

# Процедура моделирования процесса термоокислительного крекинга с участием модельных компонентов

Ф. С. Советин<sup>1</sup>, К. М. Асеев<sup>2</sup>, В. Н. Сапунов<sup>3</sup>, Т. Н. Гартман<sup>4</sup>, В. Ф. Швец<sup>5</sup>,  
Р. А. Козловский<sup>6</sup>, Д. В. Клушин<sup>7</sup>

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

<sup>1</sup>fsovetin@inbox.lv, <sup>2</sup>vipertree@gmail.com, <sup>3</sup>sapunovvals@gmail.com, <sup>4</sup>gartman@muctr.ru, <sup>5</sup>shvets@muctr.ru,  
<sup>6</sup>rakozlovskiy@mail.ru, <sup>7</sup>dklushin@gmail.com

**Аннотация.** Разработаны процедура и алгоритм компьютерного моделирования процесса термоокислительного крекинга. Отличительной особенностью разработанных процедуры и алгоритма является то, что для моделирования, как лёгких так и тяжёлых фракций нами предлагается использовать конкретные модельные компоненты и с их участием записывать химическую схему протекания процесса, а также уравнения покомпонентных балансов и кинетические уравнения для конкретных компонентов. Адекватность разработанной модели проверена на примере компьютерного моделирования процесса окислительной деструкции гудрона, что даёт основание предположить возможность их применения для моделирования подобных процессов.

**Ключевые слова:** модель; моделирование; крекинг; процедура; модельный компонент

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее широко распространены процессы углубленной переработки тяжёлых нефтяных остатков, в частности процесс инициированного термоокислительного крекинга. Инициированный термоокислительный крекинг представляет собой сложный комплексный процесс, при котором, сначала тяжёлые углеводороды взаимодействуют с кислородом с образованием гидроперекиси, которая впоследствии распадается, и образуются радикалы и осколки молекул с последующей перегруппировкой этих осколков с образованием новых молекул более лёгких углеводородов [1–2]. Важнейшим этапом разработки ресурсосберегающих технологий процесса инициированного термоокислительного крекинга является его моделирование. Процедура моделирования этого процесса предлагается в ряде работ, в частности в работах [3–5]. В работах [3–4] предлагается записывать уравнения покомпонентных балансов для каждой фракции, при этом отсутствуют конкретные стехиометрические схемы процессов. Автор работы [5] предложил моделировать фракцию бензина одним модельным компонентом, при этом, продукты моделируются истинными компонентами. Однако автор данной работы

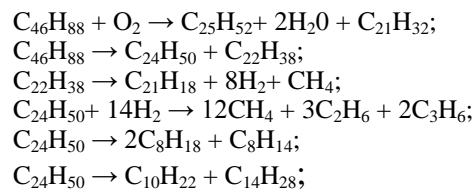
не моделировал процессы окислительного крекинга более тяжёлых углеводородных смесей. Нами разработана новая процедура моделирования процесса крекинга тяжёлых углеводородов отличительная особенность которой заключается в том, что предлагается выбирать конкретные компоненты для моделирования фракций (как лёгких, так и тяжёлых углеводородов) и записывать химическую схему процесса с участием выбранных модельных компонентов, характеризующих свойства фракций. Также предлагается записывать уравнения покомпонентных балансов для конкретных модельных компонентов.

## II. ПРОЦЕДУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА С УЧАСТИЕМ МОДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Предложенная нами процедура состоит из следующих этапов:

### A. Анализ экспериментальных данных.

Б. Определение модельных компонентов, характеризующих свойства фракций и химизма процесса, записанного для этих модельных компонентов (так называемый «аппроксимированный» химизм.), на основе анализа экспериментальных данных. Опыт применения аппроксимированного химизма для моделирования процесса ароматизации изложен в работе [6]. Нами предлагается следующая химическая схема протекания реакций:



В таблице приведены модельные компоненты, предлагаемые для моделирования процесса инициированного крекинга тяжёлых нефтяных фракций (гудрона).

В. Разработка компьютерной модели лабораторного реактора и нахождение кинетических констант. Для этого необходимо выбрать вид критерия рассогласования расчётных и экспериментальных данных и минимизировать его. Для реализации указанной задачи

предлагается использовать систему компьютерной математики (СКМ) MATLAB. При этом математическое описание процесса термоокислительного крекинга в лабораторном реакторе будет иметь следующий вид:

