

УДК 665.6/.7

ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПРОЦЕССОВ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

© 2024 г. Е. Н. Ивашкина^{а, *}, Г. Ю. Назарова^а, А. Ю. Дементьев^б,
В. А. Чузлов^а, Д. Ю. Сладков^а, Е. Р. Самойлов^а, М. С. Григораш^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

^бООО «КИНЕФ», Кириши, Россия

*e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 30.04.2024 г.

В данной работе представлены результаты определения состава вакуумного газойля – сырья процессов глубокой переработки нефти с помощью двумерной газовой хроматографии. Данные результаты являются основой для описания формализованного механизма превращений углеводородов высококипящих нефтяных фракций в процессах гидрокрекинга и каталитического крекинга. Установленный углеводородный состав использован при моделировании состава вакуумного газойля с помощью метода structure-oriented lumping, или структурно-ориентированного объединения. Составлены векторы приращений углеводородов, содержащихся в вакуумном газойле. Для данных векторов рассчитана нормальная температура кипения фракции. С помощью разработанного алгоритма воссоздан компонентный состав сырья второй ступени гидрокрекинга, согласно которому рассчитан его фракционный состав, погрешность расчета не превышает 4°C. На основе лабораторных и численных исследований составлены реакционные схемы процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга вакуумного газойля. Выполненные исследования с использованием математической модели крекинга показали, что вовлечение в переработку смешового сырья, содержащего 15% гача дистиллятного и 15% экстракта селективной очистки масел, позволяет увеличить производительность установки каталитического крекинга и обеспечивает благоприятный топливный режим ее работы.

Ключевые слова: гидрокрекинг вакуумного газойля, углеводородный состав, двумерная газовая хроматография, моделирование состава, структурно-ориентированное объединение, каталитический крекинг

DOI: 10.31857/S0040357124030056 EDN: BWHRSD

ВВЕДЕНИЕ

Процессы глубокой переработки нефти сегодня активно внедряются на НПЗ России, обеспечивая увеличение выхода светлых нефтепродуктов при переработке вакуумных газойлей и нефтяных остатков. В связи с этим роль процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга чрезвычайно велика как базовых технологий получения компонентов моторных топлив из высококипящего нефтяного сырья.

Поэтому актуальными становятся исследования, направленные на совершенствование технологий переработки фракций с высоким содержанием ароматических, гетероциклических, смолисто-асфальтеновых компонентов [1–2]. В качестве инструмента таких исследований ре-

зультативно может быть использован метод математического моделирования в комплексе с экспериментальными методами определения состава и физико-химических характеристик сырья и продуктов процессов глубокой переработки нефти.

Вместе с тем описание формализованного механизма превращений углеводородов высококипящих нефтяных фракций является нетривиальной задачей, требующей создания подходов к формированию набора компонентов и расчету их физико-химических свойств.

Для моделирования процессов глубокой переработки нефти, в частности процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга, крайне важно определение детального углево-

дородного состава вакуумного газойля. Традиционные техники не позволяют получить точное представление о составе таких высококипящих фракций, поэтому необходимо использовать методы анализа с высоким разрешением, такие, например, как анализ масс-спектропии ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием [3, 4], спектроскопия ядерно-магнитного резонанса ^{13}C и протонного магнитного резонанса ^1H [5], а также сверхкритическая флюидная хроматография, в которой в качестве подвижной фазы используется вещество в сверхкритическом состоянии [6].

При построении моделей сложных процессов переработки высококипящих фракций нефти применяется объединение определенных углеводородов в группы согласно их строению для облегчения описания взаимодействий между ними.

Метод структурно-ориентированного объединения (SOL) [7], который был разработан в компании Mobil в 1992 г. учеными Quann и Jaffe, позволяет охарактеризовать молекулу углеводорода с помощью вектора из 22 структурных приращений. Данный вектор обеспечивает основу для создания схемы превращений и кинетических уравнений, включающих тысячи компонентов и многие тысячи реакций. Данный метод в комплексе с методом группового вклада [8] обеспечивает определение различных параметров молекул благодаря комбинированию с методами определения физико-химических свойств, включая температуру кипения, плотность, энтальпию и др.

Целью данного исследования является разработка подходов к описанию состава и свойств высококипящих фракций нефти, используемых в качестве сырья процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга, для формирования списка компонентов и реакций при построении математических моделей.

Объектами исследований стали нефтяные фракции, используемые в качестве сырья про-

мышленных установок гидрокрекинга и каталитического крекинга, а также их полупродукты и продукты.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В нефтепереработке широко распространена технология двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля. Принципиальная технологическая схема установки, приведенная на рис. 1, включает в себя две производственные линии с четырьмя последовательно работающими реакторами.

Сырьем установки гидрокрекинга, в частности реакторов первой ступени, могут выступать: легкий вакуумный газойль (фракция 300–400°C) и тяжелый вакуумный газойль (фракция 300–570°C); прямогонный вакуумный газойль; бензин висбрекинга (фракция 30–175°C), а также водородсодержащий газ (ВСГ) чистотой 99,9%.

Кубовые продукты двух колонн фракционирования направляются в два отдельных реактора второй ступени, откуда возвращаются в колонны фракционирования. Основными продуктами такой конфигурации являются сжиженные углеводородные газы, нестабильный бензин (легкая и тяжелая нефтя), компоненты зимнего и летнего дизельного топлива.

Технологические режимы работы реакторов гидрокрекинга первой и второй ступеней указаны в табл. 1. В табл. 2 представлен усредненный материальный баланс установки гидрокрекинга вакуумного газойля.

Технология каталитического крекинга наряду с гидрокрекингом позволяет значительно повысить глубину переработки нефтяного сырья. Основным назначением в данном случае является производство бензиновой фракции и ценных олефинсодержащих газов. Сырьем процесса является гидроочищенный вакуумный газойль. Превращения осуществляются на цеолитсодержащих катализаторах с использованием цеолитов типа ZSM-5 и Y [9].

