

На правах рукописи



Киргина Мария Владимировна

**СИСТЕМА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА
БЕНЗИНОВ НА ОСНОВЕ УЧЕТА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
УГЛЕВОДОРОДОВ СЫРЬЕВЫХ ПОТОКОВ И
АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном
учреждении высшего образования Национальном исследовательском
Томском политехническом университете

Научный руководитель:

Иванчина Эмилия доктор технических наук, профессор
Дмитриевна

Официальные оппоненты:

Бальчугов Алексей доктор технических наук, проректор по научной работе,
Валерьевич Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Ангарская
государственная техническая академия»

Колмогорова Вероника кандидат технических наук, ведущий инженер,
Александровна ОАО «ТомскНИПИнефть», отдел концептуального
проектирования и технико-экономического анализа
проектов

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии нефти Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Томск

Защита диссертации состоится «30» декабря 2014 г. в 16-00 на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО Национальном
исследовательском Томском политехническом университете по адресу:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 117 ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО Национального
исследовательского Томского политехнического университета и на сайте:
<http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан «06» ноября 2014 г.
Ученый секретарь диссертационного совета
Доцент, д.т.н.

 Петровская Т.С.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Объемы производства автомобильных бензинов растут с каждым годом, однако качество выпускаемых в России моторных топлив существенным образом отстает от мирового. Обеспечение рынка высококачественными моторными топливами при снижении издержек на производство является основной задачей, стоящей перед любым нефтеперерабатывающим предприятием.

Вместе с тем, процесс промышленного производства высокооктановых бензинов является сложной, многоступенчатой технологией. Оптимизировать и прогнозировать режимы работы аппаратов переработки сложных по составу углеводородных смесей возможно только на основе комплексной математической модели, учитывающей реакционную способность углеводородов широкой бензиновой фракции в процессах риформинга, изомеризации и компаундирования.

Ранее, на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Национального исследовательского Томского политехнического университета была разработана моделирующая система, позволяющая рассчитывать октановые числа бензинов на основе учета межмолекулярных взаимодействий между углеводородами бензиновой смеси, а также такие характеристики как плотность, вязкость, давление насыщенных паров, содержание бензола и ароматических углеводородов. Дальнейшие исследования показали, что для оптимизации процесса приготовления бензинов необходимо учитывать влияние состава перерабатываемого сырья и активности катализаторов, применяемых на стадиях получения бензиновых компонентов на октановое число смесевых бензинов.

Детонационная стойкость, численным эквивалентом которой является октановое число, является основным эксплуатационным свойством бензинов. Существующие математические методы расчета детонационной стойкости бензинов основаны на покомпонентном и групповом углеводородном составе топливной смеси. Учитывая многокомпонентность бензинов, прогнозирование октановых чисел индивидуальных углеводородов является затруднительным.

На сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной, имеющиеся данные в литературе различаются, а иногда носят противоречивый характер, что затрудняет определение октановых чисел смесей. Выполненные в диссертационной работе исследования показали, что оценить детонационную стойкость молекулы возможно расчетом энергии ее диссоциации.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП «Проведение научных исследований целевыми аспирантами» ГК № 14.740.11.0548-0720 (2011 г.) и ГК № 14.В37.21.0825 (2012 г.); грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки российских молодых ученых МК-3003.2013-3 (2013 г.) и ведущих научных школ НШ-422.2014.8 (2014 г.).

Цель работы – повышение эффективности процессов производства бензинов разработкой и применением комплексной моделирующей системы на основе учета реакционной способности углеводородов сырьевых потоков и активности применяемых катализаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияния реакционной способности углеводородов сырья процессов риформинга и изомеризации на детонационные свойства бензинов.

2. Исследовать влияние активности катализаторов, применяемых на стадиях получения бензиновых компонентов, на детонационные свойства бензинов.

3. Разработать математическую модель расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов на основе расчета энергии диссоциации молекул.

4. Разработать комплексную моделирующую систему для оптимизации процессов производства бензинов на основе учета реакционной способности углеводородов в процессах риформинга и изомеризации, а также и активности применяемых катализаторов.

5. Рассчитать оптимальные рецептуры приготовления товарных бензинов с учетом реакционной способности углеводородов сырьевых потоков и активности применяемых катализаторов.

Научная новизна:

1. Установлено, что оптимизация процессов производства высокооктановых бензинов компаундированием сложных по составу углеводородных смесей, вырабатываемых в различных процессах производства бензиновых компонентов, возможна только на основе комплексной математической модели, построенной с учетом сопряженности этих процессов.

2. Установлено что углеводородный состав сырья процессов риформинга и изомеризации и активность применяемых катализаторов являются основными факторами, влияющими на детонационные свойства бензинов. Влияние изменения углеводородного состава сырья на октановое число составляет 1-2 пункта в процессах изомеризации и риформинга; влияние активности катализатора на октановое число составляет 2-3 пункта.

3. Установлена зависимость октановых чисел индивидуальных углеводородов от энергии диссоциации молекул, что обеспечило адекватное отражение показателя детонационной стойкости в моделирующей системе. Погрешность расчета октановых чисел не превышает 0,2-0,5 единиц, что сопоставимо с погрешностью экспериментального определения данного показателя.

Практическая значимость:

1. Разработана комплексная моделирующая система для оптимизации процессов производства, позволяющая рассчитать октановые числа, основываясь на данных НПЗ по углеводородному составу сырьевых потоков процессов изомеризации и риформинга, рассчитать оптимальное соотношение потоков для получения бензина требуемой марки с учетом ограничений по содержанию компонентов согласно требованиям ГОСТ.

2. Разработанная моделирующая система реализована также на кафедре Химической технологии топлива Национального исследовательского Томского политехнического университета и внедрена в учебный процесс при проведении лабораторных работ по дисциплине «Системный анализ», «Компьютерные моделирующие системы», выпускных работ для специальности «Основные процессы химических производств и химическая кибернетика».

