

УДК 547.913

## Построение кинетической модели гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков на основе групповых компонентов

© А. В. Балаев<sup>1</sup>, Д. А. Дель Торо Фонсека<sup>2</sup>

**Аннотация.** В работе предложена кинетическая модель, разработанная на основе групповых компонентов. Выбор компонентов изостроения выбирался на основе минимума энергии Гиббса. Предложено 9 групповых компонентов и соответствующая им схема химических превращений, включающая 12 реакций. При обработке экспериментальных данных, приведенных в литературе, решена обратная кинетическая задача и найдены численные значения кинетических параметров.

**Ключевые слова:** кинетическая модель, относительное изменение числа молей, групповые компоненты, система обыкновенных дифференциальных уравнений, кинетические параметры.

В настоящее время в процессах нефтепереработки наблюдается тенденция к переработке тяжелых, высокосмолистых и высокосернистых нефтей и нефтяных остатков, что способствует увеличению выхода моторных топлив и повышению их качества.

В 1992 году вступил в силу стандарт Еуро I, ограничивающий выбросы двигателей автотранспорта. Практически ежегодно увеличиваются ограничения по выбросам в атмосферу оксида углерода ( $CO$ ), углеводородов ( $CH$ ), оксидов азота ( $NO_x$ ) и серы ( $S$ ). Так, действующий с 01.09.2009 Еуро V ограничивает содержание серы в бензине до 0, а в дизельном топливе - до 10 ppm. Кроме других ограничений, в соответствии с современными стандартами, должны быть заменены ароматические и олефиновые углеводороды, обычно добавляемые в бензин для повышения октанового числа, на парафиновые и нафтеновые углеводороды [1].

Современные НПЗ оснащаются дополнительным количеством установок, реализующих вторичные процессы и углубляющих переработку нефти, чтобы выпускать современную продукцию. Одним из таких процессов является гидрокрекинг - важный вторичный каталитический процесс разложения тяжелого нефтяного сырья в дополнительные количества низкокипящих дистиллятов (бензин, керосин, дизельное топливо) в присутствии водорода при высоких температурах и давлениях. Установки гидрокрекинга перерабатывают широкий диапазон сырья - от нафталиновых углеводородов до тяжелых нефтяных остатков и выпускают чистые дистиллятные продукты: бензин, керосин, дизельное топливо с очень низким содержанием серы, азота и ароматических углеводородов.

Трудность переработки остаточного и битуминозного сырья заключается в наличии большого количества углеводородов (свыше 90 групп) в таком сырье.

Для понимания физико-химической сущности каталитической реакции, последующего математического моделирования каталитического процесса и определения условий его промышленной реализации необходимы, прежде всего, разработка его кинетической и математической моделей [2],[3].

Для задач последующего моделирования каталитических процессов и реакторов детальная разработка на кинетическом уровне становится определяющей, поскольку ки-

<sup>1</sup> Ведущий научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; avbalaev@gmail.com

<sup>2</sup> Магистрант, Башкирский государственный университет, г. Уфа; souldel@yandex.ru

нетические уравнения являются источниками членами дифференциальных уравнений материального и теплового балансов.

Кинетическая модель процесса представляет собой совокупность элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции: давления, температуры, концентраций реагентов и др. Эти зависимости определяются на основе экспериментальных данных в области изменения параметров реакции, включая их возможные значения в промышленных условиях.

