

УДК 665.6/.7:531.3.072.22:519.87

## **К ВОПРОСУ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

**М. А. Погореловский, В. С. Микшина, Н. Б. Назина**

Сургутский государственный университет,  
pogorelovsky\_ma@surgu.ru, mikshinavs@gmail.com, nnb60@mail.ru

Первым и необходимым этапом моделирования кинетики является изучение детального механизма превращения индивидуальных углеводородов и разработка структуры кинетических уравнений. В работе представлены результаты моделирования кинетики на основе механизма химических реакций гидрокрекинга индивидуальных углеводородов с учетом физико-химических особенностей протекания процесса в представлении состава смеси непрерывным.

*Ключевые слова:* кинетика, математическое моделирование, гидрокрекинг, непрерывный подход.

## **MATHEMATICAL MODELING ISSUE OF REACTION KINETICS OF REFINING PROCESSES**

**M. A. Pogorelovsky, V. S. Mikshina, N. B. Nazina**

Surgut State University  
pogorelovsky\_ma@surgu.ru, mikshinavs@gmail.com, nnb60@mail.ru

The first and foremost phase in kinetics modeling is the study of separate carbohydrates transmutation phenomenon in detail and structuring of kinetic equations. The article presents the results of kinetics modeling based on the mechanism of chemical reactions of separate carbohydrates hydrocracking considering physical and chemical features of the process flow in the representation of the mixture composition as continuous.

*Keywords:* kinetics, mathematical modeling, hydrocracking, continuous approach.

**Введение.** Современный этап развития областей нефтехимии и нефтепереработки характеризуется внедрением методов математического моделирования для описания процессов подготовки и переработки нефтяного сырья с целью улучшений технологий. Надежная информация о параметрах моделей и закономерностей их изменения является основой правильного математического описания нефтяных систем и процессов и гарантией верных технологических решений. В настоящее время назрела необходимость разработки новых подходов описания свойств сырья, влияния структурных особенностей строения компонентов на его свойства, взаимодействия компонентов внутри нефтяных систем [1].

Гидрокрекинг – один из методов получения средних дистилляторов из тяжелой нефти и остатков. Востребованность гидрокрекинга возросла, так как все чаще приходится иметь дело с тяжелыми нефтяными фракциями. Выбор рабочих условий и катализатора зависит от целей процесса. Фундаментальные исследования гидрокрекинга в жестких и мягких условиях привели к появлению технологий, рассчитанных на два этих разных варианта процесса. Для получения синтетической нефти мягкий гидрокрекинг предпочтительнее жесткого, так как потребляется меньше водорода и дает меньший выход легких углеводородов и нежелательных вторичных продуктов. Главным продуктом в этом случае являются средние дистилляторы.

При предварительных расчетах гидрокрекинга тяжелой нефти важно понимать, каким образом условия реакций влияют на избирательность и глубину процесса. Разумеется, нужно знать заранее и тип перерабатываемого сырья. Эти сведения можно получить из результатов экспериментов либо путем имитации. Проведение экспериментов весьма желательно, но требует значительных финансовых и временных затрат. Имитация же, напротив, недорога и осуществляется быстро. Для нее обычно выбирают упрощенную модель реактора. Например, реактор с неподвижным слоем при определенных допущениях довольно точно описывается моделью идеального вытеснения. Чтобы достичь приемлемого согласия с экспериментальными данными, в эту модель можно ввести дополнительные члены и параметры. Но моделирование гидрокрекинга тяжелой нефти осложняется наличием в ней больших количеств тяжелых углеводородов: это сильно затрудняет детальное описание сырья и продуктов. Применяемая кинетическая модель должна правильно отражать работу реактора гидрокрекинга. Существуют разные подходы к моделированию кинетики гидрокрекинга [2–3].

Оптимизация процессов нефтепереработки на основе математического моделирования является одной из важнейших задач.

Задача оптимизации каталитического процесса решается в два этапа. Первый этап оптимизации каталитического процесса проводится на основе кинетической модели. Именно этот этап позволяет найти предельные показатели процесса с учетом его физико-химических закономерностей. Второй этап – технологическая оптимизация, заключается в подборе оптимальных конструктивных и режимных параметров реактора: геометрических размеров, форм, узлов, скорости подачи компонентов реакции, температуры, давления, концентрации и т. д.

