга подробно изложено авторами [54,76]. При построении модели приняты следующие допущения:

- диабатический тепловой режим;
- за основу принят реактор идеального вытеснения;
- принят формализованный механизм превращения углеводородов;
- дискретизация компонентов сырья по группам.

Уравнения материального и теплового балансов для процесса риформинга:

$$G \cdot \frac{\partial c_i}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial c_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m W_j \quad (7)$$

при $Z=0$; $C_i=0$; при $V=0$ $C_i=0$ (на входе в реактор),

где G – расход сырья; C_i – концентрация i -го компонента; t – время; U – линейная скорость потока, м/с; L – длина реактора, м; Z – объём переработанного сырья; V – объём катализатора в реакторе; W_j – скорость протекания j -той реакции.

Уравнения материального и теплового балансов для процесса риформинга:

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = -\frac{1}{C_p^{см}} \cdot \sum_{j=1}^m Q_j \quad (8)$$

где T – температура в реакторе; Q_j – тепловой эффект j -той реакции; $C_p^{см}$ – удельная теплоёмкость газовой смеси.

Разделение углеводородов производилось на группы и по числу атомов углерода в молекуле:

- n -парафины;
- изопарафины;
- нафтены пятичленные;

- нафтены шестичленные;
- ароматические углеводороды.

Для определения возможности протекания реакций проводится термодинамический анализ. О возможности протекания реакции можно судить по величине изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (9)$$

Изменение энтальпии рассчитывается по закону Гесса:

$$\Delta H_P = \sum_{i=1}^n (\Delta H_{\text{прод}}^i) - \sum_{j=1}^m (\Delta H_{\text{исх}}^j) \quad (10)$$

Нестационарность процесса обусловлена изменением активности катализатора. К явлениям, приводящим к снижению активности катализатора, относят: спекание (снижение дисперсности платины), старение (изменение фазовой структуры), закоксовывание (отложение тяжелых продуктов риформирования), отравление серой. В модели учитывается дезактивация металлических и кислотных центров. Функция дезактивации металлических и кислотных центров зависит от концентрации кокса на катализаторе, концентрация кокса рассчитывается при решении системы дифференциальных уравнений. Дезактивация металлических центров зависит от содержания сернистых соединений и учитывается в реакциях гидрирования-дегидрирования.

$$F_m = A_m \cdot \exp(-b_m \cdot C_k) \quad (11)$$

$$F_k = A_k \cdot \exp(-b_k \cdot C_k) \quad (12)$$

где A_m , A_k , b_m , b_k – параметры дезактивации (определяются экспериментально), C_k – концентрация кокса.

Процесс отравления серой металлических активных центров является обратимым, и может быть выражен через равновесную константу адсорбции:

$$\frac{dC_j}{dt} = k_{abs} \cdot C_{sg} \cdot \left(1 - \frac{C_{sg}}{C_{sg}^{\infty}}\right) \quad (13)$$

где C_{sg} – концентрация серосодержащих соединений в газовой фазе

Учет влияния ВСГ на процесс реализован через разбавление сырья в $\text{нм}^3/\text{м}^3$:

$$\lambda = \frac{G_r}{G} \quad (14)$$

Перераспределение мольных концентраций для *n*-парафинов C1–C4 и изобутана выглядит следующим образом:

$$n_i(x) = \frac{n_{is}(x) + n_{ig}(x) \cdot \Lambda}{1 + \Lambda} \quad (15)$$

Перераспределение мольных концентраций для *n*-парафинов C₅–C₁₂ и остальных компонентов выглядит следующим образом:

$$n_i(x) = \frac{n_{is}(x)}{1 + \Lambda} \quad (16)$$

В статьях [77,78,79] авторы приводят расчеты на разработанной модели по прогнозированию активности катализатора промышленного процесса. Авторы отмечают, что важным фактором является сохранение оптимального соотношения кислотной и металлической активности бифункционального катализатора.

В статье [80] предложена схема превращения углеводородов для процесса каталитической гидродепарафинизации на основе промышленных данных и квантово-химических расчётах. В качестве метода расчета термодинамических характеристик реакций 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 Пера (LYP)), базис 3–21G. Проведенные расчеты показали, что протекание всех реакций, входящих в схему превращений, термодинамически вероятно при технологических условиях проведения процесса гидродепарафинизации. 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 перегружает математическое описание и в то же время позволяет учесть образование как целевых, так и побочных продуктов, а также отложение кокса на катализаторе.

В статье [81] описана математическая модель процесса гидродепарафинизации дизельных топлив. При разработке модели был проведен термодинамический анализ химических реакций в ходе процесса, составлена

схема превращений углеводородов и кинетическая модель. Путем решения обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных с установки гидродепарафинизации оценены константы скорости реакций, протекающих в ходе процесса. Проверена адекватность математической модели, ошибка в расчетах не превышает 5 %.

В статьях [82,83,84,85] с применением описаны результаты расчетов с применением математической модели по активности, влиянию технологических режимов, рассчитаны оптимальные режимы. Проведены исследования влияния температуры и расхода ВСГ (водородсодержащего газа) на состав целевого продукта в интервале 345–405 °С и 5000–53000 м³/ч соответственно. Исходя из проведенных исследований определены оптимальные условия проведения процесса гидродепарафинизации на установке Л-24-10/2000, а именно: температура 405 °С, расход ВСГ 37000 м³/ч. При оптимальном режиме проведения процесса гидродепарафинизации степень конверсии n-парафинов C₁₀–C₂₇ составит 70 %, n-парафинов C₅–C₉ 76 %, содержание и-парафинов в продукте увеличится на 9,32 % масс. (на 38 %) по сравнению с содержанием в сырье.

В статье [87] обоснован выбор среднестиллятной фракции углеводородов (C₁₄–C₂₀) с целью использования её как компонента сырья процесса каталитической депарафинизации и расширения сырьевой базы процесса. Для обоснования применялись расчеты, полученные на математической модели [80,81]. Определены оптимальные температурные режимы при производстве зимнего и арктического сырья в зависимости от расхода и состава сырья. Для производства зимнего топлива необходимо поддерживать температуру в реакторе 355 – 357 °С, для арктического 363 – 365 °С. За счет вовлечения углеводородов среднестиллятной фракции с установки выделения парафинов Парекс ООО «КИНЕФ» увеличивается выработка дизельной фракции на 60 – 77 м³/ч для получения зимнего и на 52 – 68 м³/ч – арктического зимнего топлива.

В статье [13,20] описан промышленный эксперимент на установке каталитической гидродепарафинизации, целью которого является определить влияние режима гидродепарафинизации. В ходе пробег осуществлялось

позэтапное повышение температуры сырья на входе в реактор депарафинизации. Прочие режимные параметры по возможности поддерживались постоянными. Под постоянством состава в статье подразумевается постоянная величина соотношения расходов компонентов сырья: дизель+атмосферный газойль:бензин висбрекинга+отгон, т.е. эксперимент был проведен на одном составе сырья, эксперимент не позволяет учесть влияние группового состава на процесс депарафинизации. Тогда как фактический групповой состав сырья может изменяться даже в условиях постоянного соотношения потоков сырья. Групповой состав сырья установки может изменяться в значительных пределах [24]. Провести промышленный эксперимент по влиянию группового состава сырья на процесс затруднительно, но является очень важным, поскольку групповой состав в значительной степени оказывает влияние на выходы продуктов, низкотемпературные свойства компонентов дизельного топлива, скорость дезактивации катализатора. Оптимальный режим может быть рассчитан только исходя из данных о групповом составе.

Использование детальных кинетических механизмов при моделировании явлений химических превращений важно для полного и точного описания процессов в широком диапазоне начальных и граничных условий. Поскольку использование детальных кинетических механизмов в многомерных гидродинамических расчетах обычно невозможно из-за высокой вычислительной сложности, задача редукции кинетических механизмов является необходимым шагом на пути к использованию детальной кинетической информации в многомерных расчетах.

1.6 Проблема расчета группового углеводородного состава широкой фракции углеводородов

Особенностью математического описания процессов переработки нефтяных фракций является большое количество углеводородов, которые вступают во множество индивидуальных реакций. Бензиновая фракция включает свыше 180

индивидуальных компонентов, проведение анализа возможно методом газовой хроматографии с применением относительно недорогого пламенно-ионизационного детектора. Время одного анализа состава бензиновой фракции составляет около двух часов. Проведение анализа по определению компонентного состава дизельной фракции или вакуумного газойля требует более сложного дорогостоящего оборудования (масс-детектор) и более длительного времени на проведение анализа [87,88,89].

Сложные модели, включающие реакции индивидуальных компонентов, требуют большого количества аналитических данных, чем дает стандартный ежесуточный анализ на НПЗ, что является существенным ограничением их применения. Для решения данной проблемы, как уже отмечалось ранее, применяется метод группировки или дискретный кинетический подход. Различают две категории моделей:

- 1) Основанные на структуре молекулы;
- 2) Основанные не на структуре молекулы.

Как отмечают авторы [50,54,58,59,64,65,66] модели первой группы, которые выделяют псевдокомпоненты в соответствии со структурными особенностями и реакционной способностью, могут обеспечить более фундаментальное понимание и описание каталитических и гидрокаталитических процессов переработки нефти. Точность описания процесса определяется на этапе группировки компонентов.

Существует несколько методик для расчета группового состава средних и тяжелых нефтяных фракций, основанных на физико-химических свойствах, таких как фракционный состав, вязкость, плотность, коэффициент преломления, молекулярная масса.

Методика *n-d-M* [90,91,92] требует три физическо-химических свойства фракции: показатель преломления, плотность и молекулярную массу. Методика не дает прямого состава сырья в виде парафинов, нафтенов и ароматических соединений, но позволяет рассчитать распределение углерода между группами данными группами.

$$C_A = av + \frac{3600}{M}, \quad (17)$$

$$C_N = C_R - C_A, \quad (18)$$

$$C_P = 100 - C_R, \quad (19)$$

где C_A , C_N , C_P – содержание ароматического, нафтенового, парафинового углерода, M – молекулярная масса

Параметры a , v , C_R , w рассчитывают по уравнениям:

$$v = 2,51 \cdot (RI - 1,475) - (d - 0,851) \quad (20)$$

$$a = 430, \text{ если } v > 0$$

$$a = 670, \text{ если } v < 0$$

$$w = (d - 0,851) - 1,11 \cdot (RI - 1,475) \quad (21)$$

$$C_R = 820 \cdot w - 3w_S + \frac{10,000}{M}, \text{ если } w > 0 \quad (22)$$

$$C_R = 1440 \cdot w - 3w_S + \frac{10,600}{M}, \text{ если } w < 0 \quad (23)$$

где RI – показатель преломления при 20 °С; d – плотность при 20 °С, кг/л

Методика *API* предложена [93] для расчета группового состава тяжёлых фракций с молекулярной массой более 200 г/моль. Исходными данными для расчета являются: фракционный состав, удельный вес, молекулярная масса и соотношение углерода к водороду.

$$X_P = 193,82 + 0,74855m - 19,966CH \quad (24)$$

$$X_N = -42,260 - 0,777m + 10,7625CH \quad (25)$$

$$X_A = 100 - X_N - X_P \quad (26)$$

где X_A , X_N , X_P – содержание ароматических, нафтеновых, парафиновых углеводородов, CH – соотношение массовых концентраций углерода и водорода.

Для определения коэффициента m в уравнении также необходимо значение коэффициента преломления при 20 °С, T50% (в градусах Кельвина). Авторы предлагают использовать корреляционную зависимость для расчета индекса рефракции.

$$m = M \cdot (RI - 1,4750) \quad (27)$$

$$RI = \left(\frac{1+2I}{1-I} \right)^{1/2} \quad (28)$$

$$I = 1,8422 \cdot 10^{-2} \cdot e^{11,6352 \cdot 10^{-4} \cdot T_b + 5,144 \cdot d - 5,92 \cdot 10^{-4} \cdot T_b \cdot d} \cdot T_b^{-0,4077} \cdot d^{-3,333} \quad (29)$$

где I – удельная рефракция, d – относительная плотность, T_b – нормальная температура кипения (50 % масс. в градусах Кельвина)

Процедура расчета API также включает корреляцию для прогнозирования содержания парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов по данным вязкости, удельного веса и показателя преломления.

Процедура расчета $Total$ [94] позволяет рассчитать содержание ароматического углерода, содержание водорода и показателя преломления. Для формулы расчета включают относительную плотность, молекулярную массу, содержание серы, вязкость при 98,9 °F, фракционный состав.

$C_A = -814,136 + 635,192RI - 129,266\rho + 0,013M - 0,340S - 6,872\ln(VIS)$,
где VIS – вязкость при 98,9 °C.

$$H = 52,825 - 14,260RI - 21,329\rho - 0,0024M - 0,052S + 0,757\ln(VIS)$$

где H – содержание водорода, % масс., S – содержание серы, % масс.

$$RI = 1 - 0,8447\rho^{1,2056}(T + 273,16)^{-0,0557} \cdot M^{-0,0044} \quad (32)$$

$$T = (T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90})/5 \quad (33)$$

Процедура COP (Conoco Philips method) [95] способна предсказывать содержание ароматического углерода и содержание водорода в тяжелых нефтяных фракциях на основе относительной плотности ρ и температуре выкипания T_{50}^F .

$$C_A = 292,1 \cdot \rho - 0,043 \cdot T_{50}^F - 212,2 \quad (34)$$

$$H = -26,25 \cdot \rho + 0,0013 \cdot T_{50}^F + 35,2 \quad (35)$$

Уравнения для расчета содержания водорода и молекулярной массы по методу *Goosens* [96] представлены ниже, для расчета используются коэффициент преломления RI , плотность n при 20 °C (кг/л), характеристики дистилляции вакуумного газойля.

Авторами [92] предложена корреляция LNB для определения индекса преломления при 20 °C.

$$RI_{LNB} = 0,702091 \cdot d_{15} - 0,00011T_{50} + 0,91493 \quad (36)$$

Рассмотренные методики испытывали на пригодность на разных видах средних и тяжелых сырья с плотностью 0,8640 – 1,0893 кг/дм³. Наиболее удовлетворительные результаты показали методики *COP* и *Total*.

Выводы по главе 1

1. В настоящее время правительством проводятся меры, стимулирующие отечественные НПЗ к модернизации вторичных процессов. К таким процессам относятся: каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитическая гидродепарафинизация, гидроочистка. Такие процессы позволяют вовлекать тяжёлые фракции нефти и повышать общую глубину переработки нефти.

Внедрение вышеуказанных процессов вторичной переработки нефти позволяет вырабатывать дополнительное количество светлых нефтепродуктов. Глубина переработки нефти отечественными НПЗ к 2025 году должна достигать 88 – 90 %.

2. В настоящее время каталитическая гидродепарафинизация является востребованным процессом производства низкотемпературного топлива, т.к. процесс имеет ряд преимуществ, главным из них 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 вопросов повышения эффективности процесса. В этой связи является важным установление термодинамических и кинетических закономерностей данного процесса, что даст возможность прогнозирования поведения процесс при изменении параметров процесса.

3. Обзор статей, посвящённых моделированию процессов нефтепереработки, показывает, что математические модели могут успешно применяться для решения практических задач. Более высокой точностью описания процесса 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 прогнозируют поведение систем.

Глава 2. Объект и методы исследования

2.1 Характеристика объекта и предмета исследования

Объект исследования – процесс каталитической гидродепарафинизации дизельных топлив.

Предмет исследования – физико-химические закономерности протекания процесса каталитической гидродепарафинизации дизельных фракций.

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).

Сырьём процесса является смесь атмосферного газойля, прямогонной дизельной фракции и бензина висбрекинга. В таблице 2 представлены физико-химические свойства сырья и продуктов установки. Вспомогательным компонентом процесса является водородсодержащий газ.

Продуктами установки являются:

- 1) углеводородный газ;
- 2) бензин;
- 3) дизельные фракции 180–240°С и 240–340 °С;
- 4) остаток >340 °С.

Остаток >340 °С применяется при приготовлении котельного топлива, дизельные фракции направляются на смешение, используются в качестве компонентов летнего и зимнего дизельного топлива. Стабильный бензин

используется в качестве компонента сырья на установке риформинга. Газ углеводородный используется как печное топливо.

Таблица 2 – Физико-химические свойства сырья и продуктов установки гидродепарафинизации

№	Параметр	Значение
Смесевое сырьё (атмосферный газойль + прямогонная дизельная фракция + бензин висбрекинга)		
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

Установка гидродепарафинизации позволяет вовлекать в производство дизельных топлив некоторое количество атмосферного газойля за счет облегчения его углеводородного состава и депарафинизации, а также позволяет облагораживать фракцию 30–175 °С (бензин висбрекинга), что дает возможность получать дополнительный объем сырья для установок каталитического риформинга и изомеризации.

Сырьевая смесь насосами подаётся в тройник смешения, где происходит смешивание сырья и циркулирующего ВСГ (рисунок 17). Затем газосырьевая смесь нагревается до заданной температуры, проходя последовательно теплообменник (ТО) и печь (П-1). После печи газосырьевая смесь поступает в реакторы гидроочистки (Р-1, Р-2). В реакторах Р-1 и Р-2 протекают экзотермические реакции гидрирования серо-, азот- и кислородсодержащих

соединений при этом температура гидрогенизата может повышаться свыше чем на 25°C, между P-1 и P-2 предусмотрена подача «холодной струи» - квенч-1. Перед входом в реактора депарафинизации P-3 также предусмотрена возможность подачи свежего ВСГ (квенч-2) и дополнительная печь (П-2). При необходимости температура гидрогенизата из P-2 может быть скорректирована: снижена подачей свежего ВСГ или повышена подогревом в печи (П-2). Из реактора P-3 газопродуктовая смесь поступает в сепаратор С-1 через теплообменник ТО-1.

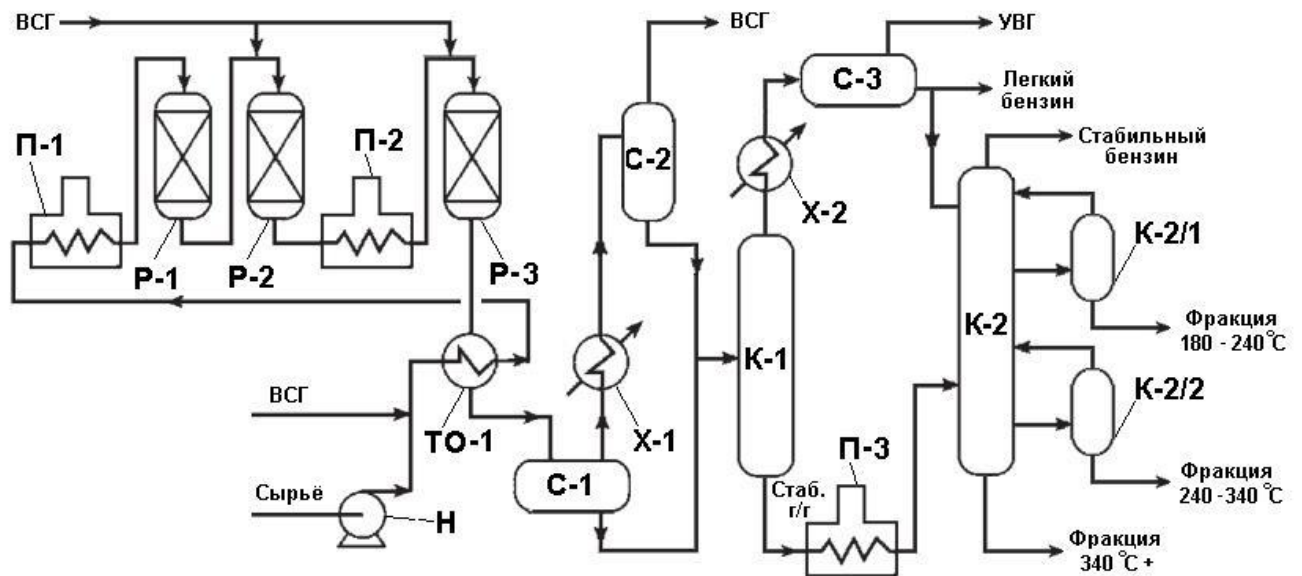


Рисунок 17 – Технологическая схема процесса каталитической гидродепарафинизации

P-1 и P-2 – реакторы гидроочистки; P-3 – реактор депарафинизации; С-1 – сепаратор высокого давления; С-2 – сепаратор низкого давления; К-1 – стабилизационная колонна; К-2 – ректификационная колонна; К-2/1, 2/2 – стринги; С-3 – сепаратор

В сепараторе С-1 происходит разделение смеси на парогазовую смесь и нестабильный гидрогенизат. Парогазовая смесь из сепаратора С-1 охлаждается в холодильнике X-1 и направляется в сепаратор С-2, где разделяется на нестабильный конденсат и циркуляционный ВСГ. ВСГ очищается от сероводорода абсорбцией раствором N-метилдиэтанолamina. Нестабильный

конденсат из С-2 смешивается с нестабильным конденсатом из С-1 и направляется на стабилизацию в колонну К-1 на 12 тарелку. В колонне К-1 происходит отделение легких углеводородов, сероводорода и воды. Часть гидрогенизата из куба колонны К-1 выводится на ректификацию, а другая часть подогревается и подается в колонну в качестве «горячей струи». Сверху колонны К-1 предусмотрена линия подачи стабильного бензина для более эффективного удаления сероводорода. Газ из верхней части колонны стабилизации К-1 конденсируется и охлаждается в холодильнике Х-2, поступают в сепаратор С-3, где разделяются на углеводородный газ и легкий бензин. Балансовое количество легкого бензина из С-3 подается на 20 тарелку колонны К-2.

Стабильный гидрогенизат из куба колонны К-1 подогревается в печи П-3 и направляется на стадию ректификации в колонну К-2. Колонна К-2 оснащена двумя стриппингами К-3/1 и К-3/2. В колонне К-2 происходит разделение стабильного гидрогенизата на следующие фракции: стабильный бензин (верх колонны), фракция 180 – 240 °С (К-2/1), фракция 240 – 340 °С (К-2/2), фракция >340 °С (куб колоны К-2). В таблицах 3, 4 представлен материальный баланс и технологические режимы.