ТАБЛИЦА I  
МОДЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ, ПРЕДЛАГАЕМЫЕ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Исходные вещества и продукты	Брутто формула	Названия
Исходная смесь, направляемая на деструкцию (гудрон)	$C_{46}H_{88}$	Трифенилен, октадекагидрооктакозан
	$C_{21}H_{18}$	Триметилтрифенилен
Продукты деструкции:		
Газообразные продукты	$CH_4; C_2H_6; C_3H_6;$	Метан, этан и пропилен
Фракция $t_{н.к.} < 200^\circ C$	$C_8H_{18}$	Октан
	$C_8H_{14}$	Октин
Фракция $t_{н.к.} < 200 - 350^\circ C$	$C_{10}H_{22}$	Декан
	$C_{14}H_{28}$	Тетрадецен
Фракция $t_{н.к.} > 350^\circ C$ (темный остаток)	Все углеводороды, в которых число атомов углерода больше 20: $C_{46}H_{88}; C_{21}H_{18}; C_{25}H_{52}; C_{21}H_{32}; C_{22}H_{38};$	

$$\frac{dn_{C_{46}H_{88}}}{d\tau} = G(-k_1 c_{C_{46}H_{88}} c_{O_2} - k_2 c_{C_{46}H_{88}});$$

$$\frac{dn_{O_2}}{d\tau} = -Gk_1 c_{C_{46}H_{88}} c_{O_2};$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{d\tau} = 2Gk_1 c_{C_{46}H_{88}} c_{O_2};$$

$$\frac{dn_{C_{22}H_{38}}}{d\tau} = G(k_2 c_{C_{46}H_{88}} - k_3 c_{C_{22}H_{38}});$$

$$\frac{dn_{C_{24}H_{50}}}{d\tau} = G(k_2 c_{C_{46}H_{88}} - k_4 c_{C_{24}H_{50}} - k_5 c_{C_{24}H_{50}} - k_6 c_{C_{24}H_{50}});$$

$$\frac{dn_{C_{25}H_{52}}}{d\tau} = Gk_1 c_{C_{46}H_{88}} c_{O_2};$$

$$\frac{dn_{C_{21}H_{32}}}{d\tau} = Gk_1 c_{C_{46}H_{88}} c_{O_2};$$

$$\frac{dn_{H_2}}{d\tau} = G(8k_3 c_{C_{22}H_{38}} - 14k_4 c_{C_{24}H_{50}});$$

$$\frac{dn_{C_{21}H_{18}}}{d\tau} = Gk_3 c_{C_{22}H_{38}};$$

$$\frac{dn_{CH_4}}{d\tau} = G(k_3 c_{C_{22}H_{38}} + 12k_4 c_{C_{24}H_{50}});$$

$$\frac{dn_{C_2H_6}}{d\tau} = 3Gk_4 c_{C_{24}H_{50}};$$

$$\frac{dn_{C_3H_6}}{d\tau} = 2Gk_4 c_{C_{24}H_{50}};$$

$$\frac{dn_{C_8H_{18}}}{d\tau} = 2Gk_5 c_{C_{24}H_{50}};$$

$$\frac{dn_{C_8H_{14}}}{d\tau} = Gk_5 c_{C_{24}H_{50}};$$

$$\frac{dn_{C_{10}H_{22}}}{d\tau} = Gk_6 c_{C_{24}H_{50}};$$

$$\frac{dn_{C_{14}H_{28}}}{d\tau} = Gk_6 c_{C_{24}H_{50}};$$

$$0 \leq \tau \leq \tau_{\text{преб.}}$$

Время пребывания в реакторе  $\tau_{\text{преб.}}$  взято из таблицы экспериментов на лабораторном реакторе иницированного крекинга, заимствованной из работы [1].

Для нахождения кинетических констант минимизируются критерий рассогласования следующего вида:

$$S = \sum_{i=1}^{12} [(\omega_{H_2O}^{\text{расч}} - \omega_{H_2O}^{\text{эсп}})^2 + (\omega_{\text{газов}}^{\text{расч}} - \omega_{\text{газов}}^{\text{эсп}})^2 + (\omega_{C_5-C_9}^{\text{расч}} - \omega_{C_5-C_9}^{\text{эсп}})^2 + (\omega_{C_{10}-C_{20}}^{\text{расч}} - \omega_{C_{10}-C_{20}}^{\text{эсп}})^2 + (\omega_{\text{темн.ост.}}^{\text{расч}} - \omega_{\text{темн.ост.}}^{\text{эсп}})^2]$$

Экспериментальные данные также заимствованы из работы [1]. Для минимизации данного критерия использовался метод Нелдера-Мида [7–8]. Минимизацией данного критерия определены коэффициенты уравнений температурных зависимостей констант скоростей химических реакций:

$$k_1(T) = \exp(16 - 1500/T) \quad k_2(T) = \exp(5.3 - 670/T)$$

$$k_3(T) = \exp(5.3 - 500/T) \quad k_4(T) = \exp(2.4 - 3000/T)$$

$$k_5(T) = \exp(24 - 18000/T) \quad k_6(T) = \exp(45 - 32000/T)$$

На рис. 1 приведено сравнение расчётных и экспериментальных значений массовых долей фракции  $200 < t_{н.к.} < 350^\circ\text{C}$  при различных временах пребывания в реакторе.