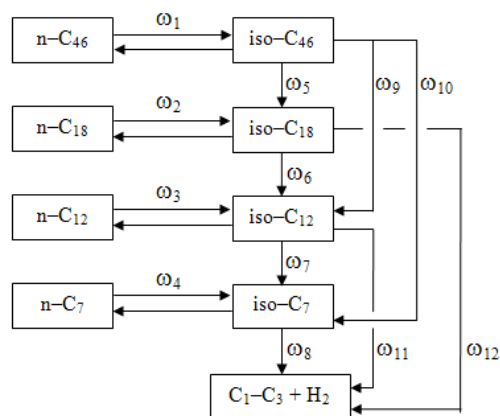
Преыдущими исследователями [4]-[7] составлялись кинетические модели гидрирования сложного сырья на основе фракций, содержащихся в сырье и в продуктах, а именно, сжиженные газы ( $C_1 - C_4$ ), легкая ( $C_5 - 80^\circ C$ ) и тяжелая ( $80 - 150^\circ C$ ) нафтенновые фракции, реактивное ( $150 - 290^\circ C$ ) и дизельное топливо ( $290 - 370^\circ C$ ), непревращенный остаток ( $370^\circ C$ ), границами которых являются пределы выкипания. При гидрировании используют бифункциональные катализаторы, на кислотных центрах которых проходят реакции изомеризации и крекинга, а на металлических центрах - реакции гидрирования и дегидрирования, кроме этого, проходят реакции гибридного сдвига, метильного сдвига, деалкилирования, ациклический  $\beta$ -раскол, экзоциклический  $\beta$ -раскол, эндоциклический  $\beta$ -раскол, открытие и насыщение кольца, а также водородное циклопропанирование в цепи и в кольце.

Сырье гидрокрекинга обычно состоит из парафинов, нафтеннов, ароматических и нафтенноароматических углеводородов, а также серо-, кислород-, азот- и металл- содержащих гетеросоединений. Согласно последним кинетическим моделям в сырье гидрокрекинга  $C_3 - C_{40}$  содержится 38 индивидуальных н-парафиновых углеводородов - ( $C_3 - C_{40}$ ), 37 индивидуальных изо-парафиновых - ( $C_4 - C_{40}$ ), 36 индивидуальных мононафтенновых - ( $C_5 - C_{40}$ ), 31 динафтенный - ( $C_{10} - C_{40}$ ), 27 тринафтенных - ( $C_{14} - C_{40}$ ), 23 тетранафтенных - ( $C_{18} - C_{40}$ ), 35 моноароматических углеводородов - ( $C_5 - C_{40}$ ), 31 диароматический - ( $C_{10} - C_{40}$ ), 27 триароматических - ( $C_{14} - C_{40}$ ), 23 тетраароматических - ( $C_{18} - C_{40}$ ), 31 нафтенно-моноароматических - ( $C_{10} - C_{40}$ ), 27 нафтенно-диароматических - ( $C_{14} - C_{40}$ ), 23 нафтенно-триароматических - ( $C_{18} - C_{40}$ ), 27 динафтенно-моноароматических ( $C_{14} - C_{40}$ ), 23 динафтенно-диароматических - ( $C_{18} - C_{40}$ ), 23 тринафтенно-диароматических - ( $C_{18} - C_{40}$ ), всего 462 компонента.

Разработка надежной кинетической модели гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков, например, вакуумного газойля, связана с рядом трудностей. Прежде всего, с тем обстоятельством, что продукты гидрогенолиза представляют собой широкую смесь углеводородов нормального и изостроения  $C_3 - C_{46}$  [4]-[7].

Наиболее приемлемый путь уменьшения размерности системы - дифференциация состава по групповым псевдокомпонентам и создание на их основе кинетики групповых компонентов [8]. Объединение индивидуальных соединений, следуя работам [4]-[7], позволило выделить 9 групповых компонентов и разработать кинетическую модель, включающую 12 стадий химических превращений групповых компонентов.