Таблица 3 – Материальный баланс установки каталитической гидродепарафинизации

Поступило		кг/ч	% масс
1	Сырье (прямогонная ДФ+АГ+БВ)	190397	96,6
2	Водородсодержащий газ	6701	3,4
3	Общее количество	197098	100,0
Получено		кг/ч	% масс
1	Углеводородный газ	8758	4,6
2	Стабильный бензин	17897	9,4
3	Фракция 180 – 240 °С	23609	12,4
4	Фракция 240 – 340 °С	114619	60,2
5	Фракция > 340 °С	14089	7,4
6	Отдув ВСГ	2666	1,4
7	Сероводород	1523	0,8
8	Вода	7235	3,8
9	Общее количество		100,0

Таблица 4 – Технологические режимы процесса каталитической гидродепарафинизации

№ п/п	Параметр	Значения параметра
1	Расход сырья, м ³ /ч	180 – 360
2	Расход ЦВСГ, 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

2.2 Стратегия системного анализа в моделировании химико-технологических систем

Системный анализ – метод познания, который направлен на построение алгоритмов по определению структуры и установлению структурных связей между элементами исследуемой системы. Прикладной задачей системного анализа является изучение, проектирование и управление сложными системами в условиях неполноты информации, ограниченности ресурсов и дефицита времени. Под системой (искусственной) понимают средство достижения цели.

Химико-технологическая система – это совокупность элементов (аппаратов, машин и других устройств) и связей между ними (материальных, тепловых, энергетически), функционирующих как единое целое с целью переработки сырья в продукты.

Формализация описания любой системы или процесса есть способ их упрощения. Для описания системы необходимо знание о её составе и структуре. Метод декомпозиции применяется для определения состава и структуры системы, от качества декомпозиции напрямую зависит полнота модели. Декомпозиция – разделение целого на части, системы на подсистемы, при необходимости процесс может повторяться, что приводит к иерархическим структурам.

При построении адекватной математической модели химических процессов важнейшим этапом является декомпозиция структуры ХТС. При этом

осуществляется разложение сложной системы на более простые подсистемы в соответствии со следующими принципами:

1. Определение иерархической структуры системы, т.е. выделение ее иерархических ступеней и взаимосвязей между ними на основе фундаментальных знаний, экспериментальных данных и опыта специалиста.

2. Реализация принципа иерархической соподчиненности при формализации знаний об изучаемых элементах системы и принятии разумных допущений, что выражается в учете наиболее важных процессов.

3. Комплексное исследование физико-химических процессов с учетом влияния параметров этих процессов на явление других уровней иерархии.

2.3 Метод математического моделирования в исследовании химико-технологических систем

Изучение свойств и предсказание поведения сложных систем как естественных, так и искусственных часто невозможно без построения моделей этих систем. В зависимости от природы исследуемой системы могут применяться физические или математические модели. Как правило, для изучения сложных систем, применяются математические модели, поскольку обладают рядом преимуществ по сравнению с физическими моделями.

Необходимость применения метода математического моделирования для систем химической промышленности продиктована актуальностью проблемы эффективности процессов производства, и особенно каталитических процессов, т.к. возможности метода физического моделирования ограничены при применении их для целей оптимизации процессов и прогнозирования межрегенерационного цикла катализаторов.

Использование метода математического моделирования значительно усложняется в случае реакторных процессов переработки широких фракций углеводородного сырья. На первом этапе построения модели обосновывается уровень детализации по компонентам. С целью сокращения математического

описания осуществляется замена индивидуальных компонентов на псевдокомпоненты, а детальные механизмы реакций заменяются формализованными. Формализация механизма превращения углеводов проводится с учетом реакционной способности компонентов смеси. Реакционная способность зависит от термодинамических характеристик, которые в свою очередь определяются характерами связей и их энергиями. Операции, связанные с определением уровня детализации, с одной стороны должны упростить математическое описание процесса, с другой стороны обеспечить минимальную потерю чувствительности к составу сырья.

Преобладающая часть промышленно важных процессов переработки углеводородного сырья протекает на катализаторах, которые под воздействием реакционной среды изменяют свою активность. Физико-химические закономерности изменения активности катализатора являются основой для построения нестационарных моделей промышленных процессов и должны учитываться на всех стадиях построения модели.

Второй этап построения математической модели заключается в разработке кинетической модели гетерогенного процесса. На данном этапе необходимо совместное рассмотрение механизмов основных реакций и дезактивации катализатора, что позволяет представить работу промышленных агрегатов в динамике.

Третий этап – составление модели контактного аппарата, проведение расчета конкретных промышленных установок, оценка адекватности математических моделей реальным процессам с учетом временного фактора.

Четвертый этап – расчеты комплексных технологий переработки углеводородного сырья с оптимизацией не только выходных технологических параметров, но и технико-экономических показателей ХТС.

Таким образом, при прогнозировании производственного процесса как системы совокупных явлений вся информация, полученная на лабораторных и промышленных установках, постепенно накапливается, обогащается и

реализуется в виде обобщенной математической модели ХТС данного промышленного процесса.

2.4 Физико-химические методы исследования

Для исследования физико-химических свойств сырья и продуктов процесса каталитической гидродепарафинизации использовались стандартные методы для испытаний нефтепродуктов. В таблице 5 приведен перечень методов.

Таблица 5 – Методы испытаний сырья и продуктов процесса гидродепарафинизации

№ п/п	Определяемый показатель	Метод	Сущность метода
1	2	3	4
1	Плотность, г/см ³	ГОСТ 3900, ГОСТ Р 51069	Ареометрический метод определения плотности
2	Фракционный состав	ГОСТ 2177 (методы А, Б)	Перегонка 100 см ³ испытуемого образца в условиях соответствующих природе продукта
3	Кинематическая вязкость, мм ² /с	ГОСТ 33-2016, АСТМ Д 445-2004	Измерение времени истечения определенного объема испытуемого образца через калиброванную трубку стеклянного вискозиметра под действием силы тяжести
4	Температура помутнения, °С	ЕН 23015:1994 (ИСО 23015-1992)	Охлаждение испытуемого образца с заданной скоростью до момента выпадения первых кристаллов парафина
5	Температура застывания	ГОСТ 20287	Охлаждение испытуемого образца с заданной скоростью до температуры, при которой образец становится неподвижным
6	Температура предельной фильтруемости	ГОСТ EN 116 – 2013	Измерение времени истечения определенного объема испытуемого образца через металлическую сетку с программируемым охлаждением

1	2	3	4
7	Температура вспышки в закрытом тигле	ГОСТ Р 6356	Нагревание образца в закрытом тигле с заданной скоростью до температуры вспышки от источника зажигания
8	Определение содержания общей серы	ГОСТ Р 51947, ЕН ИСО 20847:2004	Заключается в измерении интенсивности характерного для серы рентгено-флуоресцирующего излучения
9	Массовая доля ароматических углеводородов, %	ЕН 12916:2000	Метод жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором
10	Определение содержания n-парафинов	МВИ-11-83-03	Метод газо-жидкостной хроматографии с использованием метода нормализации площадей
11	Определение бромных чисел и непредельных углеводородов	ГОСТ 8997-89	Сущность метода заключается в растворении испытуемого продукта в растворителе, последующем титровании раствором бромид-бромата

Физико-химические свойства сырья и продуктов исследовали в соответствии с методами испытаний, установленными ГОСТ 32511-2013. Результаты испытаний по групповым составам сырья и продуктов предоставлена Аналитическим центром ООО «КИНЕФ».

Глава 3. Построение математической модели процесса каталитической гидродепарафинизации

В стационарных моделях система представляется неизменной во времени. Такие модели обычно применяются для описания структуры системы: из каких структурных элементов она состоит, каким образом элементы связаны с друг с другом и какими свойствами обладают эти элементы. Статическая модель представляет собой «фотографию» существенных свойств системы в фиксированный момент времени.

Стационарными называют объекты и процессы, параметры которых не изменяются с течением времени. Зачастую стационарность модели является следствием намеренного упрощения описываемого объекта или процесса. Примером стационарной модели может служить дифференциальное уравнение с постоянными, т.е. не зависящими от времени коэффициентами.

В зависимости от цели моделирования для одной и той же системы могут создаваться как стационарные, так и нестационарные модели. Построение нестационарных моделей обычно сложнее, чем стационарных, поэтому, если значения свойств системы изменяются редко или медленно, то применяют стационарную модель системы и при необходимости вносят в нее коррективы.

Нестационарные модели содержат информацию о поведении системы и ее составных частей. Для описания поведения обычно используются записанные в виде формул, схем или компьютерных программ соотношения, позволяющие вычислить параметры системы и ее объектов, как функции времени [97].

3.1 Стационарная модель процесса гидродепарафинизации

Первым этапом построения стационарной математической модели является обоснование схемы химических превращений углеводородного сырья. Схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса, что будет обеспечивать достаточную точность модели, при

этом не должно быть чрезмерной детализация схемы превращений, чтобы уменьшить сложность математического описания и иметь возможность решения системы дифференциальных уравнений.

Для решения данной задачи производится анализ экспериментальных данных. Сложность математического описания процесса гидродепарафинизации в том, что сырье установки представляет собой смесь углеводородов различных классов фракции 180 – 360 °С. Современные хроматографические методы позволяют определить полный углеводородный состав данной фракции. Однако включение в общую схему химических превращений реакции каждого индивидуального компонента приведет к чрезмерному усложнению математического описания процесса и к увеличению времени необходимого для выполнения расчетов. Для выполнения расчетов по оптимизации процесса и прогностических расчетов потребуются ежедневные данные по компонентному составу сырья, анализы по определению полного углеводородного состава сырья в лаборатории предприятия выполняются в ограниченном количестве. Таким образом, включение в схему полного перечня реакций с участием каждого компонента нецелесообразно. Поэтому для построения схемы превращений предложено объединить индивидуальные вещества в группы, а реакции индивидуальных веществ в типы реакций.

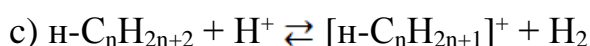
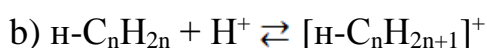
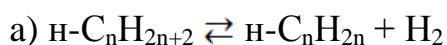
Критерием разделения индивидуальных компонентов на группы является их реакционная способность, которая зависит от типа связей в молекулах и их энергий. При таком разгруппировании модель сохраняет чувствительность к изменению состава сырья и может быть пригодна для оптимизационных и прогностических расчетов. Для выбора конечного числа компонентов схемы превращений необходимо понимание механизмов реакций на катализаторе и оценка изобарно-изотермического потенциала.

Катализатором процесса является бифункциональный цеолитный катализатор с содержанием никеля 2 % масс. Катализатор проявляет бифункциональные свойства, т.е. окислительно-восстановительные (гидрирование-дегидрирование) и кислотно-основные (крекинг, изомеризация).

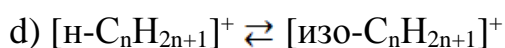
На катализаторе протекает селективный гидрокрекинг и гидроизомеризация парафинов нормального строения. Металлические центры катализатора обладают активностью в реакциях гидрирования-дегидрирования, а кислотные центры проявляют активность в реакциях изомеризации [98]. Металлы VIII группы способны изомеризовать парафины и в отсутствие кислотных центров, однако считается, что при использовании бифункциональных катализаторов доля реакций изомеризации, протекающих исключительно на металлических центрах, невелика [99].

Реакции гидроизомеризации парафинов нормального строения протекают в три стадии.

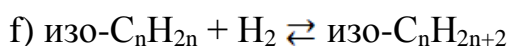
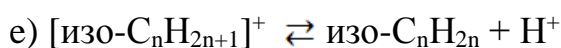
1) На первой стадии происходит дегидрирование и образование карбокатиона:



2) Перегруппировка карбокатиона:



3) Гидрирование:



Стадии а и f протекают на металлических центрах катализатора, а перегруппировка карбокатионов в более устойчивые третичные – на кислотных. Перегруппировка карбокатиона протекает через образование протонированного диалкилциклопропанового интермедиата без изменения степени разветвления А и с изменением степени разветвления В рисунок 17.

Реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга n-парафинов протекают в рамках одного механизма. После образования резонансных структур протонированных диалкилциклопропановых интермедиатов возможна перегруппировка карбокатиона в изомер либо расщепление молекулы (рисунок 18) [100,101].

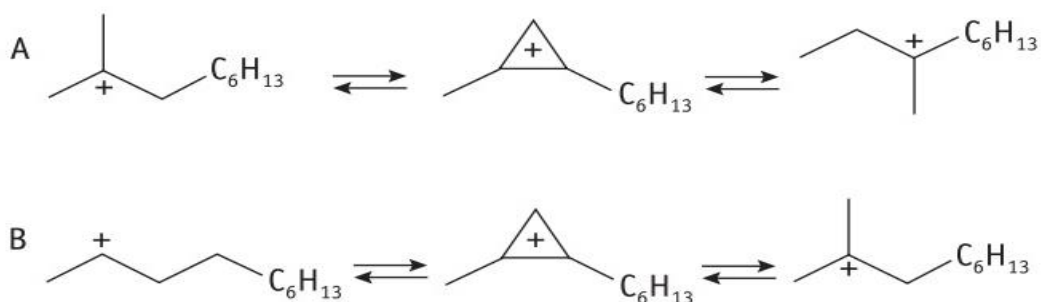


Рисунок 17 – Механизмы перегруппировки карбокатиона

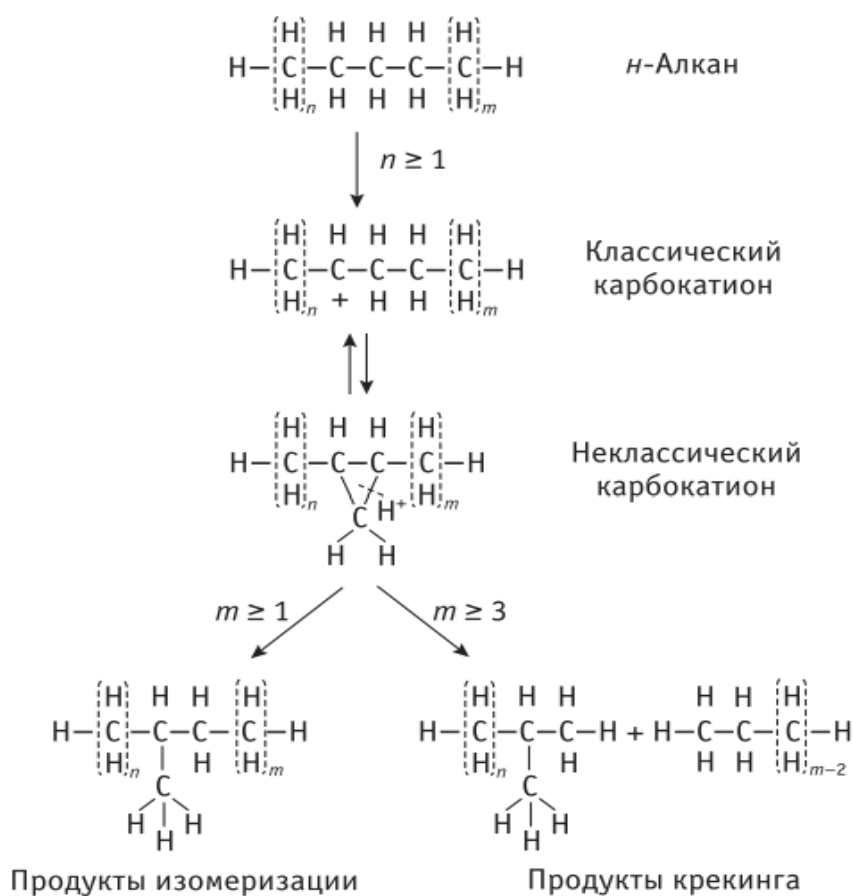


Рисунок 18 – Механизмы перегруппировки карбокатиона

Чем больше длина углеродной цепи исходного парафина, тем большее количество резонансных структур существует для соответствующего неклассического карбокатиона. Поэтому скорость превращения парафинов повышается с увеличением длины их углеродной цепи [101]. В ходе реакций гидроизомеризации образуются преимущественно метилзамещенные изомеры, количество этил- и пропилзамещенных изомеров очень мало. Ряд скоростей

образования различных изомеров: метилзамещенные >> этилзамещенные > пропилзамещенные > бутилзамещенные [102].

Скорости целевых реакций гидроизомеризации и гидрокрекинга обратно пропорциональны давлению водорода. Увеличение давления приводит к снижению концентрации олефинов, которые образуются на стадии дегидрирования и образования карбокатиона. Это приводит к уменьшению скорости целевой реакции. При разработке схемы превращений углеводородов в процессе депарафинизации необходимо учесть промежуточные стадии образования и гидрирования олефинов с целью исследования влияния расхода водородсодержащего газа на селективность реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации с применением модели процесса.

Термодинамический анализ (таблица 6) показывает, что наиболее вероятными реакциями в процессе является гидрокрекинг и изомеризация нормальных парафинов ($\Delta G = -83,2$ кДж/моль и $\Delta G = -47,5$ кДж/моль соответственно) через стадию образования олефинов ($\Delta G = -52,7$ кДж/моль). Высока вероятность и реакций гидрирования моно- и полиароматических углеводородов ($\Delta G = -52,2$ и $-64,6$ кДж/моль соответственно).

Побочной, нежелательной реакцией является образование кокса из полиароматических углеводородов ($\Delta G = -252,9$ кДж/моль). Наличие в реакционной массе олефинов и сероводорода обуславливает протекание побочной реакции образования меркаптанов ($\Delta G = -75,4$ кДж/моль). На катализаторе гидроочистки происходит гидрирование меркаптанов, образовавшихся в реакторе на стадии депарафинизации ($\Delta G = -77,0$ кДж/моль).

Величина изменения энергии Гиббса показывает возможность протекания реакции, но не указывает на скорость протекания процесса. Даже те реакции, которые характеризуются значительным изменением энергии Гиббса без катализаторов, могут протекать очень медленно. Поэтому при формализации механизма реакций процесса, наряду с термодинамическим анализом возможных стадий, учитывается механизм и кинетика химических превращений в зависимости от свойств используемого катализатора.

Исходя из экспериментальных данных состава сырья и получаемого продукта, механизма реакций на катализаторе и термодинамического анализа возможных реакций разработана схема реакций углеводородов процесса гидродепарафинизации и их направления протекания. Для сокращения количества компонентов, которые участвуют в реакциях, реагенты и продукты были объединены в группы согласно значению изобарно-изотермического потенциала ΔG и принадлежности к определенному гомологическому ряду (рисунок 19).

Таблица 6 – Термодинамические параметры реакций процесса каталитической гидродепарафинизации

№	Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Слой катализатора гидродепарафинизации			
1	Гидрокрекинг: $n\text{-C}_{10}\text{--C}_{27} + \text{H}_2 \rightarrow 2 \cdot n\text{-C}_5\text{--C}_9$	$-62,3 \div -68,8$	$-73,2 \div -89,6$
2	Дегидрирование: $n\text{-C}_5\text{--C}_9 \rightleftharpoons$ олефины + H_2	$36,7 \div 37,2$	$-52,5 \div -52,8$
3	Изомеризация олефинов: олефин + $\text{H}_2 \rightleftharpoons$ и-парафины	$-133,5 \div -138,9$	$-45,7 \div -49,3$
4	Циклизация и-парафинов: и-парафины \rightleftharpoons нафтены	$47,9 \div 58,3$	$-8,8 \div -15,4$
5	Гидрирование: МАУ + $3 \cdot \text{H}_2 \rightleftharpoons$ нафтены	$-237,1 \div -248,4$	$-48,2 \div -56,4$
6	Гидрирование: ПАУ + $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \cdot \text{МАУ}$	$-44,9 \div -56,0$	$-48,8 \div -65,0$
7	Закоксовывание: ПАУ \rightarrow Коронен + H_2	$-87,9$	$-252,9$
8	Образование меркаптанов: олефины + $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons$ мерк.	$-51,2 \div -63,3$	$-69,1 \div 76,2$
Слой катализатора гидроочистки			
9	Гидрирование меркаптанов: мерк. + $\text{H}_2 \rightleftharpoons n\text{-C}_5\text{--C}_9 + 2 \cdot \text{H}_2\text{S}$	$-55,4 \div -67,6$	$-70,0 \div -78,4$

Парафины с числом атомов от 10 до 27 выделены в отдельный псевдокомпонент, т.к. низкотемпературные свойства получаемого продукта зависят от их степени конверсии. Целевые реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации протекают через стадию образования олефинов. Олефины с разным числом атомов углерода в молекуле обладают одинаковой реакционной способностью. Олефины учтены в схеме превращений в виде группового компонента. Нафтены, моноароматические и полиароматические углеводороды не оказывают значительного влияния на низкотемпературные свойства и выход продукта, однако они участвуют в побочных реакциях, в том числе реакциях приводящих к дезактивации катализатора.

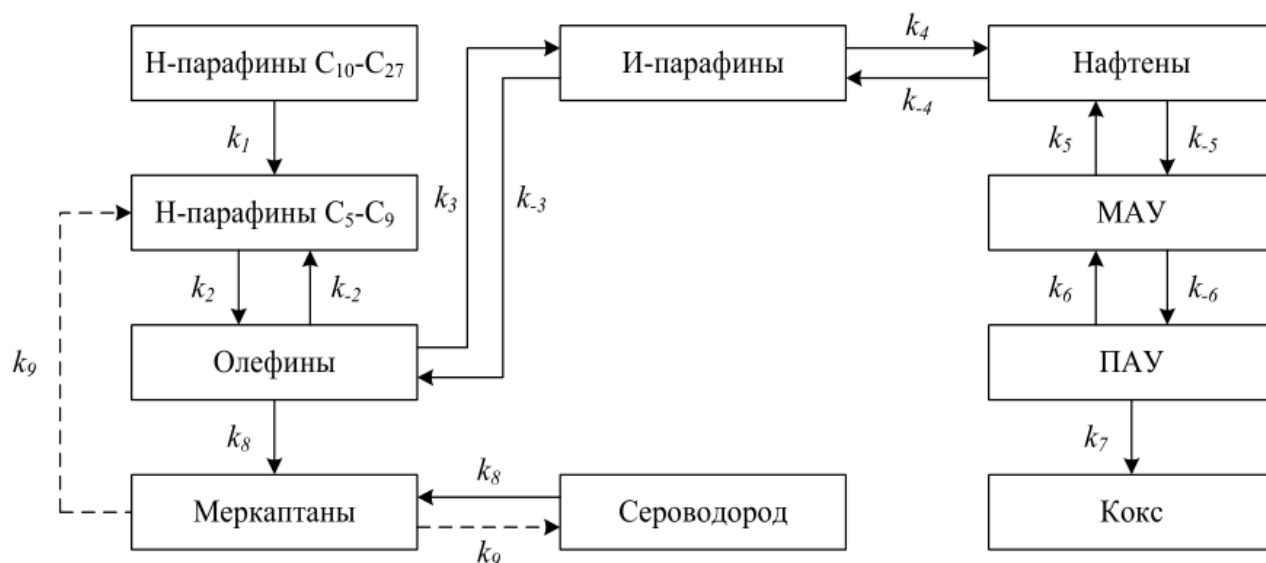


Рисунок 19 – Схема химических превращений углеводородов сырья

Схема реакций углеводородов процесса гидродепарафинизации информативна с точки зрения механизма процесса каталитической депарафинизации на бифункциональном катализаторе и учитывает реакционную способность углеводородов. Выбранный уровень формализации химических превращений учитывает протекание как целевых, так и побочных реакций в процессе каталитической депарафинизации и позволяет, с одной стороны, сократить размерность математической модели и количество экспериментально определяемых параметров, а с другой, сохранить чувствительность модели к составу сырья и дает возможность прогнозировать состав и качество продукта.

