

УДК 662.67: 665.7.032.57

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ВИСБРЕКИНГА ГУДРОНОВ ОТ ВРЕМЕНИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ СЫРЬЯ

© 2017 г. А. Н. Рыжов^{1,*}, П. О. Гуськов², Д. В. Сибиркин³,
Е. А. Смоленский¹, член-корреспондент РАН А. Л. Лapidус^{1,2}

Поступило 29.06.2017 г.

Представлены результаты математического моделирования выходов бензина, лёгкого и вакуумного газойлей, газовой фракции в процессе термического крекинга гудронов (висбрекинга). Получены расчётные формулы с высокими статистическими характеристиками.

DOI: 10.7868/S086956521732010X

Висбрекинг – процесс разложения тяжёлых нефтяных остатков (в том числе твёрдых) в результате атмосферной перегонки нефти и вакуумной перегонки мазута, протекающий при температурах 400–450 °С. Цель висбрекинга – дополнительное получение ценных дистиллятных продуктов (бензина, дизельного топлива, газойля) с одновременным снижением вязкости перерабатываемого остатка. При этом выделяется газ, содержащий неконденсирующиеся углеводороды C₃–C₄. Результаты исследований термического разложения различных видов сырья, в том числе выходы различных фракций, представлены в работах [1, 2] (см. табл. 1, 2). В настоящей работе впервые построены математические модели зависимости этих выходов от времени в элементарных функциях с удовлетворительными статистическими характеристиками и сделан ряд выводов об изменениях параметров этих моделей с температурой и их связи с химическим составом исходного сырья. В целях обеспечения однородности выборки для расчёта исключены случаи с тремя и четырьмя точками на кинетической кривой.

Очевидно, что выходы углеводородных фракций с увеличением продолжительности процесса должны стремиться к некоему пределу,

соответствующему состоянию термодинамического равновесия, а в начальный момент времени равны нулю. Ситуация осложняется тем, что эта зависимость не является монотонной. С точки зрения физической химии это свидетельствует о наличии затухающих колебаний концентраций продуктов в процессе движения к равновесию. Всем этим условиям удовлетворяет формула

$$w = a(\arctg(b\tau) + \arctg(b(t - \tau))) + k \frac{\sin(\pi + \omega t)}{\pi + \omega t}, \quad (1)$$

где w – выход продукта; t – время; ω – свободный параметр, общий для всех продуктов реакции (так как локальные экстремумы выходов должны для всех продуктов иметь одинаковые абсциссы для согласования с законами сохранения); b , k , τ – свободные параметры, индивидуальные для каждого продукта реакции. Величина a рассчитывается по формуле

$$a = \frac{w|_{t \rightarrow \infty}}{\arctg(b\tau)\pi/2}, \quad (2)$$

в которой $w|_{t \rightarrow \infty}$ – равновесное значение массовой доли, рассчитанное по табличным данным о модельных углеводородах из [3, 4] (эти значения приведены в табл. 3; если не привлекать эти сведения и считать a свободным параметром, то численные методы решения уравнений, получаемых по методу наименьших квадратов для параметров a , b , k , τ , не дают удовлетворительных результатов). Модельными углеводородами в данной статье называются n -алканы, разность энергий Гиббса которых можно считать примерно равной разности энергий Гиббса соответствующих фракций.

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской Академии наук, Москва

² Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет)
им. И.М. Губкина, Москва

³ Производственное объединение “Маяк”,
Озёрск Челябинской обл.

*E-mail: antryzh@yandex.ru

Таблица 1. Групповой углеводородный состав сырья висбрекинга и температура процесса

Сырье	Групповой углеводородный состав, мас. %	Температура, °С
№ 1	Алканы и нафтены – 10,30 Ароматические углеводороды – 58,65 Соединения с гетероатомами – 29,20 Асфальтены – 1,85	400–430
№ 2	Алканы и нафтены – 32,89 Ароматические углеводороды – 59,85 Соединения с гетероатомами – 4,23 Асфальтены – 3,03	400–430
№ 3	Алканы и нафтены – 14,41 Ароматические углеводороды – 66,47 Соединения с гетероатомами – 11,58 Асфальтены – 7,54	400–430
№ 4	Алканы и нафтены – 5,88 Ароматические углеводороды – 71,12 Соединения с гетероатомами – 12,40 Асфальтены – 10,60	410–430