Гипотетическая схема химических реакций для выделенных групповых компонентов приведена на рисунке 1.1:



Р и с у н о к 1.1

Схема химических превращений процесса гидрокрекинга тяжелого вакуумного газойля для выделенных групповых компонентов

Выбор строения изо-компонентов осуществлялся из условия минимума стандартной энергии Гиббса, расчет которой проводился по методикам монографии [9]. Перебор возможных структур проводился методом параллельных вычислений на четырехядерном компьютере. Стехиометрические уравнения схемы рис. 1.1 и соответствующие ей кинетические уравнения представлены в таблице 10:

Таблица 10:

$x_1 \rightleftharpoons x_2$	$\omega_1 = k_1x_1 - k_{-1}x_2$	$x_6 + 0.72x_{10} \rightarrow 1.71x_4$	$\omega_7 = k_7x_6$
$x_3 \rightleftharpoons x_4$	$\omega_2 = k_2x_3 - k_{-2}x_4$	$x_8 + 1.33x_{10} \rightarrow 2.33x_6$	$\omega_8 = k_8x_8$
$x_5 \rightleftharpoons x_6$	$\omega_3 = k_3x_5 - k_{-3}x_6$	$x_2 + 2.83x_{10} \rightarrow 3.83x_4$	$\omega_9 = k_9x_2$
$x_7 \rightleftharpoons x_8$	$\omega_4 = k_4x_7 - k_{-4}x_8$	$x_2 + 5.57x_{10} \rightarrow 6.57x_6$	$\omega_{10} = k_{10}x_2$
$x_2 + 3.11x_{10} \rightarrow 2.56x_4$	$\omega_5 = k_5x_2$	$x_4 + 5x_{10} \rightarrow 6x_9$	$\omega_{11} = k_{11}x_4$
$x_4 + 0.5x_{10} \rightarrow 1.5x_6$	$\omega_6 = k_6x_6$	$x_6 + 3x_{10} \rightarrow 4x_6$	$\omega_{12} = k_{12}x_6$

Где  $X_i = C_i/C_0$  - концентрации компонентов, мольные доли;  $C_i$  и  $C_0$  - концентрации компонентов и начальная мольная плотность реакционной смеси, кмоль/м<sup>3</sup>;  $x_1 = n-C_{46}$ ,  $x_2 = iso-C_{46}$  (суммарные аналоги компонентов  $C_{21+}$ ),  $x_3 = n-C_{18}$ ,  $x_4 = iso-C_{18}$  (суммарные аналоги компонентов  $C_{16} - C_{20}$ ),  $x_5 = n-C_{12}$ ,  $x_6 = iso-C_{12}$  (суммарные аналоги компонентов  $C_{10} - C_{15}$ ),  $x_7 = n-C_7$ ,  $x_8 = iso-C_7$  (суммарные аналоги компонентов  $C_4 - C_9$ ),  $x_9 = C_3$  (суммарный аналог компонентов  $C_1 - C_3$ ),  $x_{10} = H_2$ ;  $i = W_j/C_0$  - приведенные скорости химического превращения, ч<sup>-1</sup>;  $i = W_j$  - скорости химических реакций, кмоль/м<sup>3</sup>.

Математическое описание, использовавшееся для решения прямой кинетической задачи, представляется системой уравнений материального баланса (1.1)-(1.2). Уравнения (1.1) отражают тот факт, что реакции протекают с изменением числа молей реакционной среды. Следствием этого является неравенство нулю хотя бы одного суммарного стехиометрического коэффициента  $\delta_j$ .

$$\frac{1}{S} \frac{dN}{dt} = \sum_j \delta_j W_j = F_N, \quad \delta_j = \sum_i \nu_{ij}, \quad j = 1 \dots 12, \quad (1.1)$$

$$\frac{1}{S} \frac{dx_i}{dl} = \frac{F_i - x_i F_N}{N}, \quad F_i = \sum_j \nu_{ij} W_j, \quad i = 1 \dots 10, \quad (1.2)$$

граничные условия при  $l = 0$ :  $x_i = x_i^0, N = N_0$ ;

где:  $x_i$  - концентрации компонентов, мольные доли;  $\nu_{ij}$  - стехиометрические коэффициенты, определяемые схемой реакций в таблице 10;  $N$  - мольная скорость подачи реакционной смеси, кмоль/ч;  $S$  - площадь поперечного сечения реактора, м<sup>2</sup>;  $l$  - осевая координата, м.