Таким образом, схема состоит из девяти групп псевдокомпонентов и девяти реакций, для которых необходимо экспериментально определить кинетические параметры.

При разработке кинетической модели и определении ее параметров сделано обоснованное допущение о том, что процесс является гомогенным. Исходя из принятого допущения, скорости реакций процесса каталитической депарафинизации записаны согласно закону действующих масс (таблица 7, рисунок 20)

В слое катализатора депарафинизации:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{C_{10}-C_{27}}}{dt} = -W_1 \\ \frac{dC_{C_5-C_9}}{dt} = W_1 - W_2 - W_3 \\ \frac{dC_{O_2}}{dt} = W_2 - W_{-2} - W_8 \\ \frac{dC_{H-H}}{dt} = W_3 - W_{-3} - W_4 + W_{-4} \\ \frac{dC_{H_2O}}{dt} = W_4 - W_{-4} + W_5 - W_{-5} \\ \frac{dC_{MAV}}{dt} = -W_5 + W_{-5} + 2 \cdot W_6 - 2 \cdot W_{-6} \\ \frac{dC_{ПАВ}}{dt} = -W_{-6} + W_6 - W_7 \\ \frac{dC_K}{dt} = W_7 \\ \frac{dC_{мерк}}{dt} = W_8 \\ \frac{dC_{H_2S}}{dt} = -W_8 \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} = -W_1 + W_2 - W_{-2} - W_3 + W_4 + W_{-4} - 3 \cdot W_5 + 3 \cdot W_{-5} - W_6 + W_{-6} \end{array} \right.$$

В слое катализатора гидроочистки:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{C_{10}-C_{27}}}{dt} = W_9 \\ \frac{dC_{мерк}}{dt} = -W_9 \\ \frac{dC_{H_2S}}{dt} = 2 \cdot W_9 \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} = -2 \cdot W_9 \end{array} \right.$$

начальные условия: $t = 0$, $C_i = C_{i0}$; граничные условия: $t = \tau$; t – время, секунды; dC_i – изменение концентрации i -й группы углеводородов; C_{i0} – концентрация i -ой группы углеводородов в сырье, моль/л; τ – время контакта, секунды

Рисунок 20 – Кинетическая модель процесса каталитической гидродепарафинизации

Время контакта определяется в зависимости от объема катализатора (V_{cat}) и объёмного расхода сырья (G):

$$\tau = \frac{V_{cat}}{G} \quad (37)$$

Поскольку процесс гидродепарафинизации протекает в среде водорода, то необходимо учитывать влияние количества водорода подаваемого на установку. Учёт влияния ВСГ реализован через перераспределение мольной доли компонентов сырья [24,54].

Учет разбавления сырья ВСГ при определении концентраций реагирующих веществ, а также расчет времени контакта с учетом расхода ВСГ позволяет использовать модель для оценки влияния ключевого для гидропроцессов фактора – расхода ВСГ в реактор – на выход и состав получаемых продуктов.

Таблица 7 – Уравнения скоростей реакций процесса депарафинизации

№	Тип реакции	Скорость прямой реакции	Скорость обратной реакции
Гидродепарафинизация			
1	Гидрокрекинг н-парафинов C ₁₀ –C ₂₇	$W_1 = k_1 \cdot C_{C_{10}-C_{27}} \cdot C_{H_2}$	-
2	Дегидрирование н-парафинов C ₅ –C ₉	$W_2 = k_2 \cdot C_{C_5-C_9}$	$W_{-2} = k_{-2} \cdot C_{олеф} \cdot C_{H_2}$
3	Изомеризация олефинов	$W_3 = k_3 \cdot C_{олеф} \cdot C_{H_2}$	$W_3 = k_{-3} \cdot C_{и-п}$
4	Циклизация и-парафинов	$W_4 = k_{-4} \cdot C_{и-п}$	$W_{-4} = k_{-4} \cdot C_{Нафт} \cdot C_{H_2}$
5	Гидрирование моноароматических углеводородов	$W_5 = k_5 \cdot C_{МАУ} \cdot C_{H_2}^3$	$W_{-5} = k_{-5} \cdot C_{Нафт}$
6	Гидрирование полиароматических углеводородов	$W_6 = k_6 \cdot C_{ПАУ} \cdot C_{H_2}$	$W_{-6} = k_{-6} \cdot C_{МАУ}^2$
7	Образование кокса	$W_7 = k_7 \cdot C_{ПАУ}$	-
8	Образование меркаптанов	$W_8 = k_8 \cdot C_{олеф} \cdot C_{H_2S}$	-
Процесс гидроочистки			
9	Гидрирование меркаптанов	$W_9 = k_9 \cdot C_{мерк} \cdot C_{H_2}^2$	-

Обозначения в таблице 7

W_j	скорость прямой j-й реакции
W_{-j}	скорость обратной j-й реакции
$C_{C_{10}-C_{27}}$	концентрация парафинов нормального строения C ₁₀ – C ₂₇ , моль/л
$C_{C_5-C_9}$	концентрация парафинов нормального строения C ₅ – C ₉ , моль/л
$C_{ол}$	концентрация олефинов, моль/л
$C_{и-п}$	концентрация изо-парафинов C ₁₀ – C ₂₇ , моль/л
$C_{Нафт}$	концентрация нафтеновых углеводородов, моль/л
$C_{МАУ}$	концентрация моноароматических углеводородов, моль/л
$C_{ПАУ}$	концентрация полиароматических углеводородов, моль/л

$C_{\text{мерк}}$	концентрация меркаптанов, моль/л
$C_{\text{H}_2\text{S}}$	концентрация сероводорода, моль/л
C_{H_2}	концентрация водорода, моль/л
$C_{\text{К}}$	концентрация кокса на катализаторе, моль/л

3.2 Механизмы отравления катализатора гидродепарафинизации

Проведение прогнозирующих расчетов для действующих производств возможно только при использовании моделей, построенных с учетом закономерностей изменения активности катализатора в зависимости от химического состава сырья и условий ведения процесса.

Нестационарный характер процесса гидродепарафинизации обусловлен изменением активности катализатора в течение межрегенерационного цикла и общего срока службы. Отлагающиеся на поверхности катализатора соединения блокируют активные центры, снижая их доступность для реакций, но не изменяют характер активности этих центров. Активность катализатора определяется соотношением наблюдаемой скорости реакции к ее скорости в первоначальный момент времени.

Реакции, протекающие на бифункциональных катализаторах, можно условно разделить на структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные. Структурно-нечувствительными являются реакции гидрирования-дегидрирования. Их скорость пропорциональна всей поверхности металла. Структурно-чувствительными реакциями являются такие реакции как изомеризация, гидрокрекинг. Для подобных реакций скорость зависит как от дисперсности металлов, так и от структуры активных центров. Такие реакции должны протекать на отдельных участках поверхности. Активный центр может состоять из одного или нескольких поверхностных атомов, расположенных определенным образом [53].

Обратимая и необратимая дезактивация катализатора гидродепарафинизации происходит вследствие коксоотложения, каталитических ядов, изменения физико-химических свойств носителя и активных компонентов

катализатора под действием высоких температур. Обратимая дезактивация возникает при закоксовывании катализатора. Это химическая дезактивация в результате взаимодействия продуктов уплотнения (кокса) с активными центрами катализатора, физическая дезактивация из-за экранирования и блокирования коксом активной поверхности и пор. Кокс имеет полиароматическую структуру конденсированных циклов и образуется во всех каталитических процессах превращения углеводородов. Проблемы дезактивации следует рассматривать в рамках механизмов каталитического образования кокса [103,104,105].

Наиболее изучены два механизма образования кокса. Согласно первому механизму на поверхности катализатора протекает ряд последовательных реакций накопления мономеров коксогенных структур на основе их нерегулярной конденсации и полимеризации с формированием циклов и обеднением водородом.

Наиболее разрушительное воздействие оказывает восстановление оксидных систем с их фазовым переходом в карбиды, в катализаторе происходят структурно-механические изменения. В этом случае даже после окислительной регенерации с возвратом системы в оксидное состояние активность катализатора восстанавливается лишь частично, т.е. наблюдаются необратимые изменения катализатора, тогда как по первому механизму регенерация водородом и последующее сульфидирование катализатора приводит почти к полному восстановлению активности.

Тяжелые отложения в процессе депарафинизации являются существенной причиной падения активности катализатора. Кислотные и металлические центры различаются механизмом накопления кокса, следствием является различная скорость целевых реакций, это является причиной изменения селективности процесса.

Дезактивация катализатора гидродепарафинизации HYDEX-G происходит за счет параллельно протекающих явлений коксообразования и отравление серой. Целевые реакции гидрокрекинга и гидроизомеризации протекают на кислотных центрах через промежуточную стадию образования олефинов на металлических

центрах. Количество металлических центров значительно меньше, чем кислотных. В ходе дезактивации катализатора происходит постепенное изменение соотношения количества кислотных и металлических активных центров, что отражается на скоростях реакций гидроизомеризации, гидрокрекинга и гидрирования ненасыщенных алифатических углеводородов. Следствием этого является изменение соотношения выходов дизельных и бензиновых фракций в продукте установки депарафинизации.

Кокс отлагается на Ni-содержащем катализаторе процесса, как никеле, так и на носителе катализатора. При дезактивации катализатора гидродепарафинизации коксом происходит хемосорбция монослоя или физическая адсорбция полислоев углерода. Образовавшийся на поверхности катализатора кокс блокирует доступ реагентов к металлическим и кислотным центрам. Металлические центры более чувствительны к дезактивации серой.

Существует тенденция увеличения степени закоксовывания катализаторов при увеличении содержания ненасыщенных углеводородов и полиароматики в сырье. Как было сказано ранее, катализатор гидродепарафинизации представляет собой цеолитный катализатор, цеолит типа ZSM-5 с содержанием никеля до 2 % масс, а количество кислотных центров значительно превышает количество металлических. Катализатор проявляет сильные кислотные и умеренные окислительно-восстановительные свойства. При наличии высокой активности кислотных центров, образующиеся олефины сразу переходят в карбокатионы с последующим крекингом или изомеризацией, и гидрированием, накопления олефинов в реакционной среде не происходит из-за высокого парциального давления водорода. Термодинамически наиболее вероятно образование кокса из тяжелых полиароматических углеводородов ($\Delta G = -252,9$ кДж/моль). Таким образом, полиароматические углеводороды являются основными предшественниками кокса в процессе гидродепарафинизации.

Дезактивация Ni-содержащих катализаторов серой возможна при условии её значительного содержания после реакторов гидроочистки. При этом на поверхности Ni-содержащего катализатора обратимо адсорбируется слой серы.

При наличии серы в составе сырья депарафинизации скорость отложения кокса на Ni-содержащем катализаторе более высокая. Кокс распределяется практически равномерно по поверхности катализатора [106,107,108]. Это позволяет предположить, что углеводород, адсорбированный на поверхности Ni, отравленной серой, мигрирует на алюмосодержащий носитель, на котором он подвергается крекингу на кислотных центрах. Когда поверхность Ni становится насыщенной серой, Ni становится менее эффективным в конверсии углеводородов. Углеводороды, адсорбированные на центрах Ni-S, мигрируют к алюмосодержащему носителю, где они подвергаются кислотному крекингу с образованием продуктов крекинга.

Как показывает промышленный опыт [12], металлические центры катализатора в большей степени чувствительны к органическим серосодержащим компонентом сырья, чем к сероводороду. Дезактивация сероводородом металлических центров является обратимой, хемосорбция серы на поверхности катализатора зависит от парциального давления водорода и сероводорода в системе. В условиях процесса в реакционной среде реактора гидродепарафинизации концентрация сероводорода и его парциальное давление во много раз меньше давления водорода. В связи с этим равновесие процесса смещено в сторону реакции удаления серы с поверхности.

При нормальной работе реакторов гидроочистки содержание общей серы находится в пределах 5 – 15 ppm. Скорость дезактивации катализатора серой при таких низких концентрациях намного меньше скорости дезактивации катализатора коксом, поэтому дезактивация катализатора серой в модель не заложена из-за её незначительного вклада.

Для учета дезактивации катализатора в модель заложен следующий алгоритм: количество образующегося на поверхности катализатора кокса рассчитывается при решении системы уравнений, включающей уравнения скорости образования продуктов уплотнения согласно выбранному механизму. Изменение констант скоростей протекающих реакций вследствие закоксовывания

кислотных и металлических центров при построении модели учитывается через функцию дезактивации [109,110,111].

3.3 Нестационарная модель процесса гидродепарафинизации

На основе составленной схемы реакций превращений углеводородов с учетом дезактивации катализатора разработана кинетическая модель процесса гидродепарафинизации. В общем виде уравнения материального и теплового балансов принимают вид:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot k_j \cdot C_j \\ G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{см}} \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot k_j \cdot C_j \end{cases} \quad (38)$$

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;

Катализатор депарафинизации HYDEX-G представляет собой Ni нанесенный на носитель, в качестве которого выступает цеолит семейства пентасилов марки ZSM-5. Дезактивация катализатора гидродепарафинизации HYDEX-G происходит за счет нескольких параллельно протекающих явлений, таких как закоксовывание и отравление серой металлических и кислотных центров. При этом происходит изменение соотношения количества кислотных и металлических активных центров, что отражается на скоростях реакций гидроизомеризации, гидрокрекинга и гидрирования ненасыщенных

алифатических углеводов. Следствием этого является изменение соотношения выходов дизельных и бензиновых фракций в продукте установки депарафинизации. Метод математического моделирования позволяет определить скорость дезактивации катализатора с учетом изменения расхода и состава перерабатываемого сырья и прогнозировать изменение выхода и качества продуктов.

Нестационарная математическая модель гидродепарафинизации представляет собой систему уравнений в частных производных с соответствующими коэффициентами активности катализатора, которая решается разностным методом. Активность катализатора может быть определена как отношение константы скорости в некоторый момент времени к константе скорости в начальный момент времени, когда на установку был загружен свежий катализатор:

$$a_j = \frac{k_{j,t}}{k_{j,0}}, \quad (39)$$

где $k_{j,0}$ – константа скорости j -ой реакции в начальный момент времени (на свежем катализаторе); $k_{j,t}$ – константа скорости j -ой реакции в текущий момент времени.

$$a_j = A_j \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_K}, \quad (40)$$

где A_j , α_j – коэффициенты дезактивации, определяемые из экспериментальных данных; C_K – концентрация кокса, % масс.

Коэффициент дезактивации включает дезактивацию кислотных и металлических центров:

$$a_j = a_{\kappa,j} + a_{\mu,j}, \quad (41)$$

где a_{κ} – активность кислотных центров катализатора; a_{μ} – активность металлических центров катализатора.

Поскольку количество металлических активных центров значительно меньше, чем кислотных, а протекание реакций начинается со стадии гидрирования-дегидрирования, то реакции можно считать структурно-

нечувствительными и в целом падение скоростей целевых и побочных реакций будет прямо пропорционально количеству дезактивированных металлических центров. Для определения функции дезактивации катализатора гидродепарафинизации и коэффициентов уравнения были использованы экспериментальные данные: повышение температуры в реакторе в зависимости от количества переработанного сырья, расход сырья, расход ВСГ, физико-химические свойства получаемого продукта за период эксплуатации установки.

Оценка изменения активности катализатора в условиях заводского режима была произведена по изменению температуры в реакторе. Для этого предложено два способа:

а) оценка динамики повышения температуры в реакторе за определенный период, при этом необходимо принимать во внимание идентичность условий сравнения, т.е. расход и состав сырья, расход ВСГ, качество получаемого продукта должны быть идентичны в точках сравнения;

б) изменение температуры в реакторе в результате теплового эффекта реакций, очевидно, что тепловой эффект прямо пропорционален степени конверсии и зависит от активности катализатора, с падением активности перепад температуры по реактору будет уменьшаться. При этом необходимо, чтобы состав и расход сырья, расход ВСГ и температура на входе в реактор имели идентичные значения в точках сравнения. Показатели качества продукта для целей оценки дезактивации в данном случае не имеют значения.

В таблице 8 представлены данные по дезактивации катализатора, рассчитанные через изменение температуры в реакторе гидродепарафинизации. Для расчета активности задействованы оба способа описанные выше.

Таблица 8 – Изменение активности катализатора в зависимости от количества сырья

Дата	Объём сырья, млн. тонн	Относительная активность, отн. ед.
28.03.2012	0,13	1,00
25.03.2012	0,44	0,98
19.12.2012	0,82	0,97

01.02.2013	0,99	0,91
15.04.2014	2,89	0,84
24.09.2014	3,91	0,74
11.04.2015	5,22	0,64
07.12.2015	6,44	0,58
24.12.2015	6,54	0,68
15.02.2016	6,80	0,64
05.07.2016	7,65	0,50

Наибольшую скорость дезактивации катализатора имеет процесс образования кокса на поверхности. Под «коксом» подразумевают все отложения углеводородов, которые остаются на поверхности катализатора после реакции. Отложения приводят к блокировке активных центров и снижению активности. Наибольшей коксогенностью обладают ароматические углеводороды. Скорость реакции образования кокса из ароматических углеводородов в ходе процесса гидродепарафинизации на поверхности катализатора сопоставима со скоростями гидрирования-дегидрирования и составляет порядка 10^{-4} с^{-1} . Для сравнения, скорость целевых реакций гидрокрекинга составляет порядка $10^{-2} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. С повышением температуры степень дегидрирования и конденсации ароматических углеводородов повышается. Для описания дезактивации катализатора, определения вида зависимости между активностью катализатора и концентрацией кокса выбрана модель бесконечного коксообразования, когда образование кокса возможно на всей поверхности. Поскольку катализатор является нанесенным, данное допущение сделано для того, чтобы при моделировании не учитывать различие скоростей образования кокса на металлических и кислотных центрах катализатора, данное допущение позволяет признать данные скорости равными. После обработки экспериментальных данных выявлена зависимость между скоростью дезактивации и концентрацией кокса (40).

Для определения функции дезактивации катализатора депарафинизации коксом были проведены исследования на математической модели. А именно, рассчитана динамика накопления кокса на поверхности катализатора в

зависимости от объема переработанного сырья. Результаты расчетов представлены на графике (рисунок 21).

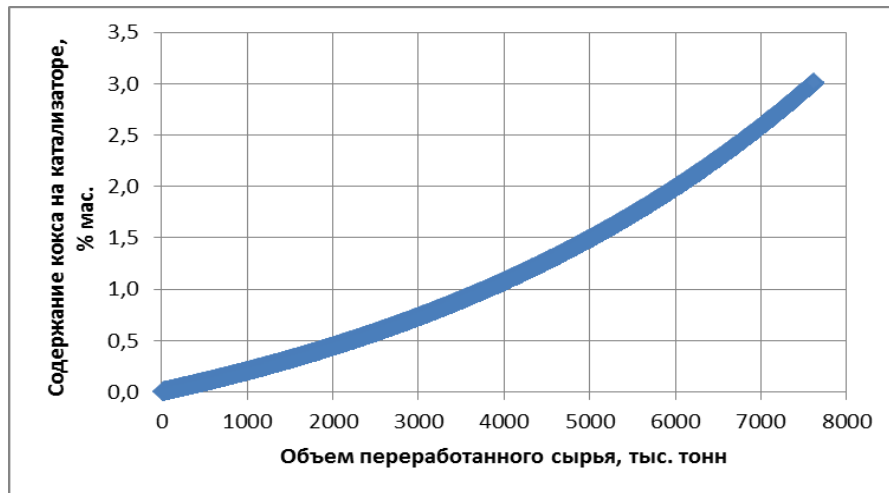


Рисунок 21 – Динамика накопления кокса на катализаторе депарафинизации от объема переработанного сырья

Определение коэффициентов уравнения (40) рассчитаны путем минимизации квадратов отклонений между экспериментальными и расчетными данными. Результаты представлены на рисунке 22.

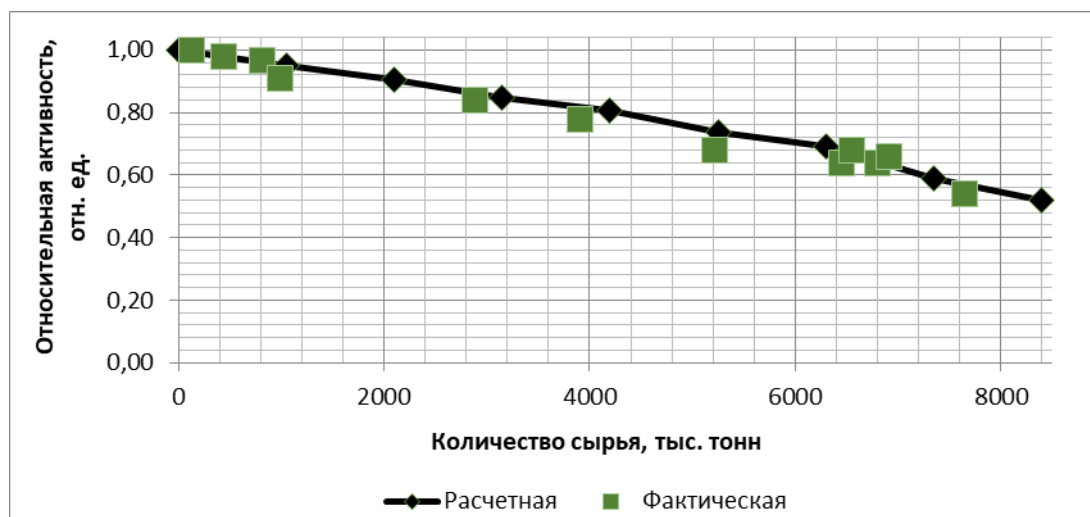


Рисунок 22 – Динамика активности катализатора

По предварительным расчетам, концентрация кокса на катализаторе на конец цикла составила 3 % масс. Количество накопленного кокса можно считать условным, т.к. для определения констант скоростей реакций коксообразования

необходимо провести дериватографические анализы катализатора, что возможно выполнить при его выгрузке.