Таблица 1. Технологические режимы работы реакторов гидрокрекинга первой и второй ступеней

Технологические параметры	Реакторы 1-й ступени	Реакторы 2-й ступени
Расход сырья, кг/ч	360 000	330 000
Расход ВСГ, включая квенч, кг/ч	95 000	50 000
Кратность циркуляции ВСГ, включая квенч, м ³ /м ³	1040	940
Температура внутри реактора, °C	390–420	360–370
Давление, МПа	17,5	15,7

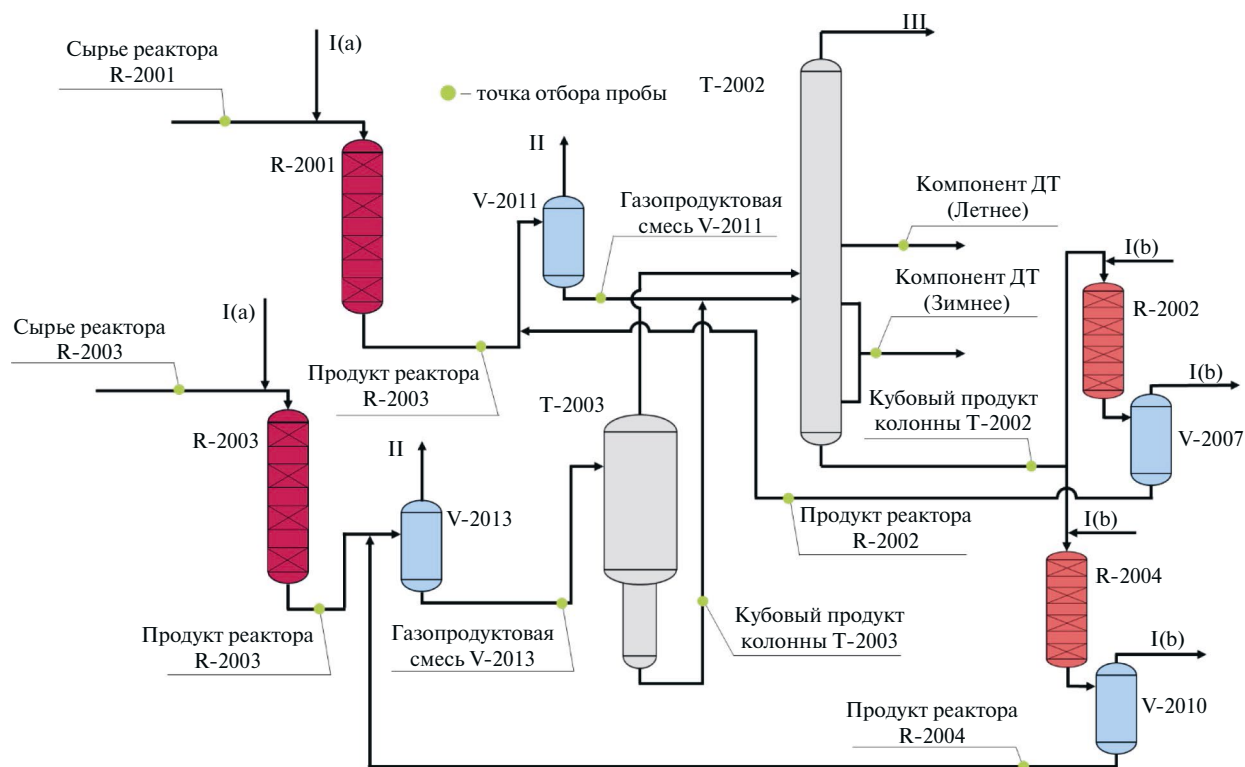


Рис. 1. Технологическая схема двухлинейного двухступенчатого гидрокрекинга с точками отбора образцов для лабораторных исследований: R-2001, R-2003 – реакторы гидрокрекинга первой ступени, V-2011, V-2013 – горячие сепараторы низкого давления, T-2002 – колонна фракционирования продуктов реакторов, T-2003 – отпарная колонна продуктов реакторов второй линии, R-2002, R-2004 – реакторы гидрокрекинга второй ступени, V-2007, V-2010 – горячие сепараторы высокого давления; I – циркуляционный ВСГ первой (а) и второй (б) ступеней, II – ВСГ низкого давления, III – углеводородные газы и нестабильный бензин.

Температура сырья составляет 270–320°C, температура регенерированного катализатора 655–695°C, температура в лифт-реакторе – 510–525°C, давление в лифт-реакторе – 100–150 кПа.

Таблица 2. Материальный баланс установки гидрокрекинга вакуумного газойля

Наименование	% масс.
Поступило:	
Вакуумный газойль	96,92
Водород	3,08
Получено:	
Сероводород	2,29
Аммиак	0,12
Сухой газ	0,55
Легкие углеводородные газы	1,84
Легкая нефтя	6,77
Тяжелая нефтя	12,50
Зимнее дизельное топливо	28,27
Летнее дизельное топливо	43,76
Непревращенный остаток	1,91
Отходящие газы	1,99

Продуктами процесса каталитического крекинга являются [10]:

- 1) бензин каталитического крекинга, который направляется на компаундирование с другими высокооктановыми компонентами;
- 2) олефинсодержащий газ (пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции) – сырье процессов алкилирования и нефтехимии;
- 3) легкий и тяжелый газойли – компоненты дизельного топлива и котельного топлива соответственно.

Экспериментальное определение углеводородного состава вакуумного газойля выполнено с использованием комплекса хроматографических методов:

1. Жидкостно-адсорбционная хроматография с градиентным вытеснением для количественного анализа с определением содержания в сырье насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов с разделением по цикличности (преимущественно моно-, ди-, полиароматических компонентов соответственно), бензольных и спиртобензольных смол [11, 12]. Данный метод реализован с применением прибора “Градиент М”.

2. Колоночная жидкостно-адсорбционная хроматография (КЖХ) с целью удаления смол (обессмоливания) из образцов сырья процессов глубокой переработки нефтяного сырья. Колонка заполнялась силикагелем АСКГ с размером зерен 0,3–0,5 мм при соотношении “проба: неподвижная фаза”, равном 1 : 80. Подвижными фазами стали *n*-гексан (химически чистый), толуол (особой чистоты), бензол (химически чистый) и этанол [13].

Предварительное разделение нефтепродуктов выполнено по стандартам ГОСТ 32269-2013 и ASTM D 2549-02.

3. Двумерная газовая хроматография (2ГХ) для определения углеводородного состава обессмоленных образцов с распределением по числу атомов углерода в молекулах углеводородов.

Углеводородный состав выделенных мальтенов вакуумного газойля определен на приборе CMS Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором.

Характеристики первой колонки: неполярная колонка VF-5htUltiMetal, неподвижная фаза – (5% фенил)-метилполисилоксан; длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,1 мкм.

Характеристики второй колонки: колонка средней полярности DB-17HT, неподвижной фазой которой является (50% фенил)-метилполисилоксан; длина 5 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,15 мкм.

Измерение проводили в режиме программирования температуры в диапазоне от 40 до 340 °C со скоростью нагрева 3 °C в минуту, скорость потока поддерживали 0,9 и 35 мл/мин соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроматографических исследований. Для более эффективного разделения были проведены несколько экспериментов по подбору подвижных фаз для разделения компонентов вакуумного газойля с помощью КЖХ:

1. Разделение 1: *n*-гексан, смесь *n*-гексана и толуола в соотношении 4 : 1, смесь этанола и бензола (соотношение 1 : 1).