Экспериментальные данные, использовавшиеся при математической обработке, взяты из работ [5]-[7]. Найденные при решении обратной кинетической задачи численные значения кинетических параметров представлены в таблице 11.

Таблица 11: Численные значения кинетических параметров реакции гидрокрекинга вакуумного газойля на цеолитном катализаторе

№ константы	$k_i(410^\circ C), \text{ч}^{-1}$	$E_i, \text{ккал/моль}$	№ константы	$k_i(410^\circ C), \text{ч}^{-1}$	$E_i, \text{ккал/моль}$
1	0.79	44.7	9	0.014	37.8
2	0.705	43.5	10	0.019	49.6
3	0.095	39.7	11	0.016	31.6
4	0.045	31.1	12	0.024	45.0
5	0.446	44.3	13 ( $k_{-1}$ )	0.014	49.2
6	0.301	39.4	14 ( $k_{-2}$ )	0.019	48.4
7	0.263	36.2	15 ( $k_{-3}$ )	0.011	45.7
8	0.033	31.0	16 ( $k_{-4}$ )	0.0062	43.4

Поскольку реакционная смесь содержит большой мольный избыток водорода ( $x_{10}$ ), то его концентрация включена в кинетические константы уравнений  $\omega_5 \dots \omega_{12}$ , поэтому все константы имеют размерность  $\text{ч}^{-1}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Путек С., Грагнани А., "Получение малосернистых топлив из тяжелого сырья на установке гидрокрекинга остаточного сырья", *Нефтегазовые технологии*, 2005, № 9, 79–82.
2. Слинько М.Г., "Принципы и методы технологии каталитических процессов", *Теор. основы хим. технол.*, **33**:5 (1999), 528–538.
3. Слинько М.Г., "Научные основы теории каталитических процессов и реакторов", *Кинетика и катализ*, **41**:6 (2000), 933–946.
4. Valavarasu G., Bhaskar M., Balaraman K.S., "Mild Hydrocracking - A Review of the Process, Catalysts, Reactions, Kinetics, and Advantages", *Petroleum Science and Technology*, **21**:7-8 (2003), 1185–1205.
5. Pellegrini L. Pellegrini et al., "The «all components hydrocracking model»", *Chemical Engineering Science*, **62**:18-20 (2007), 5013–5020.

6. Pellegrini L. Pellegrini et al, "Modelling of hydrocracking with vapour-liquid equilibrium", *Chemical Engineering Science*, **63**:17 (2008), 4285-4291.
7. Kumar H., Froment G.F., "Mechanistic Kinetic Modeling of the Hydrocracking of Complex Feedstocks, such as Vacuum Gas Oils", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **46**:18 (2007), 5881-5897.
8. Froment G. F., "Single Event Kinetic Modeling of Complex Catalytic Processes", *Catalysis Reviews*, **47**:1 (2005), 83-124.
9. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд, *Свойства газов и жидкостей*, Химия, Л., 1982, 592 с.

## Creation of kinetic model of hydrocracking the heavy oil remains on the basis of group components.

© A. V. Balaev<sup>3</sup>, D. A. Del Toro Fonseca<sup>4</sup>

**Abstract.** In work the kinetic model developed on the basis of group components is offered. The choice of components of an isostructure got out on the basis of a minimum of Gibbs energy. 9 group components and the scheme of chemical transformations including 12 reactions corresponding to them are offered. When processing the experimental data given in literature, the return kinetic task is solved and numerical values of kinetic parameters are found.

**Key Words:** kinetic model, relative change of mole number, group components, system of the ordinary differential equations, kinetic parameters.

---

<sup>3</sup> Leading research associate of laboratory of mathematical chemistry, Institute of petrochemistry and catalysis RAS, Ufa; avbalaev@gmail.com

<sup>4</sup> Master, Bashkir state university, Ufa; souldel@yandex.ru