В период с 2012 по 2016 г. происходило постепенное снижение выхода дизельных фракций с 90 до 44 % с одновременным увеличением выхода бензиновых фракций с 8 до 20 % (рисунки 3.1, 3.2, таблица 8). Это свидетельствует об ослаблении реакций гидрирования, приводящее к снижению выхода дизельных фракций, и усилению реакций крекинга, приводящее к увеличению выхода легких фракций. При этом увеличение выхода остатка (фракция >340 °C) (рис. 23) свидетельствует об уменьшении общей активности катализатора, что приводит к снижению конверсии сырья, что приводит к необходимости увеличивать температуру в реакторе.

Данный факт позволяет сделать вывод об увеличении соотношения количества кислотных и металлических активных центров катализатора, а именно более быстрой дезактивации металлических центров по сравнению с кислотными.

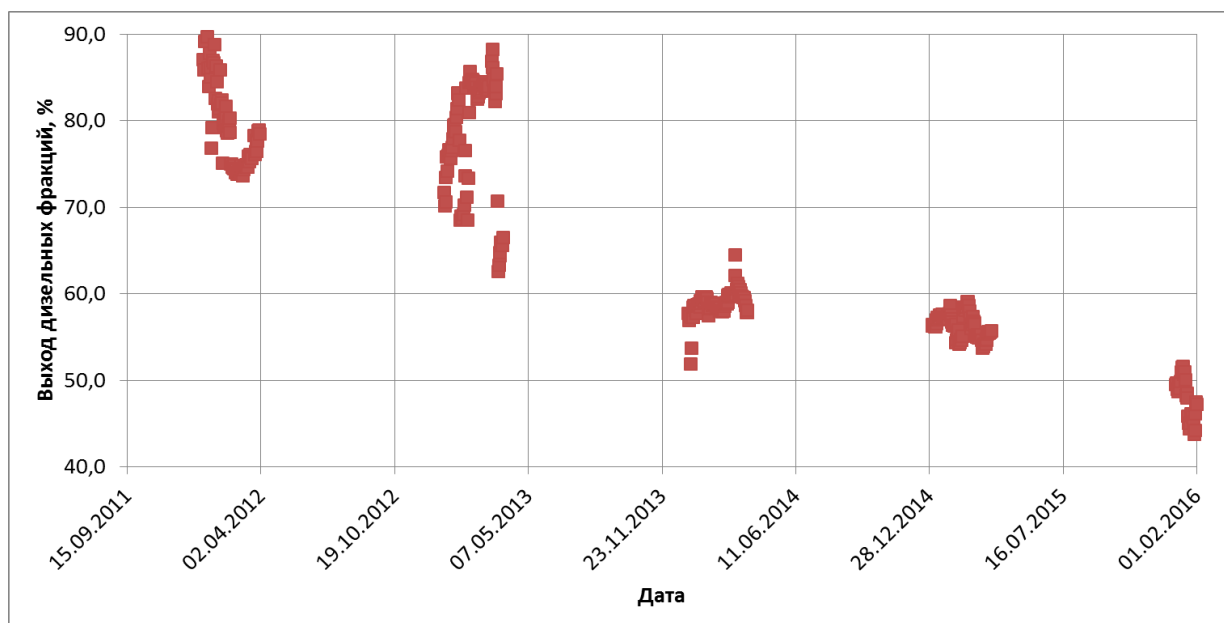


Рисунок 23 – Выход дизельных фракций в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 г.

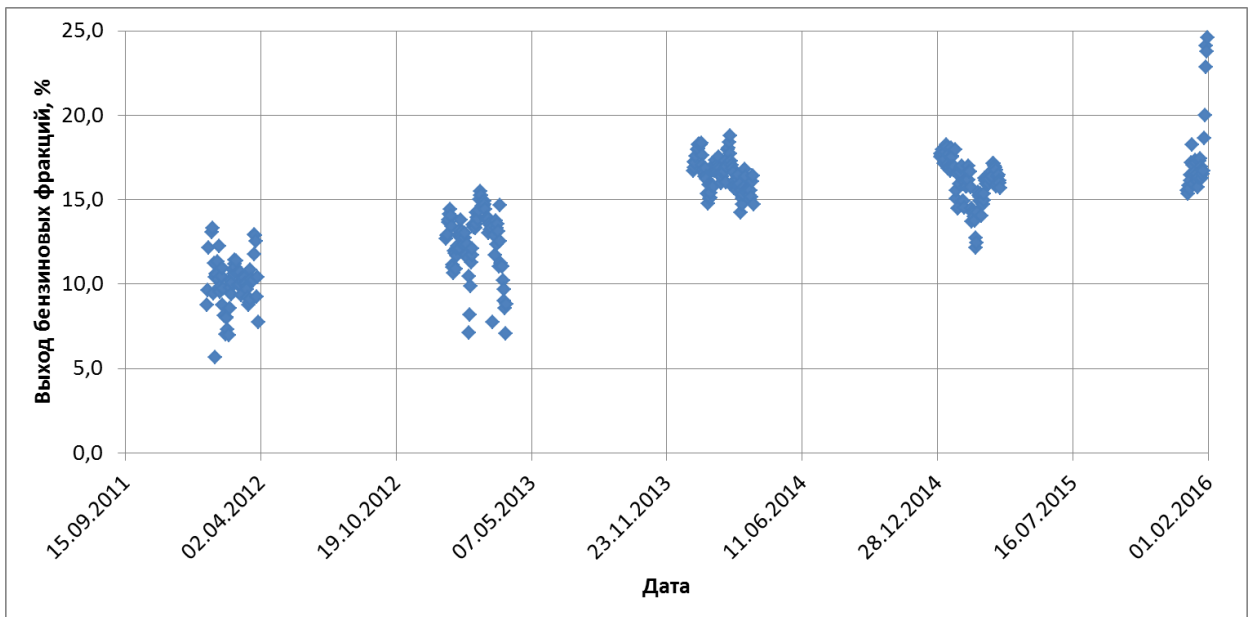


Рисунок 24 – Выход бензиновых фракций в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 г.

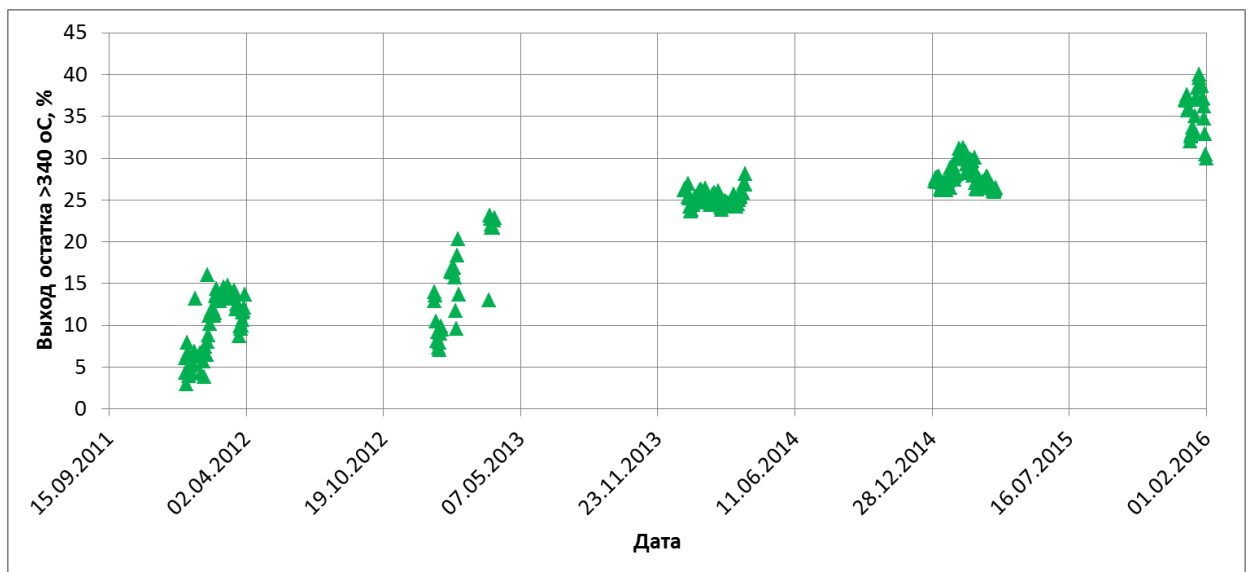


Рисунок 25 – Выход остатка >340 °С в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 г.

Таблица 8 – Выход фракций в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 г.

Год	2012	2013	2014	2015	2016
Выход дизельной фракции, %	74 – 90	63 – 88	52 – 65	54 – 60	44 – 52
Выход бензиновой фракции, %	8 – 10	10 – 12	15 – 18	18 – 20	20 – 21
Выход остатка >340 °С	5 – 15	10 – 25	25 – 30	30 – 35	35 – 40

3.4 Методика расчета группового состава сырья процесса

Сложность построения математической модели многокомпонентного процесса переработки нефти заключается в необходимости определения группового состава сырья (дизельной фракции в смеси атмосферным газойлем) с пределами выкипания до 360 – 420 °С. Проведение экспериментальных исследований по определению группового состава такого сырья является длительной и трудоемкой задачей. При этом в химических лабораториях НПЗ эти анализы выполняются редко, либо полностью исключены. Это затрудняет этап апробации моделей таких процессов и их верификацию. Поэтому необходима надежная методика определения группового состава на основании данных о физико-химических свойствах фракций, таких как фракционный состав, плотность, и др.

Входными данными для модели являются компоненты указанные в схеме химических превращений углеводородов сырья. Схема превращений углеводородов, заложенная в модель, включает в себя следующие компоненты: н-парафины C₁₀–C₂₇, н-парафины C₅–C₉, ароматические углеводороды, полиароматические углеводороды, олефины, изо-парафины, нафтены, меркаптаны, сероводород, кокс. В исходном сырье присутствует лишь незначительное содержание н-парафинов C₅–C₉ (до 0,1 % масс.), также в сырье не содержатся меркаптаны, сероводород и кокс, данные компоненты образуются в процессе гидродепарафинизации.

Согласно графику аналитического контроля лаборатории предприятия определение группового состава проводят с установленной периодичностью либо по требованию. Так, например, определение содержания моно- и полиароматических углеводородов проводят с периодичностью раз в месяц, бромное число, физико-химические показатели, такие как плотность, фракционный состав, низкотемпературные свойства – раз в сутки. Испытания по определению содержания н-парафинов, изо-парафинов и нафтенов проводят по требованию или во время промышленных пробегов. Сырьём установки

гидродепарафинизации является смесь атмосферного газойля, прямогонной дизельной фракции и бензина висбрекинга. Соотношение потоков может варьироваться в широких пределах, существует возможность работы установки и полностью на атмосферном газойле. Переход установки на более легкое или тяжелое сырье на предприятии осуществляется плавно в течение нескольких часов с корректировкой технологического режима. Поэтому для прогностических и оптимизационных расчетов необходим постоянный учет изменения состава сырья с достаточной периодичностью не менее чем один раз в сутки.

Поскольку ежедневное определение группового состава сырья для предприятия нецелесообразно и не проводится, необходима методика, которая позволяла бы определить групповой состав исходя из известных физико-химических свойств сырья.

Для решения данной проблемы были опробованы уже известные в литературе методики, а также было предложено несколько новых методик. В статье [92] проведен обзор методик для расчета группового состава тяжелых фракций нефти, некоторые из них были опробованы для сырья гидродепарафинизации. Приведенные в статье [90,93-96] уравнения представляют собой эмпирические корреляции, связывающие некоторые физико-химические свойства с содержанием ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов. Процедуры расчета подробно описаны в Главе 1. В большинстве предложенных методик для расчета группового состава сырья используются такие физико-химические свойства, которые для каждой углеводородной группы имеют отличные значения от других групп и обладают аддитивностью.

Применительно к сырью установки гидродепарафинизации были опробованы методики $n-d-M$ и API . Индекс рефракции при 20 °C и молекулярную массу рассчитывали по уравнениям (22), (28) [92] соответственно. Соотношение CH : по предложенному корреляционному уравнению (27) [92] определяли массовое содержание водорода, вычитанием из 100 % водорода определяли содержание углерода, и рассчитывали соотношение CH . Доверительный интервал методик $n-d-M$ и API при вероятности $P = 95$ % составляет приблизительно ± 7 %

масс. Методики $n-d-M$ и API дают удовлетворительную точность при расчете сырья, представляющего собой смесь атмосферного газойля, прямогонной дизельной фракции и бензина висбрекинга, однако когда сырьём установки является несмешанный атмосферный газойль расчетные данные сильно расходятся с экспериментальными.

Также предложен другой способ расчета группового состава сырья через решение системы уравнений. Система уравнений включает три уравнения, которые связывают плотность сырья при 20 °С и молярную массу сырья с массовыми концентрациями углеводородных групп:

$$\begin{cases} \rho = \frac{100 - x_{0л}}{\sum \frac{x_i}{\rho_i}} \\ M = \sum \omega_i \cdot M_i \\ \sum x_i = 100 - x_{0л} \end{cases} \quad (41)$$

где ρ, M, x, ω_i – плотность, кг/м³, молекулярная масса, кг/моль, массовая доля углеводородных групп, % масс., молярная доля углеводородных групп.

Массовая концентрация олефинов рассчитывается по стандартной методике через бромное число. Значения плотности и молекулярной массы соответствующих групп углеводородов рассчитаны решением системы уравнений по известным составам. Доверительный интервал методики при вероятности $P = 95\%$ составляет приблизительно $\pm 7\%$ масс.

Предложена методика расчета группового состава сырья гидродепарафинизации через температуру выкипания $T_{50\%}$, °Ra (градусы Ранкина) и относительную плотность фракции ρ , г/см³, молярную массу M . Исходя из экспериментального значения относительной плотности и экспериментальных значений концентраций углеводородов, были найдены закономерности изменения физико-химических свойств от содержания различных групп углеводородов в составе сырья. Уравнения расчета содержания углеводородов отличаются в зависимости от вида сырья (условно поделено на «легкое» и «тяжелое»). «Легким» сырьем считается сырьё с молекулярной массой равной или меньшей, чем 200 г/моль, «тяжелым» сырьем – с молекулярной массой больше 200 г/моль.

1) Расчёт молярной массы, исходя из зависимости молярной массы от выкипания $T_{50\%}$ фракции, по уравнению:

$$M = 0,4448 \cdot T_{50\%} - 237,56 \quad (42)$$

2) Расчёт содержания ароматических углеводородов для «легкого» сырья (X_{AU}):

$$X_{AU} = -0,8333 \cdot \rho + 0,9880 \quad (43)$$

Расчёт содержания ароматических углеводородов для «тяжелого» сырья (X_{AU})

$$X_{AU} = 0,8150 \cdot \rho - 0,4155 \quad (44)$$

3) Расчёт содержания парафинов нормального строения для «легкого» сырья (X_{AU}):

$$X_{C_{10}-C_{27}} = -0,8333 \cdot \rho + 0,9880 \quad (45)$$

Расчёт содержания парафинов нормального строения для «тяжелого» сырья (X_{AU}):

$$X_{C_{10}-C_{27}} = -0,8150 \cdot \rho + 0,4155 \quad (46)$$

4) Расчёт суммарного содержания нафтенов и изо-парафинов для «легкого» сырья $X_{Нафт+и-п}$:

$$X_{Нафт+и-п} = 3,3333 \cdot \rho - 2,2727 \quad (47)$$

Расчёт суммарного содержания нафтенов и изо-парафинов для «тяжелого» сырья $X_{Нафт+и-п}$:

$$X_{Нафт+и-п} = 3,6138 \cdot \rho - 2,5619 \quad (48)$$

5) Соотношение и-парафины/нафтены для сырья гидродепарафинизации изменяется в небольших пределах и в среднем составляет 5,5/2, по найденному соотношению расчет содержания изо-парафинов и нафтенов (%):

$$X_{Нафт} = \frac{2 \cdot X_{Нафт+и-п}}{5,5} \quad (49)$$

$$X_{и-п} = X_{Нафт+и-п} - X_{Нафт} \quad (50)$$

6) Массовая концентрация олефинов определяется вычитанием из 100 % масс. углеводородных групп:

$$X_{Ол} = 100 - X_{AU} - X_{C_{10}-C_{27}} - X_{Нафт} - X_{и-п} \quad (51)$$

Методика даёт удовлетворительную точность при расчете сырья, представляющего собой смесь атмосферного газойля, прямогонной дизельной фракции и бензина висбрекинга, доверительный интервал методики при $P=95\%$ составляет приблизительно 3 % масс. Однако для атмосферного газойля расчетные данные сильно расходятся с экспериментальными, доверительный интервал при $P = 95 \%$ равна $\pm 10 \%$ масс.

Наименьший доверительный интервал показала следующая методика. В ряду нормальные парафины, изопарафины и 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 будут пропорциональный соотношению CH соответствующих групп углеводородов.

$$X_i = A_i \cdot \rho + B_i \quad (52)$$

где X_i – концентрация углеводородной группы, % масс.; ρ – плотность смеси, г/см³; A_i и B_i – коэффициенты связанные соотношением CH для данных углеводородных групп

Значения коэффициентов A_i и B_i найдены исходя из данных о массовом распределении углеводородов в соответствующих группах (зависимость концентрации от C_n – количество атомов углерода в молекуле) и соотношении CH .

Массовую концентрацию олефинов было предложено определять через бромное число и 50% точку выкипания фракции в соответствии со стандартной методикой [112]. Концентрация нафтенов и изопарафинов определяется как вычитание из ста процентов концентраций n -парафинов, ароматических углеводородов и олефинов.

Распределение массовых концентраций ароматических и нормальных парафиновых углеводородов представлены ниже (рисунок 21).

По известными концентрациями и плотностями шаг изменения плотности к изменению концентрации для ароматических углеводородов и н-парафинов:

1) Изменению концентрации ароматических углеводородов на величину 1 % масс. соответствует изменению плотности на величину равную $3,30 \text{ кг/м}^3$, т.е. коэффициент a в уравнении $y = ax + b$ равен: $a = 1,0/3,30 = 0,3030$

2) Изменению концентрации н-парафиновых углеводородов на величину 1 % масс. соответствует изменению плотности на величину равную $4,76 \text{ кг/м}^3$, т.е. коэффициент a в уравнении $y = ax + b$ равен: $a = 1,0/4,76 = 0,2101 \%$;



Рисунок 21 – Массовая концентрация парафиновых углеводородов нормального строения в зависимости от числа атомов углерода

Исходя из этих соотношений, составлены уравнения для определения компонентов н-парафинов и ароматических углеводородов.

Точка с плотностью $835,1 \text{ кг/м}^3$ и содержанием ароматических углеводородов 26,1 % масс. и н-парафинов 19,4 % масс. была выбрана из имеющихся, как точка с наименьшей плотностью и крайними концентрациями. Коэффициент b рассчитан через эти уравнения:

$$\omega_{\text{ар}} = 26,1 + \frac{(\rho - 835,1) \cdot 1}{3,13} \quad (52)$$

$$\omega_{\text{ар}} = 0,3195 * \rho - 240,705 \quad (53)$$

$$\omega_{\text{пр}} = 19,4 + \frac{(\rho - 835,1) \cdot (-1)}{4,7602} \quad (54)$$

$$\omega_{\text{пр}} = -0,2101 * \rho + 197,44 \quad (55)$$

Доверительный интервал предложенной методики не превышает 2,0 % при доверительной вероятности $P = 95$ %. В соответствии с принципом Брадиса-Крылова значащие цифры абсолютной погрешности определяется величиной относительной погрешности средней квадратичной ошибки, соизмеримой с абсолютной погрешностью, по формуле:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot (N-1)}} \quad (56)$$

где N – число измерений

При $N = 26$, $\varepsilon \approx 1/7$, таким образом, если в абсолютной погрешности первая значащая цифра равна или больше 7, то в окончательном результате следует записывать одну значащую цифру, а если меньше 7 – то две значащие цифры. Для нашего случая, когда погрешность равна 2 % масс., в соответствии с принципом необходимо округлить до второй значащей цифры 2,0 %. Округление результата производится до той же значащей цифры, что и погрешность.

В таблицах 9, 10 представлены расчетные и экспериментальные данные для сырья гидродепарафинизации в различные периоды эксплуатации установки, а также объёмные соотношения потоков атмосферного газойля и бензина висбрекинга в м³/ч на 1 м³/ч прямогонной дизельной фракции.

Таблица 9 – Расчетные и экспериментальные концентрации групп углеводородов

Дата	Объёмное соотношение компонентов сырья	Парафины нормального строения		
		Экспериментальные значения, % масс.	Расчетные значения, % масс.	Абсолютная погрешность, % масс.
1	2	3	4	5
01.03.2012	ДФ:АГ (1,0:0,9)	16,6	16,4	0,2
10.09.2012	ДФ:АГ (1,0:0,6)	17,2	16,9	0,3
15.01.2014	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,5:0,1)	14,9	16,7	1,8

1	2	3	4	5
21.01.2014	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,5:0,1)	18,9	16,5	2,4
17.04.2015	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	17,4	18,0	0,6
21.04.2015	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	17,8	18,3	0,5
25.01.2016	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	18,1	17,9	0,2
27.01.2016	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	19,3	18,7	0,6
05.02.2016	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,4:0,1)	19,2	18,6	0,6
05.09.2018	АГ	14,1	14,5	0,4

Таблица 10 – Расчетные и экспериментальные концентрации групп углеводов

Дата	Объемное соотношение компонентов сырья	Ароматические углеводороды		
		Экспериментальные значения, % масс.	Расчетные значения, % масс.	Расхождение, ІДІ
01.03.2012	ДФ:АГ (1,0:0,9)	31,6	31,1	0,5
10.09.2012	ДФ:АГ (1,0:0,6)	30,7	32,7	2,0
15.01.2014	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,5:0,1)	33,2	32,1	1,1
21.01.2014	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,5:0,1)	33,0	32,2	0,8
17.04.2015	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	29,1	27,5	1,6
21.04.2015	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	28,5	28,5	0,0
25.01.2016	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	18,1	17,9	0,3
27.01.2016	ДФ:АГ:БВ (1,0:0,3:0,1)	19,3	18,7	0,7
05.09.2018	АГ	38,1	37,7	0,4
08.09.2018	АГ	37,4	35,9	1,5



Рисунок 22 – Экспериментальные и расчетные массовые концентрации нормальных парафинов в сырье

Графики, представленные на рисунках 22, 23 демонстрируют воспроизводимость экспериментальных данных и данных полученных расчетным путём. В таблице 10 представлены диапазоны концентраций и доверительные интервалы.