2. Разделение 2: *n*-гексан, толуол, смесь этанола и бензола (соотношение 1 : 1).

3. Разделение 3: *n*-гексан, смесь *n*-гексана и бензола (соотношение 3 : 1 и соотношение 1 : 1), смесь этанола и бензола (соотношение 1 : 1).

Результаты двумерной газовой хроматографии выделенных мальтенов из образцов вакуумного газойля после предварительного разделения показали (табл. 3), что вакуумный газойль содержит углеводороды с числом атомов углерода от 12 до 46, основное содержание представляют углеводороды с числом атомов углерода от 25 до 35 (рис. 2–4). Преобладающими компонентами являются изоалканы, моноарены и *n*-алканы.

В результате сравнения полученных составов (табл. 4), определенных двумя хроматографическими методами (двумерной газовой хроматографии и жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением), выяснено, что наиболее близким по значениям является разделение 2, что подтверждает, что полярный растворитель позволяет выделить все ароматические углеводороды. Разделение 1 с менее полярной подвижной фазой не позволяет более четко разделять смолы и ароматические углеводороды.

По результатам разделений 2 и 3 было обнаружено более высокое содержание ароматических соединений, в частности триаренов, при исполь-

Таблица 3. Результаты двумерной газовой хроматографии образцов вакуумного газойля после предварительного разделения

Компонент	Содержание компонента, % масс.		
	Разделение 1 (ПФ – <i>n</i> -гексан и бензол (4:1))	Разделение 2 (ПФ – толуол)	Разделение 3 (ПФ – <i>n</i> -гексан и бензол (3:1 и 1:1))
<i>n</i> -Алканы	21,01	17,32	19,57
Изоалканы	24,12	21,86	22,81
Нафты	13,50	12,45	14,20
Моноарены	18,50	33,08	29,79
Диарены	8,99	5,47	5,16
Триарены	2,81	2,90	1,43
Тетраарены	0,11	—	—
Смолы	10,96	7,02	7,04
Итого	100	100	100

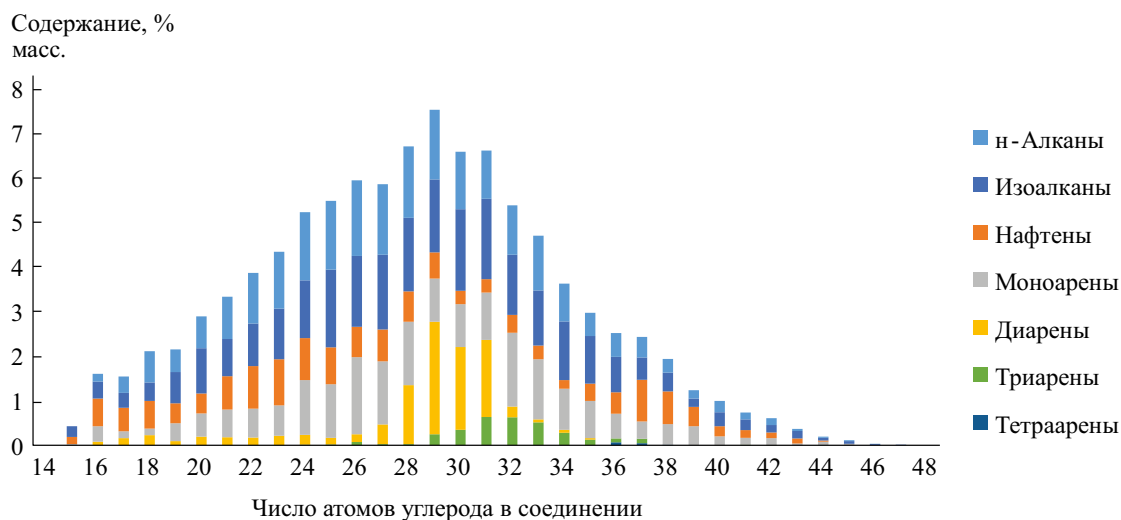


Рис. 2. Распределение групп углеводородов в ВГО по числу атомов углерода в смеси насыщенных и ароматических УВ после разделения 1.

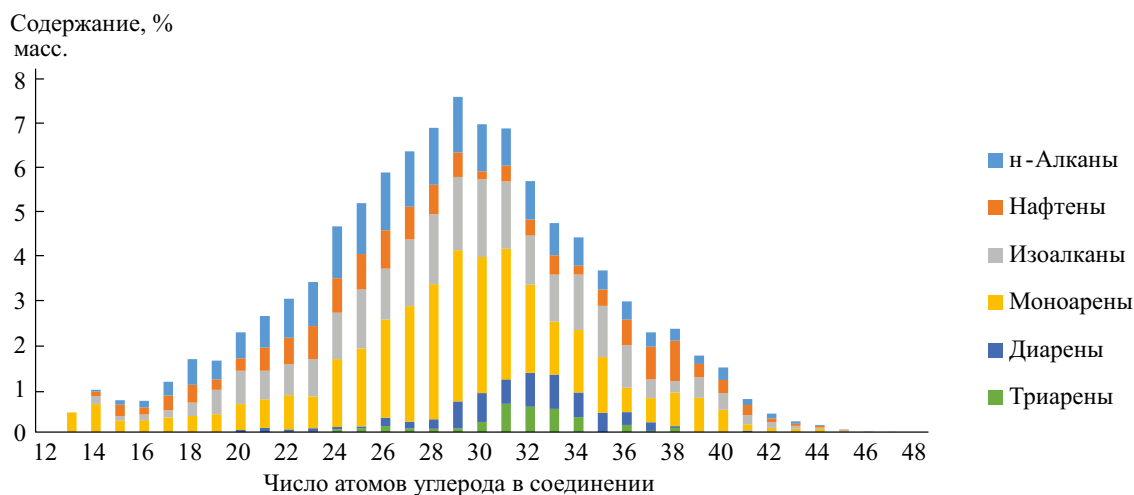


Рис. 3. Распределение групп углеводородов в ВГО по числу атомов углерода в смеси насыщенных и ароматических УВ после разделения 2.

