

Повышение температуры низа колонны К-1 приводит к нежелательному увеличению содержания тяжелых углеводородов в сырье изомеризации. Таким образом, с использованием комплексной математической модели можно подобрать оптимальный режим работы колонн вторичной ректификации бензинов с минимальным содержанием углеводородов  $C_{7+}$  в сырье изомеризации.

Выводы:

1. Разработанная комплексная математическая модель позволила повысить ресурсоэффектив-

ность процесса изомеризации за счет оптимизации значений технологических параметров в сырьевой колонне К-1 с учетом требований для катализатора СИ-2 к содержанию компонентов  $C_{7+}$ .

2. Выполненные исследования показали, что изменение содержания  $C_{7+}$  в фр. н.к. 105 °С в интервалах 9,23 — 11,99 приводит к повышению содержания гептанов в сырье изомеризации от 0,2 до 0,8 мас. % в зависимости от тепловой нагрузки на ребойлер.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвак Е.И., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. Исследование влияния структуры химико-технологической системы на эффективность изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316. — № 3. — С. 63–68.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомери-

зации бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. — 2008. — № 10. — С. 27–31.

3. Чеканцев Н.В., Кравцов А.В., Дуброва Т.В. Формализованный механизм превращений углеводородов пентан-гексановой фракции на поверхности бифункциональных Pt-катализаторов изомеризации // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — т. 312. — № 3. — С. 34–37.

Поступила 25.06.2012 г.

УДК 66.011

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ НА ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ»

М.В. Киргина, М.В. Короленко, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев

Томский политехнический университет  
E-mail: iceflame@sibmail.com

Представлены возможные варианты оптимизации с использованием компьютерной моделирующей системы «Compounding», процесса компаундирования высокооктановых бензинов на предприятии «Газпромнефть-ОМНПЗ». В основу оптимизации положена математическая модель расчета детонационной стойкости бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси.

#### Ключевые слова:

Компаундирование, математическое моделирование, оптимизация, многокомпонентные смеси.

#### Key words:

Compounding, mathematic modeling, optimization, multi component mixtures.

#### Введение

Процесс производства высокооктановых бензинов вовлекает в себя большое число различных компонентов, что в условиях изменяющегося состава сырья и экологических требований к товарной продукции делает данный процесс крайне сложным для оптимизации. Целью данной работы является оптимизация процесса производства товарных бензинов на предприятии ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-Омский НПЗ» по таким параметрам, как расход и углеводородный состав вовлекаемых в процесс компаундирования потоков. Также в ходе оптимизации выработаны рецептуры смешения товарных бензинов с применением ки-

слородсодержащих добавок и антидетонационных присадок для различных марок бензина, позволяющих повысить ресурсоэффективность процесса за счет экономии дорогостоящих и высокооктановых компонентов.

#### Производство экологически чистых товарных бензинов

В 2008 г. постановлением Правительства Российской Федерации был утвержден технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топ-почному мазуту». Требования, устанавливаемые

данным регламентом, соответствуют действующим и перспективным европейским нормам (EN 228). Согласно регламенту для автомобильных бензинов, нормируются характеристики, влияющие на экологию, такие как содержание свинца, серы, бензола, ароматических и олефиновых углеводородов (табл. 1).

Согласно изменениям № 748, внесенным в технический регламент

от 07.09.2011 г., вводятся следующие сроки перехода на экологические классы топлива [1]:

- Евро 2 — до 31 декабря 2012 г. (ранее — до 31 декабря 2010 г.);
- Евро 3 — до 31 декабря 2014 г. (ранее — до 31 декабря 2011 г.);
- Евро 4 — до 31 декабря 2015 г. (ранее — до 31 декабря 2014 г.);
- Евро 5 — срок выпуска в оборот, как и ранее, не ограничен.

**Таблица 1.** Требования, предъявляемые к товарным бензинам, согласно техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»

| Характеристики                      | Нормы в отношении |          |        |        |
|-------------------------------------|-------------------|----------|--------|--------|
|                                     | Евро 2            | Евро 3   | Евро 4 | Евро 5 |
| Содержание, мас. % (не более)       |                   |          |        |        |
| Ароматических углеводородов         | –                 | 42       | 35     | 35     |
| Олефиновых углеводородов            | –                 | 18       |        |        |
| Бензола                             | –                 | 1        | 1      | 1      |
| MTBE                                | 15                |          |        |        |
| Концентрация серы, мг/кг (не более) | 500               | 150      | 50     | 10     |
| Концентрация свинца, мг/дм³         | отсутствие        |          |        |        |
| Давление паров, кПа                 |                   |          |        |        |
| В летний период                     | –                 | 45...80  |        |        |
| В зимний период                     | –                 | 50...100 |        |        |