Рисунок 23 – Экспериментальные и расчетные массовые концентрации ароматических углеводородов в сырье

Таблица 10 – Доверительные интервалы для методики расчета по группам

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

3.5 Оценка адекватности нестационарной модели процесса

Адекватность модели – степень совпадения свойств (характеристик, параметров, функций) модели исследуемой системы по отношению к цели моделирования. Оценка адекватности модели, исследуемой системы, оценивается по близости результатов расчетов к экспериментальным данным. Существует два основных подхода к оценке адекватности модели. Первый способ оценка по средним значениям откликов модели и системы. В первом случае проверяется гипотеза о близости средних значений каждой n -й компоненты откликов модели Y_n известным средним значениям n -й компоненты откликов реальной систем. Второй способ оценка по дисперсиям отклонений откликов модели от среднего значения откликов систем. Во втором случае проверяют гипотезы о согласованности с помощью критерия F . Критерием F могут выступать критерий согласия Пирсона χ^2 , (может быть использован при больших выборках, $N > 100$), критерий Колмогорова-Смирнова (при небольших выборках, когда известны средняя и дисперсия совокупности), Кохрена (при сравнении трёх и более выборок одинакового объёма N).

Целью моделирования процесса гидродепарафинизации является его совершенствование, а именно возможность проведения расчётов по определению оптимальных режимов эксплуатации процесса, а также прогностических расчетов, позволяющих определять длительность цикла работоспособности катализатора. Возможность проведения подобных расчетов, будет обеспечена в

том случае, если доверительный интервал расчетных значений модели будет соизмерим с доверительными интервалами соответствующих лабораторных методов. Откликами модели и системы приняты следующие параметры: концентрации углеводородных групп в стабильном гидрогенизате, выход продукта (выход дизельной и бензиновой фракций), температура помутнения, цетановое число.

На рисунках 24, 25, 26, 27 представлено сравнение экспериментальных и расчетных массовых концентраций углеводородных групп.



Рисунок 24 – Массовые концентрации н-парафинов в продукте



Рисунок 25 – Массовые концентрации ароматических углеводородов в продукте

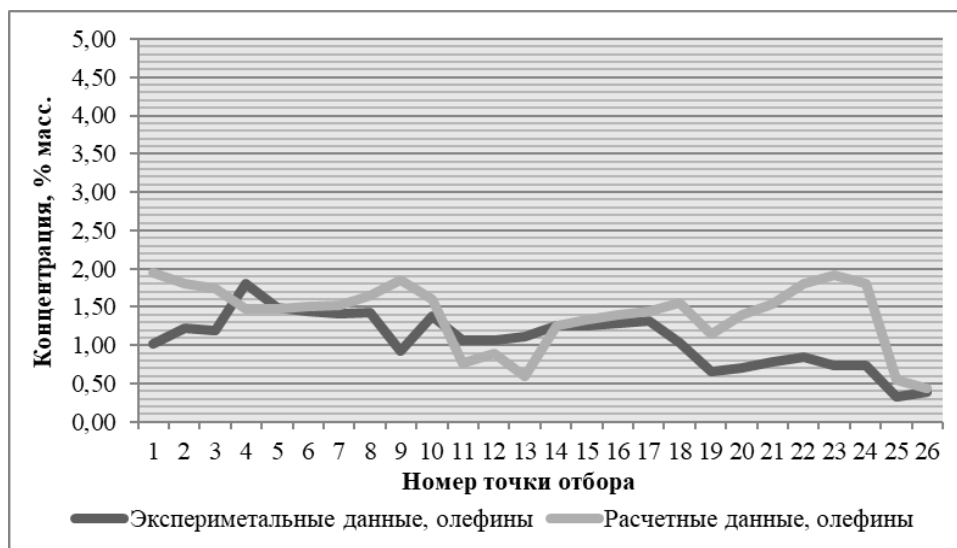


Рисунок 26 – Массовые концентрации ненасыщенных углеводородов в продукте



Рисунок 27 – Массовые концентрации суммы нафтенов и изопарафинов углеводородов в продукте

Расчетный и промышленный выход стабильного гидрогенизата представлен на рисунке 28. Сравнение промышленных и расчетных данных по температуре помутнения продемонстрированы на рисунке 29.

Расчетную относительную активность катализатора сравнивали с расчетным значением по возрастанию температур в реакторе с течением времени, взятых из мониторинга установки.

$$A = \frac{T_t - T_{min}}{T_{max} - T_{min}}, \quad (58)$$

где T_{max} , T_{min} , T_t – температура в реакторе гидродепарафинизации максимально допустимая, минимально допустимая и текущая соответственно (рисунок 30).



Рисунок 28 – Выход продукта



Рисунок 29 – Температура помутнения

В ходе эксплуатации на моделируемой системе получено некоторое количество значений для выше упомянутых откликов, такое же количество значений получено на модели. Для модели рассчитаны доверительные интервалы

для выбранных откликов, полученные интервалы сопоставимы с интервалами воспроизводимости соответствующих лабораторных методов (таблица 11).

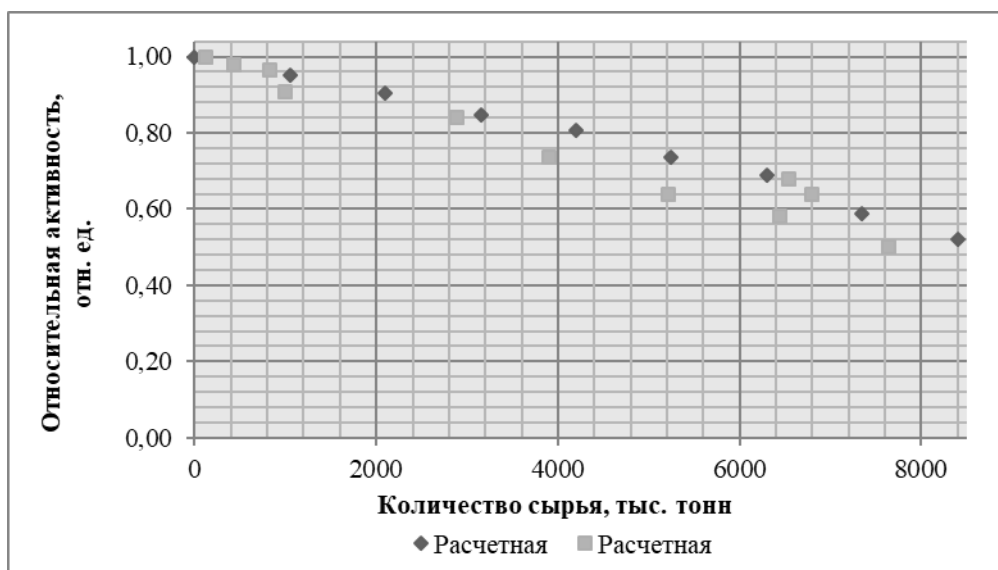


Рисунок 30 – Сравнение относительной активности катализатора

Таблица 11 – Доверительные интервалы

Определяемый показатель	Диапазон значений доверительного интервала	Доверительный интервал расчетов на модели	Воспроизводимость
Ароматические углеводороды, % масс.	18,0 – 25,0	$\pm 2,5$	$\pm 4,8$ (ГОСТ Р ЕН 12916-2008)
н-Парафины	6,0 – 22,0	$\pm 3,0$	$\pm 5,0$ (МВИ-11-83-03)
Олефины, % масс.	1,0 – 5,0	$\pm 0,6$	$\pm 1,0$ (ГОСТ 8997-89)
Изопарафины и нафтены, % масс.	48 – 75	$\pm 3,0$	-
Выход бенз. фр. + диз. фр., % масс	90 – 99	$\pm 1,8$	-
Температура помутнения, °С	от -35 до -5	$\pm 3,5$	$\pm 2,6$ (ГОСТ 5066-91)
Концентрация кокса на катализаторе, % масс	0 – 10	-	-
Относительная активность катализатора, отн. ед.	0,4 – 1,0	± 5 (% отн.)	-

Расчёт доверительных интервалов для малых выборок производится по формуле:

$$\Delta X = \frac{S_n \cdot t_{n,p}}{\sqrt{n}}, \quad (57)$$

где S_n – СКО, $t_{n,p}$ – коэффициент Стьюдента, n – число отсчетов

Поскольку доверительные интервалы сопоставимы с указанными значениями воспроизводимости в соответствующих стандартных методиках, результаты расчетов на модели можно считать адекватными моделируемой системе и применять для целей оптимизации и прогностических расчетов.

3.6 Функция оптимизации параметров процесса

Модель включает в себя функцию оптимизации технологических режимов. Расход сырья установки задается исходя из потребности в компонентах дизельного топлива, данный параметр принимается как параметр, не подлежащий оптимизации. Оптимизация процесса проводится по температуре в реакторе и подаче ВСГ (квенч-2) в зависимости от расхода сырья, непрерывно изменяющего состава сырья и активности катализатора с применением метода векторной оптимизации. Температура в реакторе депарафинизации и расход ВСГ при управлении процессом обладают разнонаправленным действием. Повышение температуры приводит к увеличению констант скоростей реакций, как целевых, так и побочных. Увеличение расхода ВСГ одновременно приводит к уменьшению времени контакта сырья с катализатором и снижению равновесия реакций дегидрирования, т.е. приводит к затормаживанию скоростей реакций и в большей степени реакций гидрирования-дегидрирования. Экономически целесообразно минимизировать оба эти параметра, т.к. увеличение температуры и расхода приводит к повышению энергетических затрат.

Совокупность показателей качества ХТС можно рассматривать как вектор, тогда функция оптимизации принимает вид:

$$F(x, y) = \sum_{i=1}^m W_i \cdot \left(\frac{R_i^* - R_i}{R_i^*} \right)^2, \quad (59)$$

где R_i и R_i^* – текущее и лучшее значение оптимизируемого параметра, W_i – весовой коэффициент.

Определение коэффициентов веса для каждого оптимизируемого параметра является важной составляющей при оптимизации. Одним из способов является определение коэффициента веса с помощью экспертов. При определении значений коэффициентов веса на результат решения задачи, решение могут проводить при различных значениях весовых коэффициентов.

Для оптимизации выбраны следующие параметры: температура помутнения, выход продукта, цетановое число, скорость дезактивации. Под лучшим значением скорости дезактивации следует понимать среднее изменение относительной активности катализатора на единицу количества переработанного сырья. Рассчитывается исходя из срока годности катализатора, установленного производителем, максимально возможного ресурса катализатора по сырью и температурного диапазона эксплуатации катализатора. Значение лучшего выхода продукта – 95 % масс., лучшее значение температуры помутнения зависит от требований к компоненту дизельного топлива (летнее, межсезонное, зимнее, арктическое), лучшее значение цетанового числа принято за 50 ед. Весовые коэффициенты распределены следующим образом:

$$F(x, y) = 0,5 \cdot \left(\frac{t_n^* - t_n}{t_n^*} \right)^2 + 0,3 \cdot \left(\frac{ВП^* - ВП}{ВП^*} \right)^2 + 0,1 \cdot \left(\frac{ЦЧ^* - ЦЧ}{ЦЧ^*} \right)^2 + 0,1 \cdot \left(\frac{\alpha^* - \alpha}{\alpha^*} \right)^2, \quad (60)$$

где t_n – температура помутнения, ВП – выход продукта, ЦЧ – цетановое число, α – скорость дезактивации катализатора.

Расчет оптимальных значений осуществляется путем совершения итераций с определенным шагом до нахождения минимума функции оптимизации.

Выводы по главе 3

1. 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.

2. 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, сопоставимую с лабораторными методами испытаний.

3. Для оценки адекватности математической модели сравнивали доверительные интервалы откликов модели и соответствующих методов испытаний. Проведена оценка концентраций углеводородных групп, выхода дизельного топлива, температура помутнения. Полученные результаты являются удовлетворительными для целей проведения расчетов. Сравнение относительной активности катализатора, рассчитанной на модели, сравнивали со значениями активности катализатора рассчитанных по перепаду температуры в реакторе. Среднее относительное отклонение составило 5 %.

4. Для оптимизации процесса выбран метод векторной оптимизации. В качестве критериев оптимизации выбраны следующие параметры: температура помутнения, выход продукта, цетановое число, скорость дезактивации.

Глава 4. Повышение эффективности процесса каталитической гидродепарафинизации

На количество и качество продукта, получаемого в процессе каталитической гидродепарафинизации, оказывают влияние технологические параметры: расход сырья, температура, расход ВСГ, кроме того, состав сырья, поступающего на установку, и активность катализатора постоянно изменяется.

С использованием разработанной нестационарной математической модели процесса каталитической гидродепарафинизации было изучено влияние технологических параметров, состава сырья на выход и состав получаемого продукта и предложены рекомендации по повышению эффективности [113, 114].

4.1 Влияние технологических режимов на процесс гидродепарафинизации

Для проведения экспериментов с использованием модели выбраны два промышленных состава сырья (таблица 12), с высоким и низким содержанием нормальных парафинов. Расход сырья на установку устанавливается исходя из текущей потребности в продукте и рекомендаций коммерческого отдела.

Таблица 12 – Характеристика сырья установки для эксперимента

Параметры	Сырьё	
	Состав 1	Состав 2
н-парафины, % масс.	16,6	22,9
ароматические, % масс.	30,2	22,5
олефины, % масс.	4,4	3,2
нафтены, % масс.	17,2	18,7
изопарафины, % масс.	31,6	32,7
плотность, кг/м ³	856,2	835,1
фракционный состав		
10 %	257	216
50 %	314	288
90 %	366	351

Поэтому регулирование процесса, главным образом, осуществляется двумя параметрами: температурой процесса и расходом ВСГ.

Изменение расхода сырья не влияет на кинетические параметры реакций, но приводит к уменьшению/увеличению времени нахождения сырья в реакционной зоне. От времени контакта зависит степень конверсии как целевых, так и побочных реакций. На рисунке 24 продемонстрировано изменение концентрации н-парафинов в продукте в зависимости от расхода сырья, на рисунке 25 показано изменение степени конверсии н-парафинов. Расчет проведен при температуре в реакторе 345 °С и кратности ВСГ 200 нм³/м³.

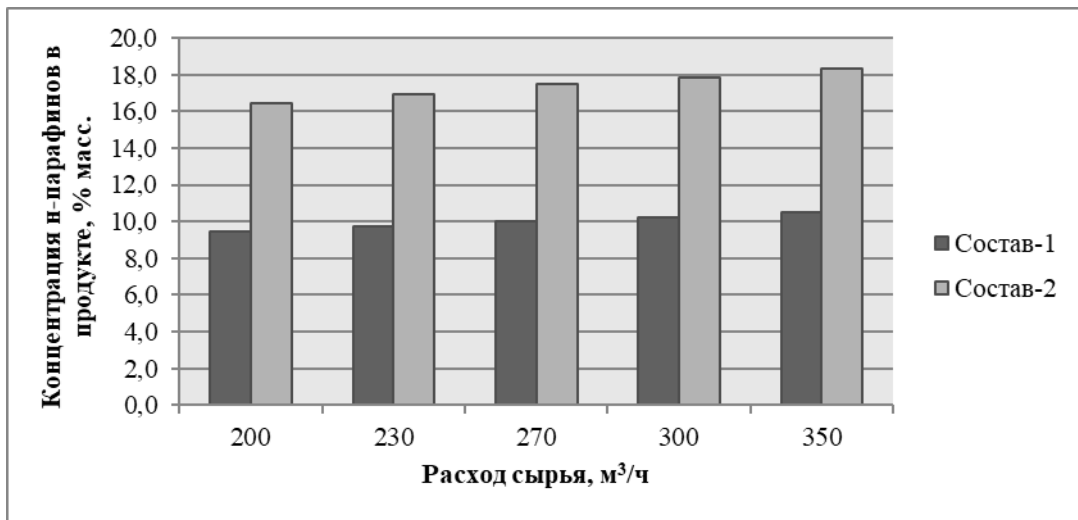


Рисунок 24 – Концентрация н-парафинов в стабильном гидрогенезате

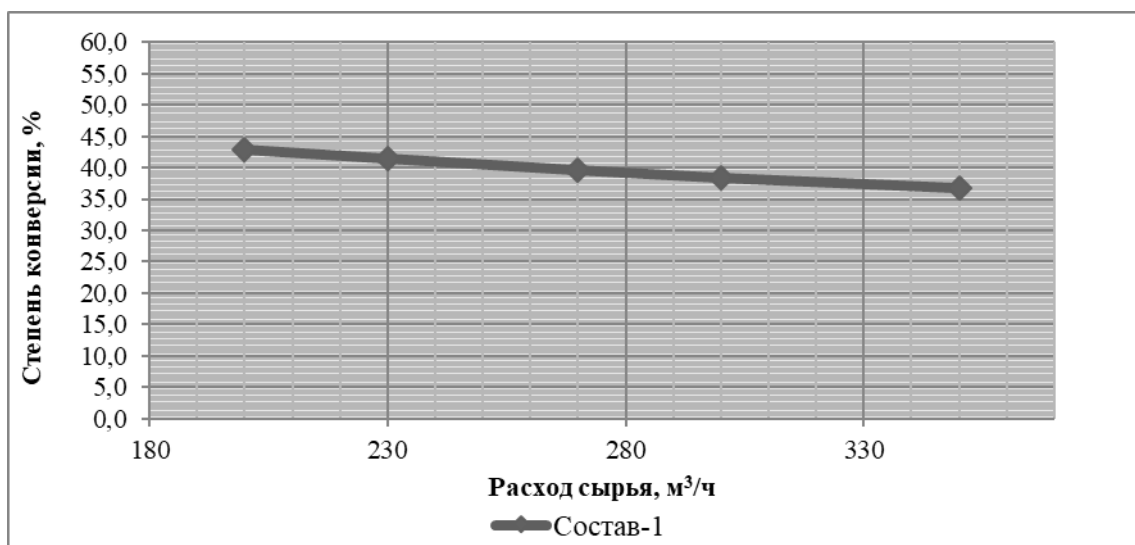


Рисунок 25 – Изменение степени конверсии н-парафинов для состава-1

На рисунке 26 представлен график зависимости конверсии н-парафинов от объёма переработанного сырья, т.е. в зависимости от падения активности катализатора для состава-2 (расход сырья 250 м³/ч, температура 345 °С).

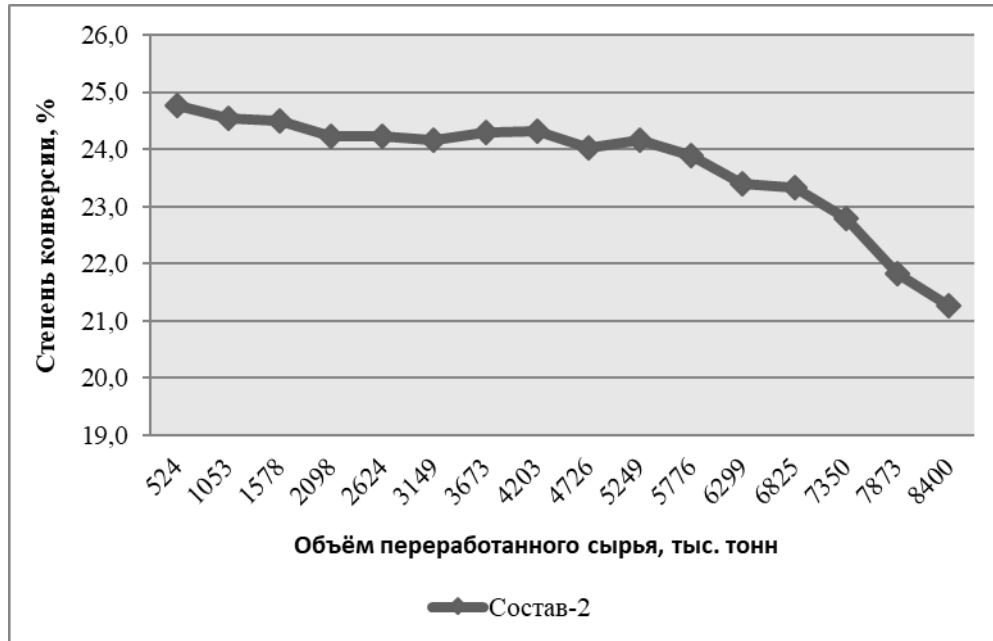


Рисунок 26 – Изменение степени конверсии в зависимости от объёма переработанного сырья (падение активности), состав-2

Рабочий температурный диапазон установки от 315 до 405 °С. Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса. Расчет на модели по определению влияния температуры проводили при следующих условиях: при постоянном расходе сырья 250 м³/ч, при уровне активности катализатора эквивалентном новому катализатору, кратность циркуляции (квенч-2) 250 нм³/м³, составы сырья в таблице 12.

На рисунках 27 и 28 показано влияние температуры в реакторе на конверсию н-парафинов. В среднем при повышении температуры в реакторе на 10 °С конверсия н-парафинов увеличивается на 5 % или уменьшается концентрация н-парафинов в продукте на 1 %.

На рисунке 29 представлена зависимость выхода продукта (стабильного гидрогенизата) от температуры процесса. Уменьшение выхода продукта с

повышением температуры процесса происходит из-за увеличения скорости реакций гидрокрекинга и повышенному образованию углеводородных газов.