Главный недостаток метода дискретного моделирования – вычисление концентрации легких и тяжелых соединений в продуктах, требующее обширных экспериментальных работ и громоздких расчетов для нахождения ряда констант скоростей. К тому же остается неопределенность, обусловленная множеством путей возможных реакций, причем формулы последних могут потребовать изменений. Из других недостатков метода дискретного агрегатного моделирования следует отметить следующие:

- ввиду возможных различий в составах агрегатов в одних и тех же интервалах кипения дискретную модель нельзя распространить на сырье, отличное от того, для которого она была построена;

- с изменением степени превращения меняются составы агрегатов и истинные значения кинетических констант;

- в кинетическую схему не включен механизм реакций (недостаточно количество агрегатов);

- метод не способен прогнозировать изменение свойств продуктов.

Описание модели на основе «непрерывного подхода» дает следующие преимущества:

- превращения реагирующих компонентов описываются компактно, изменение количества стадий в схеме превращений не сказывается на размерности системы уравнений;

- агрегирование компонентов смеси по гомологическому признаку поддерживает физико-химическое обоснование схемы превращений между группами;

- непрерывное распределение констант скоростей и вероятности разрыва молекулы позволяет учитывать закономерности изменения реакционной способности углеводородов в гомологических группах и тем самым упрощается определение значений параметров модели;

- сохраняется информация о превращениях углеводородов при изменении состава перерабатываемого сырья и даже процесса;

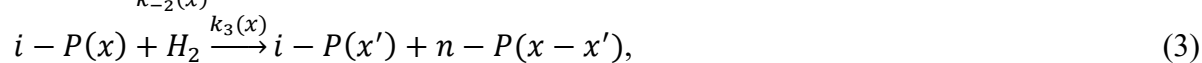
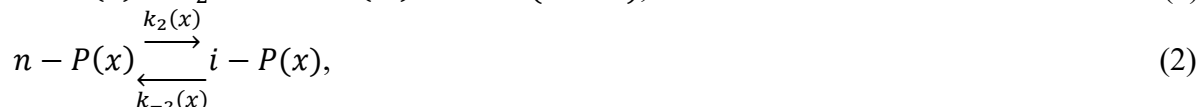
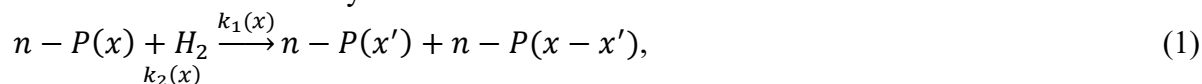
- сокращается объем дополнительной информации, необходимой для управления процессом при изменении состава сырья и условий процесса;

- возможно табличное задание параметров модели и концентраций углеводородов в виде их распределений по температурам кипения, что соответствует количеству атомов углерода в молекуле, и это устраняет погрешности дополнительной аппроксимации, увеличивает точность расчетов и облегчает практическое использование разработанной модели [6].

Все эти преимущества и недостатки довольно важны, однако общее превосходство непрерывной кинетической модели над дискретной точнее всего характеризуется ее способностью предсказывать динамику изменения концентрации гетероатомных соединений в зависимости от времени пребывания в реакционной зоне и распределения температур кипения [4–5].

Разработка непрерывных по составу моделей предполагает использование функций плотности распределения активации по некоторой выбранной переменной. В данной работе в качестве переменной используется температура кипения молекулы.

Стехиометрическая модель реакции *n*-парафинов при гидрокрекинге в терминах непрерывного состава соответствует схеме:



где  $n - P(x)$  – состав *n*-парафинов,  $H_2$  – водород,  $i - P(x)$  – состав изопарафинов.