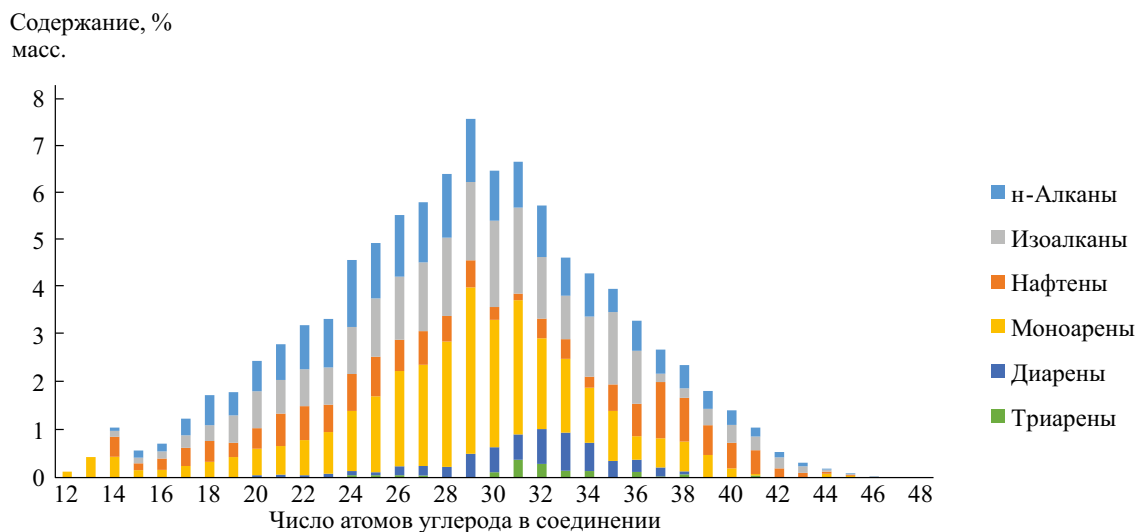


Рис. 4. Распределение групп углеводородов в ВГО по числу атомов углерода в смеси насыщенных и ароматических УВ после разделения 3.

Таблица 4. Сравнение результатов определения состава вакуумного газойля различными хроматографическими методами

Компонент	Содержание, % масс.			
	Разделение 1	Разделение 2	Разделение 3	“Градиент М”
Насыщенные УВ	58,63	51,63	56,58	52,69
Ароматические УВ	30,41	41,45	36,38	39,68
Смолы	10,96	7,02	7,04	7,63

Таблица 5. Результаты двумерной хроматографии продуктов и полупродуктов установки гидрокрекинга

Компонент	Содержание компонента, % масс.				
	Вакуумный газойль	Газопродуктовая смесь V-2011	Кубовый продукт колонны Т-2002	Летнее дизельное топливо	Зимнее дизельное топливо
n-Алканы	17,32	18,31	23,80	7,12	14,12
Изоалканы	21,86	67,46	74,07	36,67	57,77
Нафтенy	12,45	10,02	1,86	36,17	18,70
Моноарены	33,08	4,18	0,20	19,26	8,89
Диарены	5,47	0,03	0,05	0,78	0,53
Триарены	2,90	—	—	—	—
Смолы	7,02	—	—	—	—
Итого	100	100	100	100	100

зовании толуола в качестве подвижной фазы. Содержание смол в каждом из этих испытаний близки. Наибольшее содержание характерно для молекул моноаренов с числом атомов от 24 до 34, диаренов – от 28 до 36 атомов углерода, триаренов – от 30 до 34 атомов углерода.

Таким образом, наиболее эффективной подвижной фазой для разделения смол и мальтенов

является толуол, это подтверждают результаты хроматографии с градиентным вытеснением и двумерной газовой хроматографии.

Путем хроматографического анализа продуктов процесса гидрокрекинга (газопродуктовой смеси реактора первой ступени, кубового продукта колонны фракционирования – сырья второй ступени гидрокрекинга, компонентов

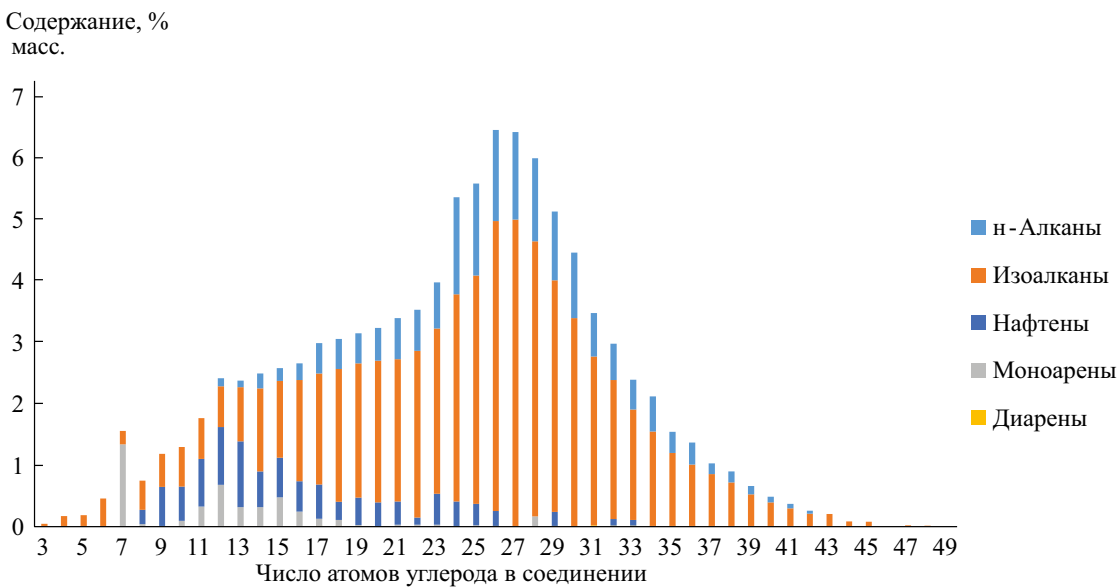


Рис. 5. Распределение групп углеводородов в газопродуктовой смеси V-2011 по числу атомов углерода в молекуле.

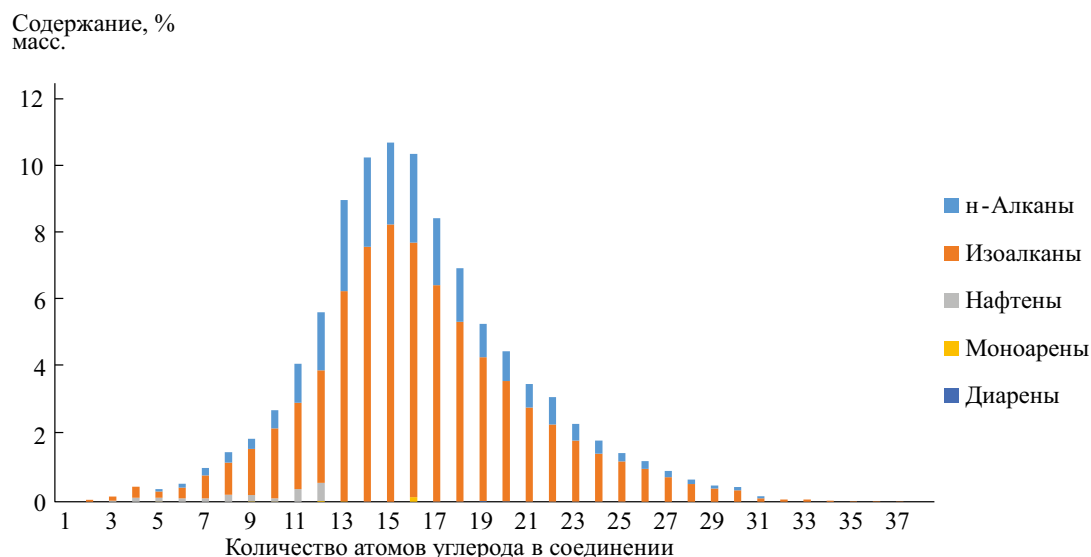


Рис. 6. Распределение групп углеводородов в кубовом продукте колонны фракционирования по числу атомов углерода в молекуле.

