

А. И. Юсевич, доцент; М. А. Тимошкина, аспирант; Е. И. Грушова, доцент

## ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

The distributed activation energy model (DAEM) has been used to describe thermal destruction kinetics of petroleum heavy residues obtained from JSC "Naftan". Thermodestruction activation energy distribution curves have been obtained for heavy oil vacuum distillation residue, asphalt from propane deasphalting process and heavy visbreaking residue. The compensation effect of the frequency factor in the Arrhenius equation has been determined in regard to the change of rate constant with the change of temperature. The correlation between petroleum residues conversion degree and activation entropy value has been studied. Kinetic model with distributed parameters is recommended to be used while choosing heavy petroleum feed thermal processing regimes and estimating their completeness degree.

**Введение.** Тяжелое нефтяное сырье представляет собой смесь множества сложных и разнообразных по структуре органических соединений, поэтому описать реальную кинетику процесса термокрекинга на основе классического механистического подхода, учитывающего термические превращения каждой отдельной молекулы, не представляется возможным. В этой связи нефтяные остатки часто представляют как смесь псевдокомпонентов, под которыми подразумевают различные фракции сырья, сгруппированные по температурам кипения, растворимости и другим физико-химическим признакам. Такой подход позволяет описывать закономерности термохимических превращений сложных нефтяных систем с использованием математического аппарата формальной кинетики простых реакций. Такие обобщенные кинетические модели (модели с сосредоточенными параметрами), опубликованные в литературе, можно разделить на две группы:

- 1) модели с параллельными реакциями [1–3];
- 2) модели с параллельно-последовательными реакциями [4–7].

Однако, как показывает анализ результатов представленных выше работ, использование кинетических моделей с сосредоточенными параметрами для описания термокрекинга тяжелых нефтяных остатков имеет существенные недостатки. Дело в том, что параметры этих моделей, основанных на одиночных реакциях первого порядка либо на комбинации ограниченного числа параллельных и/или последовательных реакций первого порядка, часто не имеют строгого физического смысла, а являются, по сути, эмпирическими коэффициентами, обеспечивающими наилучшее приближение выбранной математической формулы к экспериментальным данным в области локального минимума функции, характеризующей погрешность аппроксимации. Эти формулы не имеют прогностической силы, так как оперируют количествами псевдокомпонентов, сгруппированных по температурам кипения или растворимости в определенных растворителях. Состав таких псевдокомпонентов изменяется при пе-

реходе от одного сырья к другому, в результате чего модель становится неадекватной. Кроме того, молекулярный состав псевдокомпонентов изменяется по мере увеличения степени конверсии сырья, что маскирует реальную кинетику процесса. Следует также понимать, что значения кинетических параметров упомянутых моделей получаются при проведении эксперимента на лабораторных, пилотных либо промышленных установках, каждая из которых характеризуется своими уникальными гидродинамическим и тепловым режимами, и прямой перенос результатов моделирования на другую установку, пусть даже перерабатывающую то же сырье, часто бывает затруднительным.

С другой стороны, известно, что для анализа сложных реакций могут быть с успехом применены так называемые кинетические модели с распределенными параметрами. Например, кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации [8] достаточно точно отражает процесс термолитиза углей, горючих сланцев и полимеров с образованием летучих продуктов. Основное уравнение модели в дифференциальной форме, описывающее скорость превращения исходного материала, имеет вид

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \int_0^{\infty} k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(E) dE \cdot g(\alpha), \quad (1)$$

где  $\alpha = \frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$  – степень превращения;  $\Delta m$  –

количество летучих продуктов, выделившихся за время реакции  $\tau$ , кг;  $\Delta m_{\max}$  – максимальное количество летучих продуктов, которое может образоваться при термодеструкции исходного материала, кг;  $f(E)$  – функция, характеризующая плотность распределения вероятностей значений энергии активации;  $g(\alpha)$  – некоторая функция степени конверсии, характеризующая зависимость скорости реакций от количества материала, подвергаемого термодеструкции, и учитывающая изменения физических и хими-

ческих свойств этого материала в процессе термодеструкции.