Таблица 2. Выходы продуктов висбрекинга гудронов

Сырье	Температура, °С	Время, мин	Выход фракции, мас. %			
			газ	бензин	лёгкий газойль	тяжёлый газойль
№ 1	400	3	0,432	0,003	2,000	4,675
		6	0,599	0,338	3,934	6,507
		9	0,853	0,648	5,588	6,213
		12	1,086	0,783	6,759	7,153
		15	1,441	1,806	11,017	11,788
	410	3	0,383	0,734	4,662	1,572
		6	0,754	0,952	5,719	1,799
		9	1,115	1,682	9,689	4,821
		12	2,163	2,008	11,593	7,997
		15	3,308	3,079	15,956	6,575
	420	3	1,070	1,083	6,472	3,023
		6	1,905	1,711	9,374	5,931
		9	2,481	2,553	12,629	5,962
		12	2,857	2,925	13,761	7,175
		15	3,974	3,804	17,494	7,753

Таблица 2 (продолжение)

Сырье	Температура, °С	Время, мин	Выход фракции, мас.%			
			газ	бензин	лёгкий газойль	тяжёлый газойль
№ 1	430	3	1,056	1,277	7,057	4,453
		6	2,099	2,298	11,949	9,436
		9	3,437	3,566	16,116	6,602
		12	5,462	4,542	20,827	8,330
		15	6,150	4,673	21,933	9,113
№ 2	400	3	0,188	0,120	2,177	9,459
		6	0,310	0,042	2,177	11,479
		9	0,366	0,253	3,232	12,264
		12	0,408	0,380	4,411	14,004
		15	0,620	0,809	6,529	15,559
	410	3	0,319	0,246	2,302	7,076
		6	0,454	0,377	2,857	8,519
		9	0,731	0,608	5,619	12,360
		12	1,108	1,114	8,506	11,703
		15	1,940	1,685	11,940	14,430
	420	3	0,515	0,597	3,580	9,174
		6	0,784	0,869	5,929	7,412
		9	1,434	1,433	9,941	9,557
		12	3,566	3,467	18,451	8,644
		15	3,738	3,125	18,381	16,521
430	3	1,056	1,277	7,057	4,453	
	6	2,099	2,298	11,949	9,436	
	9	3,437	3,566	16,116	6,602	
	12	5,462	4,542	20,827	8,330	
	15	6,150	4,673	21,933	9,113	
№ 3	400	3	0,377	0,054	1,693	3,517
		6	0,709	0,131	3,130	4,701
		9	0,886	0,306	4,494	5,540
		12	0,985	0,202	4,463	5,852
		15	1,761	0,797	8,823	9,787
	410	3	0,554	0,107	2,914	4,303
		6	0,897	0,202	4,337	5,752
		9	1,164	0,510	6,515	6,666
		12	1,951	0,746	8,941	10,006
		15	2,328	1,043	10,694	7,757

Таблица 2 (окончание)

Сырье	Температура, °С	Время, мин	Выход фракции, мас.%			
			газ	бензин	лёгкий газойль	тяжёлый газойль
№ 3	420	3	1,196	0,513	5,722	5,891
		6	1,352	0,710	7,872	7,469
		9	2,328	1,281	11,987	11,112
		12	2,870	1,561	13,332	11,577
		15	3,311	1,844	15,332	13,189
	430	3	2,028	1,198	9,261	8,122
		6	2,793	1,744	14,444	9,732
		9	3,746	2,387	16,730	10,652
№ 4	410	6	0,763	0,283	3,819	5,523
		9	1,119	0,494	5,332	7,320
		12	1,553	0,945	7,523	9,247
		15	2,073	1,237	8,804	9,465
	420	3	0,798	0,255	3,418	5,257
		6	1,131	0,718	5,875	7,916
		9	3,664	1,854	13,200	12,884
		12	2,793	1,437	11,414	12,142
		15	3,680	1,976	13,937	13,321
	430	3	1,285	0,596	5,849	7,686
		6	2,882	1,724	11,349	11,724
		9	4,755	2,175	15,505	13,344
		12	7,215	3,183	18,925	12,224