зимнего и летнего дизельное топлива), установлено (табл. 5), что в процессе глубокого гидрокрекинга высокая доля аренов гидрируется или крекируется до насыщенных углеводородов (рис. 5–6).

Экспериментальные исследования показали (рис. 7–8), что компоненты летнего и зимнего дизельного топлива преимущественно состоят из насыщенных углеводородов (~80 и ~90% соответственно).

Определение состава вакуумного газойля представляет собой сложное и объемное исследование, направленное как на установление

особенностей потенциального сырья установок глубокой переработки нефти, таких как гидрокрекинг и каталитический крекинг, так и на верификацию подходов к моделированию состава тяжелых нефтяных фракций.

Результаты численных исследований. Моделирование состава вакуумного газойля как сырья процессов гидрокрекинга и каталитического крекинга. Благодаря различным хроматографическим методам стало возможным детальное описание нефтяных фракций согласно их фактическому углеводородному составу, на основании чего были созданы композиционные модели с раз-

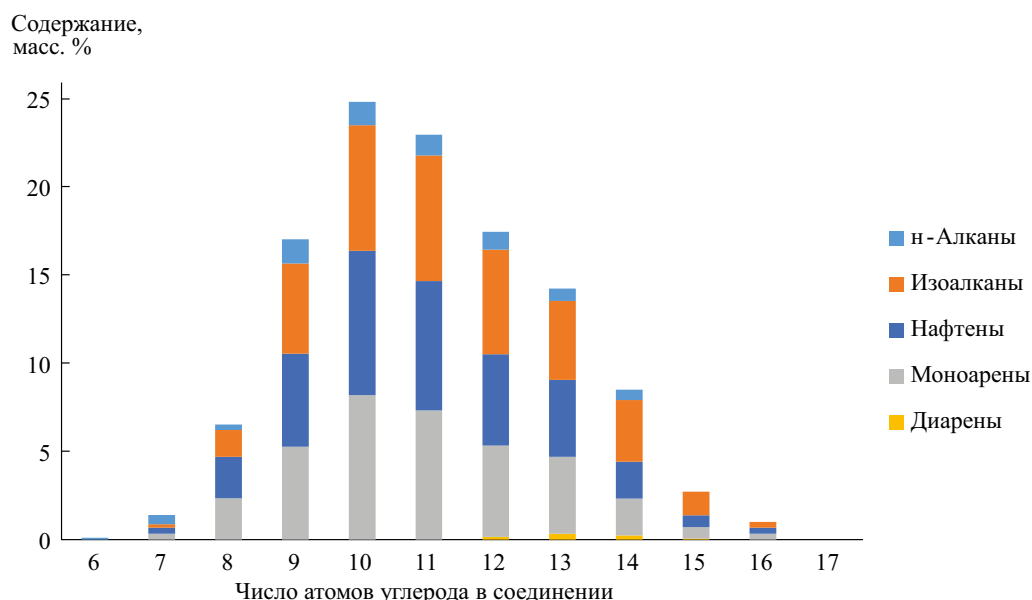


Рис. 7. Распределение групп углеводородов в образце компонента летнего дизельного топлива по числу атомов углерода в молекуле.

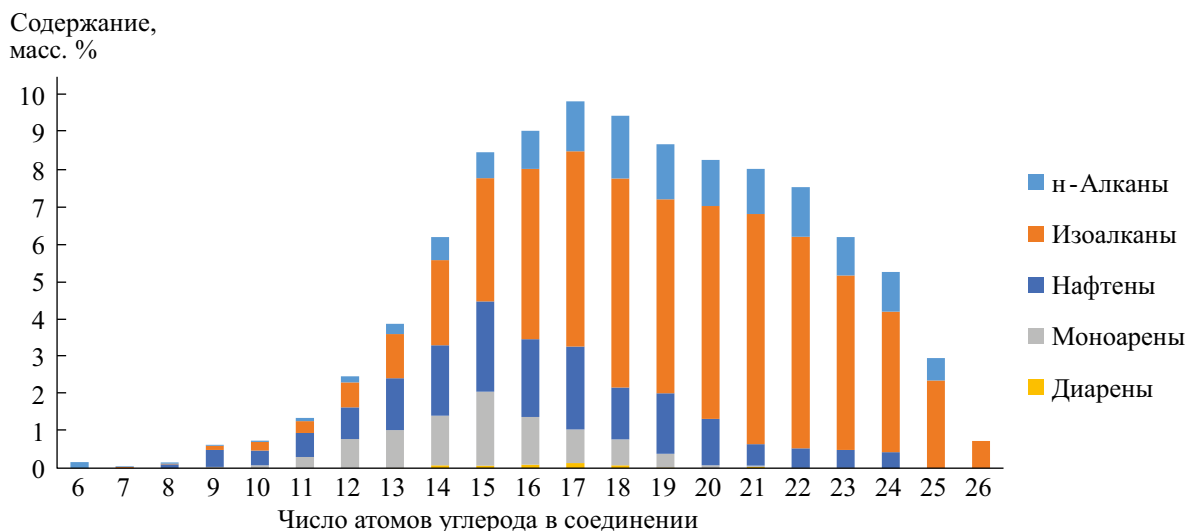


Рис. 8. Распределение групп углеводородов в образце компонента зимнего дизельного топлива по числу атомов углерода в молекуле.

личными молекулами, которые соответствуют углеводородному составу вакуумного газойля и коррелируют с его фракционным составом.

Использование метода SOL в совокупности с методом группового вклада позволило представить углеводороды вакуумного газойля с помощью векторов структурных приращений. Данные структурные приращения приведены в табл. 6, на их основе были рассчитаны нормальные температуры кипения углеводородов.

Вектор структурных приращений на примере молекулы нонилбензола (рис. 9), приведен в табл. 7. Данное вещество входит в состав вакуумного газойля согласно результатам экспериментальных исследований. Данный вектор отражает основные структурные особенности молекулы. С помощью метода групповых вкладов удалось определить основные свойства вещества, такие как нормальная температура кипения, плотность, стандартная энтальпия образования и др.