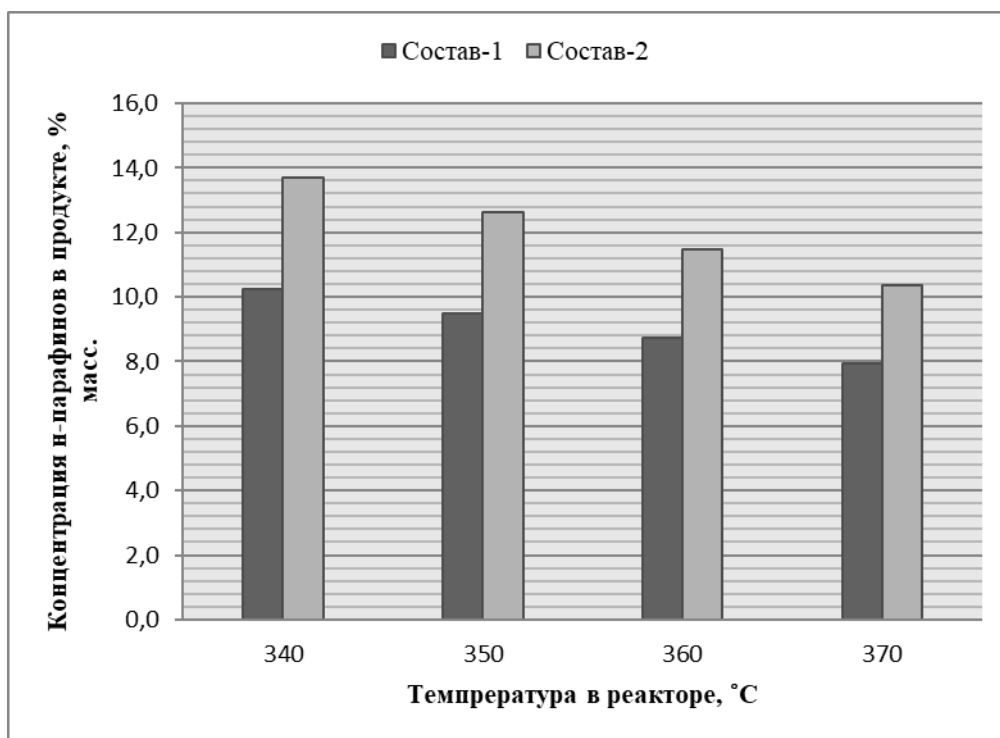


Рисунок 27 – Концентрация н-парафинов в продукте (стабильный гидрогенезат)

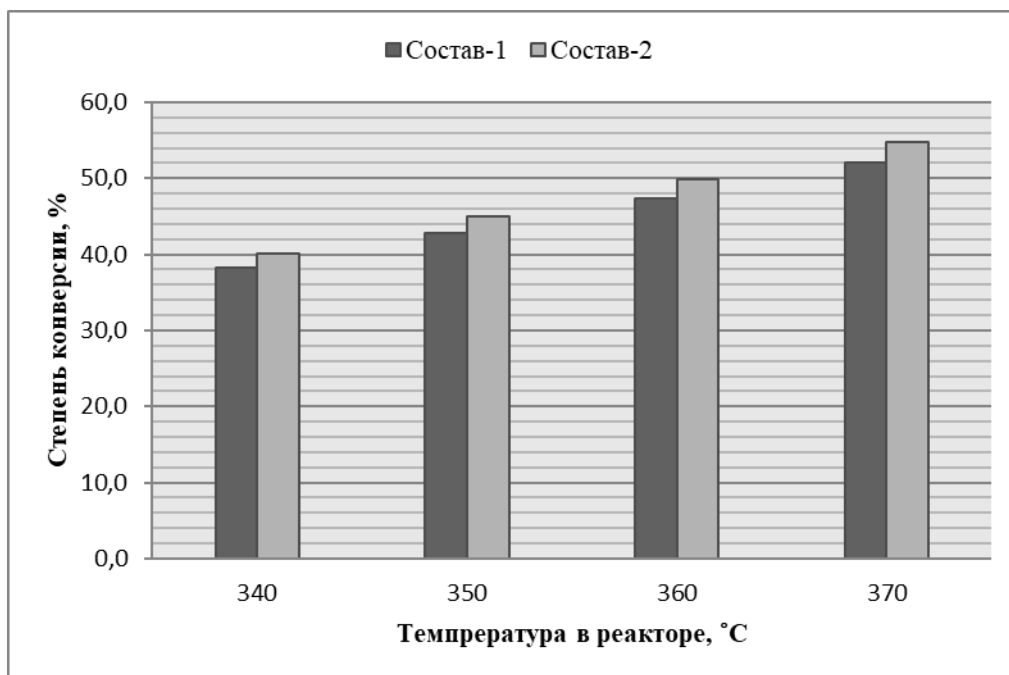


Рисунок 28 – Конверсия н-парафинов

Водород играет важную роль в процессе каталитической гидродепарафинизации. Изменение расхода водородсодержащего с одной стороны приводит к изменению объемной скорости и времени контакта газопродуктовой смеси с катализатором. С другой стороны, влияние расхода ВСГ проявляется через парциальное давление водорода, так, увеличение расхода ВСГ приводит к повышению давления и смещению равновесия реакций гидрирования-дегидрирования в сторону гидрирования. Парциальное давление зависит также от концентрации водорода в ВСГ (не менее 70 % об. водорода). Состав ВСГ за период эксплуатации был стабильным, в модель для расчета заложен усредненный состав, представленный в таблице 13.

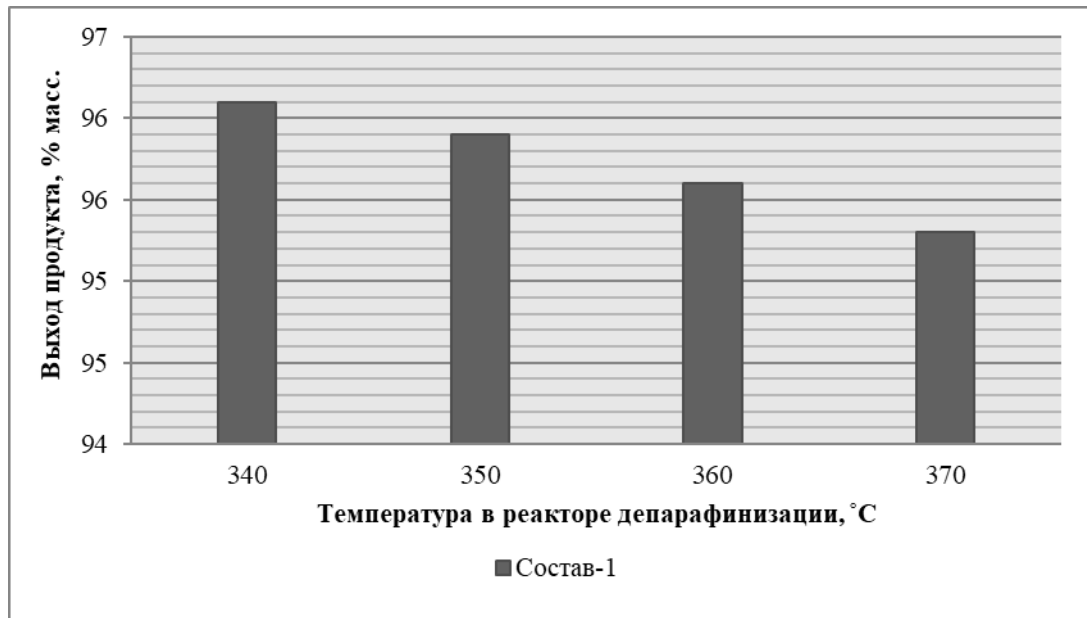


Рисунок 28 – Выход продукта

Таблица 13 – Состав водородсодержащего газа

Компонент	Концентрация, % об.	Компонент	Концентрация, % об.
Водород	91,4	Изо-бутан	0,3
Метан	4,5	Пентан	0,1
Этан	1,8	И-пентаны	0,1
Пропан	1,1	Гексаны	0,1
Н-бутан	0,3	Сероводород	0,3

Первой стадией механизма целевых реакций процесса (гидрокрекинг и изомеризация) является стадия образования олефинов с последующим образованием высокореакционных карбокатионов. При повышении парциального давления водорода снижается скорость всех реакций протекающих через стадию гидрирования-дегидрирования, в том числе уменьшается скорость нежелательных реакций образования кокса на поверхности катализатора. Таким образом, изменением скорости подачи ВСГ в реактор можно уменьшать скорость дезактивации катализатора, но при этом степень конверсии n-парафинов должна обеспечивать надлежащие низкотемпературные свойства продукта. Кратность подачи ВСГ должна быть не менее $150 \text{ нм}^3/\text{м}^3$ при этом скорость подачи ВСГ не более $72000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ (максимально $225 \text{ нм}^3/\text{м}^3$, при полной загрузке реактора по сырью $320 \text{ м}^3/\text{ч}$).

На рисунках 29, 30 продемонстрировано влияние расхода ВСГ на конверсию n-парафинов и на скорость дезактивации катализатора.

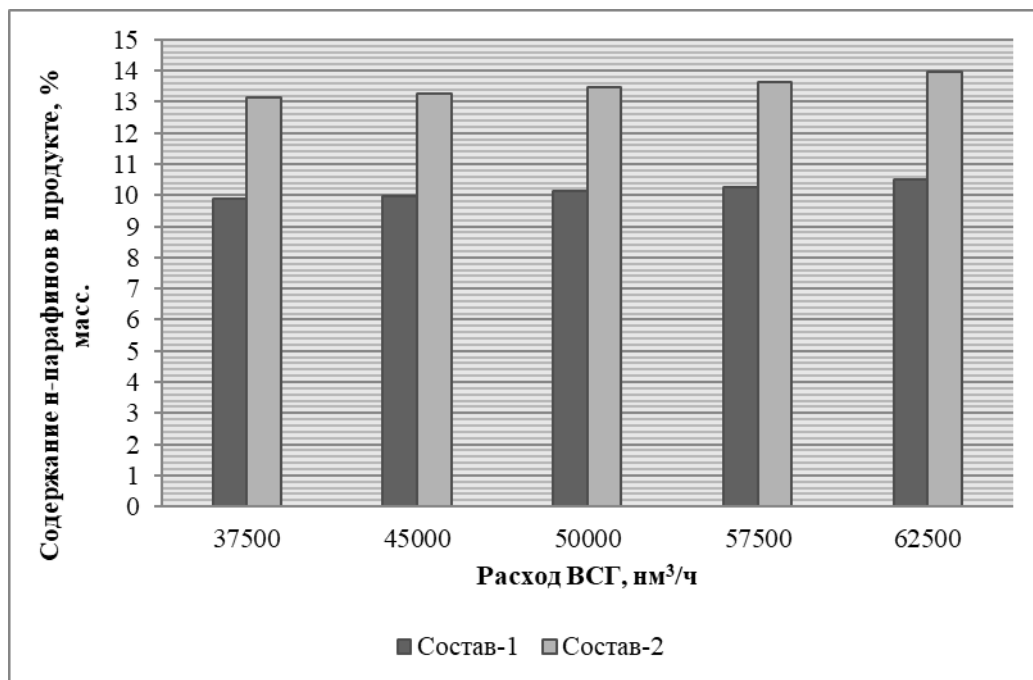


Рисунок 29 – Содержание n-парафинов в продукте в зависимости от расхода ВСГ

При проведении эксперимента на модели было осуществлено при следующих условия: расход сырья – $250 \text{ м}^3/\text{ч}$, температура в реакторе – $345 \text{ }^\circ\text{C}$,

начальная относительная активность катализатора 100 %, расход ВСГ от 37500 до 62500 нм³/ч, составы – таблица 12.

Увеличение расхода ВСГ на 7500 нм³/ч уменьшает степень конверсии нормальных парафинов на 1,0 – 1,5 %. От скорости подачи ВСГ (от парциального давления водорода) в большей степени зависит скорость дезактивации катализатора. В условиях эксперимента средняя скорость дезактивации при увеличении расхода ВСГ на 15000 нм³/ч уменьшается на 1,5 °С/млн. тонн сырья (таблица 14).

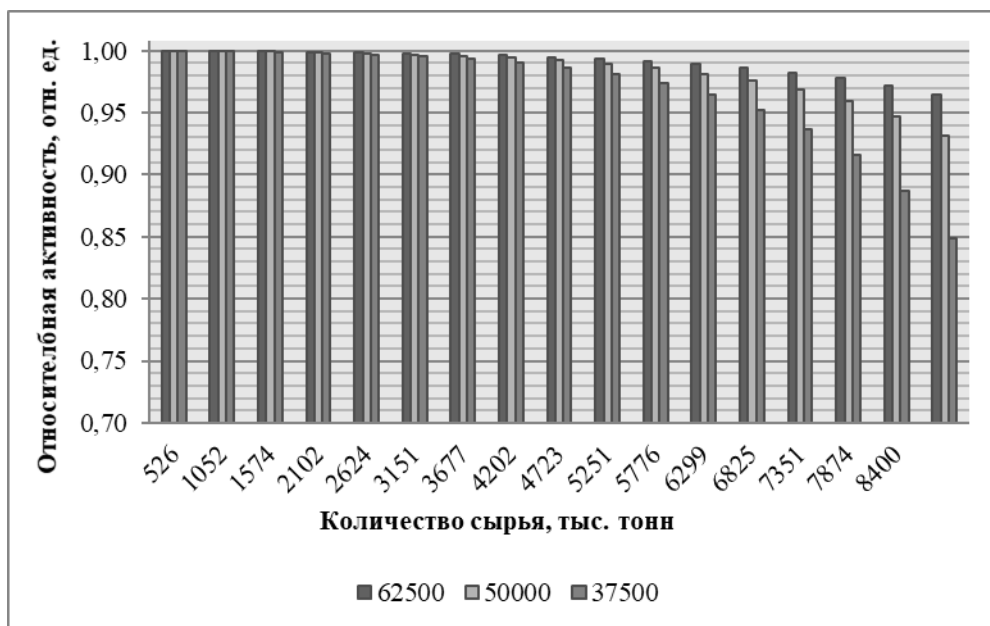


Рисунок 30 – Изменение активности катализатора в зависимости от расхода ВСГ (состав-1)

Таблица 14 – Скорость дезактивации катализатора

млн. тонн	Скорость дезактивации, °С/млн. тонн		
	37500 нм ³ /ч ³	50000 нм ³ /ч ³	62500 нм ³ /ч ³
1	2	3	4
0,0 – 1,1	0,2	0,2	0,1
1,1 – 2,1	0,4	0,2	0,2
2,1 – 3,2	0,7	0,4	0,3
3,2 – 4,2	1,3	0,7	0,4
1	2	3	4
4,2 – 5,3	2,3	1,1	0,6
5,3 – 6,3	4,0	1,9	1,0

6,3 – 7,4	6,7	3,0	1,5
7,4 – 8,4	12,4	5,2	2,5

4.2 Расчет оптимальных режимов с учетом условий нестационарности процесса гидродепарафинизации

Расчет оптимальных режимов в условиях нестационарности процесса является одной из главных задач, решение которой позволит снизить эксплуатационные затраты. Для решения задачи оптимизации необходимо провести прогнозный расчет. Оптимизация процесса была проведена для двух параметров – температура процесса и расход ВСГ. Рекомендации по оптимальной температуре и расходу ВСГ рассчитаны для двух видов сырья при разных расходах. Рекомендуемые оптимальные режимы представлены в таблицах 15, 16.

Таблица 15 – Рекомендуемые оптимальные значения температуры и расхода ВСГ с учетом нестационарности процесса для состава-1

Состав-1				
Параметры	200, м ³ /ч	250, м ³ /ч	300, м ³ /ч	Z, тыс. тонн
1	2	3	4	5
Температура, °С	330 - 331	335 - 336	341 - 342	1050
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	1 - 2	1 - 2	1 - 2	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 31000	30000 - 31000	30000 - 31000	
Температура, °С	330 - 332	336 - 337	342 - 343	2100
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	1 - 2	1 - 2	1 - 3	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 31000	30000 - 31000	30000 - 31000	
Температура, °С	332 - 334	337 - 339	343 - 346	3150
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	2 - 3	2 - 3	2 - 4	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	31000 - 33000	30000 - 31000	30000 - 31000	
1	2	3	4	5
Температура, °С	334 – 337	339 - 342	346 - 349	4200

Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	3 - 4	3 - 4	3 - 5	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	33000 - 36000	31000 - 33000	30000 - 31000	
Температура, °С	337 - 340	342 - 346	349 - 354	
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	3 - 5	4 - 5	5 - 7	5250
Расход ВСГ, нм ³ /ч	36000 - 41000	31000 - 33000	31000 - 33000	
Температура, °С	340 - 346	346 - 352	354 - 361	
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	5 - 6	5 - 6	6 - 8	6300
Расход ВСГ, нм ³ /ч	41000 - 47000	33000 - 35000	31000 - 33000	
Температура, °С	346 - 353	352 - 361	361 - 370	
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	6 - 7	6 - 8	7 - 9	7350
Расход ВСГ, нм ³ /ч	47000 - 54000	35000 - 40000	30000 - 35000	
Температура, °С	353 - 362	361 - 370	370 - 380	
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	7 - 8	7 - 9	8 - 10	8400
Расход ВСГ, нм ³ /ч	54000 - 62000	40000 - 45000	30000 - 40000	

Таблица 16 – Рекомендуемые оптимальные значения температуры и расхода ВСГ с учетом нестационарности процесса для состава-2

Состав-2				
Параметры	200, м ³ /ч	250, м ³ /ч	300, м ³ /ч	Z, тыс. тонн
1	2	3	4	5
Температура, °С	335 - 336	341 - 342	346 - 347	
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	1 - 2	1 - 2	1 - 2	1050
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 31000	30000 - 31000	30000 - 31000	
Температура, °С	336 - 338	342 - 343	347 - 349	
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	1 - 2	1 - 2	2 - 3	2100
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 31000	30000 - 31000	30000 - 31000	
1	2	3	4	5

Температура, °С	338 - 341	343 – 346	349 - 351	3150
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	2 - 3	2 – 3	2 - 3	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	30000 - 32000	30000 - 31000	30000 - 31000	
1	2	3	4	5
Температура, °С	341 - 345	346 - 350	351 - 355	4200
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	3 - 4	3 - 4	3 - 4	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	31000 - 33000	30000 - 32000	30000 - 31000	
Температура, °С	345 - 349	350 - 356	355 - 361	5250
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	4 - 5	5 - 6	5 - 6	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	33000 - 36000	31000 - 33000	31000 - 33000	
Температура, °С	349 - 356	356 - 364	361 - 369	6300
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	6 - 7	6 - 8	7 - 8	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	36000 - 40000	33000 - 36000	31000 - 33000	
Температура, °С	356 - 365	364 - 373	369 - 378	7350
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	7 - 9	8 - 9	8 - 9	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	40000 - 45000	36000 - 40000	33000 - 36000	
Температура, °С	365 - 375	373 - 383	378 - 389	8400
Скорость подъёма температуры, °С/млн. тонн	9 - 10	9 - 10	10 - 12	
Расход ВСГ, нм ³ /ч	45000 - 50000	40000 - 44000	36000 - 43000	

Переработка сырья с небольшим содержанием нормальных парафинов (состав-1) не требует высокой температуры, т.к. для достижения требуемых низкотемпературных свойств достаточная степень конверсии составляет около 30 – 40 %. Однако для данного сырья отмечена более высокая скорость дезактивации катализатора, для снижения скорости дезактивации требуется повышение расхода ВСГ. При переработке сырья с высоким содержанием нормальных парафинов (состав-2) требуется более высокая температура (на 10 – 15 °С выше) и степень конверсии н-парафинов свыше 50 %. При повышенной температуре повышается и скорость дезактивации, однако несколько ниже, чем скорость дезактивации при переработке сырья-1. Для снижения

скорости дезактивации подается ВСГ в количествах, приведенных в таблице 16. По расчетным данным и данным мониторинга установки использование рекомендаций, представленных в таблицах 15, 16 позволяет увеличить ресурс активности катализатора до 10 %.

4.3 Оценка эффективности работы установки гидродепарафинизации

С учетом рекомендаций данных в предыдущем разделе была проведена оценка эффективности работы установки гидродепарафинизации за период эксплуатации. На рисунках 31, 32 представлены расчетные оптимальные и заводские параметры температура в реакторе и расход ВСГ соответственно. Как видно из графиков в некоторых случаях процесс можно было вести при более низких значениях температуры.

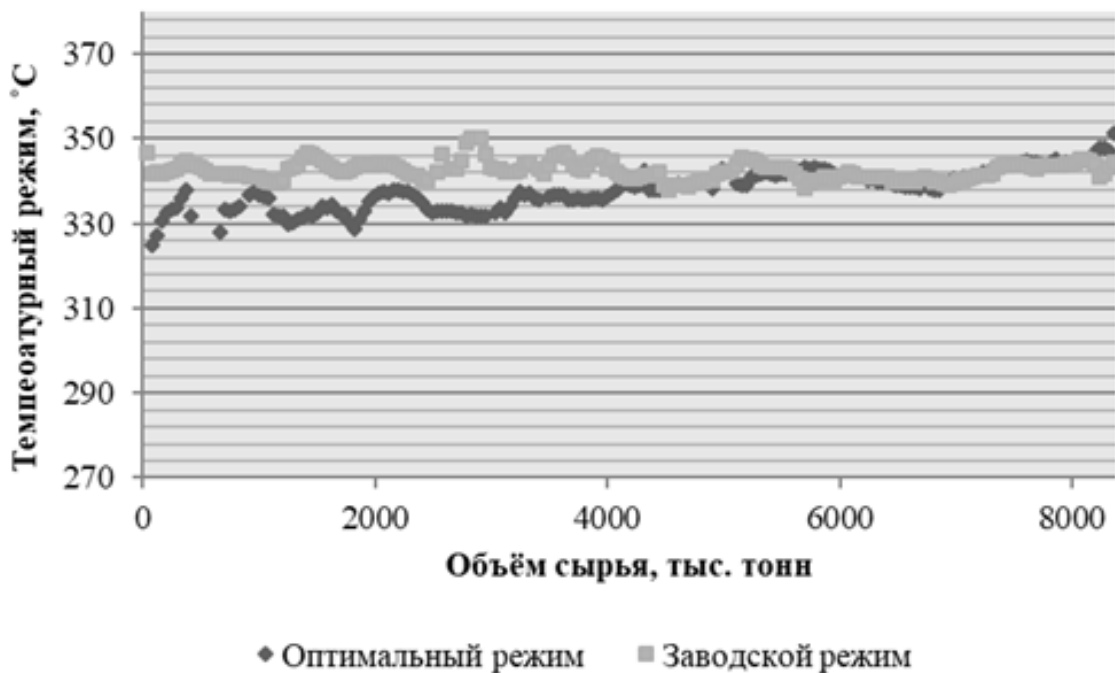


Рисунок 31 – Фактическая и оптимальная температура в реакторе гидродепарафинизации

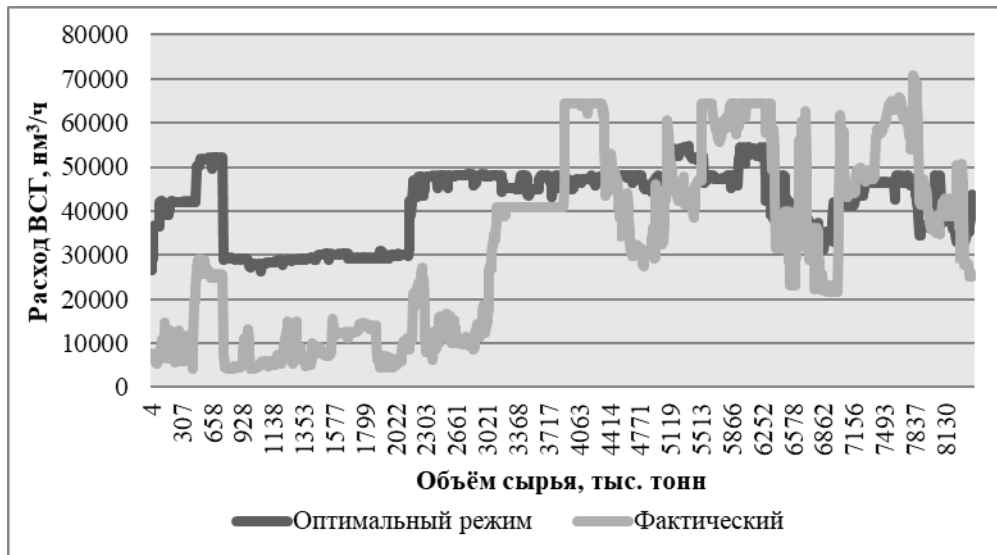


Рисунок 32 – Расход ВСГ процесса фактический и оптимальный

На рисунке 33 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.