Производство высокооктановых бензинов — сложная проблема для ряда отечественных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) в силу того, что, помимо базового процесса каталитического риформинга, для этого необходимы процессы каталитического крекинга, алкилирования и изомеризации легких парафинов, а также более жесткие процессы гидроочистки. Однако на НПЗ, которые не располагают данными технологиями, внедрение этих процессов требует значительных капиталовложений; необходимо дополнительно извлекать из риформатов бензол и ограничивать «жесткость» риформинга. Октановое число в этом случае повышают дорогостоящими, по сравнению с катализаторами, присадками и добавками. Кислородсодержащая добавка — метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) является наиболее эффективной из существующих на сегодняшний день. Наиболее экологически безопасной и экономически выгодной является ее смесь с антидетонационной присадкой монометиланилином (ММА) [2].

Технология приготовления бензина не является универсальной для различных нефтеперерабаты-

вающих заводов ввиду разнообразия реализованных на предприятиях промышленных процессов переработки нефти, а также изменяющегося состава сырья. Изменение норм и требований, применяемых к товарным бензинам, вынуждает корректировать даже отработанные рецептуры смешения. В условиях постоянно меняющегося состава сырья и активности катализаторов экспериментальные методы определения смесевых характеристик товарных бензинов не применимы ввиду многофакторности этой задачи. Для решения задачи многокритериальной оптимизации процесса компаундирования наиболее эффективен метод математического моделирования с разработкой и использованием компьютерных моделирующих систем.

На сегодняшний день на рынке компьютерных моделирующих систем существует ряд коммерческих пакетов, таких как: Aspen Process Industry Modeling System (Aspen PIMS) компании Aspen Technology Inc., Blend Ratio Control (BRC) и Refinery and Petrochemical Modeling System (RPMS) компании Honeywell International Inc. и Blend Optimization and Supervisory System (BOSS) компании Invensys plc., позволяющих оптимизировать использование сырьевых ресурсов цеха смешения. Эти программы дают возможность автоматически рассчитывать оптимальную с экономической точки зрения рецептуру смешения [3–5]. Однако, несмотря на значительные достоинства подобных программ, применение их в ряде случаев затруднительно, ввиду того, что при проведении расчетов часто используются не фактические свойства тех или иных компонентов, а условные характеристики смешения, что может привести к значительным погрешностям расчетов и потере ресурсоэффективности процесса компаундирования.

#### Расчет детонационной стойкости бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси

Развитие производства бензинов, в первую очередь, связано со стремлением улучшить основное эксплуатационное свойство топлива — детонационную стойкость, численным эквивалентом которой является октановое число бензина. Главная трудность при расчете процесса компаундирования заключается в том, что детонационная стойкость не является аддитивным свойством, то есть октановые числа смешения (ОЧС) потоков значительно отличаются от взвешенной суммы октановых чисел (ОЧ) отдельных компонентов. Разница между ОЧ и ОЧС может быть существенной и достигать 20 пунктов [6].

Выполненные нами исследования показали, что причиной отклонений является наличие межмолекулярных взаимодействий (ММВ) между углеводородами, входящими в состав бензинов. Установлено, что силы межмолекулярного взаимодействия определяющим образом зависят от полярности молекул компонентов бензиновой смеси.

Полярность молекулы может быть охарактеризована величиной дипольного момента. По величине дипольного момента можно судить о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле. Поскольку детонационная стойкость является интегральной характеристикой реакционной способности, напрямую зависящей от структуры молекул, возникающие межмолекулярные силы будут влиять на неаддитивность октановых чисел смешения бензинов.

Межмолекулярные взаимодействия обуславливают склонность к ассоциации углеводородных и неуглеводородных компонентов, благодаря ММВ в бензинах могут образовываться ассоциаты — надмолекулярные структуры. Образование в бензиновой смеси надмолекулярных структур придает ей принципиально иные свойства, отличные от свойств истинных растворов. Образование ассоциатов оказывает влияние на свойства смеси в целом, снижает реакционную способность взаимодействующих молекул, повышает энергию активации процесса.

Снижение реакционной способности молекул приводит к увеличению индукционного периода, являющегося интегральной характеристикой воспламенения и определяющего фактически скорость развития цепного процесса.

Повышение индукционного периода приводит к увеличению времени накопления пероксидных радикалов, что в свою очередь задерживает момент наступления возможной детонации. Системе необходимо больше времени для накопления избыточного количества пероксидов, и общая детонационная стойкость бензиновой смеси увеличивается [7].