Нормальная температура кипения нонилбензола по экспериментальным данным составляет 282°C, рассчитанная нормальная температура кипения согласно методу группового вклада составляет 281,1°C, ошибка составляет 0,9°C.

Для моделирования углеводородного состава были описаны: *n*-парафины с длиной цепи от 2 до 50; изопарафины с одним ответвлением и количеством атомов углерода от 4 до 24; нафтенны (циклопентан и циклогексан) с боковой цепью и с количеством атомов углерода от 5 до 40; моноарены с боковой цепью с количеством атомов углерода от 7 до 41.

Расчет нормальной температуры кипения проводился с помощью дополнительного параметра, предложенного Мареро и Гани в [14]:

$$T_{\text{ннк}} = 222,543 \cdot \ln \left(\sum_i N_i \cdot T_i \right).$$

Здесь N_i — количество структурных приращений, T_i — групповой вклад нормальной температуры кипения структурного приращения.

На данном этапе работы выполнена программная реализация алгоритма воссоздания молекул и смесей углеводородов различных классов (парафины, изопарафины, нафтенны, моноарены, диарены, триарены) в среде Python. Программа предназначена для составления векторов приращений углеводородов разных классов с заданным количеством атомов углерода в углеводороде и расчета их нормальной температурой кипения.

С применением программно-реализованного алгоритма выполнено моделирование состава сырья второй ступени гидрокрекинга (кубового остатка колонны). Фракционный состав данного сырья представлен в табл. 8.

Из воссозданных векторов молекул углеводородов выбраны те, состав которых был ранее установлен с использованием двумерной хроматографии сырья второй ступени гидрокрекинга. Состав реального сырья второй ступени и воссозданной смеси сырья второй ступени гидрокрекинга приведены в табл. 9.

Для воссозданных векторов углеводородов были рассчитаны температуры их кипения. Тем-

Таблица 6. Структурные приращения и их групповой вклад [8]

Структурное приращение	Обозначение	Структура приращения	Групповой вклад в НТК, К
Ароматические приращения	A6		5,01
	A4		5,137
	A2		3,464
Нафтоновые приращения	N6		4,94
	N5		4,117
	N4		4,019
	N3		3,196
	N2		2,372
	N1		1,549
Приращения алкильной цепи	R		0,7141
Разветвления алкильной цепи	br		-0,255
Наличие боковой цепи у аренов	me		0,014
Степень ненасыщенности	IH		-0,202
Бифенильный мостик	AA		-0,457
Серосодержащие приращения	NS		1,4806
	RS		1,8977
Азотсодержащие приращения	AN		5,58
	NN		5,36
	NO		4,2215
Кислородсодержащие приращения	RO		2,484
	KO		5,111

Таблица 7. Представление молекулы нонилбензола с помощью метода структурно-ориентированного объединения

A6	A4	A2	N6	N5	N4	N3	N2	N1	R	br	me	IH	AA	NS	RS	AN	NN	RN	NO	RO	KO
1	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

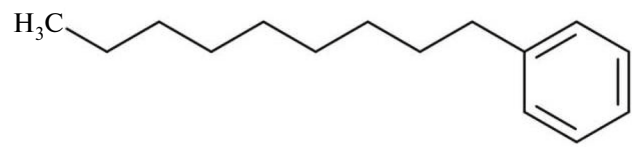


Рис. 9. Молекула нонилбензола.

пературы выкипания фракций определены на основании данных о содержании углеводородов в воссозданной смеси. Таким образом, рассчитанный фракционный состав кубового остатка представлен в табл. 10.

Погрешность расчета фракционного состава не превышает 3–4°С, что приемлемо для моделирования. Данную погрешность можно в дальнейшем минимизировать за счет уточнения величин группового вклада для структурных приращений.

Исходя из фракционного состава сформирован компонентный состав смеси углеводородов, на основании которого разработана реакционная схема процесса и набор кинетических уравнений.

Реакционная схема процесса глубокого гидрокрекинга вакуумного газойля, представленная

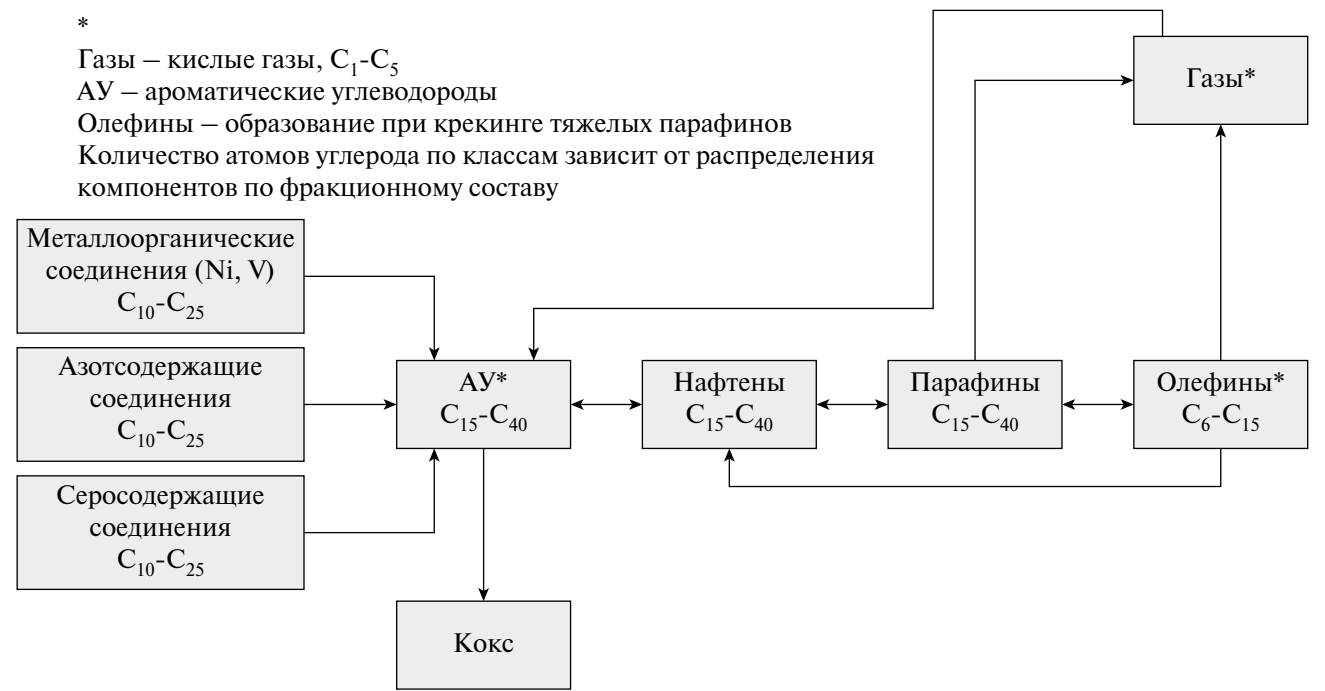


Рис. 10. Реакционная схема процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Таблица 8. Фракционный состав сырья второй ступени гидрокрекинга