Представляло интерес изучить возможность применения указанной модели с распределенными параметрами для описания термического крекинга тяжелых нефтяных остатков, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах Республики Беларусь.

Если допустить, что термодеструкция тяжелых нефтяных остатков с образованием летучих продуктов является результатом протекания неопределенного числа параллельных реакций первого порядка, т. е.  $g(\alpha) = 1 - \alpha$ , то интегральная форма уравнения (1), описывающая зависимость степени конверсии нефтяного сырья от времени термообработки, примет вид

$$1 - \alpha = \int_0^{\infty} \exp\left(-k_0 \int_0^{\tau} e^{-\frac{E}{RT}} d\tau\right) f(E) dE. \quad (2)$$

Таким образом, задачей кинетического анализа в настоящей работе являлась оценка параметров  $k_0$  и  $f(E)$  в уравнении (2) для процесса термокрекинга нефтяных остатков различного происхождения.

**Основная часть.** В качестве объектов исследования были выбраны тяжелые нефтяные остатки ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк): прямогонный вакуумный остаток (гудрон, Н.О.1), асфальт пропановой деасфальтизации гудрона (Н.О.2), а также остаток вакуумной перегонки крекинг-остатка процесса висбрекинга (Н.О.3). Состав и свойства указанных нефтепродуктов приведены в работе [9].

Кинетику термодеструкции объектов исследования изучали по данным термогравиметрии. Кривые потери массы (рис. 1), полученные при трех разных скоростях нагрева по методике, описанной в работе [9], использовали для оценки параметров уравнения (2) методом Миуры [10], без предварительного задания вида функции  $f(E)$ .

На рис. 2 приведены распределения значений энергии активации термодеструкции исследованных образцов. Как видно из графиков, они представляют собой непрерывные в диапазоне 25–250 кДж/моль функции, которые имеют полимодальный характер, отражающий химическую природу нефтяных остатков, т. е., по сути, характеризующий «фракционный» состав последних в зависимости от их реакционной способности. Так, исходя из вида функций, можно выделить несколько фракций, присущих каждому из нефтяных остатков и объединяющих молекулы или их фрагменты с близкой реакционной способностью. Например, все графики  $f(E)$  имеют максимум или перегиб в области 100–120 кДж/моль, соответствующий наиболее реакционноспособной фракции. Эта фракция подвергается термодеструкции в первую очередь и обеспечивает 30% конверсии прямогонного вакуумного остатка, 10% – асфальта, 20% – крекинг-остатка.

струкции в первую очередь и обеспечивает 30% конверсии прямогонного вакуумного остатка, 10% – асфальта, 20% – крекинг-остатка.

