

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ РИФОРМИНГА И ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ С ЦЕЛЬЮ УВЕЛИЧЕНИЯ РЕСУРСА ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

¹Белинская Н.С., ¹Силко Г.Ю., ¹Иванчина Э.Д., ¹Ивашкина Е.Н.,
¹Францина Е.В., ²Фалеев С.А.

¹ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: ns_belinskaya@sibmail.com;
²ООО «КИНЕФ», Кирishi, e-mail: faleev_s_a@kinef.ru

Разработана 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. Для расчета покомпонентного состава бензиновой фракции в модель введены относительные константы скорости образования индивидуальных веществ. Разработанная модель позволяет рассчитывать общий состав продуктов установки и покомпонентный состав стабильного бензина, что позволит применять ее для расчета и прогнозирования состава бензиновой фракции и увеличения ресурсоэффективности установки каталитического риформинга. С использованием ранее разработанной математической модели процесса каталитического риформинга бензинов проведено исследование и оценка влияния замены сырья в процессе риформинга на стабильный бензин – продукт установки гидродепарафинизации дизельных топлив. Исследование показало, что вовлечение в переработку в процессе риформинга бензина с установки гидродепарафинизации положительно сказывается на выходе и качестве получаемого катализата. При этом ресурсоэффективность установки риформинга повысится на 20% за счет расширения сырьевого парка.

Ключевые слова: гидродепарафинизация, каталитический риформинг, математическое моделирование, реакционная способность, изменение энергии Гиббса, константа скорости

INVESTIGATION OF CONVERSION REGULARITIES IN REFORMING AND HYDRODEWAXING REACTORS TO INCREASE CAPACITY OF FEEDSTOCK USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD

¹Belinskaya N.S., ¹Silko G.Y., ¹Ivanchina E.D., ¹Ivashkina E.N.,
¹Frantsina E.V., ²Faleev S.A.

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: ns_belinskaya@sibmail.com;
²Limited company «KINEF», Kirishi, e-mail: faleev_s_a@kinef.ru

The mathematical model of diesel fuel hydrodewaxing process was developed. The thermodynamic analysis of chemical reactions was carried out, the conversion scheme of hydrocarbons and the kinetic model were developed. By means of inverse kinetic problem solution the rate constants were estimated. The relative rate constants of individual components formation were introduced for calculation of component composition of the product. Developed model allows to calculate general composition of products and component composition of stable gasoline. This allows to use the model for optimization and prediction of stable gasoline composition and to increase resource efficiency of catalytic reforming unit. We have done the analysis and estimation of influence of reforming feedstock replacement on stable gasoline using earlier developed mathematical model of catalytic reforming process, which is the product of diesel fuel hydrodewaxing unit. Research allowed to ascertain that involvement in reforming processing the gasoline from hydrodewaxing unit positively influences on yield and quality of catalysate. Wherein the resource efficiency will rise on 20% at the expense of enlargement of feedstock park.

Keywords: hydrodewaxing, catalytic reforming, mathematical modeling, reactivity, Gibbs energy change, rate constant

Наиболее сложными проблемами при стремлении соответствовать современным требованиям к качеству моторных топлив являются обеспечение октанового числа автомобильных бензинов и выработка малосернистых и ультрамалосернистых дизельных дистиллятов [3]. Одной из современных технологий производства высококачественных малосернистых дизельных топлив является технология, реализованная на уста-

новке гидродепарафинизации дизельных фракций. Установка гидродепарафинизации позволяет вовлекать в переработку дизельных фракций атмосферный газойль за счет облегчения его углеводородного состава и депарафинизации, а также облагораживать бензин висбрекинга [4]. Получаемая на установке гидродепарафинизации бензиновая фракция имеет высокое содержание и-алканов, но обладает низким октановым

числом. Для повышения октанового числа этой фракции возможно вовлечение ее в переработку на установке риформинга, что позволит повысить качество бензина и эффективность процесса риформинга путем расширения сырьевого парка.

Целью данной работы является разработка математической модели процесса гидродепарафинизации для оптимизации и прогнозирования состава получаемой

в данном процессе бензиновой фракции и оценка целесообразности использования стабильного бензина с установки гидродепарафинизации дизельных топлив как сырья на установке каталитического риформинга.

Материал и методы исследования

Схема основных потоков установки гидродепарафинизации смеси атмосферного газойля и бензина висбрекинга Л-24-10/2000 показана на рис. 1.