Таблица 3. Равновесные составы продуктов висбрекинга гудрона

Продукт	Число атомов углерода в n-алкане – модельном соединении	Выход фракции, мас.%			
		400 °С	410 °С	420 °С	430 °С
Газ	3	6,493	6,491	6,489	6,487
Бензин	9	16,048	16,043	16,038	16,033
Лёгкий газойль	17	23,429	23,428	23,427	23,427
Вакуумный газойль	21	25,772	25,772	25,772	25,772
Гудрон	36	28,258	28,266	28,274	28,281

Подбор варьируемых параметров производился методом наименьших квадратов при помощи программы Microsoft Excel. Эти параметры и статистические характеристики моделей кинетических кривых приведены в табл. 4. Полученные зависимости представлены на рис. 1. Они обладают

удовлетворительными статистическими характеристиками, что позволяет их использовать для прогнозирования хода реакции. Приоритетности значений параметров a , b , k , τ от температуры и химического состава сырья мы планируем посвятить последующие публикации.

Таблица 4. Результаты моделирования выходов продуктов висбрекинга гудронов, мас. %

Сырьё	Температура, °C / ω	Величина	Газ	Бензин	Лёгкий газойль	Тяжёлый газойль
№ 1	400 / 0,246	b	4,065	0,533	0,197	0,310
		τ	-55,908	18,954	14,176	14,359
		k	0,029	-0,294	-9,753	-23,845
		r^2	0,984	0,978	0,992	0,999
		s	5,274	0,093	0,321	0,087
		$ \Delta_{\max} $	0,106	0,145	0,519	0,176
	410 / 0,186	b	17,542	0,231	73,755	0,034
		τ	-11,347	19,689	-5,034	-0,755
		k	7,637	-2,988	30,065	1,595
		r^2	0,992	0,989	0,990	0,878
		s	0,106	0,102	0,506	1,008
		$ \Delta_{\max} $	0,181	0,172	0,866	1,804
	420 / 0,194	b	48,596	0,107	84,820	0,123
		τ	-9,652	20,466	-4,811	18,459
		k	3,323	-4,535	16,403	-18,087
		r^2	0,987	0,996	0,994	0,985
		s	0,147	0,079	0,452	0,325
		$ \Delta_{\max} $	0,300	0,134	0,793	0,529
	430 / 0,178	b	0,424	0,033	0,318	16,735
		τ	10,161	1,588	10,728	-41,585
		k	-6,806	-2,580	-45,515	-19,316
		r^2	0,999	0,989	1,000	0,852
		s	0,080	0,179	0,104	1,277
		$ \Delta_{\max} $	0,142	0,300	0,159	2,165
№ 2	400 / -0,280	b	2,208	0,009	28,876	307,567
		τ	-150,707	0,002	-15,483	-3,897
		k	0,006	-0,637	-5,931	-5,854
		r^2	0,949	0,974	0,991	0,998
		s	0,047	0,045	0,203	0,198
		$ \Delta_{\max} $	0,077	0,061	0,327	0,355

Таблица 4 (продолжение)