На защиту выносятся:

1. Закономерности влияния реакционной способности углеводородов сырья процессов риформинга и изомеризации на детонационные свойства бензинов.

2. Закономерности влияния активности катализаторов процессов производства компонентов смесевых бензинов на их детонационные свойства.

3. Математическая модель для расчета октановых чисел высокооктановых бензинов на основе расчета энергии диссоциации молекул.

4. Структура и основные блоки моделирующей системы для оптимизации процессов производства бензинов на основе учета реакционной способности углеводородов и активности применяемых катализаторов.

5. Рецептуры приготовления товарных бензинов.

Личный вклад:

Состоит в установление закономерностей влияния реакционной способности углеводородов сырья процессов риформинга и изомеризации и активности катализаторов процессов производства компонентов смесевых бензинов на детонационные свойства бензинов. Создана математическая модель для расчета октановых чисел высокооктановых бензинов на основе расчета энергии диссоциации молекул. Разработаны структура и основные блоки моделирующей системы для оптимизации процессов производства бензинов на основе учета реакционной способности углеводородов и активности применяемых катализаторов; рассчитаны соотношения смешиваемых компонентов для приготовления бензинов.

Апробация работы:

Основные результаты работы доложены и обсуждены на IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (г. Москва, 2012 г.); XVI Международном научном симпозиуме им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2012 г.); III Всероссийской научной конференции

«Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. Левинтесские чтения-2012» (г. Самара, 2012 г.); VII Международном форуме по стратегическим технологиям (IFOST-2012) (г. Томск, 2012 г.); XIV Всероссийской научно-практической конференции им. профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2013 г.); Конкурсе научных достижений молодых ученых Томской области (г. Томск, 2013 г.); Всероссийском конкурсе научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области наук о Земле в рамках Всероссийского Фестиваля науки (г. Томск, 2013 г.); Международном семинаре «Устойчивое развитие и ресурсоэффективность» (г. Вена, Австрия, 2013 г.); XIV Всероссийской выставке Научно-технического творчества молодежи «НТТМ-2014» (г. Москва, 2014 г.); VI Международной научно-практической конференции «Научно-техническое творчество молодежи – путь к обществу, основанному на знаниях» (г. Москва, 2014 г.); Научно-технологическом симпозиуме «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы» (г. Пушкин, 2014 г.); XXI Международной конференции по химическим реакторам «CHEMREACTOR-21» (г. Делфт, Нидерланды, 2014 г.).

Публикации. По теме работы опубликовано около 70 работ, в том числе 8 статей в журналах из списка ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка использованной литературы из 105 наименований. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 57 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, отражена практическая значимость и научная новизна полученных результатов по оптимизации процессов приготовления высокооктановых бензинов.

В первой главе содержится анализ современного состояния процессов производства высокооктановых бензинов, рассмотрены основные физико-химические и эксплуатационные свойства смешиваемых потоков и компоненты, вовлекаемые в производство бензинов, а также рассмотрены современные экологические и технические стандарты регламентирующие выпуск бензинов. Приведен анализ литературных данных, касающихся методов расчета основного эксплуатационного свойства автомобильных бензинов – октанового числа, основанных на учете покомпонентного и группового углеводородного состава бензинов, а также основанных на учете физико-химических показателей моторных топлив.

Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава посвящена разработке комплексной моделирующей системы для оптимизации процессов производства высокооктановых бензинов на основе учета реакционной способности углеводородов сырьевых потоков и активности применяемых катализаторов. Показано, что процесс промышленного производства высокооктановых бензинов является сложной,

многоступенчатой технологией. Прямогонные бензиновые фракции, смешиваются с продуктами вторичной переработки нефти, а так же присадками и добавками в процессе компаундирования, чтобы получить бензин, отвечающий всему спектру эксплуатационных и экологических требований. При производстве смесового бензина наблюдается взаимосвязь явлений в процессах и аппаратах химической технологии (риформинг, изомеризация и компаундирование). Вместе с тем, состав и свойства компонентов высокооктановых бензинов – риформатов и изомеризатов могут значительно меняться даже для технологических условий и состава перерабатываемого сырья одной и той же установки. Подобные колебания могут быть обусловлены рядом факторов:

- изменением состава поступившей на переработку бензиновой фракции;
- изменением активности катализаторов, применяемых на стадиях получения бензиновых компонентов;
- структурой технологической схемы: наличием или отсутствием рециклов, режимами работы колонн стадии фракционирования, кратностью циркуляции катализатора для процессов риформинга с непрерывной регенерацией.

В диссертационной работе показано, что оптимизация производства высокооктановых бензинов компаундированием сложных по составу углеводородных смесей, вырабатываемых в ходе различных процессов производства бензиновых компонентов, наиболее эффективна на основе комплексной математической модели процессов подготовки, переработки и компаундирования углеводородных потоков на основе учета углеводородного состава сырьевых потоков и активности катализатора.

Разработана комплексная моделирующая система для оптимизации процесса производства товарных бензинов состоящая из следующих взаимосвязанных блоков (рис. 1):

- обработки данных хроматографического анализа;
- моделирования процесса изомеризации;
- моделирования процесса каталитического риформинга;
- компаундирования бензинов.