Ранее нами была установлена количественная закономерность между величиной полярности компонентов бензиновой смеси и неаддитивностью ОЧС и разработана математическая модель для их расчета [8, 9]:

$$\text{ОЧ}_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n (\text{ОЧ}_i \cdot C_i) + B,$$

где  $\text{ОЧ}_{\text{см}}$  — октановое число смешения бензинов;  $B$  — суммарное отклонение ОЧ от аддитивности;  $C_i$  — концентрация  $i$ -го компонента, отн. ед.

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; \quad B_i = \alpha \left( \frac{D_i}{D_{\text{max}}} \right)^n,$$

где  $B_i, B_j$  — величины, характеризующие склонность  $i$ -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с  $j$ -й молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул;  $\alpha$  и  $n$  — кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента  $D$ ;  $D_{\text{max}}$  — максимальный дипольный момент молекул тяжелых ароматических углеводородов.

Неаддитивность при смешении проявляют не только углеводороды, но и добавки и присадки,

вовлекаемые в процесс компаундирования в силу их полярности. На основе механизма действия присадок, который заключается в разрушении пероксидов, была разработана математическая модель процесса компаундирования, учитывающая влияние антидетонационных присадок на прирост октанового числа базового бензина [8, 9].

Положенные в основу моделирующей системы математические модели были проверены на адекватность реальному процессу в работе [10]. Компьютерная моделирующая система «Comrounding», созданная на основе этих моделей, позволяет осуществлять расчет детонационной стойкости и давления насыщенных паров как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками. Этот программный продукт дает возможность рассчитывать оптимальную рецептуру смешения компонентов для получения товарного бензина требуемой марки и отвечающего всем требованиям стандартов.

#### Оптимизация производства товарных бензинов на Омском НПЗ

На Омском НПЗ сформирован один из самых полных наборов технологических процессов, существующих сегодня в нефтепереработке, что обеспечивает вовлечение большого количества компонентов в товарные продукты, позволяет выпускать топливо различных марок. В 2011 г. «Газпромнефть-Омск» выпустил 4,1 млн. тонн автомобильных бензинов, доля высокооктановых бензинов составила 86 % [11].

В табл. 2 приведены результаты расчета октановых чисел по моторному ( $\text{ОЧМ}_{\text{ад}}$ ) и исследовательскому методам ( $\text{ОЧИ}_{\text{ад}}$ ) по аддитивной формуле и результаты расчета октановых чисел по моторному ( $\text{ОЧМ}$ ) и исследовательскому методам ( $\text{ОЧИ}$ ) с учетом межмолекулярных взаимодействий. Также приведено содержание в катализатах ключевых компонентов, таких как бензол, и общая сумма ароматических углеводородов, оказывающих основное влияние на октановое число.

Как видно из табл. 2, наблюдается значительное отклонение октановых чисел катализатов от правила аддитивности: для моторного метода в среднем на 6 пунктов, для исследовательского в среднем на 14 пунктов. Это является существенным и позволяет сделать вывод о том, что учет взаимодействий между молекулами в модели смешения позволяет прогнозировать октановые числа бензинов существенно точнее, чем аддитивные модели.

Кроме того, октановые числа катализатов реформинга в значительной степени различаются в зависимости от состава (диапазон различия октановых чисел составляет 4 пункта).

Как уже отмечалось, углеводородный состав компонентов высокооктановых бензинов не является постоянной величиной даже для одной и той же установки и изменяется в течение вре-