Сырьё	Температура, °C / ω	Величина	Газ	Бензин	Лёгкий газойль	Тяжёлый газойль
№ 2	410 / -0,264	<i>b</i>	0,542	0,018	0,163	30,264
		τ	16,839	0,003	15,282	-6,811
		<i>k</i>	0,550	-1,086	2,523	-3,941
		r^2	0,996	0,998	0,991	0,974
		<i>s</i>	0,045	0,028	0,398	0,759
		$ \Delta_{\max} $	0,102	0,046	0,845	1,258
	420 / 0,249	<i>b</i>	0,172	3,091	0,534	0,577
		τ	11,170	-57,649	9,928	13,002
		<i>k</i>	0,005	2,341	-18,390	-40,463
		r^2	0,954	0,906	0,998	0,931
		<i>s</i>	0,316	0,396	0,363	1,282
		$ \Delta_{\max} $	0,558	0,764	0,757	2,236
	430 / -0,199	<i>b</i>	238,809	607,706	0,284	0,095
		τ	-107,450	-13196,192	-25,703	-2,508
		<i>k</i>	5,830	4,818	17,863	-5,251
		r^2	0,954	0,954	0,988	0,896
		<i>s</i>	0,624	0,385	1,029	1,181
		$ \Delta_{\max} $	0,947	0,771	1,640	1,694
№ 3	400 / 0,155	<i>b</i>	0,863	53,879	0,824	1,413
		τ	16,358	15,139	15,835	15,634
		<i>k</i>	-3,119	-0,943	-14,997	-23,792
		r^2	0,998	0,962	0,992	0,995
		<i>s</i>	0,022	0,052	0,253	0,220
		$ \Delta_{\max} $	0,044	0,092	0,481	0,470
	410 / 0,105	<i>b</i>	0,096	0,011	0,099	-0,001
		τ	18,893	4,517	18,291	-874,439
		<i>k</i>	-2,910	2,386	-19,280	-39,607
		r^2	0,985	0,994	0,995	0,921
		<i>s</i>	0,099	0,029	0,265	0,878
		$ \Delta_{\max} $	0,168	0,053	0,486	1,519
	420 / 0,305	<i>b</i>	0,109	2,497	0,214	59,553
		τ	9,390	-112,263	8,677	-13,631
		<i>k</i>	-2,253	-0,093	-18,738	-2,898
		r^2	0,977	0,988	0,993	0,984
		<i>s</i>	0,171	0,070	0,423	0,568
		$ \Delta_{\max} $	0,300	0,122	0,699	0,972
№ 4	420 / 0,516	<i>b</i>	18,129	2,063	0,093	38,435
		τ	-12,842	-101,084	-0,145	-12,019
		<i>k</i>	2,918	1,726	7,427	4,289
		r^2	0,874	0,933	0,947	0,973

Таблица 4 (окончание)

Сырьё	Температура, °С / ω	Величина	Газ	Бензин	Лёгкий газойль	Тяжёлый газойль
№ 4		s	0,515	0,200	1,205	0,826
		$ \Delta_{\max} $	0,915	0,322	1,812	1,299
Итого		r^2	0,986			
		s	0,474			
		$ \Delta_{\max} $	2,236			