Кинетическая модель состоит из трех интегро-дифференциальных уравнений, первое из которых описывает крекинг и образование продуктов нормального строения, второе – изопарафинов, и третье описывает расход водорода в системе [2–3]:

$$\frac{df_1(x)}{dt} = -k_1(x)f_1(x)f_3(x) + 2f_3 \int_x^b k_1(x)v_1(x, x')dx' - k_2(x)f_1(x) + \quad (4)$$

$$\frac{df_2(x, t)}{dt} = k_2(x)f_1(x, t) - k_{-2}(x)f_2(x, t) - k_{-3}(x)f_2(x, t)f_3(x, t) + \quad (5)$$

$$\frac{df_3(x, t)}{dt} = -f_3 \int_a^b [f_2(x, t)k_1(x) + f_2(x, t)k_3(x)]dx, \quad (6)$$

где  $x$  – температура кипения компонента нефтяного состава;

$f_1(x, t)$ ,  $f_2(x, t)$ ,  $f_3(x, t)$  – функции распределения состава нормальных парафинов, изопарафинов и водорода, соответственно;

$v_i(x)$  – матрица влияния, имеющая смысл вероятности разрыва связей  $C - C$  в молекуле с длиной цепи  $x'$  с образованием компонента с длиной цепи  $x$ ;

$k_i(x)$  – распределение констант скорости по числу атомов углерода в реагирующей молекуле.

Для решения системы уравнений (4)–(6) использовался сравнительный анализ аналитического решения «Bench-mark experiment». Смысл этого метода заключается в фиксировании ядра компонентов, что приводит к упрощению систем уравнений, превращая интегро-дифференциальные в обычные дифференциальные уравнения. В нашем случае фиксация происходит в точках  $k_1(x)$ ,  $k_2(x)$ ,  $k_3(x)$ ,  $k_{-2}(x)$ ,  $k_{-3}(x)$ . Система уравнений (4)–(6) преобразуется в следующую систему:

$$\begin{aligned} \frac{df_1(x, t)}{dt} = & -k_1(x)f_1(x, t)f_3(x) + 2f_3 \begin{cases} v_1(x, x')f_1(x, t), x < x_1 \\ 0, x \geq x_1 \end{cases} - k_2(x)f_1(x, t) + \\ & + k_{-2}(x)f_2(x, t)f_3(x, t) \begin{cases} v_2(x', x' - x)f_2(x, t), x < x_3 \\ 0, x \geq x_3 \end{cases}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{df_2(x, t)}{dt} = & k_2(x)f_1(x, t) - k_{-2}(x)f_2(x, t) - k_{-3}(x)f_2(x, t)f_3(x, t) + \\ & + f_3(x, t) \begin{cases} v_3(x', x)f_2(x'), x < x_3 \\ 0, x \geq x_3 \end{cases}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{df_3(x, t)}{dt} = gf_2(x, t). \quad (9)$$

Далее опишем процесс получения частного решения системы (7)–(9). В качестве примера рассмотрим случай, когда  $x < x_1$ ,  $x < x_2$ ,  $x < x_3$ ,  $x < x_{-2}$ ,  $x < x_{-3}$ .

Предположим, что  $f_3 = e^{g\alpha_2 t} w(x)$ , где  $e^{g\alpha_2 t}$  – искусственно созданная функция, и  $w(x)$  – известная функция.

Из уравнения (9) получим  $f_2 = e^{\alpha_2 t} w(x)$ .

Подставив  $f_2(x, t)$  и  $f_3(x, t)$  в уравнение (8), найдем  $f_1(x, t)$ :

$$\begin{aligned} f_1(x, t) &= k_2^{-1}(\alpha_2 w(x) + k_{-2}(x)w(x))e^{\alpha_2 t} - (v_3(x) - k_{-3}(x))e^{\alpha_2(g+1)t}w^2(x) = \\ &= k_2^{-1}(x)\alpha_2(\alpha_2 w(x) + k_{-2}(x)w(x))e^{\alpha_2 t} - (v_3(x) - k_{-3}(x))\alpha_2(g+1)e^{\alpha_2(g+1)t} - w^2(x) = \\ &= -k_1(x)k_2^{-1}(x)[(\alpha_2 w(x) + k_{-2}(x)w(x))e^{\alpha_2 t} - (v_3(x) - k_{-3}(x))e^{\alpha_2(g+1)t}w^2(x)]e^{g\alpha_2 t}w(x) + \\ &+ (v_3(x) - k_{-3}(x))e^{\alpha_2(g+1)t} - w^2(x). \end{aligned} \quad (10)$$