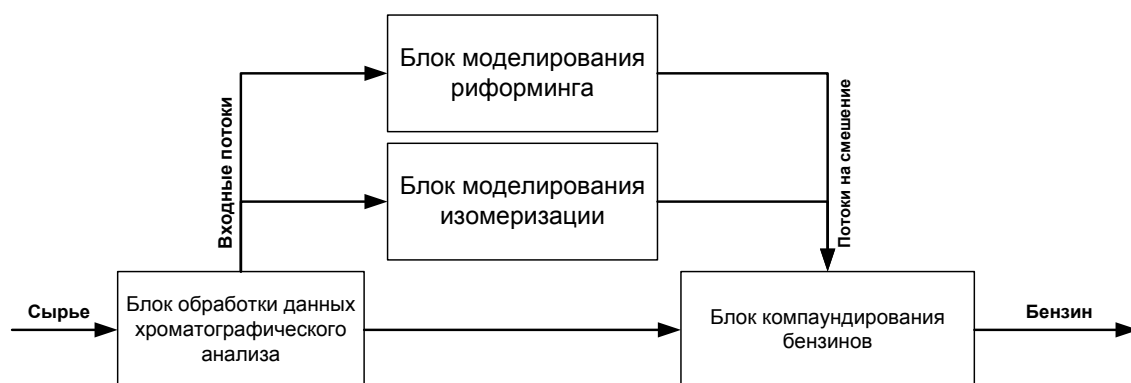


Рисунок 1. Структура комплексной моделирующей системы

Исходными данными для расчета в моделирующей системе являются данные о технологических параметрах работы установок риформинга и изомеризации, углеводородный состав сырьевых потоков (хроматографический анализ), а также численная информация об активности применяемых катализаторов. В связи с отсутствием единой формы представления результатов хроматографического анализа и значительного отличия набора компонентов, входящих в состав различных продуктов переработки нефти, разработан модуль автоматизированной обработки хроматограмм. В процессе обработки любая хроматограмма сводится к 110 ключевым компонентам (10 н-парафиновых, 39 изопарафиновых, 15 нафтеновых, 32 олефиновых и 14 ароматических), формирующим конечное октановое число получаемого бензина. Выполненные в работе исследования показали, что данный набор является минимальным для обеспечения высокой точности расчетов. Ключевые компоненты представлены как индивидуальными углеводородами, так и псевдокомпонентами. Агрегирование углеводородов в псевдокомпоненты осуществлено на основе близости структуры молекул, октановых чисел и реакционной способности.

Блоки моделирования процессов каталитического риформинга и изомеризации базируются на нестационарных кинетических моделях данных процессов, учитывают изменение состава и объема перерабатываемого сырья, а также активность применяемых катализаторов.

Сырьем промышленного процесса изомеризации является легкая прямогонная бензиновая фракция (н.к. 70 °С), главным образом состоящая из н-пентанов и н-гексанов. На основе анализа экспериментальных данных, полученных с промышленных установок, формализованная схема превращения веществ в процессе изомеризации представлена следующим образом (рис. 2).

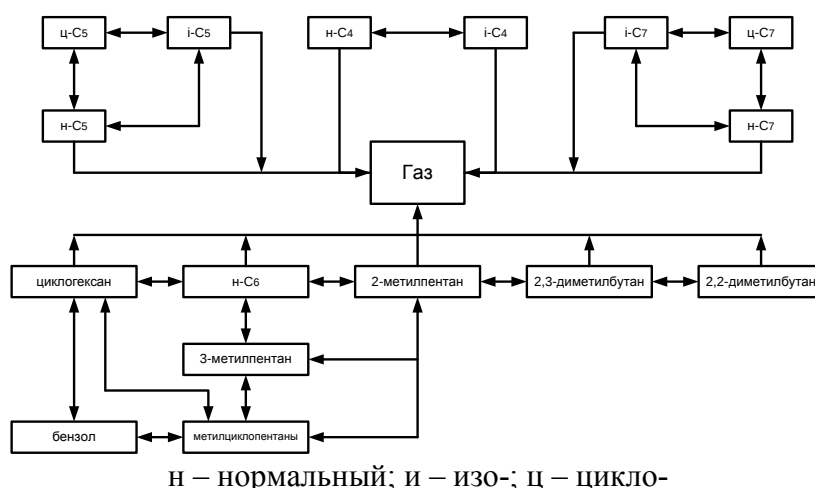


Рисунок 2. Формализованная схема превращения веществ в процессе изомеризации

Математическая модель реактора процесса изомеризации пентан-гексановой фракции представляет собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового балансов в частных производных:

Математическая модель реактора процесса риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора, представляет собой систему уравнений материального и теплового балансов (учитывает движение не только сырья, но и катализатора):

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial R} - \varphi \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + \frac{1}{l} \cdot \int_0^l r_j(l) a_j(l) dl \\ \rho^{см} \cdot C_p^{см} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -u \cdot \rho^{см} \cdot C_p^{см} \cdot \frac{\partial T}{\partial R} - \varphi \cdot \rho^{кат} \cdot C_p^{кат} \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \cdot \frac{1}{l} \cdot \int_0^l r_j(l) a_j(l) dl \end{cases} \quad (3)$$

Начальные условия:

$$\text{если } z = 0 : C_i = C_{i,0}; T = T_{en};$$

$$l = 0 : C_i = C_{i,0} \text{ (на входе в реактор); } T = T_{en};$$

$$r = 0 : C_i = C_{i,0}; T = T_{en}.$$

где z – объем переработанного сырья с момента загрузки свежего катализатора (новый катализатор, ранее не регенерируемый), м^3 ; G – расход сырья, $\text{м}^3/\text{час}$; $z = G \cdot t$ (t – время работы катализатора с момента загрузки свежего катализатора, час); C_i – концентрация i -го компонента, $\text{моль}/\text{м}^3$; u – скорость потока, $\text{м}/\text{час}$; R – радиус каталитического слоя, м ; l – длина каталитического слоя в реакторе, м ; φ – расход катализатора, $\text{м}/\text{час}$; r – интегральная скорость реакции по i -му компоненту, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$; $a(l)$ – распределение активности катализатора по длине слоя катализатора в реакторе с движущимся слоем; $\rho^{см}$, $\rho^{кат}$ – плотности смеси и катализатора соответственно, $\text{кг}/\text{м}^3$; $C_p^{см}$, $C_p^{кат}$ – удельная теплоемкость смеси и катализатора соответственно, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, $\text{Дж}/\text{моль}$, Q_j является постоянной величиной в отдельной гомологической группе (н-парафины, изопарафины, ароматические соединения, циклопентаны, циклогексаны); T – температура, К ; r_j – скорость j -ой реакции, $\text{моль}/(\text{м}^3 \cdot \text{час})$.