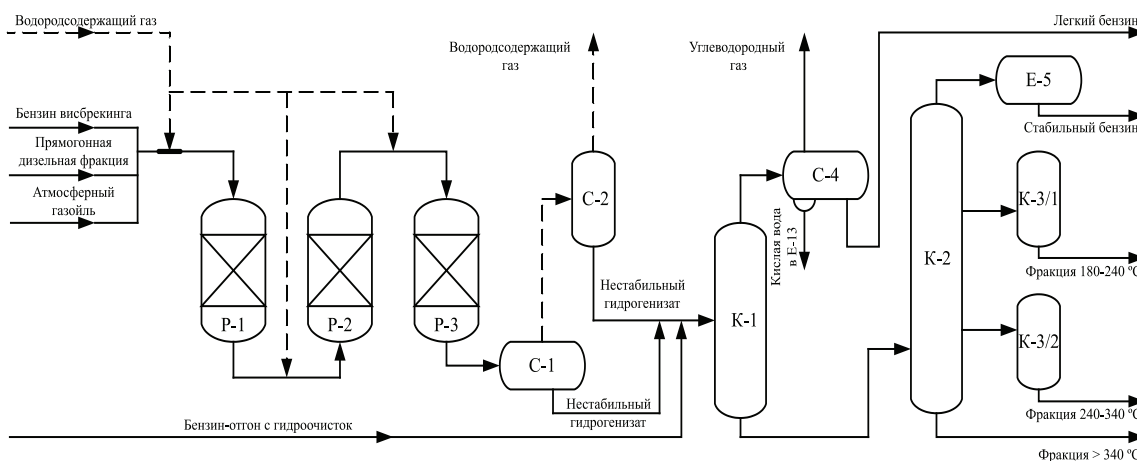


Рис. 1. Схема основных потоков установки Л-24-10/2000

На рис. 3: P-1 и P-2 – реакторы гидроочистки, P-3 – реактор гидродепарафинизации.

Суть процесса заключается в гидрировании сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений, полиароматических углеводородов и гидродепарафинизации углеводородов C_{10+} с целью улучшения низкотемпературных свойств продуктов.

Глубокое обессеривание и депарафинизация сырья обеспечивается при повышенном давлении (9,0 МПа) и за счет применения современных катализаторов фирм Axens и Sud-Chemie [4]. Основные параметры технологического режима представлены в табл. 1.

Первоначальным этапом разработки математической модели сложного многокомпонентного процесса нефтепереработки является анализ химических превращений углеводородов в реакторах. Далее проводится термодинамический анализ данных превращений с целью выявления термодинамической вероятности протекания реакций в условиях технологического процесса. По результатам термодинамического анализа составляется формализованная схема превращений углеводородов в ходе процесса и на ее основе кинетическая модель процесса. Результаты реализации указанных этапов математического моделирования процесса гидродепарафинизации дизельных топлив представлены в источнике [2].

С использованием разработанной кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив путем решения обратной кинетической задачи были определены константы скорости химических реакций процесса гидродепарафинизации. Исходные данные для расчетов представлены в табл. 2.

Таблица 1

Основные параметры технологического режима процесса гидродепарафинизации

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

Исходные данные для подбора констант скоростей

Группа компонентов	Концентрация в сырье, % мас.	Концентрация в продукте, % мас.	Молярная масса, г/моль
Моноароматические	21,68	20,99	99
Полиароматические	1,23	1,57	180
Алкены	1,09	1,74	77
Н-алканы C ₅ -C ₉	10,91	8,87	100
Н-алканы C ₁₀ -C ₁₇	5,90	3,40	261
Циклоалканы	45,00	49,63	103
И-алканы	14,19	14,8	100

Результаты оценки констант скоростей химических реакций процесса гидродепарафинизации представлены в табл. 3.

В табл. 3 приняты следующие обозначения: $k_{пр}$ – константа скорости прямой реакции, $k_{об}$ – константа скорости обратной реакции.

Таблица 3

Константы скоростей химических реакций процесса гидродепарафинизации

Реакция	$k_{пр}$	$k_{об}$
1. Гидрирование полиароматических углеводородов в моноароматические	$7,00 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$2,60 \cdot 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
2. Гидрирование алкенов до н-алканов C ₅ – C ₉	$2,30 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
3. Гидрирование моноароматических углеводородов в циклоалканы	$5,24 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
4. Гидрокрекинг н-алканов C ₁₀ – C ₂₇	$4,50 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	–
5. Изомеризация н-алканов C ₅ – C ₉	$0,78 \text{ с}^{-1}$	$0,25 \text{ с}^{-1}$
6. Циклизация и-алканов в циклоалканы	$1,50 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$

Результаты расчета на модели концентраций групп компонентов в продукте представлены в табл. 4.