После сокращения подобных членов в уравнении получим:

$$f_1(x, t) = k_{-2}(x)e^{2\alpha_2 t}w^2(x)e^{g\alpha_2 t}w(x)v_2(x). \quad (11)$$

Найденные  $f_1(x, t)$ ,  $f_2(x, t)$ ,  $f_3(x, t)$  преобразуют систему (7)–(9) к следующему виду:

$$k_2^{-1}(x)\alpha_2(x)(\alpha_2(x) + k_{-2}(x)) = -k_1(x)k_2^{-1}(x)(\alpha_2 + k_{-2}(x)) - (\alpha_2 + k_{-2}(x)), \quad (12)$$

$$\begin{aligned} 2e_1^{(2g\alpha_2 t)}w^2(x)v(x) - (v_3(x) - k_3(x))\alpha_2(g+1) &= \\ = (v_3(x) - k_3(x)) - k_1(x)k_2^{-1}(x)(\alpha_2 + k_{-2}(x)), \end{aligned} \quad (13)$$

$$0 = k_1(x)k_2^{-1}(x)(v_3(x) - k_3(x))e^{\alpha_2(2g+1)t}w^3(x) + k_{-2}(x)e^{(2+g)\alpha_2 t}w^3(x)v_2(x). \quad (14)$$

Преобразование системы уравнений (12)–(14) приводит к следующим результатам:

- из уравнения вытекает решение:  $k_2^{-1}\alpha_2 = -1$ ;

- из уравнения вытекают решения:

$$v_1(x) = 0 \Rightarrow v_3(x) \text{ и } \alpha_2(x) = 1$$

$$g = 1;$$

- из уравнения следуют:

$$v_2(x) = 0$$

$$g = 1.$$

Если в качестве примера взять следующие параметры:

$$k_2^{-1}\alpha_2 = -1, v_3(x), \alpha_2(x) = 1, v_1(x) = 0, v_2(x) = 0,$$

то аналитическое решение получится в виде:

$$f_1(x, t) = -k_1(x)k_2^{-1}(x)(1 + k_{-2}(x)) - (1 + k_{-2}(x)) \quad (15)$$

$$f_2(x, t) = (1 - k_3(x)) - k_1(x)k_2^{-1}(x)(1 + k_{-2}(x)) \quad (16)$$

$$f_3(x, t) = k_1k_2^{-1}(1 - k_3)e^{(2g+1)t}w^3(x) + k_{-2}e^{(2+g)t}w^3(x). \quad (17)$$

Алгоритм расчета результатов гидрокрекинга парафинов по модели (15)–(17) представлен на рис. 1. В данном алгоритме для определения качества выпускаемого продукта выступает процентное соотношение изооктана. Изооктан определяет октановое число выпускаемого продукта, т. е. чем больше количества изооктана, тем качественнее выпускаемый продукт. В случае уменьшения количества изооктана в составе, расчет модели прекращается.