Модель учитывает дезактивацию катализатора. В реакторах с движущимся слоем катализатора активность катализатора изменяется по радиусу и высоте каталитического слоя, а так же со временем. Согласно формализованной схеме превращения веществ (рис. 3) кокс является одним из компонентов. Концентрация кокса может быть рассчитана в соответствии с кинетикой образования кокса (согласно рис. 3 и (3)). Активность катализатора уменьшается с увеличением концентрации кокса на катализаторе. Зависимость активности катализатора от кратности циркуляции катализатора ($h_{цир}$) имеет следующий вид:

$$a_j = A_0 \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_{\text{кокс}} / h_{цир}} \quad (4)$$

где $C_{\text{кокс}}$ – массовая доля кокса на катализаторе; a – активность катализатора; $h_{цир} = u \cdot \rho^{см} / (\varphi \cdot \rho^{кат})$; A_0 – линейная величина, определяющая число активных центров на катализаторе; α – коэффициент отравления катализатора – нелинейный величина, определяющая различные степени угловых и краевых атомов дезактивации вследствие коксования.

Состав и свойства поступающих на смешение компонентов не являются постоянными, в связи с чем, не представляется возможным выработать универсальный состав смесевое бензина. Этот состав нуждается в постоянной корректировке. Проблема осложняется еще и тем, что октановое число, как основной показатель эксплуатационных свойств топлива не является аддитивной величиной. Установлено, что причиной отклонений октановых чисел от аддитивности является наличие взаимодействий между углеводородами, входящими в состав бензинов. Силы межмолекулярного взаимодействия определяющим образом зависят от полярности молекул компонентов бензиновой смеси. Мерой полярности молекулы является дипольный момент. Количественные закономерности между величиной полярности компонентов бензиновой смеси (дипольным моментом) и неаддитивностью октановых чисел смешения, представлены в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной:

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^n ОЧ_i \cdot C_i + B \quad (5)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число смешения бензинов; B – суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности.

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; \quad B_i = \alpha \left(\frac{D_i}{D_{max}} \right)^{\beta} \quad (6)$$

B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i -ой молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -ой молекулой, которую можно выразить через дипольные моменты молекул; α и β – кинетические параметры, определяющие интенсивность межмолекулярных взаимодействий в зависимости от дипольного момента D ; D_{max} – максимальный дипольный момент молекул углеводородов бензиновой фракции.

Для оценки величины B_i проведены расчеты дипольных моментов молекул углеводородов бензиновой фракции. Расчет произведен методом Хартри-Фока RHF базис 3-21G с использованием пакета квантово-химических программ «Gaussian» (рис. 4).



Рисунок 4. Средние значения дипольных моментов в гомологических рядах углеводородов

Установлено, что наибольшим дипольным моментом обладают олефиновые и ароматические углеводороды. Следовательно, именно наличие этих углеводородов в составе бензинов вызывает наибольшие отклонения от аддитивности октановых чисел смешения. Расчет дипольных моментов позволил определить интенсивность межмолекулярных взаимодействий углеводородов, входящих в состав высокооктанового бензина (табл. 1).

Таблица 1

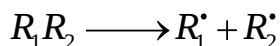
Интенсивность межмолекулярных взаимодействий (коэффициенты B_i)
некоторых углеводородов

№	Вещество	B_i	№	Вещество	B_i
1	пропан	0,09	13	циклопентан	0,00
2	н-бутан	0,00	14	метилциклопентан	0,15
3	н-пентан	0,16	15	циклогексан	0,00
4	изобутан	0,17	16	1,3-диметилциклогексан	0,13
5	изопентан	0,14	17	бензол	0,98
6	2-метилпентан	0,20	18	толуол	0,60
7	3-метилпентан	0,09	19	этилбензол	1,00
8	2,2-диметилбутан	0,03	20	ксилолы	-0,57
9	2,3-диметилбутан	0,16	21	тетраметилбензолы	-0,70
10	2,2,3-триметилбутан	0,07	22	бутен-1	1,08
11	3-метилгептан	0,17	23	2-метилбутен-2	1,20
12	диметилгептаны	0,15	24	метилгексены	1,40

Показано, что использование комплексной математической модели, учитывающей взаимное влияние технологических стадий производства бензина, изменение состава перерабатываемого сырья и активности применяемых катализаторов позволяет прогнозировать качество поступающих на смешение компонентов и оперативно корректировать соотношение смешиваемых компонентов.

Третья глава посвящена разработке методики расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов по значениям энергии диссоциации молекул с применением методов квантовой химии. Установлено, что для расчета октановых чисел смешения товарных бензинов или их компонентов с учетом межмолекулярных взаимодействий по формуле (5) необходимым является знать октановые числа индивидуальных углеводородов входящих в состав бензиновой фракции. Однако, на сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной, имеющиеся данные в литературе различаются, а иногда носят противоречивый характер, что затрудняет определение октановых чисел смесей. Установлено, что детонация имеет цепной механизм, по которому, одной из основных стадий является стадия инициирования радикалов (разрыв С-С связей). Детонация представляет собой разрыв молекулы, следовательно, логичным является предположить, что чем сложнее разорвать молекулу, тем выше её детонационная стойкость.

