

6. Федорова Е. Б. Современное состояние и развитие мировой индустрии сжиженного природного газа: технологии и оборудование. – 2011.

# **ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА СТРУКТУРНО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ**

**Григораш М.С., Чузлов В.А.**

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Тяжелые нефтяные фракции, как и непосредственно нефть, являются многокомпонентными системами углеводородов разных классов с различной структурой. Описание таких смесей может быть осуществлено с помощью группировки углеводородов в широкие категории классов соединений или интервалов кипения с упрощенным представлением схемы превращений в процессе переработки. Детальное представление молекул углеводородов усложняет процесс описания химических превращений, однако дает возможность оценить свойства и состав сырья и продуктов реакционного процесса, определить выходы ключевых компонентов или получить фракционный состав смеси углеводородов.

Метод структурно-ориентированного объединения (SOL) [4] позволяет охарактеризовать молекулу углеводорода с помощью вектора из 22 структурных приращений. Структурные приращения представляют собой ключевые структурные особенности, которые может иметь органическое вещество: бензольное или нафтеновое кольцо, алкильная и алифатическая цепь, наличие серы, азота или кислорода. Однако разные молекулы с одинаковым набором структурных групп, то есть структурные изомеры, будут представлены как одно и то же вещество, например, 1,2-диэтилбензол будет идентичен 1-метил, 1-пропил бензолу, но в то же время данные вещества отличаются от бутилбензола, который будет иметь другой вектор.

Данный вектор обеспечивает основу для создания схемы превращений и кинетических уравнений, включающих тысячи компонентов и многие тысячи реакций. Описание хода реакций должно регулироваться определенным набором правил, который составляется для определенного химического процесса.

Также данный метод обеспечивает определение различных параметров молекул благодаря комбинированию с методами определения физико-химических свойств, включая температуру кипения, критические параметры, энтальпию и другие.

Цель данной работы – составить модель формирования углеводородного состава с помощью метода структурно-ориентированного объединения и определения основных характеристик как индивидуальных углеводородов, так и смеси веществ.

Смесь углеводородов может состоять из огромного количества индивидуальных веществ разного строения, однако для представления молекул требуется лишь небольшой набор структурных групп: для парафинов это алифатическая цепь, нафтенов – нафтеновое кольцо и др. Вид и характеристика каждого из приращений представлен в таблице.

*Таблица*

*Структурные приращения и их характеристика*

| Структурное приращение              | Обозначение | Характеристика                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ароматические приращения            | A6          | Ароматическое (бензольное) кольцо                                                                                                                              |
|                                     | A4          | Приращение к ароматическому кольцу, для создания конденсированных многокольцевых структур                                                                      |
|                                     | A2          | Ароматическое приращение для представления многокольцевой структуры (пирен)                                                                                    |
| Нафтеновые приращения               | N6          | Нафтеновое кольцо (циклогексан)                                                                                                                                |
|                                     | N5          | Нафтеновое кольцо (циклопентан)                                                                                                                                |
|                                     | N4          | Дополнительные приращения нафтенового кольца, которые должны быть присоединены к нафтеновым или ароматическим кольцевым структурам                             |
|                                     | N4          |                                                                                                                                                                |
|                                     | N2          |                                                                                                                                                                |
|                                     | N1          |                                                                                                                                                                |
| Приращения алкильной цепи           | R           | Количество атомов углерода в алкильной цепи или количество атомов углерода в алифатических молекулах                                                           |
| Разветвления алкильной цепи         | br          | Число разветвлений в алкильной цепи или алифатической молекуле                                                                                                 |
| Наличие боковой цепи у кольчатых УВ | me          | Количество алкильных цепей у нафтеновых или ароматических углеводородов                                                                                        |
| Степень ненасыщенности              | ИН          | Если колец нет, ИН = 1 для парафинов, ИН = 0 для моноолефинов и ИН = -1 для диолефинов. Если присутствуют нафтеновые кольца, ИН = -1 указывает на циклоолефин. |

## СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Продолжение таблицы

|                               |    |                                                                                               |
|-------------------------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Бифенильный мостик            | AA | Бифенильный мостик между любыми двумя кольцами (A6, N6 или N5).                               |
| Серосодержащие приращения     | NS | Сера, расположенная в нафтеновом кольце или парафине и связанная с двумя атомами углерода     |
|                               | RS | Сера, представляющая меркаптановую группу                                                     |
| Азотсодержащие приращения     | AN | Азот, расположенный в ароматическом кольце с образованием пиридина или хинолина               |
|                               | RN | Азот, представляющий аминную группу                                                           |
|                               | NN | Азот, расположенный в нафтеновом кольце или парафине и связанный с двумя атомами углерода     |
| Кислородсодержащие приращения | NO | Кислород, расположенный в нафтеновом кольце или парафине и связанный с двумя атомами углерода |
|                               | RO | Кислород, представляющий спиртовую группу                                                     |
|                               | KO | Кетонная или альдегидная группа                                                               |

Определение основных свойств углеводородов можно выполнить с помощью метода группового вклада. В этом методе молекулярная структура соединения рассматривается как набор групп трех типов: группы первого порядка, группы второго порядка и группы третьего порядка [3]. Группы первого порядка предназначены для описания широкого круга органических соединений, тогда как роль групп второго и третьего порядка заключается в предоставлении дополнительной структурной информации о молекулярных фрагментах соединений, описание которых недостаточно с помощью групп первого порядка. Таким образом, оценка выполняется на трех последовательных уровнях, где первый уровень обеспечивает начальное приближение, которое улучшается на втором уровне и дополнительно уточняется (при необходимости) на третьем уровне. Конечной целью этой многоуровневой схемы оценки является повышение точности, надежности и диапазона применения ряда важных свойств чистых компонентов.

Данным методом определяются следующие свойства: нормальная температура плавления ( $T_m$ ), нормальная температура кипения ( $T_b$ ), критическая температура ( $T_c$ ), критическое давление ( $P_c$ ) и критический молярный объем ( $V_c$ ), а также стандартная энергия Гиббса ( $G_f$ ), стандартная энтальпия образования ( $H_f$ ), стандартная энтальпия парообразования ( $H_v$ ) и стандартная энтальпия сгорания ( $H_{fus}$ ).

Для описания многокомпонентной системы углеводородов необходимо достигнуть универсальности расчета для различных классов углеводородов. Для этого из перечня групповых вкладов для расчета свойств парафинов, изопарафинов, гомологов циклопентана и циклогексана, ароматических углеводородов взяты групповые вклады, которые формируют структуры таких углеводородов.

Для проверки правильности расчета были взяты справочные данные о физико-химических свойствах углеводородов [6]: данные о нормальной температуре кипения, критической температуре, критическом давлении и стандартной энтальпии образования при 298 К. Для рассматриваемых углеводородов были сформированы векторы приращений, которые представляют структуру, и составлены формулы расчета физико-химических свойств на основе метода группового вклада.

Расчет некоторых параметров производится с низкой точностью, в особенности для парафинов, изопарафинов, а также для алкильных боковых цепей кольчатых углеводородов. В связи с этим групповой вклад  $CH_2$  представлен в виде зависимости от количества атомов углерода в алкильной цепи, то есть от значения структурного приращения  $R$ .

Погрешность расчета возрастают с усложнением структуры углеводородов, но все еще остается в пределах допустимых значений для каждого из проверяемых физико-химических свойств:

- 1) н-парафины – до 0,43 %;
- 2) изопарафины – до 0,6 %;
- 3) нафтены (циклопентан и циклогексан) – до 2,5 % и 2,1 % соответственно;
- 4) ароматические углеводороды – до 1,5 %.

Таким образом, с помощью подобранных групповых вкладов и формул расчета физико-химических свойств можно описать состав и свойства нефтяных фракций для дальнейшего использования в моделях переработки нефти.

### Литература

1. Feng S. et al. Molecular composition modelling of petroleum fractions based on a hybrid structural unit and bond-electron matrix (SU-BEM) framework // Chemical Engineering Science. – 2019. – Т. 201. – С. 145-156.
2. Jaffe S. B., Freund H., Olmstead W. N. Extension of structure-oriented lumping to vacuum residua // Industrial & engineering chemistry research. – 2005. – Т. 44. – № 26. – С. 9840-9852.
3. Marrero J., Gani R. Group-contribution based estimation of pure component properties // Fluid phase equilibria. – 2001. – Т. 183. – С. 183-208.
4. Quann R. J., Jaffe S. B. Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures // Industrial & engineering chemistry research. – 1992. – Т. 31. – № 11. – С. 2483-2497.
5. Tian L. et al. Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping // Energy & fuels. – 2010. – Т. 24. – № 8. – С. 4380-4386.
6. Никольский Б. П. Справочник химика. СПб. Химия. 1996 – 1071 с.