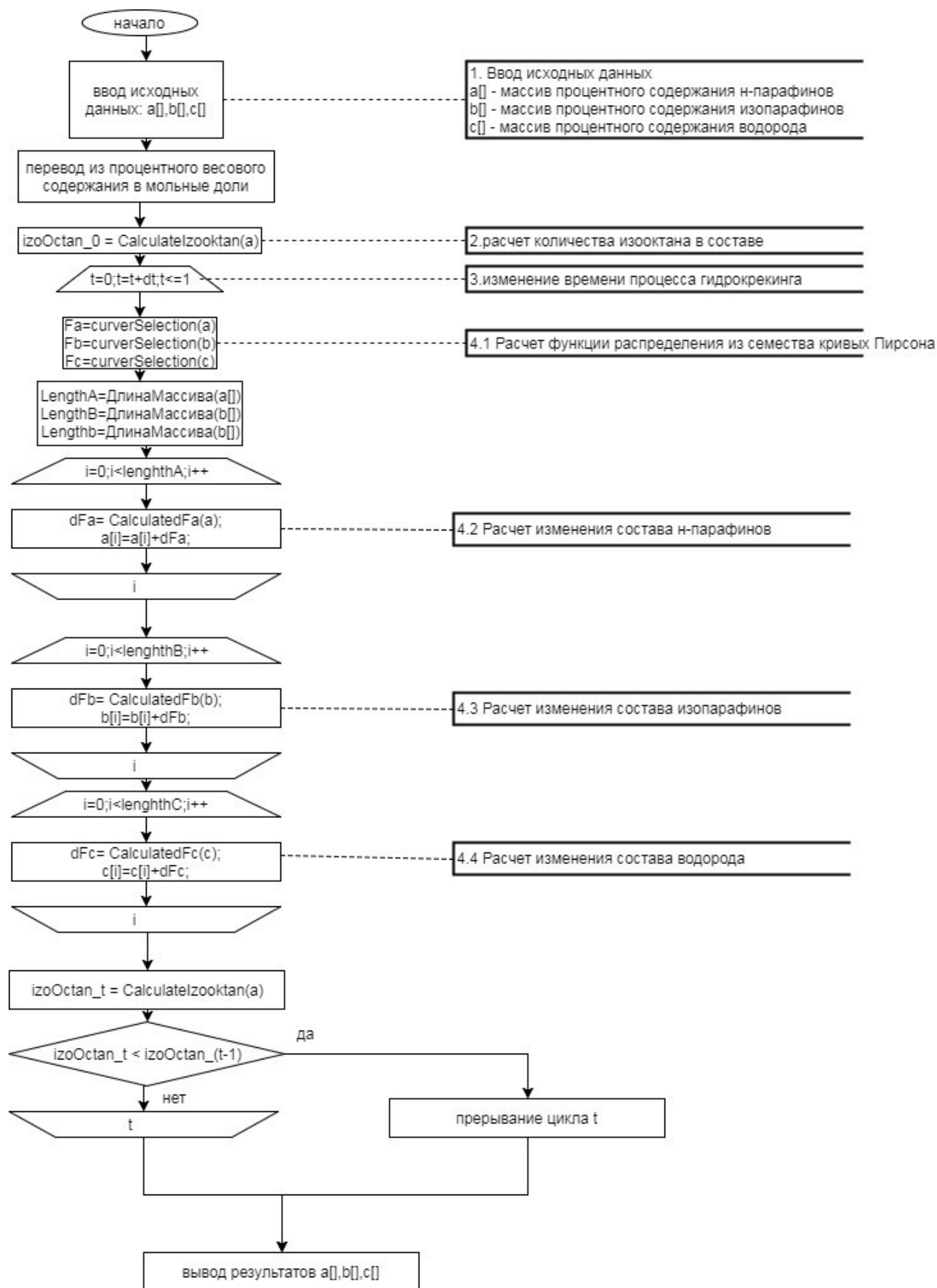


Рис. 1. Алгоритм расчета результатов гидрокрекинга

Алгоритм аналитического расчета процесса гидрокрекинга в терминах смесей непрерывного состава заключается в следующем:

1. Вводятся исходные данные по составу сырья в процентном содержании: н-парафины, изопарафины, водород.
2. Перевод исходного состава из процентного содержания весовой характеристики (%) в мольные доли.
3. Нахождение количества изооктана в сырье.
4. В цикле изменения времени  $0 \leq t_i \leq 1$  с шагом  $dt$ :
  - 4.1. Расчет функции распределения для н-парафинов, изопарафинов, водорода.
  - 4.2. Расчет изменения компонента состава по формуле (15) для компонента состава н-парафинов.
  - 4.3. Расчет изменения компонента состава по формуле (16) для компонента состава изопарафинов.
  - 4.4. Расчет изменения компонента состава по формуле (17) для компонента состава водорода.
  - 4.5. Если значение изооктана в момент времени  $t_i$  меньше чем в  $t_{i-1}$ , то процесс моделирования гидрокрекинга прекращается.
  - 4.6. Если значение изооктана в момент времени  $t_i$  больше или равно  $t_{i-1}$ , то происходит перерасчет элементов процесса моделирования гидрокрекинга по  $t$ .
5. Вывод результатов полученного состава смеси (а-н-парафинов, б-изопарафинов, с-водорода).

В данной модели в качестве метода подбора исходной функции распределения состава сырья была выбрана аппроксимация исходных данных семейством кривых Пирсона. В работе [6] показано, что метод подбора типа кривой Пирсона пригоден для аппроксимации экспериментальных данных любой физической природы.