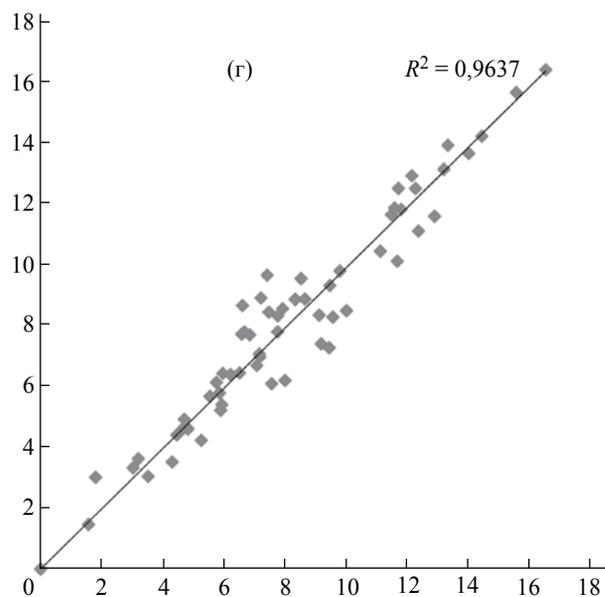
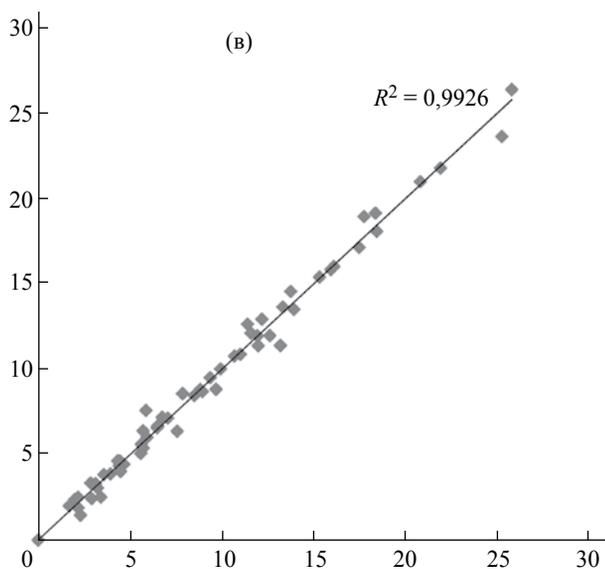
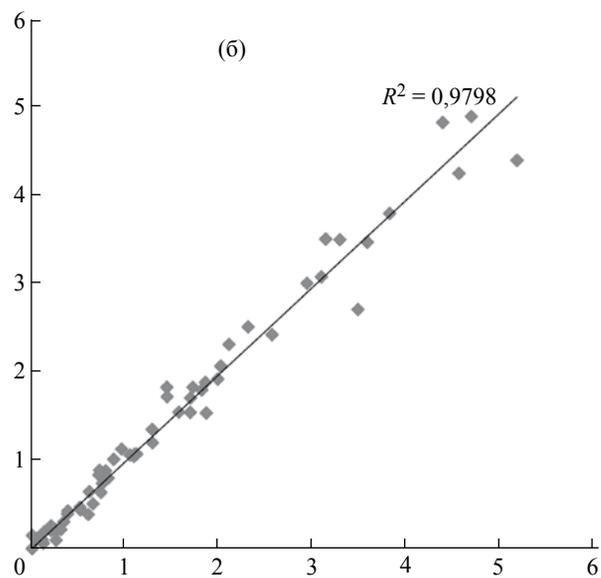
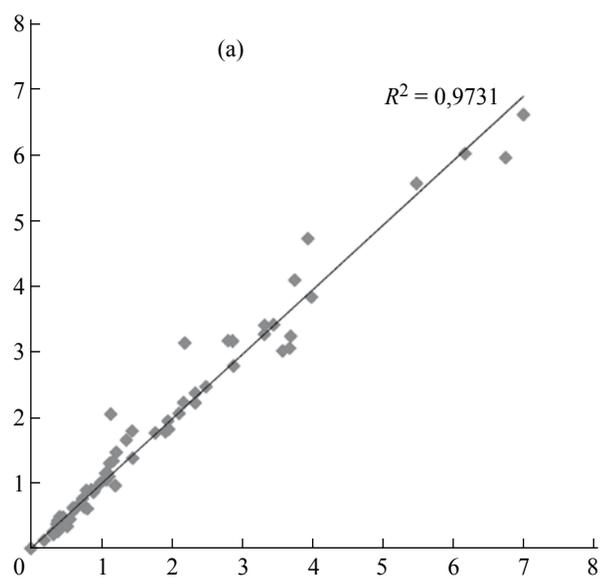


Рис. 1. Моделирование выхода газовой (а) и бензиновой (б) фракций, а также лёгкого (в) и вакуумного (г) газойля при висбрекинге гудронов по формуле (1) (по оси абсцисс – экспериментальные данные, по оси ординат – результаты вычислений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Singh J., Kumar S., Garg M.O.* Kinetic Modelling of Thermal Cracking of Petroleum Residues: A Critique // *Fuel Processing Technol.* 2012. V. 94. P. 131–144.
2. *Singh J., Kumar M.M., A.K. Saxena, Kumar S.* Reaction Pathways and Product Yields in Mild Thermal Cracking of Vacuum Residues: A Multi-Lump Kinetic Model // *Chem. Eng. J.* 2005. V. 108. P. 239–248.
3. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов / Под ред. В.М. Татевского. М.: Гостоптехиздат, 1960. 413 с.
4. *Оболенцев Р.Д.* Физические константы углеводородов, жидких топлив и масел. 2-е изд. Л.: Гостоптехиздат, 1953. 287 с.