Энергией диссоциации связи (или просто энергий связи) R_1-R_2 называют энтальпию реакции:



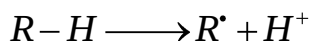
Основным соотношением термохимии свободных радикалов является формула (8), определяющая величину энергии (энтальпии) диссоциации химической связи:

$$E_d(R_1 - R_2) = \Delta H_f^0(R_1^\bullet) + \Delta H_f^0(R_2^\bullet) - \Delta H_f^0(R_1R_2) \quad (8)$$

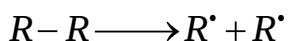
где E_d – энергия диссоциации химической связи (энтальпия реакции разрыва химической связи); R_1-R_2 – химическая связь фрагментов R_1 и R_2 в молекуле R_1R_2 ; ΔH_f^0 – энтальпия образования из элементов при стандартных условиях ($P = 1$ атм., $T = 298,15$ К); $R^\bullet$ – свободный радикал.

Учитывая, что при сгорании в двигателе, распад молекул осуществляется по двум типам, от типа разрыва связи зависит склонность к детонации или устойчивость к ней:

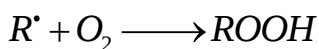
- 1) молекула распадается на радикал $R^\bullet$ и $H^\bullet$:



- 2) молекула распадается на два радикала $R^\bullet$:



Реакция по типу 1 приводит к образованию пероксидов, они со взрывом окисляются и в результате этого происходит детонация:



Показано, что для оценки детонационной стойкости молекул углеводородов входящих в состав бензинов необходим расчет энергий диссоциации молекул по типу разрыва молекулы на два радикала (C-C).

В диссертационной работе проведены расчеты энтальпий (энергий диссоциации) молекул *n*-парафинов, изопарафинов (в частности для ряда 2-метил-замещенных, 3-метил-замещенных, 2,2-диметил-замещенных и 2,4-диметил-замещенных), нафтенных и ароматических углеводородов входящих в состав товарных бензинов (табл. 2). Молекулы разрывались на два радикала приблизительно посередине, расчет проводился методом DFT базис DGDZVP, с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian и Chemcraft при условиях сгорания топлива в двигателе внутреннего сгорания ($T = 900$ К, $P = 8,883$ атм.).

Таким образом, были установлены зависимости, позволяющие рассчитывать значения октановых чисел индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов, в зависимости от энергии диссоциации (табл. 3).

Таблица 2

**Рассчитанные значения энергий диссоциации некоторых углеводородов
бензиновой смеси**

№	Углеводород	Энергия диссоциации, кДж/моль	№	Углеводород	Энергия диссоциации, кДж/моль
1	н-пентан	299,30	16	2,2-диметилпентан	263,40
2	н-гексан	283,21	17	2,2-диметилгексан	368,28
3	н-гептан	279,30	18	2,4-диметилгексан	268,67
4	н-октан	272,36	19	2,4-диметилгептан	268,61
5	н-нонан	268,70	20	циклопентан	321,60
6	н-декан	258,81	21	метилциклопентан	308,34
7	н-ундекан	255,05	22	этилциклопентан	306,92
8	н-додекан	250,67	23	бензол	588,94
9	и-бутан	316,39	24	толуол	384,37
10	и-пентан	298,32	25	этилбензол	369,45
11	2-метилпентан	289,64	26	пропилбензол	354,35
12	2-метилгексан	287,07	27	бутилбензол	354,81
13	3-метилгексан	277,13	28	п-ксилол	415,18
14	3-метилгептан	255,00	29	м-ксилол	909,43
15	2,2-диметилбутан	280,05	30	о-ксилол	380,95

Таблица 3

Установленные зависимости для расчета октановых чисел

Углеводороды	Октановое число исследовательский метод (ОЧИ)	Октановое число моторный метод (ОЧМ)
н-парафины	$y = 2,0929x - 577,41$	$y = 2,1538x - 593,36$
изопарафины (2-метил-замещенные)	$y = -0,1409x^2 + 86,787x - 13254$	$y = -0,1356x^2 + 83,372x - 12710$
изопарафины (3-метил-замещенные)	$y = 0,0058x^2 - 1,9694x + 149,19$	$y = 0,0075x^2 - 3,0863x + 334,42$
изопарафины (2,2-диметил-замещенные)	$y = -0,0015x^2 + 0,7621x - 2,9799$	$y = -0,0005x^2 + 0,1227x + 95,82$
изопарафины (2,4-диметил-замещенные)	$y = 4,3623x - 1105$	$y = -4,38x^2 + 2375x - 321869$
нафтенy	$y = -1,1098x^2 + 699,85x - 110185$	$y = -0,1096x^2 + 69,381x - 10897$
ароматика	$y = 0,0301x^2 - 21,863x + 4078,8$	$y = 0,0154x^2 - 11,182x + 2131,4$

где x – значение энергии диссоциации для индивидуального углеводорода, кДж/моль.

С использованием установленных зависимостей рассчитан новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов, который может быть использован в комплексной моделирующей системе для расчета октановых чисел смешения бензинов (табл. 4).

Для проверки нового, уточненного набора октановых чисел индивидуальных углеводородов проведены расчеты октановых чисел компонентов товарных бензинов с различных промышленных установок. Результаты расчета на новом наборе октановых чисел были сопоставлены с экспериментальными значениями (табл. 5).