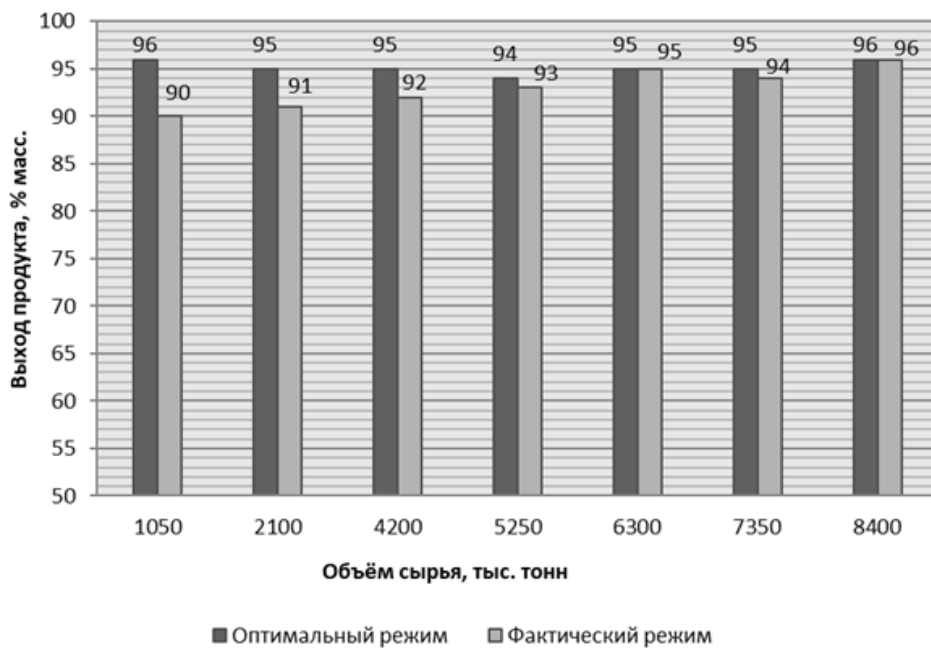


Рисунок 33 – Выход продукта при оптимальном и фактическом режиме

По мере снижения активности катализатора происходит увеличение выхода продукта и ухудшению его низкотемпературных свойств.

Изменение активности катализатора при оптимальном и фактическом режимах продемонстрировано на рисунке 34.

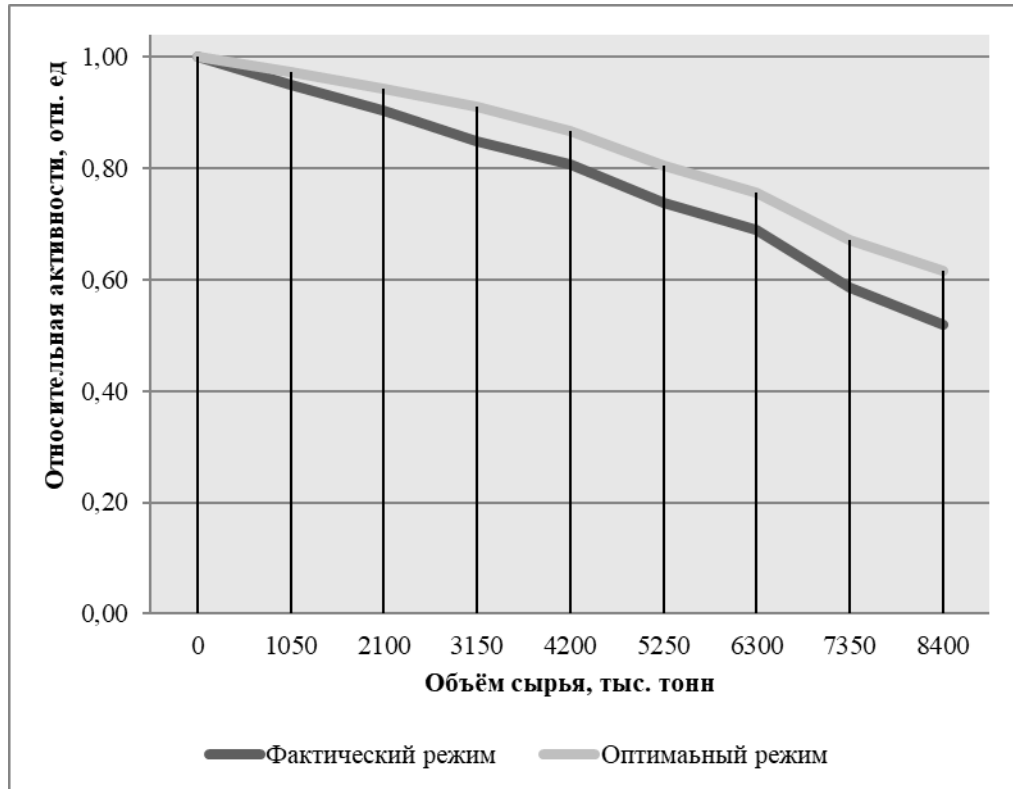


Рисунок 34 – Относительная активность при оптимальном и фактическом режимах

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

4.4 Оценка параметров процесса гидродепарафинизации при вовлечении тяжелых фракций

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 17.

Таблица 17 – 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

На рисунках 35, 36, 37, 38 представлены результаты расчета трех видов сырья с учетом рекомендаций по оптимальным режимам.

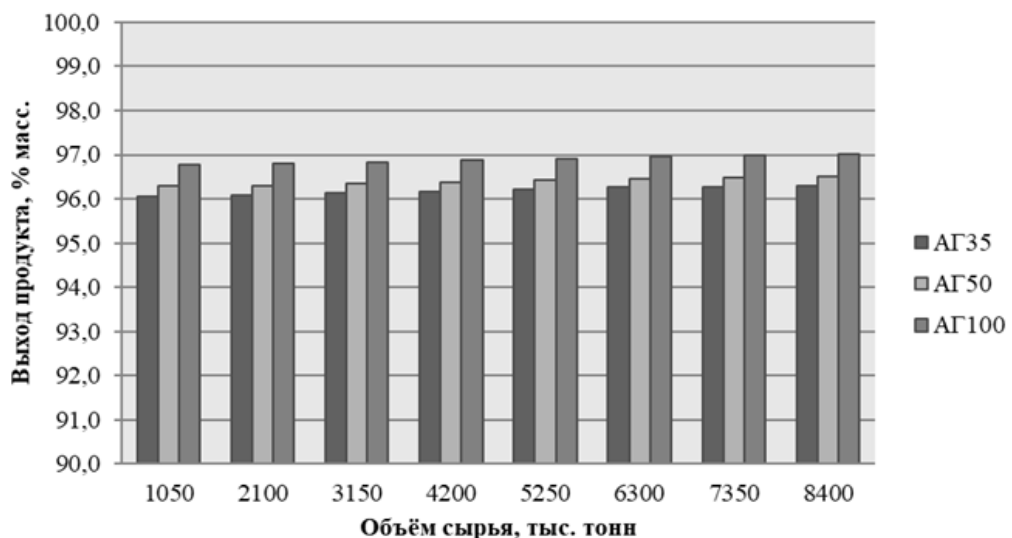


Рисунок 35 – Средний выход продукта в условиях нестационарности

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 модельному составу-1 (таблица 12), исходя из рекомендованных параметров (таблица 15) температура в реакторе на начальном этапе переработки будет относительно не высокой (при 250 м³/ч) и составит 335 – 340 °С для обеспечения конверсии н-парафинов на уровне 20 – 40 %.

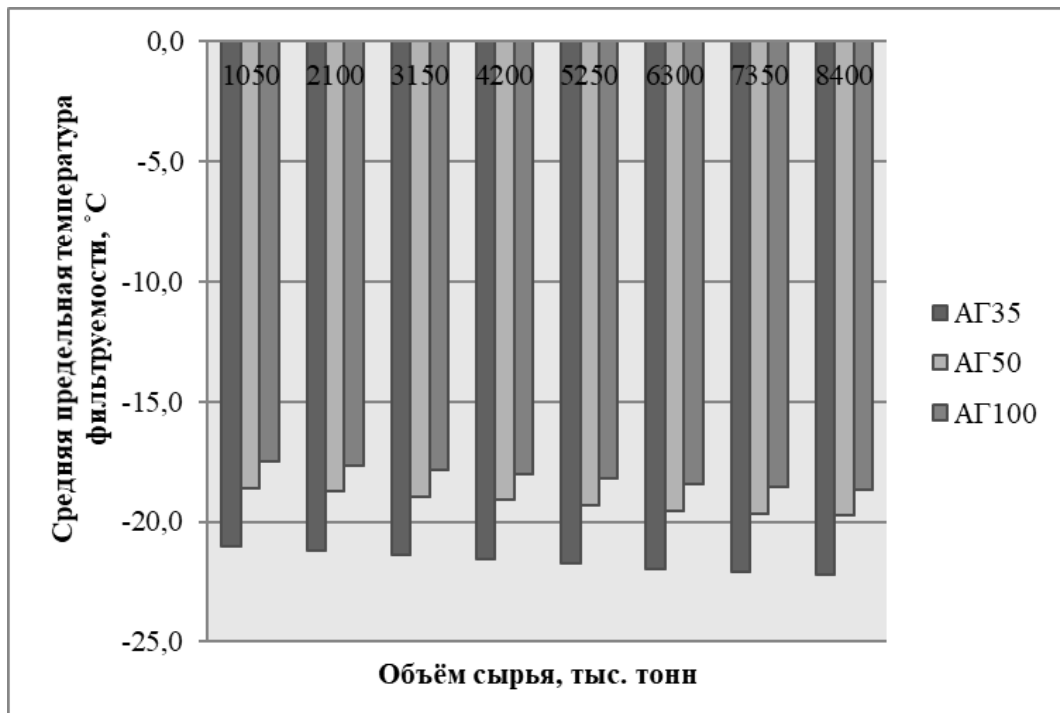


Рисунок 36 – Среднее значение температуры предельной фильтруемости

Результаты расчетов указывают на то, что вовлечение атмосферного газойля в процесс каталитической гидродепарафинизации позволяет вырабатывать компонент дизельного топлива с требуемым качеством. 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.

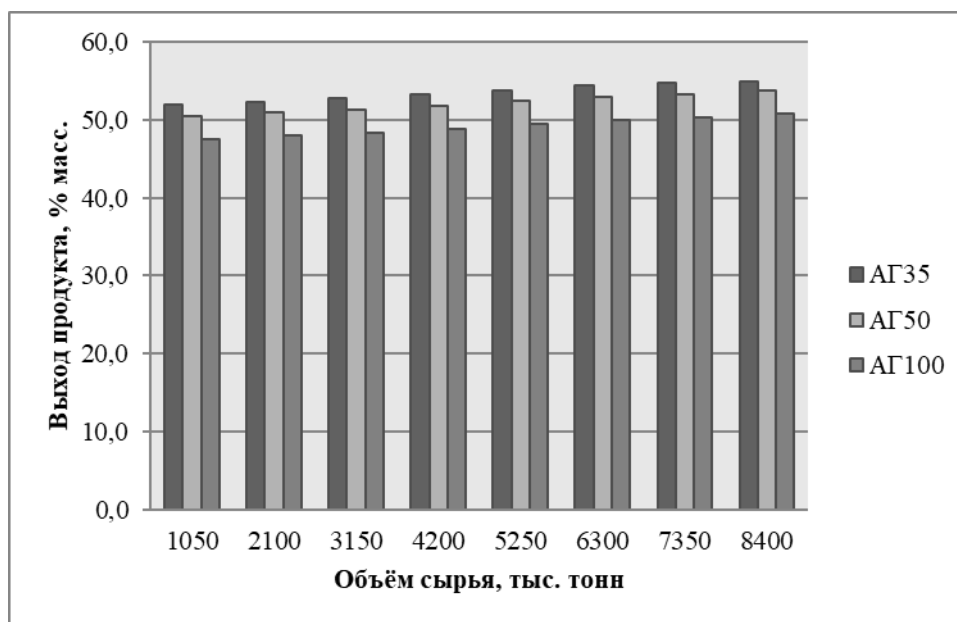


Рисунок 37 – Среднее значение температуры цетанового числа

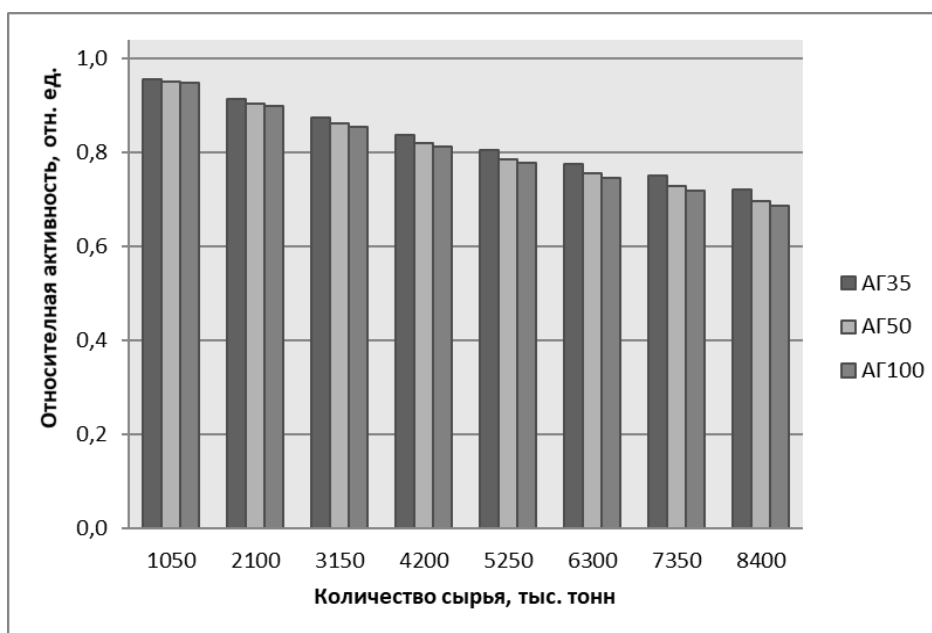


Рисунок 38 – Активность катализатора для исследуемых составов

Цетановое число связано с содержанием парафинов. Скорость дезактивации катализатора с увеличением доли атмосферного газойля увеличивается, это связано с более высоким содержанием ароматических углеводородов. Как

показывают расчеты, при поддержании оптимального режима в реакторе гидродепарафинизации, скорость дезактивации удастся значительно снизить.

Акт о внедрении компьютерной моделирующей системы и модели процесса каталитической гидродепарафинизации дизельного топлива в научно-производственных целях получен от ООО «КИНЕФ». Данный акт подтверждает, что расчеты, полученные на модели, могут быть использованы предприятием при мониторинге, оптимизации, прогностических расчетах с учетом состава перерабатываемого сырья

Акт о внедрении модели представлен в Приложении А.

Заключение

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:

$$a_j = A \cdot \exp(-\alpha_j \cdot C_k)$$

где a_j – относительная активность катализатора; A и α_j – коэффициенты, рассчитываемые исходя из экспериментальных данных о количестве образовавшегося кокса и температурных режимов процесса.

Количество кокса на катализаторе рассчитывается решением системы дифференциальных уравнений кинетической модели процесса. в зависимости от общего объема и углеводородного состава переработанного сырья. Скорость реакций образования кокса на два порядка ниже скоростей целевых реакций гидрокрекинга и гидроизомеризации, скорости которых составляют порядка 10^{-2} с^{-1} и $10^{-2} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно.

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. После программной реализации модели процесса гидродепарафинизации, и уточнения констант скоростей реакций и коэффициентов дезактивации путем решения обратной кинетической задачи с минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных данных проведена оценка доверительных интервалов откликов модели по отношению к моделируемой ХТС. Откликами модели приняты концентрации углеводородных групп, выход продукта, температура помутнения, относительная активность катализатора. Доверительные интервалы указанных параметров сопоставимы с соответствующими лабораторными методами. Абсолютная погрешность расчета содержаний групп углеводородов не превышает 2 % мас. (температура 270–350 °С, расход сырья в 295–325 м³/ч, расход водородсодержащего газа 10000–80000 нм³/ч), что обусловлено учетом термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса.

4 Разработанный алгоритм оптимизации позволяет рассчитывать рекомендуемые оптимальные параметры (температура процесса и расход ВСГ) 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. Точность рекомендаций в известной степени зависит от точности самой модели. При оптимизационных расчетах действующей установки точность рекомендаций по оптимизации во многом зависит от точности определения текущей 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 высокая скорость дезактивации катализатора.

Список сокращений и условных обозначений

АГ – атмосферный газойль

БВ – бензин висбрекинга

ВСГ – водородсодержащий газ

ДФ – дизельная фракция

Изо-парафины - алканы с разветвленной углеродной цепью

Н-парафины - алканы с прямой углеродной цепью

НТС – низкотемпературные свойства

ПТФ – предельная температура фильтруемости

ТЗ – температура застывания

ТП – температура помутнения

ТП – температура помутнения

ХТС – химико-технологическая система

ЦВСГ – циркуляционный водородсодержащий газ

Список литературы

1. Федеральная служба государственной статистики. Россия в цифрах 2019. Краткий статический сборник. – Москва: Росстат, 2019. – 549 с.
2. Федеральная служба государственной статистики. Российский статический ежегодник. – Москва: Росстат, 2019. – 708 с.
3. Аналитическое агентство ООО «Автостат». Автомобильный рынок России 2019 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://autoreview.ru/>
4. Аналитический центр при правительстве Российской Федерации. ТЭК России – 2017 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ac.gov.ru/files/publication/a/17267.pdf>
5. Министерство энергетики Российской Федерации [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/activity/statistic/>
6. Федеральная служба государственной статистики. Торговля в России. - Москва: Росстат, 2019. – 708 с.
7. Аналитическое агентство ООО «Индексбокс Маркетинг». Маркетинговое исследование. Рынок дизельного топлива. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.indexbox.ru/new_files/research/files/IB_Demo_Rynok_diz_topl.pdf
8. ТР ТС 013/2011 Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». – М.: Стандартиформ, 2019. – 5 с.
9. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2019. – 15 с.
10. ГОСТ Р 55475-2013 Топливо дизельное зимнее и арктическое депарафинированное. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2019. – 12 с.
11. Камешков, А.В. Требования к низкотемпературным свойствам зимнего и арктического дизельных топлив в России и объем их производства /

А.В. Камешков, А.А. Гайле // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2015. – №29. – С.49.

12. Киселёва, Т.П. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 1 / Т.П. Киселёва, Р.Р. Алиев, О.М. Посохова, М.И. Целютина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №1. – С. 3.

13. Камешков, А.В. Разработка технологии получения экологически чистых зимнего и арктического дизельных топлив: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Камешков Алексей Викторович. – СПб., 2016. – 160 с.

14. Буров, Е.А. Исследование эффективности действия функциональных присадок в дизельных топливах различного углеводородного состава: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Буров Егор Александрович. – М., 2015. – 152 с.

15. Агаев, С.Г. Депарафинизация летнего дизельного топлива Антипинского НПЗ в постоянном электрическом поле высокого напряжения / С.Г. Агаев, Н.С. Яковлев, Е.Ю. Зима // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – №10. – С. 6.

16. Халин, А.Н. Депарафинизация летнего дизельного топлива производства Омского НПЗ в постоянном электрическом поле высокого напряжения / А.Н. Халин, С.В. Гультяев, С.Г. Агаев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – №11. – С. 20.

17. Генрих, И.О. Способ электростатической депарафинизации дизельных топлив для получения зимних сортов топлив в проточном режиме / И.О. Генрих, Б.И. Турышев, А.В. Шалдыбин // Инновации. – 2019. – №1. – С. 100.

18. Попов, Ю.В. Карбамидная депарафинизация высокопарафинистой нефти / Ю.В. Попов, С.М. Леденев, Я.Л. Ускач, М.А. Панарин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №4. – С. 7.

19. Попов, Ю.В. Карбамидная депарафинизация средних дистиллятов высокопарафинистой нефти / Ю.В. Попов, С.М. Леденев, Я.Л. Ускач, М.А. Петрухина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – №2. – С. 6.

20. Камешков, А.В. Влияние режима гидродепарафинизации на низкотемпературные свойства дизельной фракции / А.В. Камешков,

В.И. Федоров, К.В. Семикин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №4. – С. 3.