Таблица 2. Результаты расчета октановых чисел катализаторов

| Дата отбора              | ОЧМ <sub>ад</sub> | ОЧМ   | ОЧИ <sub>ад</sub> | ОЧИ    | Содержание, % мас. |                |           |                |                        |
|--------------------------|-------------------|-------|-------------------|--------|--------------------|----------------|-----------|----------------|------------------------|
|                          |                   |       |                   |        | Диметилбу-<br>таны | Изопен-<br>тан | Ароматика |                |                        |
|                          |                   |       |                   |        |                    |                | Σ         | в т. ч. бензол | в т. ч. С <sub>9</sub> |
| 20.02.08                 | 96,38             | 90,2  | 110,71            | 96,14  | 1,29               | 2,15           | 72,49     | 5,72           | 28,33                  |
| 12.03.08                 | 96,57             | 90,58 | 111,28            | 96,76  | 0,97               | 1,98           | 74,08     | 5,27           | 27,88                  |
| 07.03.08 (катализат № 1) | 96,13             | 89,99 | 110,47            | 95,96  | 1,3                | 2,16           | 72,21     | 5,73           | 27,98                  |
| 26.07.07 (катализат № 2) | 96,57             | 90,58 | 111,28            | 96,76  | 0,97               | 1,98           | 74,08     | 5,27           | 27,88                  |
| 16.08.07                 | 96,13             | 89,99 | 110,47            | 95,96  | 1,3                | 2,16           | 72,21     | 5,73           | 27,98                  |
| 07.08.08                 | 99,4              | 93,52 | 112,96            | 100,02 | 1,05               | 2,51           | 77,31     | 5,1            | 25,62                  |
| 11.08.08 (катализат № 4) | 100,2             | 93,51 | 114,26            | 99,74  | 1,12               | 2,18           | 77,82     | 6,2            | 28,86                  |
| 14.08.08                 | 99,4              | 92,94 | 112,71            | 99,47  | 1,26               | 2,44           | 76,78     | 7,13           | 24,93                  |
| 18.08.08 (катализат № 3) | 100,13            | 93,71 | 113,97            | 100,12 | 0,98               | 2,2            | 78,16     | 5,94           | 27,3                   |
| 21.08.08                 | 99,44             | 93,13 | 113,06            | 99,4   | 1,16               | 2,37           | 76,45     | 6,07           | 26,97                  |
| 25.08.08                 | 99,32             | 93,15 | 112,78            | 99,48  | 1,13               | 2,43           | 76,34     | 6,02           | 26,23                  |
| 28.08.08                 | 99,73             | 93,19 | 113,27            | 99,67  | 1,16               | 2,46           | 77,62     | 6,59           | 25,9                   |
| 02.04.09                 | 100,85            | 94,12 | 115,58            | 100,09 | 1                  | 2,47           | 78,28     | 4,9            | 31,89                  |
| 23.03.09 (катализат № 5) | 100,66            | 94    | 115,38            | 99,96  | 0,85               | 2,29           | 78,34     | 4,69           | 31,85                  |
| 26.03.09                 | 100,43            | 93,75 | 115,28            | 99,69  | 0,98               | 2,32           | 77,98     | 4,77           | 31,88                  |
| 30.03.09 (катализат № 6) | 100,39            | 93,69 | 115,33            | 99,52  | 1,09               | 2,32           | 77,25     | 5,17           | 32,54                  |

Таблица 3. Рецептуры смешения бензинов

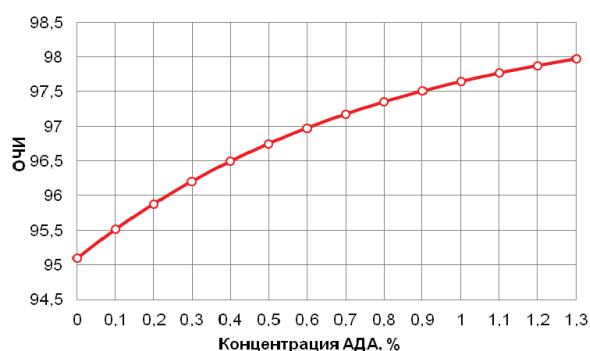
| ПОТОКИ                   | Содержание потока, % |       |       |        |       |       |        |       |       |
|--------------------------|----------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
|                          | ОЧИ 92               |       |       | ОЧИ 95 |       |       | ОЧИ 98 |       |       |
|                          | I                    | II    | III   | I      | II    | III   | I      | II    | III   |
| Катализат № 1            | 55                   |       |       | 48     |       |       | 17     |       |       |
| Катализат № 3            |                      | 53    |       |        | 44    |       |        | 16    |       |
| Катализат № 6            |                      |       | 54    |        |       | 45    |        |       | 19    |
| Изомеризат               | 25                   | 40    | 35    | 20     | 30    | 27    | 25     | 30    | 33    |
| Алкилат                  | 15                   | 5     | 5     | 16     | 13    | 15    | 35     | 30    | 25    |
| н-бутан                  | 5                    | 2     | 6     |        | 5     |       | 8      | 5     | 3     |
| изопентан                |                      |       |       | 7      |       | 7     |        | 5     | 5     |
| МТБЭ                     |                      |       |       | 9      | 8     | 6     | 15     | 14    | 15    |
| АДА                      |                      |       |       |        |       |       | 0,6    | 0,8   | 0,8   |
| ОЧМ                      | 86,9                 | 87,8  | 88,4  | 89,2   | 89,7  | 89,6  | 90,9   | 91,4  | 91,6  |
| ОЧИ                      | 92,2                 | 92,4  | 92,8  | 95,3   | 95,6  | 95,1  | 98,1   | 98,1  | 98,1  |
| <b>Бензол, % мас.</b>    | 3,15                 | 3,15  | 2,79  | 2,75   | 2,61  | 2,33  | 0,97   | 0,95  | 0,98  |
| <b>Ароматика, % мас.</b> | 39,72                | 41,43 | 41,72 | 34,66  | 34,39 | 34,77 | 12,28  | 12,51 | 14,68 |
| <b>ДНП, кПа</b>          | 59,48                | 62,35 | 69,72 | 45,72  | 63,84 | 52,47 | 71,51  | 71,73 | 65,75 |