Таблица 4

Новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов

Число атомов углерода	ОЧИ			ОЧМ		
	справочное	расчетное	Δ^*	справочное	расчетное	Δ^*
н-пропан	105,70	115,66	9,96	100,00	115,66	15,66
н-бутан	93,60	86,32	7,28	90,10	86,32	3,78
н-пентан	61,70	51,27	10,43	61,9	51,27	10,63
н-гексан	20,00	16,90	3,10	24,00	25,80	1,80
н-гептан	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
н-октан	-15,00	-6,74	8,26	-20,00	-6,74	13,26
н-нонан	-20,00	-14,63	5,37	-20,00	-14,63	5,37
и-бутан	102,00	104,40	2,40	97,60	96,80	0,80
и-пентан	95,50	101,30	5,80	93,00	96,40	3,40
2-метил-пентан	73,40	62,22	11,18	73,50	62,22	11,28
2-метил-гексан	42,40	48,89	6,49	46,40	48,89	2,49
2-метил-гептан	21,70	22,11	0,41	23,80	22,11	1,69
3-метил-пентан	74,30	73,78	0,52	74,50	74,64	0,14
3-метил-гексан	52,00	51,86	0,14	55,00	55,12	0,12
3-метил-гептан	26,80	27,14	0,34	35,00	35,10	0,10
2,2-диметилбутан	91,80	91,60	0,20	93,40	93,90	0,50
2,2-диметилпентан	92,80	92,50	0,30	95,60	96,40	0,80
2,2-диметилгексан	72,50	73,00	0,50	77,40	76,10	1,30
2,4-диметил-пентан	83,10	83,05	0,05	83,80	83,79	0,04
2,4-диметил-гексан	65,20	65,22	0,02	69,90	67,00	2,85
2,4-диметил-гептан	64,00	64,03	0,03	64,00	66,77	2,81
циклопентан	101,00	101,15	0,15	84,90	81,47	3,43
метилциклопентан	91,30	91,24	0,06	80,00	76,96	3,04
этилциклопентан	67,20	67,12	0,08	61,20	74,20	13,00
толуол	116,00	116,00	0,00	103,00	103,9	0,90

$$\Delta^* = \text{ОЧ}_{\text{справочное}} - \text{ОЧ}_{\text{расчетное}}$$

Таблица 5

Сопоставление октановых чисел компонентов товарных бензинов, рассчитанных на новом наборе октановых чисел индивидуальных углеводородов с экспериментальными данными

Компонент бензина	ОЧИ	ОЧИ	ОЧИ	Δ'	Δ''	Δ'''
	на старом наборе	на новом наборе	экспериментальное			
Риформат Сызранский НПЗ	96,79	96,50	96,20	0,29	0,30	0,59
Бензин каталитического крекинга Новокуйбышевский НПЗ	85,46	85,88	86,00	0,42	0,12	0,54
Отгон гидроочистки Сызранский НПЗ	88,08	87,49	87,30	0,59	0,19	0,78
Алкилат Куйбышевский НПЗ	93,08	93,38	93,30	0,30	0,08	0,22
Изомеризат Ачинский НПЗ	87,71	87,23	86,70	0,48	0,53	1,01
Прямая фракция 20-80°C Новокуйбышевский НПЗ	67,69	64,81	66,20	2,88	1,39	1,49

$$\Delta' = \text{ОЧ на новом наборе} - \text{ОЧ на старом наборе}$$

$$\Delta'' = \text{ОЧ на новом наборе} - \text{ОЧ экспериментальное}$$

$$\Delta''' = \text{ОЧ на старом наборе} - \text{ОЧ экспериментальное}$$

Показано, что октановое число потоков на новом наборе стало ближе к экспериментальным значениям. Таким образом, разработанная методика на основе учета энергий диссоциаций молекул позволяет рассчитывать октановые числа с приемлемой погрешностью, что позволит уточнить известные октановые числа углеводородов и тем самым повысить точность расчетов смесового октанового числа бензина.

Четвертая глава посвящена разработке оптимальных соотношений смешиваемых компонентов для приготовления бензинов с учетом состава сырья процессов риформинга и изомеризации и активности применяемых катализаторов.

Рассчитаны детонационные характеристики и физико-химические свойства компонентов бензинов (риформатов и изомеризатов), производимых на различных промышленных установках. С использованием разработанной комплексной моделирующей системы, было исследовано влияние состава сырья процесса изомеризации пентан-гексановой фракции (Табл. 6) на соотношение смешиваемых компонентов для приготовления бензина при использовании сырья различного состава.

Таблица 6

Содержание ключевых компонентов в сырье процесса изомеризации пентан-гексановой фракции

Вещества, % мас.	Сырье №1	Сырье №2	Сырье №3
н-пентан	26,42	23,58	27,59
н-гексан	18,47	19,04	20,06

Таблица 7

Содержание ключевых компонентов в продуктах процесса изомеризации пентан-гексановой фракции (расчет на модели)

Содержание веществ, % мас.	Изомеризат №1	Изомеризат №2	Изомеризат №3
н-пентан	0,30	0,06	0,01
н-гексан	0,25	0,03	0,00
диметилбутаны	74,60	83,16	92,32
ОЧИ	89,7	92,1	93,4

Установлено, что состав сырья изомеризации в значительной степени влияет на октановое число получаемого изомеризата (Табл. 7). Изменение содержания ключевых компонентов – н-пентана и н-гексана в составе сырья процесса изомеризации на 2-3 % мас. приводит к изменению октанового числа получаемых изомеризатов на 2-3 пункта, что в свою очередь определяет соотношение компонентов при приготовлении бензина (Табл. 8).

Показано, что увеличение содержания ключевых компонентов – н-пентана и н-гексана в составе сырья процесса изомеризации на 2-3 % мас. позволяет снизить вовлечение добавки-оксигената метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) в производство бензина на 1-2 % мас., алкилата на 1 % мас.

Таблица 8

Влияние состава сырья процесса изомеризации пентан-гексановой фракции на соотношение смешиваемых компонентов для приготовления бензина

ПОТОКИ	Премиум-95, ЕВРО-3 и выше		
	I	II	III
Рецептура смешения, % мас.			
Риформат R-264	28	28	28
Изомеризат №1	10	—	—
Изомеризат №2	—	11	—
Изомеризат №3	—	—	13
Бензин кат. крекинга	37	37	37
Алкилат	12	12	11
Изопентан	10	10	10
МТБЭ	3	2	1
Свойства бензина			
ОЧИ	95,4	95,3	95,1
ДНП, кПа	45,6	46,1	47,0
Плотность, кг/м ³	724,1	723,5	722,0
Вязкость, с·Па	40,4	40,5	40,5
Содержание веществ, % мас.			
н-парафины	3,8	3,8	3,7
изопарафины	45,9	46,7	47,7
нафтенy	5,6	5,9	5,9
олефины	9,9	9,9	9,9
ароматика	31,6	31,6	31,6
бензол	0,8	0,8	0,8

С использованием разработанной комплексной моделирующей системы, исследовано влияние изменения активности катализаторов процесса риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора на соотношение смешиваемых компонентов для приготовления бензина. Исследование проводилось для 3 различных катализаторов риформинга – R-134, ШПР-8 и R-264. С использованием блока моделирования процесса каталитического риформинга были рассчитаны состав и свойства продуктов данного процесса при использовании различных катализаторов. В табл. 9 приведено ОЧИ и содержание ключевых компонентов в риформатах.