Для расчета концентрации индивидуальных компонентов были введены относительные константы скорости их образования в зависимости от реакционной способности в реакциях процесса гидродепара-

финизации, которая определялась изменением энергии Гиббса в соответствующих реакциях. На рис. 2, 3 показана зависимость изменения энергии Гиббса в ходе реакции гидрокрекинга н-алканов C₁₀-C₁₇ и констант скоростей реакций от числа атомов в молекуле н-алкана соответственно.

Таблица 4

Результаты расчета с применением математической модели процесса гидродепарафинизации

Дата	12.03.2013		10.04.2012	
	Концентрация в продукте (расчет), % мас.	Концентрация в продукте (эксперимент), % мас.	Концентрация в продукте (расчет), % мас.	Концентрация в продукте (эксперимент), % мас.
Моноароматические	22,87	20,99	20,33	20,53
Полиароматические	1,26	1,57	1,10	1,50
Алкены	1,70	1,74	2,88	2,63
Н-алканы C ₅ -C ₉	7,11	8,87	10,70	8,49
Н-алканы C ₁₀ -C ₁₇	3,69	3,40	4,27	5,16
Циклоалканы	49,16	49,63	39,52	39,23
И-алканы	14,20	14,80	21,20	22,46

Результаты исследования и их обсуждение

Для проведения исследований влияния замены сырья на установке каталитического риформинга применялась разработанная математическая модель данного процесса [1, 6].

Исходные данные для проведения исследований с использованием математической модели процесса риформинга представлены в табл. 5.

По результатам расчета на математической модели процесса риформинга были получены следующие данные (табл. 6)

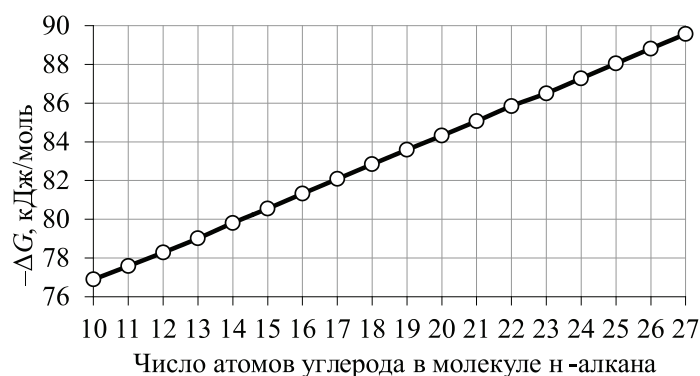


Рис. 2. Зависимость изменения энергии Гиббса в реакции гидрокрекинга от числа атомов в молекуле n-алкана

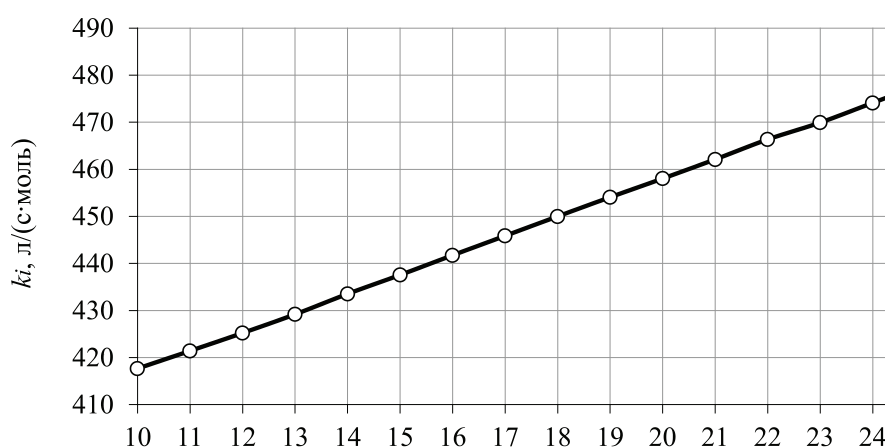


Рис. 3. Зависимость константы скорости в реакции гидрокрекинга от числа атомов в молекуле n-алкана

Таблица 5
Технологические параметры
для расчета на модели

Объем переработанного сырья, т	1354,5
Расход ВСГ, нм ³ /ч	100000
Влажность ВСГ, мг/кг	22,3
Сера в гидрогенизате, мг/кг	0,20
Расход сырья, м ³ /ч	75
Давление в реакторе P-2, МПа	2,2
Температура в реакторе P-2, °С	484
Давление в реакторе P-3, МПа	2,1
Температура в реакторе P-3, °С	484
Давление в реакторах P-4/1,2, МПа	2,0
Температура в реакторе P-4/1,2, °С	483

Данные, представленные в табл. 6, подтверждают, что замена сырья на установке каталитического риформинга благоприятно скажется на выработке и основных показателях качества выпускаемой продукции, а именно выход риформата составит 82,71

октанотонны; октановое число составит 97,6. При этом ресурсоэффективность установки повышается на 20% за счет увеличения нагрузки по сырью.