мени в зависимости от условий процесса и качества исходного сырья. Поэтому для оптимального проведения процесса компаундирования необходим оперативный расчет оптимальной и точной рецептуры смешения компонентов, что и позволяет сделать разработанная компьютерная моделирующая система. С помощью разработанной моделирующей системы были выработаны рецептуры смешения бензинов марок «Регуляр 92», «Премиум 95», «Супер 98» с учётом динамики изменения состава катализаторов, соответствующие всем требованиям действующих стандартов (табл. 3). Рецептуры рассчитаны с вовлечением в процесс компаундирования изомеризата и катализаторов Омского НПЗ, алкилата типового состава, н-бутана и изопентана, а также антидетонационной добавки на основе ММА (АДА) и добавки-оксигената МТБЭ.

С использованием системы «Compounding» было проведено исследование влияние содержания добавки — оксигената МТБЭ на характеристики товарного бензина для марки 95, рецептура II из табл. 3. При снижении содержания МТБЭ в бензине и неизменной концентрации остальных компонентов пропорционально увеличивалось содержание катализатора.

Для иллюстрации возможностей программного продукта были проведены расчеты влияния концентрации присадки АДА на основе ММА на прирост октанового числа бензина марки 95, рецептура III из табл. 3 (рисунок).

Из рисунка видно, значение октанового числа увеличивается с повышением концентрации присадки, однако зависимость имеет нелинейный характер, и имеется максимум функции концентрации, после которого дальнейшее увеличение со-



**Рисунок.** Зависимость ОЧИ бензина марки 95, рецептура III от концентрации присадки АДА

держания присадки является нецелесообразным, т. к. приводит к значительным затратам, не позволяя при этом значительно повысить качество выпускаемого продукта.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постановление Правительства РФ от 07.09.2011 N 748 «О внесении изменений в технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» и о некоторых вопросах, связанных с модернизацией нефтеперерабатывающих мощностей». 2011. URL: <http://www.consultant.ru/law/hotdocs/14656.html> (дата обращения 10.06.2012).
2. Производство бензинов ЕВРО-3 и ЕВРО-4. 2011. URL: <http://additive.spb.ru/euro3.html> (дата обращения 12.06.2012).
3. Aspen Technology, Inc. 2011. URL: <http://www.aspentech.com> (дата обращения 05.06.2012).
4. Honeywell – Global Technology Leader in Efficiency, Clean Energy Generation, Safety and Security, and Globalization. 1994. URL: <http://honeywell.com/Pages/Home.aspx> (дата обращения 05.06.2012).
5. Invensys. 2011. URL: <http://www.invensys.com> (дата обращения 05.06.2012).
6. Albahri T.A. Structural group contribution method for predicting the octane number of pure hydrocarbon liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – № 42. – P. 675–662.

#### Выводы

1. Полярность молекул углеводородов бензиновой смеси оказывает влияние на отклонения октановых чисел смешения от правила аддитивности, поэтому учет взаимодействий между молекулами в модели смешения позволяет прогнозировать октановые числа бензинов значительно более точно, чем аддитивные модели.
2. Моделирование процесса приготовления высокооктановых бензинов на основе учета межмолекулярных взаимодействий между углеводородами бензиновой смеси позволяет обеспечить расчет экономически выгодных соотношений компонентов для каждой партии бензина
3. Предложены оптимальные рецептуры смешения товарных бензинов различных марок, отвечающие требованиям действующего технологического регламента, позволяющие обеспечить ресурсоэффективность производства.

7. Данилов А.М. Введение в химмотологию. – М.: Изд-во «Техника», 2003. – 464 с.
8. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 9. – С. 9–14.
9. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Математическое моделирование процесса приготовления топливных композиций с использованием антидетонационных присадок // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 1. – С. 3–8.
10. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Ф. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
11. ОАО «Газпромнефть-ОМСКИЙ НПЗ». 2011. URL: <http://www.onpz.gazprom-neft.ru> (дата обращения 08.06.2012).

Поступила 25.06.2012 г.