21. Груданова, А.И. Повышение эффективности производства низкозастывающих дизельных топлив регулированием состава катализаторов термогидрокаталитических процессов: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.07 / Алёна Игоревна Груданова. – М., 2015. – 182 с.

22. Груданова, А.И. Перспективные процессы производства дизельных топлив для холодного и арктического климата с улучшенными экологическими и эксплуатационными характеристиками / А.И. Груданова, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, С.А. Сергиенко, Л.А. Красильникова, О.М. Мисько // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – №12. – С. 3.

23. Лебедев, Б.Л. Производство зимнего дизельного топлива в России / Б.Л. Лебедев, И.П. Афанасьев, А.В. Ишмурзин, С.Ю. Талалаев, В.Э. Штеба, А.В. Камешков, П.И. Домнин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – №4. – С. 19.

24. Белинская, Н.С. Совершенствование работы сопряженной системы «реактор – колонна стабилизации» процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций нефти методом математического моделирования: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Белинская Наталия Сергеевна. – Томск, – 2015. – 170 с.

25. Чистяков, В.Н. Опыт освоения установки гидродепарафинизации дизельного топлива ГДС-850 / В.Н. Чистяков, Д.А. Пиджаков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – №7. – С. 7.

26. Хавкин, В.А. Опыт промышленной эксплуатации процесса каталитической депарафинизации дизельных дистиллятов. Секция 200 комплекса ЛКС 35-64 Сургутского ЗСК / Л.А. Гуляева, Л.А. Красильникова, О.И. Шмелькова, О.М. Мисько, И.П. Афанасьев, А.В. Ишмурзин // Мир нефтепродуктов. – 2012. – №1. – С. 15.

27. Афанасьев, И.П. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива при последовательном совмещении процессов депарафинизации на катализаторе СГК-1 и гидрообессеривания на катализаторе

КГУ-950 / И.П. Афанасьев, А.В. Ишмурзин, С.Ю. Талалаев, Б.Л. Лебедев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №4. – С. 10.

28. Камешков, А.В. Оптимизация производства различных видов зимнего дизельного топлива путём сочетания процесса депарафинизации и обработки депрессорно-диспергирующими присадками на базе ООО «КИНЕФ» / А.В. Камешков, С.Ю. Бурмистров, Л.В. Абрамова, Н.В. Тишов, Т.А. Симанова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №6. – С. 22.

29. Касюк, Ю.М. Опыт модернизации производства дизельного топлива с улучшенными низкотемпературными характеристиками // Ю.М. Касюк, О.А. Дружинин, Д.А. Мельчаков, С.В. Хандархаев, В.М. Пичугин, В.П. Твердохлебов, Ф.А. Бурюкин. – 2009. – №3. – С. 3.

30. Нападовский, В.В. Установка глубокого гидрооблагораживания дизельного топлива. Строительство и пуск в ОАО «НК РОСНЕФТЬ - КОМСОМОЛЬСКИЙ НПЗ» / В.В. Нападовский, В.В. Ежов, К.В. Баклашов, Ю.Н. Лебедев, А.С. Левандовский, В.В. Мелехин, В.Г. Зайцев // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №5. – С. 13.

31. Никитин, А.А. Разработка способа увеличения выпуска дизельного топлива зимнего в ОАО «СЛАВНЕФТЬ-ЯНОС» / А.А. Никитин, Е.Н. Карасев, Э.В. Дутлов, А.В. Пискунов, Д.В. Борисанов // Мир нефтепродуктов. – 2015. – №9. – С. 14.

32. Кузора, И.Е. Организация производства в ОАО «АНХК» дизельных топлив, соответствующих современным требованиям / И.Е. Кузора, И.Ю. Марущенко, С.А. Чалбышев, Р.Р. Алиев, М.В. Коваленко, В.И. Гурдин, Д.В. Лысанов, К.К. Симонов, М.И. Целютина, С.А. Кирюхина // Мир нефтепродуктов. – 2015. – №6. – С. 9.

33. Смирнов, В.К. Цеолитсодержащие катализаторы для гидрооблагораживания средних дистиллятов / В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман, Я.М. Полункин, Г.М. Шрагина, К.Б. Рудяк // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – №4. – С. 37.

34. Киселева, Т.П. Каталитическая депарафинизация: состояние и перспективы. Часть 2 / Т.П. Киселева, Р.Р. Алиев, О.М. Посохова, М.И. Целютина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2016. – №2. – С. 3.

35. Дружинин, О.А. О деструктивных методах гидрогенизационного облагораживания средних нефтяных дистиллятов с получением низкозастывающих дизельных топлив / О.А. Дружинин, С.В. Хандархаев, В.П. Твердохлебов, В.М. Пичугин, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, Н.Я. Виноградова // Технологии нефти и газа. – 2007. – №4. – С. 10.

36. Weiqiao, L. Investigation of physic-chemical properties and activity of hydroisomerization catalyst Pt/SAPO-11 promoted by additions of metals / L. Weiqiao, S. Tongming, Z. Quanfa, L. Ping, R. Jie, S. Yuhan // J. Fuel Chem. and Technol. – 2010. – Vol. 38. – №2. – P. 212.

37. Lynch T.R. Process chemistry of lubricant base stocks / T.R. Lynch – Canada, Mississauga: CRC Press, 2008. – 369 p.

38. Costas, S.T. Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites / S.T. Costas, G.V. Athanasios, P.E. Nicholas // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – Vol. 39. – P. 307.

39. Deldari, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins / H. Deldari // Applied Catalysts A: General. – 2005. – 293. – P. 1.

40. Дружинин, О.А. Деструктивные гидрогенизационные процессы при получении низкозастывающих дизельных топлив: дис. ... канд. хим. наук : 05.17.07 / Дружинин Олег Александрович. – Красноярск, – 2009. – 144 с.

41. Thomas, F. Applications of zeolites in petroleum refining / F. Thomas, Jr. Degnan // Topics in Catalysis. – 2000. – Vol. 13. – P. 349.

42. Киселёва, Т.П. Усовершенствованные катализаторы депарафинизации для получения низкозастывающего дизельного топлива / Т.П. Киселева, Р.Р. Алиев, С.А. Скорникова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №9. – С. 16.

43. Киселёва, Т.П. Система катализаторов гидроочистки и депарафинизации для получения дизельного топлива ЕВРО / Т.П. Киселёва, О.М. Посохова, М.И. Целютина, И.Д. Резниченко, Р.Р. Алиев, С.А. Скорникова // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2014. – №2. – С. 45.

44. Киселёва, Т.П. Влияние природы цеолита на эффективность катализаторов гидроизомеризации и гидродепарафинизации нефтяных фракций / Т.П. Киселёва, А.Ф. Гизетдинова, Р.Р. Алиев, С.А. Скорникова // Мир нефтепродуктов. – 2015. – №4. – С. 17.

45. Costas, S.T. Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites / S.T. Costas, G.V. Athanasios, P.E. Nicholas // Ind. Eng. Chem. Res. – 2000. – 39. – P. 307.

46. Восмери́ков, А.В. Влияние способа введения и концентрации железа на кислотные и каталитические свойства цеолита / А.В. Восмери́ков, Л.Л. Короби́цына, Н.В. Арбу́зова // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – №2. – С. 299.

47. Болдушевский, Р.Э. Исследование эффективности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа / Р.Э. Болдушевский, В.М. Капустин, Е.А. Чернышева и др. // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. – №4. – С. 79.

48. Патент 2205689 Россия, МПК 7 В01J29/072/ Способ получения высококремнеземных цеолитов / А.В. Восмери́ков, Л.Л. Короби́цына, Л.Н. Восмери́ков; Заявл. 28.09.2001, Опубл. 10.06.2003.

49. Дружинин, О.А. О деструктивных методах гидрогенизационного облагораживания средних нефтяных дистиллятов с получением низкозастывающих дизельных топлив / О.А. Дружинин, С.В. Хандархаев, В.П. Твердохлебов, В.М. Пичугин, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, Н.Я. Виноградова // Технологии нефти и газа. – 2007. – №4. – С. 10.

50. Жоров Ю.М. Расчеты и исследования химических процессов нефтепереработки / Ю.М. Жоров. М: Химия, 1978. – 378 с.

51. Ho, T.C. Kinetic Modeling of Large-Scale Reaction System / T.C. Ho // *Catalysis Reviews*. – 2008. – Vol. 50. – Issue 3. – P. 287.

52. Иванчина, Э.Д. Основные этапы создания и развития методологии построения математических моделей многокомпонентных каталитических процессов / Э.Д. Иванчина // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2013. – №10. – С. 3.

53. Кравцов, А.В. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.

54. Кравцов, А.В. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина. – Томск: СТТ, 2000. – 192 с.

55. Афанасьева, Ю.И. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива / Ю.И. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.К. Занин, А.А. Татаурщиков // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 3. – №3. – С. 121.

56. Кривцова, Н.И. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции / Н.И. Кривцова, Е.Б. Кривцов, Э.Д. Иванчина, А.К. Головкин // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – №8-3. – С. 640.

57. Кривцова, Н.И. Исследование активности промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива на математической модели / Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, А.А. Татаурщиков, И.К. Занин // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2014. – Т. 57. – №11. – С. 81.

58. Tang X. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from chinese shale oil / Tang X., Li S., Yue C., He J., Hou J. // *Oil Shale*. – 2013. – Vol. 30. – №4. – P. 517.

59. Hua, L. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors / L. Hua, Y. Jinliang, H. Weng, J. Wang // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. – 2015. – Vol. 17. – №2. – P. 1.

60. Лебедев, А.В. Систематическая процедура упрощения кинетических механизмов химических процессов [Электронный ресурс] / А.В. Лебедев, М.В. Окунь, А.Е. Баранов, М.А. Деминский, Б.В. Потапкин // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – Режим доступа: www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-09-06-001.pdf

61. Самойлов, Н.А. Некоторые проблемы математического моделирования / Н.А. Самойлов, И.Б. Грудников, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – № 3. – С. 26.

62. Анайманович, В.А. Математическая модель реактора процесса гидроочистки дизельного топлива / В.А. Анайманович, В.В. Сотников, Н.В. Лисицын, А.Н. Борзов, М.А. Зайцева // Известия Орловского государственного технического университета. Серия: Информационные системы и технологии. – 2006. – №1-2. – С. 7.

63. Сотников, В.В. Математическая модель для управления процессом гидроочистки ДТ / В.В. Сотников, А.Н. Борзов, Д.А. Сибаров, Н.В. Лисицын // Известия Орловского государственного технического университета. Серия: Информационные системы и технологии. – 2004. – №3(4). – С. 43.

64. Sharifi, K. Использование метода опорных векторов для прогнозирования выхода продуктов гидрокрекинга / K. Sharifi, A. Safiri, M. Haghghi Asl, H. Adib, B. Nonahal // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 227.

65. Fan C. Моделирование влияния свойств сырья на распределение продуктов промышленного процесса гидрокрекинга / C. Fan, J. Long // Нефтехимия. – 2020. – № 2. – С. 192.

66. Becker, P.J. A single events microkinetic model for hydrocracking of vacuum gas oil / P.J. Becker, N. Serranda, B. Celsea, D. Guillaumea, H. Dulot // Computers and Chemical Engineering. – 2017. – №98. – P. 70.

67. Хавкин, В.А. Превращение углеводородов в процессе гидрокрекинга / В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, Е.А. Чернышева, С.М. Петров, А.И. Лахова // Мир нефтепродуктов. – 2017. – №4. – С. 4.

68. Лысенкова, С.А. О математическом моделировании каталитического крекинга / С.А. Лысенкова // Вестник кибернетики. – 2018. – № 4. – 107.

69. Вялых, И.А. Математическое моделирование реакторного блока установки каталитического крекинга нефтяного сырья в среде MATLAB / И.А. Вялых, С.Н. Кондрашов, А.Г. Шумихин // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – Т. 10. – С. 98.

70. Пашаева, Б.А. Синтез управления процессом каталитического крекинга нефти с использованием прогнозирующей модели / Б.А. Пашаева // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 1. – С. 12.

71. Иванчина, Э.Д. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Назарова, В.И. Стебенева, Т.А. Шафран, С.В. Киселева, Д.В. Храпов, Н.В. Короткова, Р.В. Есипенко // Катализ в промышленности. – 2017. – № 6. – С. 477.

72. Сейтенова, Г.Ж. Моделирование работы промышленного лифт-реактора каталитического крекинга / Г.Ж. Сейтенова, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, Г.Ю. Назарова, Е.В. Францина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 3. – С. 16.

73. Ивашкина, Е.Н. Математическое моделирование процесса каталитического крекинга / Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина, Г.Ю. Назарова // Деловой журнал. – 2019. – №9. – С. 114.

74. Иванчина, Э.Д. Влияние группового состава сырья на октановое число и состав бензиновой фракции процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята / Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Назарова, Г.Ж. Сейтенова // Нефтехимия. – 2018. – Т.58. – №2. – С. 180.

75. Шура, И.А. Математическая модель для управления процессом каталитического риформинга / И.А. Шура, В.В. Сотников, Д.А. Сибаров // Известия Орловского государственного университета. Серия: информационные системы и технологии. – 2008. – №1-3. – С. 307.

76. Гынгазова, М.С. Кинетическая модель процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с движущимся слоем катализатора / М.С. Гынгазова, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, М.В. Короленко, Д.Д. Уваркина // Катализ в промышленности. – 2010. – № 6. – С. 41.

77. Костенко, А.В. Использование нестационарной кинетической модели для оценки и прогнозирования активности и стабильности платиновых катализаторов в промышленном процессе риформинга бензинов / А.В. Костенко, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.Л. Абрамов // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 5. – С. 103.

78. Шарова, Е.С. Мониторинг промышленной эксплуатации катализаторов риформинга с использованием компьютерной моделирующей системы / Е.С. Шарова, Д.С. Полубоярцев, Н.В. Чеканцев, А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина // Катализ в промышленности. – 2009. – № 3. – С. 29.

79. Короленко, М.В. Оптимизация работы блока платформинга установки Л-35/11-1000 ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ» с применением расчетов на математической модели процесса / М.В. Короленко, М.С. Гынгазова, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №2. – С. 10.

80. Белинская, Н.С. 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 // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – №3. – С. 129.

81. Белинская, Н.С. Исследование закономерностей превращения углеводородов в реакторах риформинга и гидродепарафинизации с целью увеличения ресурса перерабатываемого сырья методом математического моделирования / Н.С. Белинская, Г.Ю. Силко, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Е.В. Францина, С.А. Фалеева // Фундаментальные исследования. – 2013. – №8. – С. 534.

82. Белинская, Н.С. Оптимизация технологического режима установки гидродепарафинизации дизельных топлив методом математического моделирования / Н.С. Белинская, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина, Г.Ю. Силко, Е.В. Францина // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – №11. – С. 90.

83. Frantsina, E.V. 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. – P. 012002.

84. Белинская, Н.С. Расчеты на модели и мониторинг работы колонны стабилизации на установке гидродепарафинизации дизельных топлив / Н.С. Белинская, Е.В. Францина, И.В. Зырянова, А.С. Луценко, М.В. Майлин, Э.Д. Иванчина // Химическая промышленность сегодня. – 2017. – №5. – С. 3.

85. Frantsina, E.V. 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. – Vol. 59. – №5. – P. 729.

86. Францина, Е.В. Прогнозирование увеличения сырьевой базы процесса каталитической депарафинизации методом математического моделирования / Е.В. Францина, Н.С. Белинская, Д.А. Афанасьева, Э.Д. Иванчина, Е.Н. Ивашкина // Мир нефтепродуктов. – 2017. – №3. – С. 33.

87. Briker, Y. Diesel Fuel Analysis by GC FIMS: Aromatics, n-Paraffins and Isoparaffins / Y. Briker, Z. Ring, A. Iacchelli, N. McLean, P.M. Rahimi, C. Fairbridge, R. Malhotra, M.A. Coggiola, S.E. Young // Energy & Fuels. – 2001. – № 15. – P. 23.

88. Ахметов, А.Ф. Хромато-масс-спектрометрическое изучение состава дизельных фракций / А.Ф. Ахметов, М.У. Имашева, Л.Ф. Коржова // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 4. – С. 61.

89. Черепица, С.В. Определение инспектируемых параметров дизельных топлив / С.В. Черепица, С.М. Бычков, А.Н. Коваленко, А.Л. Мазаник, Н.М. Макоед, Н.Н. Гремяко, Д.Е. Кузменков, Я.Л. Лучинина // Технологии топлив и масел. – 2003. – №6. – С. 45.

90. Dhulesia, H. New correlations predict FCC feed characterizing parameters / H. Dhulesia // Oil and Gas Journal. – 1986. – Vol. 84. – Issue 2. – P. 51.

91. ASTM D 3238-82 Calculation of carbon distribution and structural group analysis of petroleum oils by the n-d-M method. – West Conshohocken: ASTM, 1982. – 12 p.

92. Stratiev, D.S. Investigation on feasibility to predict the content of saturate plus mono-nuclear aromatic hydrocarbons in vacuum gas oils from bulk properties and empirical correlations / D.S. Stratiev, I.M. Marinova, I.K. Shishkova, R.K. Dinkov, D.D. Stratiev // Fuel. – 2014. – Vol. 129. – P. 156.

93. Riazi, M.R. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids / M.R. Riazi, T.E. Daubert // Ind. Eng. Chem. Res. – 1986. – Vol. 25. – P. 1009.

94. Dhulesia, H. New correlations predict FCC feed characterizing parameters // Oil Gas J. – 1986. – Vol. 84. – P. 51.

95. Choudhary, T.V. Characterization of heavy petroleum feedstocks / T.V. Choudhary, P.F. Meier // Fuel Process Technol. – 2008. – Vol. 89. – P. 697.

96. Goossens, A.G. Prediction of molecular weight of petroleum fractions / A.G. Goossens // Ind. Eng. Chem. Res. – 1996. – Vol. 35. – P. 985.

97. Тарасенко, Ф.П. Прикладной системный анализ: учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / Ф.П. Тарасенко. – М.: Кнорус, 2017. – 322 с.

98. Герасимов, Д.Н. Гидроизомеризация длинноцепочечных парафинов: механизм и катализаторы. Часть 1 / Д.Н. Герасимов, В.В. Фадеев, А.Н. Логинова, С.В. Лысенко // Катализ в промышленности. – 2015. – №1. – С. 27.

99. Chu, H.Y. Skeletal Isomerization of Hexane over Pt/H-Beta Zeolites: Is the Classical Mechanism Correct? / H.Y. Chu, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol. 178. – P. 352.

100. Jacobs, P.A. Studies in Surface Science and Catalysis / P.A. Jacobs, J.A. Martens. – Amsterdam: Elsevier, 1991. – 753 p.

101. Ertl, G. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Volume 1, 2nd Edition / H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. – 3865 p.

102. Weitkam, J. Isomerization of Long-Chain n-Alkanes on a Pt/CaY Zeolite Catalyst / J. Weitkamp // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1982. – V. 21. – P. 550.

103. Буянов, Р.А. Механизм дезактивации гетерогенных катализаторов / Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. – 1987. – Т. 28. – №1. – С. 157.

104. Островский, Н.М. Механизмы и кинетика дезактивации катализаторов / Н.М. Островский // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 1993. – Т. 36. – № 3. – С. 47.

105. Островский, Н.М. Проблемы исследования кинетики дезактивации катализаторов / Н.М. Островский // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – №5. – С. 737.

106. Лурье, М.А. Преобразование углеводородных систем с участием сульфидов металлов и элементной серы / М.А. Лурье, К.Ф. Шмидт // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – №3. – С. 15.

107. Сизова, И.А. Наноразмерные сульфидные никель-вольфрамовые катализаторы, приготовленные в ионной жидкости, для гидрирования полиароматических углеводородов / И.А. Сизова, С.И. Сердюков, А.Л. Максимов, Н.А. Синикова // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – №1. – С. 41.

108. Сизова, И.А. Никель-вольфрамовые сульфидные катализаторы, полученные IN SITU в углеводородной среде, для гидрирования ароматических углеводородов / И.А. Сизова, С.И. Сердюков, А.Л. Максимов // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 4. – С. 319.

109. Белинская, Н.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.

110. Frantsina, E.V. 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. – Vol. – 59. – №6. – P. 911.

111. Белинская, Н.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.

112. ГОСТ 8997-89 Нефтепродукты. Электрометрический метод определения бромных чисел и непредельных углеводородов. – М.: Стандартиформ, 1990. – 71 с.

113. Иванчина, Э.Д. 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.

114. Иванчина, Э.Д. 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.

Приложение А

(обязательное)

АКТ О ВНЕДРЕНИИ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

АКТ

о внедрении компьютерной моделирующей системы и модели процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива, учитывающей распределение н-парафинов по числу атомов углерода в молекуле

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» и Национального исследовательского Томского политехнического университета 6 декабря 2017 года составили настоящий Акт о внедрении **компьютерной моделирующей системы и модели процесса каталитической депарафинизации дизельного топлива, учитывающей распределение н-парафинов по числу атомов углерода в молекуле** на установку каталитической депарафинизации в научно-производственных целях. Программа предназначена для расчета технологических режимов реактора депарафинизации, обеспечивающих получение компонентов дизельных топлив с требуемыми низкотемпературными характеристиками (температура помутнения, предельная температура фильтруемости, температура застывания), в зависимости от состава сырья.

Разработанная компьютерная моделирующая система позволяет:

- проводить мониторинг, оптимизацию и прогнозные расчеты процесса каталитической депарафинизации с учетом состава перерабатываемого сырья и распределения н-парафинов в сырье по числу атомов углерода в молекуле;
- оценивать и прогнозировать степень дезактивации катализатора;
- исследовать влияние технологических параметров работы установки на выход и низкотемпературные свойства продукта.

Внедрение компьютерной моделирующей системы позволило повысить ресурсоэффективность производства компонентов дизельных топлив за счет подбора оптимальных режимов эксплуатации реактора депарафинизации с учетом изменяющегося состава перерабатываемого сырья.

От ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»

Зам. начальника цеха, к.т.н.

Фалеев С.А.



Подпись *Фалеева С.А.*
заверено:

Начальник отдела кадров

ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»,

Лебедева Г.И.




От ТПУ

Иванчина Э.Д.

Белинская Н.С.

Францина Е.В.

Луценко А.С.

Афанасьева Д.А.