Содержание, %	н.к.	10%	50%	90%	к.к.
Температура, °С	313	382	425	484	517

Таблица 9. Составы фактического и воссозданного по SOL-методу сырья второй ступени гидрокрекинга

Компонент	Фактическое сырье второй ступени гидрокрекинга (результаты 2ГХ)	Воссозданное сырье второй ступени гидрокрекинга по методу SOL
Парафины	23,80	23,80
Изопарафины	74,07	74,10
Нафтенy	1,86	1,90
Моноарены	0,20	0,20
Диарены	0,05	—

Таблица 10. Рассчитанный фракционный состав сырья второй ступени гидрокрекинга

Содержание, %	н.к.	10%	50%	90%	к.к.
Температура, °С	317	380,1	421,3	480,9	521,8

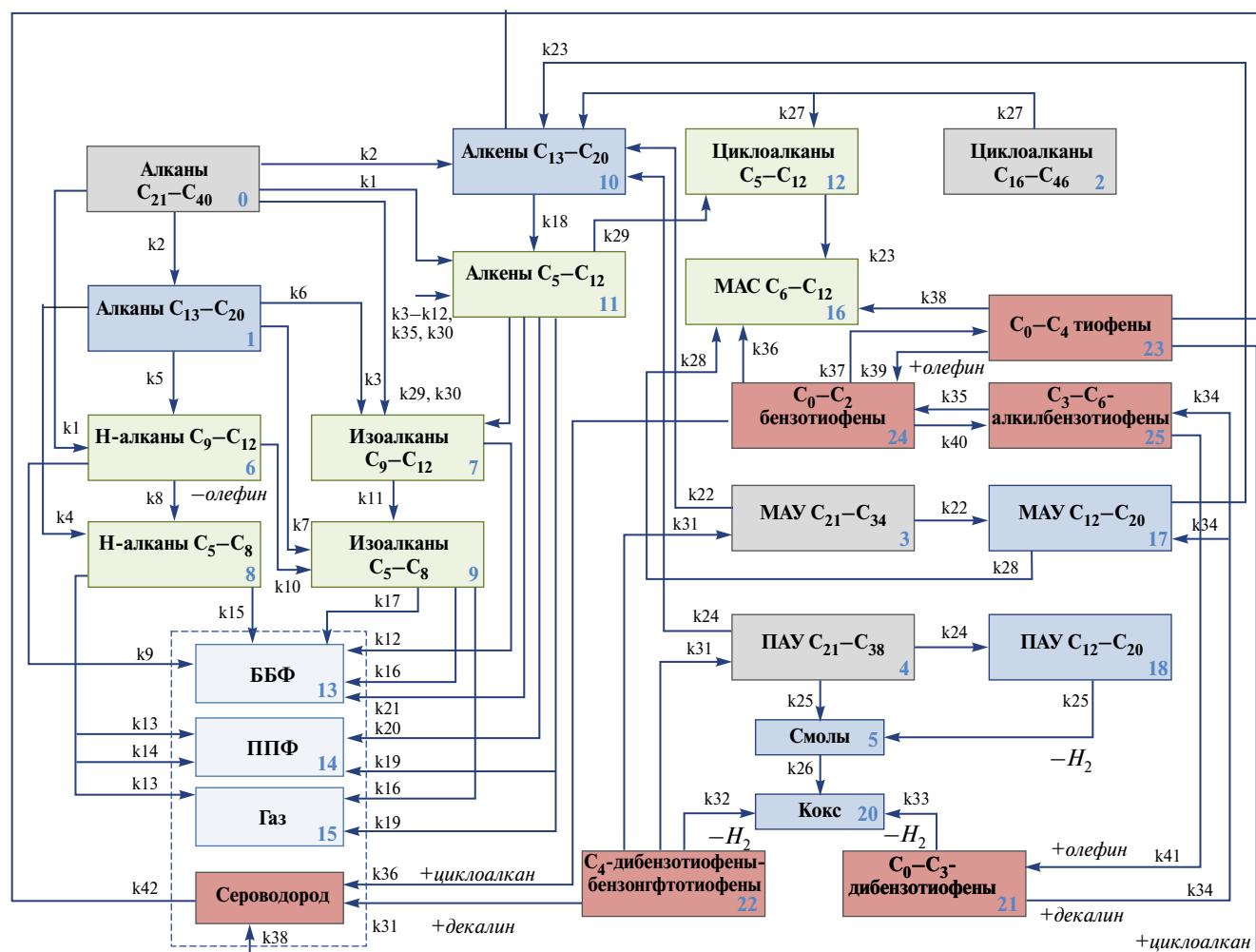


Рис. 11. Реакционная схема процесса каталитического крекинга вакуумного газойля.

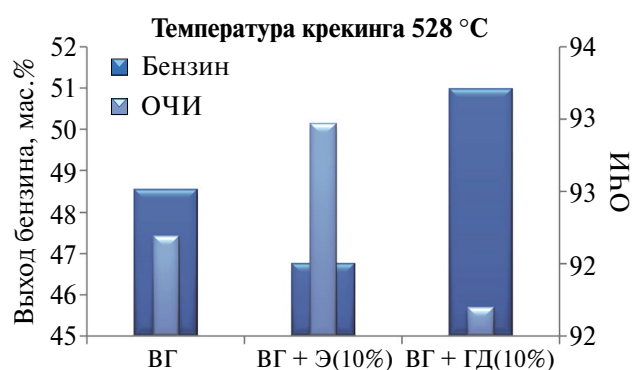


Рис. 12. Влияние состава смесового сырья на выход и октановое число бензина (при постоянной температуре крекинга и расходе сырья), расчет по модели.

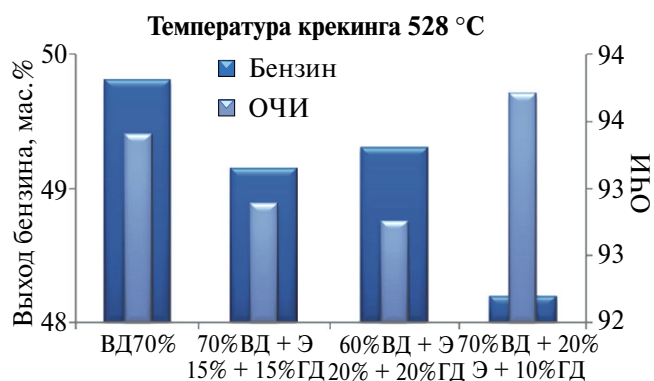


Рис. 13. Влияние состава смесового сырья на выход и октановое число бензина при увеличении загрузки установки по сырью (при постоянной температуре крекинга), расчет по модели.