Показано, что изменение активности применяемых катализаторов в значительной степени влияет на октановое число получаемого риформата. Показано, что применение более активного катализатора R-264 позволяет повысить октановое число риформата на 3-4 пункта.

С использованием полученных риформатов были разработаны соотношения смешиваемых компонентов для приготовления бензина (табл. 10).

Установлено, что для риформатов, полученных на различных катализаторах, состав смесового бензина в значительной степени отличается. Это обусловлено различным содержанием в полученном риформате бензола, высокое содержание в риформате бензола делает невозможным вовлечение в производство бензина прямых фракций и риформата, полученного на установке риформинга со стационарным слоем катализатора (риформат ССК).

Таблица 9

Содержание ключевых компонентов в продуктах процесса каталитического риформинга бензинов с движущимся слоем катализатора (различные катализаторы, расчет на модели)

Содержание веществ, % мас.	Риформат R-134	Риформат ШППР-8	Риформат R-264
бензол	1,70	3,20	2,00
ароматика	79,90	77,20	81,40
ОЧИ	104,3	101,8	105,4

Таблица 10

Влияние активности катализатора, используемого в процессе каталитического риформинга, на соотношение смешиваемых компонентов для приготовления бензина

ПОТОКИ	Регуляр-92, ЕВРО-3 и выше		
	I	II	III
Рецептура смешения, % мас.			
Риформат R-134	30	—	—
Риформат ШППР-8	—	—	20
Риформат R-264	—	28	—
Риформат ССК	2	2	—
Изомеризат №2	11	11	11
Бензин кат. крекинга	42	44	51
Алкилат	—	—	8
Изопентан	10	10	10
Прямогонный бензин	5	5	—
Свойства бензина			
ОЧИ	92,3	92,1	92,6
ДНП, кПа	47,0	46,0	50,3
Плотность, кг/м ³	730,0	729,5	715,6
Вязкость, с·Па	41,5	41,6	40,1
Содержание веществ, % мас.			
н-парафины	5,4	5,0	4,3
Изопарафины	39,0	39,4	46,4
Нафтенy	8,8	9,0	7,8
Олефины	11,3	11,8	13,7
Ароматика	35,0	34,7	27,6
Бензол	0,9	0,9	1,0

Так применение более активного катализатора R-264 позволяет повысить вовлечение в производство бензина прямогонного бензина и риформата, полученного на установке риформинга со стационарным слоем катализатора (риформат ССК) на 2 % мас. и 5 % мас. соответственно, вовлечение риформата на 8 % мас.; снизить вовлечение в производство бензина алкилата и бензина каталитического крекинга на 8 % мас. и 7 % мас. соответственно.

Показано, что возможность разработки индивидуальных соотношений смешиваемых компонентов для приготовления бензинов с учетом изменения состава, вовлекаемых в смешение потоков, интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси, реакционной способности углеводородов и активности применяемых катализаторов, делает комплексную

моделирующую систему удобным инструментом, как для краткосрочного, так и долгосрочного планирования производства товарных бензинов. Уточнение соотношения смешиваемых компонентов для приготовления бензина в зависимости от состава вовлекаемых в смешение потоков, во избежание перерасхода высококачественных и дорогостоящих компонентов, позволяет повысить ресурсо- и энергоэффективность процесса производства товарных бензинов в целом.

В заключении подведены основные итоги выполненных исследований и обобщены теоретические следствия.

Выводы

1. Ресурсоэффективность процессов производства бензинов определяющим образом зависит от учета влияния реакционной способности углеводородов сырьевых потоков и активности катализатора на соотношение расходов смешиваемых продуктовых потоков в процессах производства бензинов. При этом отклонения расходов от оптимальных значений приводят к некондиционности бензинов или к неоправданному перерасходу компонентов.

2. Оптимизация расхода сырьевых потоков определяется многими факторами: производительностью аппаратов, углеводородным составом сырьевых потоков и активностью применяемых катализаторов. Решение данной задачи наиболее эффективно может быть выполнено разработкой и применением системы математического моделирования на физико-химической основе.

3. Предложен способ расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов по энергии диссоциации молекул. Показано, что увеличение значения энергии разрыва связи приводит к увеличению октанового числа индивидуальных углеводородов. Достоверность подтверждается большим массивом экспериментальных данных с установок риформинга, изомеризации, алкилирования. Расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями октановых чисел индивидуальных углеводородов находятся в пределах допустимой погрешности, и составляет 0,2-0,5 пункта.

4. Использование разработанной системы моделирования адекватно отражает процессы производства бензинов и подтверждается экспериментальными данными с различных НПЗ. Средняя абсолютная погрешность, полученная в результате сопоставления расчетных октановых чисел смесевых потоков с экспериментальными, составляет не более 0,2-0,5 пункта, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 об воспроизводимости результатов определения октанового числа.

5. С использованием разработанной комплексной моделирующей системы рассчитаны оптимальные варианты смешения углеводородных потоков для получения высокооктановых бензинов марок Регуляр-92, Премиум-95 и Супер-98 класса ЕВРО-3 и выше, отвечающих всем требованиям современных экологических и технических стандартов.