Заключение

Разработанная математическая модель процесса гидродепарафинизации дизельных топлив может применяться для расчетов и прогнозирования состава получаемой бензиновой фракции и повышения ресурсоэффективности установки каталитического риформинга бензинов. Выполненные исследования показали, что вовлечение бензина с установки гидродепарафинизации в сырьевой поток установки каталитического риформинга Л-35-11/600 положительно сказывается на выходе высокооктанового катализата, а именно выход риформата составит 82,71 октанотонны; октановое число составит 97,6. При этом ресурсоэффективность установки повышается на 20% за счет увеличения нагрузки по сырью.

Результаты расчета на модели

Дата отбора	15.11.10	16.01.11	15.02.11	15.04.11	Новое сырьё
Активность катализатора, отн. ед.	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
Объем переработанного сырья, т	1355	1355	1355	1355	1355
Содержание водорода, % об.	84,1	84,1	84,1	84,1	84,1
Выход водорода, % мас. на сырьё	1,74	1,82	1,82	1,85	1,82
Температура входа, °С	484	484	484	484	484
Расход сырья м ³ /ч	75	75	75	75	75
Алканы/(Циклоалканы + Ароматика), в сырьё, отн. ед.	1,25	1,13	1,12	1,28	1,36
н-алканы/и-алканы в сырьё, отн. ед.	1,08	1,06	1,06	1,1	0,98
Кратность циркуляции, нм ³ /м ³	1333,3	1333,3	1333,3	1333,3	1333,3
Степень изомеризации, % мас.	48	46	46	48	40
Степень ароматизации, % мас.	16,51	13,87	13,87	21,92	22,8
Ароматика, % мас.	59,5	60,48	60,48	61,43	60,72
Октановое число, о.ч.и.	96,6	97,2	97,3	97,7	97,6
Метилциклопентан в катализате, % мас.	0,36	0,39	0,4	0,44	0,48
Выход риформата	82,23	83,01	83,01	82,61	82,71

Список литературы

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Шарова Е.С., Фалеев С.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 11. – С. 18–23.

2. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 322. – № 3. – С. 129–133.

3. О производстве топлив европейского качества на НПЗ России / Д.М. Данилов, В.А. Хавкин, В.Е. Емельянов, Т.Н. Митусова // Бурение и нефть – 2009. – № 5. – С. 30–33.

4. Белинская Н.С., Францина Е.В. Кинетическая модель процесса депарафинизации дизельных топлив и ее компьютерная реализация // Молодежь и современные информационные технологии: сборник трудов X Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и современные информационные технологии». Томск, 13–16 ноября 2012 г. – Томск: Изд-ва ТПУ. – С. 69–71

5. Интеллектуализация нефтеперерабатывающих процессов с использованием компьютерных моделирующих систем / Э.Д. Иванчина, М.В. Киргина, С.А. Фалеев и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2011 – Т. 319 – № 5 – С. 80–86

References

1. Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Kostenko A.V., Sharova E.S., Faleev S.A. // *Neftpererabotka i neftehimija*, 2008, no. 11, pp. 18–23.

2. Belinskaya N.S., Silko G.Ju., Frantsina E.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta*, 2013, T. 322, no. 3, pp. 129–133.

3. Danilov D.M., Havkin V.A., Emel'janov V.E., Mitusova T.N. O proizvodstve topliv evropejskogo kachestva na NPZ Rossii. *Burenie i neft'*, 2009, no 5, pp. 30–33.

4. Belinskaya N.S., Frantsina E.V. Kineticheskaja model' processa deparafinizacii dizel'nyh topliv i ee komp'juternaja realizacija. *Molodezh' i sovremennye informacionnye tehnologii. Sbornik trudov X Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoj konferencii studentov, aspirantov i molodyh uchenyh «Molodezh' i sovremennye informacionnye tehnologii»*. Tomsk, 2012, pp. 69–71.

5. Ivanchina E.D., Kirgina M.V., Faleev S.A. i dr. Intellectualizacija neftepererabatyvajushih processov s ispol'zovaniem komp'juternyh modelirujushih sistem // *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universitetam*, 2011, T. 319, no. 5, pp. 80–86.

Рецензенты:

Косинцев В.И., д.т.н., профессор-консультант кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Института природных ресурсов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.