на рис. 10, учитывает реакции деметаллизации; гидрогенизации; гидрокрекинга; гидрирования; изомеризации и коксообразования.

На рис. 11 приведена реакционная схема процесса каталитического крекинга, базирующаяся

на результатах жидкостно-адсорбционной и газовой хроматографии, в общем виде представлена набором 43 реакций с участием 26 компонентов.

Данная реакционная схема легла в основу тематической модели лифт-реактора [9], с ис-

пользованием которой выполнены численные исследования и разработаны рекомендации по расширению ресурсов сырья на установке каталитического крекинга в условиях дефицита сырьевого потока, который может достигать 50%. На рис. 12–13 представлено изменение выхода бензина и его октанового числа по исследовательскому методу при вовлечении в переработку вакуумного газойля, его смеси с экстрактом селективной очистки масел и гачем дистиллятным.

Прогнозные расчеты показали, что при вовлечении в переработку вакуумного газойля 10% высокоароматизированного компонента – экстракта селективной очистки масел, выход бензина снижается на 1,8% масс. с увеличением его октанового числа на 0,8 п., выход и содержание кокса возрастает на 0,56 и 0,11% масс. Снижение октанового числа бензина, вызванное вовлечением высокопарафинового компонента в переработку вакуумного газойля, составило 1,5 пункта при увеличении выхода бензина на 2,44% масс., при этом выход легких олефинов значительно возрос на 3% (153 т/сут). Установлено, что вовлечение в переработку смесового сырья, содержащего 15% гача дистиллятного и 15% экстракта селективной очистки масел, позволяет увеличить производительность установки каталитического крекинга с 56,2 до 80,3% и является благоприятным при организации топливного режима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных комплексных и экспериментальных исследований сформирован подход к описанию состава и свойств высококипящих фракций нефти, используемых в качестве сырья процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга, для составления списка компонентов и реакций при построении математических моделей.

С этой целью проведены исследования по определению состава образцов вакуумного газойля и продуктов его переработки. В качестве пробоподготовки выполнено обессмоливание вакуумного газойля для определения наиболее эффективной подвижной фазы для обеспечения четкости разделения насыщенных и ароматических углеводородов и смол. Показано, что наиболее подходящей подвижной фазой для разделения вакуумного газойля является толуол, так как его использование позволило наиболее эффективно выделить триарены и ароматические компоненты в целом.

С помощью разработанного алгоритма, основанного на методе structure-oriented lumping,

воссоздан компонентный состав сырья второй ступени гидрокрекинга, согласно которому рассчитан его фракционный состав с погрешностью не более 4°C. Таким образом, данный метод позволяет на основе заводских лабораторных данных формировать компонентный состав вакуумного газойля, на основании которого составляется реакционная схема процесса и набор кинетических уравнений.

Составленные реакционные схемы процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумного газойля легли в основу математических моделей технологий глубокой переработки нефти. Использование математической модели процесса каталитического крекинга позволило оценить эффективность вовлечения в переработку смесового сырья, содержащего 15% гача дистиллятного и 15% экстракта селективной очистки масел при работе на топливном режиме.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Чернышева Е.А.* Нефтяные остатки – сырье гидрогенизационных процессов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2020. № 1. С. 12–18.
2. *Анчита Х., Снейт Д.* Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. СПб.: ЦОП “Профессия”, 2012.
3. *Muller H., Alawani N.A., Adam F.M.* Innate sulfur compounds as an internal standard for determining vacuum gas oil compositions by APPI FT-ICR MS // Energy & Fuels. 2020. V. 34. №. 7. P. 8260–8273.
4. *Rakhmatullin I.Z. et al.* Application of high resolution NMR (¹H and ¹³C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils // J. Petr. Sci. Eng. 2018. V. 168. P. 256–262.
5. *Rakhmatullin I. et al.* Qualitative and quantitative analysis of heavy crude oil samples and their SARA fractions with ¹³C nuclear magnetic resonance // Processes. 2020. V. 8. №. 8. P. 995.
6. *Dutriez T., Thiébaud D., Courtiade M., Dulot H., Bertoncini F., Hennion M.C.* Application to SFC-GC×GC to heavy petroleum fractions analysis // Fuel. 2013. V. 104. P. 583–592.
7. *Quann R.J., Jaffe S.B.* Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures // Ind. Eng. Chem. Res. 1992. V. 31. № 11. P. 2483–2497.

8. *Chen J., Fang Z., Qiu T.* Molecular reconstruction model based on structure-oriented lumping and group contribution methods // *Chinese J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. № 8. P. 1677–1683.
9. *Nazarova G. et al.* A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition // *Fuel Process. Technol.* 2021. V. 217. № 106720.
10. *Назарова Г.Ю.* Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования. Томск: ТПУ, 2020. С. 22–23.
11. *Виноградов О.В.* Лабораторная установка для хроматографического анализа “Градиент-М” конструкции ИНХП РБ. Методика определения группового состава нефтепродуктов, выкипающих выше 300°C. Уфа, 2009.
12. *Абилова Г.Р.* Особенности состава смол тяжелых нефтей и их влияние на стабильность асфальтенов в нефтяных системах: дис... канд. хим. наук. Уфа: Ин-т, 2021.
13. *Богомолов А.И.* Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, П.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984.
14. *Marrero J., Gani R.* Group-contribution based estimation of pure component properties // *Fluid Phase Equilibria.* 2001. V. 183. P. 183–208.
15. *Кривцов Е.Б., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И.* Математическое моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля // *Катализ в промышленности.* 2022. Т. 22. № 5.
16. *Mahé L. et al.* Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts // *J. of Chromatography A.* 2011. V. 1218. № 3. P. 534–544.
17. *Yakubov M.R. et al.* Composition and properties of heavy oil resins // *Petroleum Chem.* 2020. V. 60. № 6. P. 637–647.
18. *Jaffe S.B., Freund H., Olmstead W.N.* Extension of structure-oriented lumping to vacuum residua // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. V. 44. № 26. P. 9840–9852.
19. *Tian L. et al.* Building a kinetic model for steam cracking by the method of structure-oriented lumping // *Energy & fuels.* 2010. V. 24. № 8. P. 4380–4386.
20. *Feng S. et al.* Molecular composition modelling of petroleum fractions based on a hybrid structural unit and bond-electron matrix (SU-BEM) framework // *Chem. Eng. Sci.* 2019. V. 201. P. 145–156.
21. *Kolská Z., Zábranský M., Randová A.* Group contribution methods for estimation of selected physico-chemical properties of organic compounds. London, UK: IntechOpen, 2012. P. 135–161.