В табл. 1 представлены примеры результатов аналитического моделирования углеродного состава сырья. Столбец № 3 демонстрирует результаты, полученные в ходе опытного эксперимента. Результаты аналитического моделирования процесса гидрокрекинга находятся в столбце № 4.

Таблица 1

**Углеродный состав сырья и продуктов гидрокрекинга фр. 105–180 °С  
( $T=180$  °С,  $P=50$  атм., катализатор ГKB-3,  $V=1$  час<sup>-1</sup>)**

Углеводороды	Сырье 49,2 % фр. 105–180 °С + 50,8 % рециркул. фр. 85-К.К.	Продукты, %	
		эксперимент	расчетные
Парафины	0	1,2	5,2
метан+этан	0	9,6	10,9
пропан	0	10,6	13,7
изобутан	0	4,2	5,07
н-бутан	0	12,3	13,1
изопентан	0	1,5	1,5
н-пентан	0	8,7	10,02
изогексан	0	1,1	2,44
н-гексан	0,9	0,6	0,7
изогептан	3,4	2	0,25
н-гептан	20,6	9,6	4,93
изооктен	13,6	4,8	1,12
изононан	6,9	1,9	0,93
н-нонан	4,2	0,8	0,25
изодекан	2	0,2	0,25
н-декан	0,7	0,1	0,25

Как видно из табл. 1, расчетные продукты, полученные в процессе аналитического моделирования процесса гидрокрекинга, отличаются от экспериментальных, полученных опытным путем в реакторе гидрокрекинга.

На рис. 2 представлено графическое отображение данных.

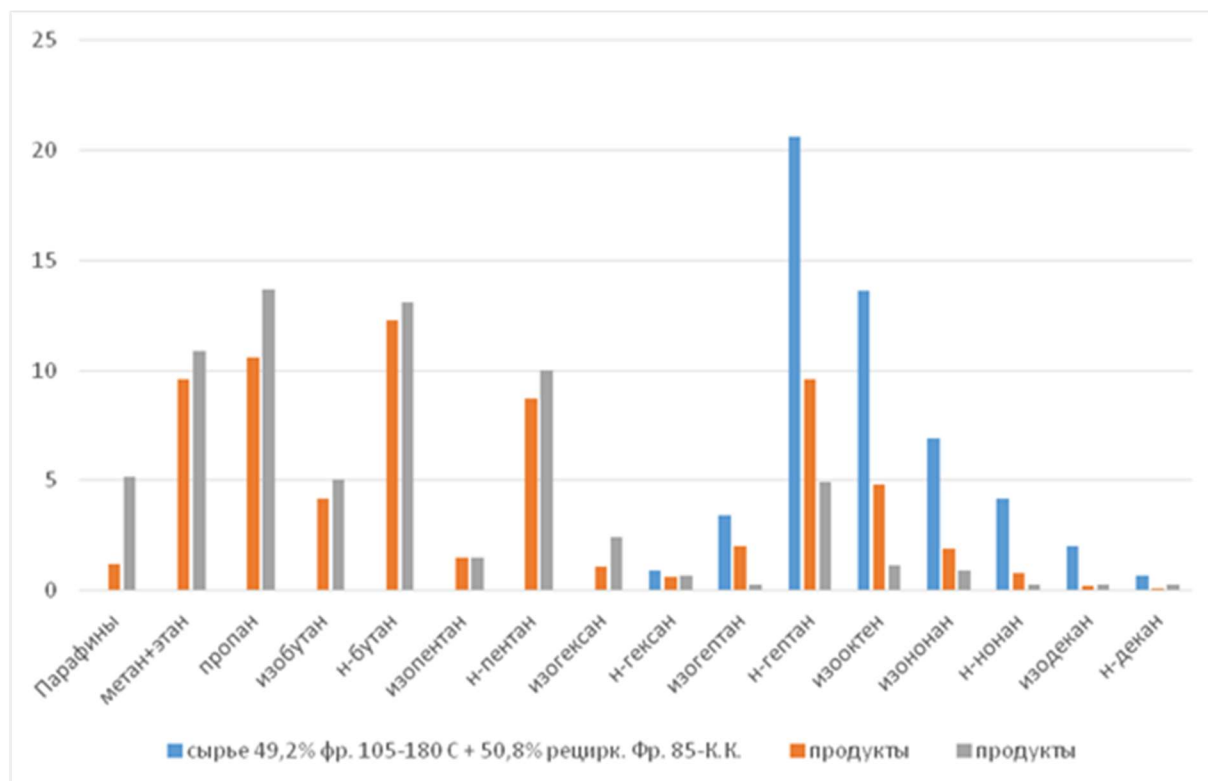


Рис. 2. Результаты расчета процесса гидрокрекинга н-парафинов фракции 105–180 °С

Адекватность модели для данного примера проверялась с помощью критерия Фишера:

$$F = \frac{\widetilde{\sigma}_X^2}{\sigma_Y^2}, \quad (18)$$

где  $\widetilde{\sigma}^2 = \frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2$  – выборочная дисперсия;  $\sigma_X^2$  – значение дисперсии для данных получены в ходе опытного эксперимента;  $\sigma_Y^2$  – значение дисперсии для данных получены в ходе аналитического моделирования эксперимента.

Результат расчета адекватности модели процесса гидрокрекинга:  $\widetilde{\sigma}_X^2 = 5,235$ ,  $\widetilde{\sigma}_Y^2 = 5,685$ ,  $F = 0,952$ .

Для выяснения значимости проверки адекватности критерия Фишера используется шкала Чеддока [7]:

- 0.1 0.3 : слабая;
- 0.3 0.5 : умеренная;
- 0.5 0.7 : заметная;
- 0.7 0.9 : высокая;
- 0.9 1 : очень высокая.

Критерий Фишера показал существенно высокую связь между данными «продукты (эксперимент)» и «продукты (расчет)», так как значение коэффициента  $F = 0,952$  входит в интервал (0.9; 1).

**Вывод.** Таким образом, в качестве метода решения систем интегро-дифференциальных уравнений математической модели процесса нефтепереработки с позиций непрерывного

подхода можно рассматривать метод «Bench-mark experiment». Данный метод позволяет решить систему интегро-дифференциальных уравнений без потери информации.

Было доказано, что кинетически модели в форме интегро-дифференциальных уравнений являются совершенным аналогом дискретного по составу описания кинетики и достаточно адекватно воспроизводят процесс в лабораторном реакторе. Однако в отличие от дискретного описания процесса преимущества непрерывного подхода заключаются в следующем:

- превращения реагирующих компонентов описываются компактно, изменение количества стадий в схеме превращений не сказывается на размерности системы уравнений;
- агрегирование компонентов смеси по гомологическому признаку поддерживает физико-химическое обоснование схемы превращений между группами;
- непрерывное распределение констант скоростей и вероятностей разрыва углеродных связей в молекулах углеводородов позволяет учитывать закономерности изменения реакционной способности углеводородов в гомологических группах и тем самым упрощается определение значений параметров модели;
- сокращается объем дополнительной информации, необходимой для управления процессом при изменении состава сырья и условий процесса.

### Литература

1. Бесков В. С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности. 2008. № 6. С. 41–46.
2. Микшина В. С. Математическое моделирование процесса гидрокрекинга бензиновых фракций : дис. ... к. т. н. Томск, 1981. 188 с.
3. Погореловский М. А., Микшина В. С., Назина Н. Б., Заикин П. В // To the question of mathematical modeling of multicomponent processes of oil refining and petro chemistry – based continuous approach: preparation of input data // Информационные инновационные технологии : междунар. науч.-практич. конф. Прага, 2017. С. 433–438.
4. Медведева Л. И., Андросов С. С., Куницын Р. С., Томкин Н. Ф. Исследование температурных зон абсорбционной колонны в процессе очистки сероуглерода // Инженер. вестн. Дона. 2015. № 2. С. 60.
5. Кацобашвили Я. Р. Исследование и применение гидрогенизационных процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. М., 1978. С. 100–108.
6. Кендалл М., Стьюарт А. Многомерный статистический анализ и временные ряды. М. : Наука, 1976. 736 с.
7. Митропольский А. К. Техника статистических вычислений. М. : Наука, 1971. 570 с.
8. Хан Г., Шапиро С. Статистические модели в инженерных задачах. М. : Мир, 1969. 400 с.