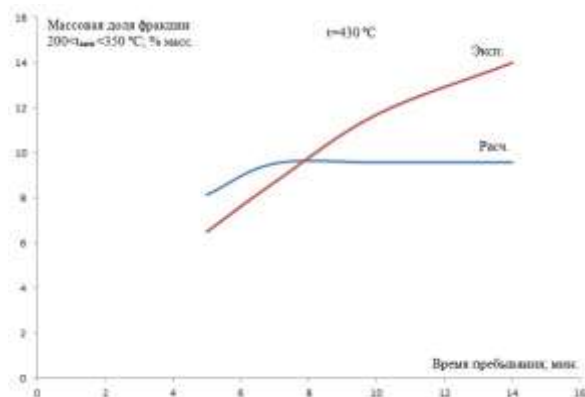


Рис. 1. Сравнение расчётных и экспериментальных массовых долей фракции при различных временах пребывания (производительностях).

Также проведено исследование влияния температуры в лабораторном реакторе на выход фракции  $t_{н.к.} < 200\text{--}350^\circ\text{C}$  (углеводороды  $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$ ) при двух разных производительностях по сырью (гудрону). Результат данного исследования приведён на рис. 2.

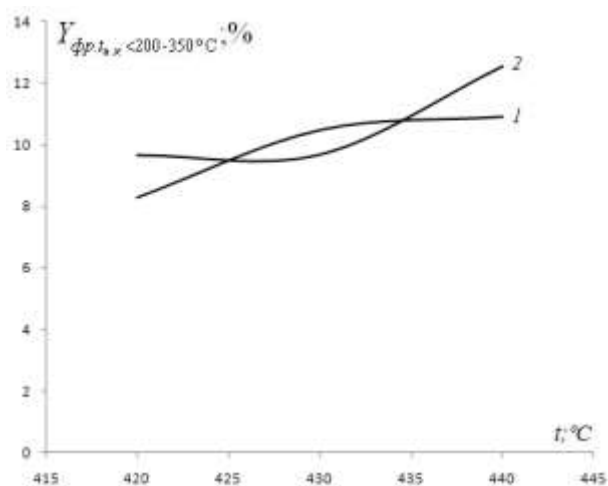


Рис. 2. Зависимость выхода фракции  $t_{н.к.} < 200\text{--}350^\circ\text{C}$  от температуры при двух разных производительностях по сырью: 1 –  $G = 90$  г/мин; 2 –  $G = 70$  г/мин.

Г. Создание модели опытного и/или полупромышленного реактора с использованием СКМ

MATLAB, а также определение степеней превращения базовых реагентов.

Д. Создание модели опытного и/или полупромышленного реактора с использованием пакета моделирующих программ CHEMCAD.

Разработанная процедура практически применена в работе [9].

### III. Выводы

1. Проведён обзор работ посвящённых моделированию процессов термоокислительного крекинга углеводородов.

2. Разработана процедура компьютерного моделирования процесса термоокислительного крекинга тяжёлых углеводородов.

3. Отличительная особенность предложенной процедуры заключается в том, что для моделирования как лёгких так и тяжёлых фракций нами предлагается использовать конкретные вещества и с их участием записывать химизм процесса, а также для конкретных компонентов записывать уравнения покомпонентных балансов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Швец В.Ф., Сапунов В.Н., Козловский Р.А., Макаров М.Г., Гартман Т.Н., Луганский А.И., Советин Ф.С., Сучков Ю.П., Горбунов А.В. Некоторые варианты углубления переработки нефти // Журнал прикладной химии. Т. 89, Вып. 11. 2016. С. 1438-1449.
- [2] Советин Ф.С., Гордиевская Ю.И., Гартман Т.Н., Новикова Д.К. Аналитический обзор подходов к моделированию процессов инициированного крекинга // Химическая промышленность сегодня. № 1. 2017. С. 3-15.
- [3] Mircea C., Agachi S., Marimoiu V. Simulation and Model Predictive Control of a Universal Oil Products Fluid Catalytic Cracking // Chemical Engineering and Processing. 2003. V. 42. p. 67-91.
- [4] Пашаева Б.А. Синтез системы управления процессом каталитического крекинга нефти с использованием прогнозирующей модели // Инженерный вестник Дона. 2013. Т. 24. № 1 (24). С. 12-21.
- [5] Гончаров Д.В. Малогабаритный реактор для процесса термоокислительного крекинга углеводородного жидкого топлива. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. 05.17.08. М. МГУ-ИЭ(МИХМ). 2005.
- [6] Gartman T.N., Sovetin F.S., Proskuro E.A., Shvets V.F., Kozlovskiy R.A., Suchkov Y.P., Sapunov V.N., Loktev A. S., Levchenko D.A., Dedov A.G. Computation of the Solid Catalyzed Gas Phase Reactions with a Simultaneous Choice of the Scheme of the Reactions for Different Composition of the Initial Reaction Mixture // Chemical engineering transactions. Vol. 39. 2014. p.1009-1014.
- [7] Гартман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. М.: «Академкнига», 2008. 416 С.
- [8] Формалиев В.Ф., Ревизников Д.Л. Численные методы. М.: «ФИЗМАТЛИТ», 2004. 400 С.
- [9] Гартман Т.Н., Советин Ф.С., Подсекина Ю.И., Швец В.Ф., Козловский Р.А., Сапунов В.Н. Кинетическое моделирование процесса инициированного крекинга гудрона // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 1. С. 60-67.