6. Показано, что изменение содержания ключевых компонентов – н-пентана и н-гексана в составе сырья процесса изомеризации на 2-3 % мас. приводит к изменению октанового числа получаемых изомеризатов на 2-3 пункта, что в свою очередь определяет соотношение компонентов при приготовлении бензина. Чем выше октановое число изомеризата, тем меньше

необходимо вовлекать в производство бензина метилтретбутилового эфира и алкилата.

7. Установлено, что изменение активности катализатора, используемого в процессе риформинга, приводит к изменению октанового числа получаемого риформата, применение более активного катализатора R-264 по сравнению с использованием катализатора ИППУ позволяет повысить октановое число риформата на 3-4 пункта. Показано, что активность применяемого катализатора определяет соотношение компонентов при приготовлении бензина – чем больше октановое число вовлекаемого риформата, тем меньше его необходимо для производства бензина заданной марки.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК):

1. **Киргина М.В.** Оптимизация процесса производства товарных бензинов на ОАО "ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОМСКИЙ НПЗ" / **М.В. Киргина**, М.В. Короленко, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев // Известия Томского политехнического университета. – 2012 – Т. 321 – №. 3. – С. 132-136.

2. **Киргина М.В.** Пути совершенствования процесса производства товарных бензинов в ОАО "Газпромнефть-ОНПЗ" / **М.В. Киргина**, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, М.В. Короленко // Нефтепереработка и нефтехимия: Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – Вып. 1. – С. 6-11.

3. **Киргина М.В.** Повышение ресурсоэффективности процессов производства моторных топлив методом математического моделирования / **М.В. Киргина**, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина, М.В. Майлин, Б.В. Сахневич // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013 – №. 10. – С. 28-33.

4. **Киргина М.В.** Разработка рецептур смешения бензинов на ОАО «АНПЗ ВНК» с использованием компьютерной моделирующей системы / М.В. Майлин, **М.В. Киргина**, Э.Д. Иванчина // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. – 2013 – №. 3 (39). – С. 241-248.

5. **Киргина М.В.** Разработка методики расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов с применением методов квантовой химии / А.А. Петрова, **М.В. Киргина**, Э.Д. Иванчина, М.В. Майлин // Известия Томского политехнического университета. – 2013 – Т. 322 – №. 3. – С. 68-72.

6. **Киргина М.В.** Разработка модуля автоматизированной обработки данных хроматографического анализа для повышения эффективности процесса компаундирования товарных бензинов / Б.В. Сахневич, **М.В. Киргина**, Н.В. Чеканцев, Э.Д. Иванчина // Известия Томского политехнического университета. – 2014 – Т. 324 – №. 3. – С. 127-136.

7. **Киргина М.В.** Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками / Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, **М.В. Киргина**, И.М. Долганов, А.В. Кравцов, Ф. Фан // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012 – Вып. 4 – С. 3-8.

8. **Киргина М.В.** Компьютерная программа для оптимизации процесса компаундирования высокооктановых бензинов / **М.В. Киргина**,

Э.Д. Иванчина, И.М. Долганов, Н.В. Чеканцев, А.В. Кравцов, Фан Фу // Химия и технология топлив и масел. – 2014 – № 1. – с. 12-18.

Другие публикации:

9. **Kirgina M.V.** Optimization of High-Octane Gasoline Production / **M.V. Kirgina**, M.V. Maylin, E.D. Ivanchina, E.V. Sviridova // Advanced Materials Research. – 2014 – №. 880. – p. 121-127.

10. **Kirgina M.V.** Mathematical Modeling of High-octane Gasoline Blending / **M.V. Kirgina**, M.S. Gyngazova, E.D. Ivanchina // 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST - 2012): Proceedings: in 2 vol., Tomsk, September 18-21, 2012. – Tomsk: TPU Press, 2012 – Vol. 1 – p. 30-33.

11. **Киргина М.В.** Комплексный подход к повышению ресурсоэффективности производства товарных бензинов / **М.В. Киргина**, Э.Д. Иванчина, Н.В. Чеканцев, К.В. Молотов // Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы: тезисы докладов научно-технологического симпозиума, Санкт-Петербург, 20-23 Мая 2014. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014 – С. 133-134.

12. **Киргина М.В.** Комплексная моделирующая система для оптимизации процесса приготовления товарных бензинов / **М.В. Киргина** // Научно-техническое творчество молодежи - путь к обществу, основанному на знаниях: сборник докладов VI Международной научно-практической конференции, Москва, 25-27 Июня 2014. – Москва: Изд-во МСГУ, 2014 – С. 685-688.

13. **Киргина М.В.** Математическое моделирование процесса производства моторных топлив / **М.В. Киргина**, М.В. Майлин, Б.В. Сахневич // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-26): сборник трудов XXVI Международной научной конференции: в 2-х частях, Саратов, 9-13 Сентября 2013. – Иркутск: ИрГУ, 2013 – Т. 1 – С. 165-167.

14. **Киргина М.В.** Комплексное моделирование процессов производства высокооктанового бензина / А.А. Петрова, **М.В. Киргина**, Э.Д. Иванчина // Новые процессы, технологии и материалы в нефтяной отрасли XXI века: INTECH-ENERGY: материалы XIII Международной научно-практической конференции, Москва, 20-21 Ноября 2012. – Москва: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012 – С. 125-128.

15. **Киргина М.В.** Оптимизация процесса компаундирования высокооктановых бензинов с использованием метода математического моделирования / Э.Д. Иванчина, А.А. Петрова, А.В. Кравцов, **М.В. Киргина** // НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2012: материалы Международной научно-практической конференции, г. Уфа, 22-25 Мая 2012. – Уфа: «Институт нефтехимпереработки РБ», 2012 – С. 227-228.

16. **Киргина М.В.** Компьютерная моделирующая система как инструмент повышения ресурсоэффективности производства бензинов / Б.В. Сахневич, **М.В. Киргина** // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26-29 Мая 2014. – Томск: ТПУ, 2014 – Т. 2 – С. 87-89.