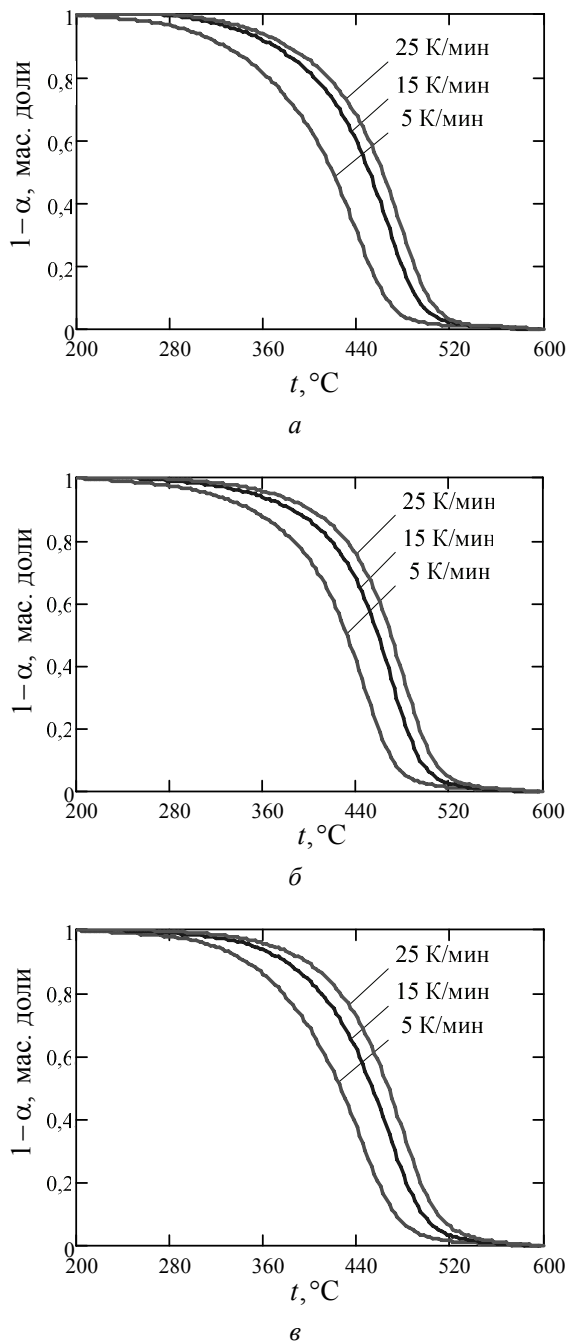


Рис. 1. Кривые потери массы нефтяными остатками при трех разных скоростях нагрева: а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – Н.О.3

Превращение наименее реакционноспособной фракции нефтяных остатков характеризуется величинами энергии активации 180–220 кДж/моль, причем максимум их распределения тем сильнее сдвинут в сторону больших  $E$ , чем выше содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефтяном остатке [9, табл.], а рассеяние относительно центра группирования тем меньше, чем выше содержание асфальтенов и чем более однородны они по своей

структуре (как, например, асфальтены крекинг-остатка). Термолиз этой фракции протекает в наиболее жестких условиях и, вероятно, связан с деструкцией основных структурных фрагментов (ядер) асфальтенов и близких к ним по строению смолистых веществ. Подобные превращения обуславливают потерю до 30% массы гудрона, ~50% асфальта и крекинг-остатка висбрекинга.

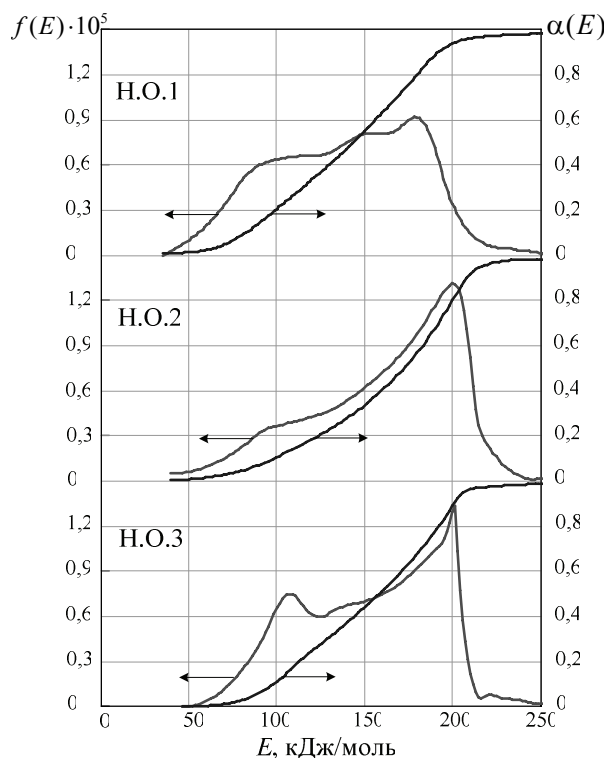


Рис. 2. Функции распределения значений энергии активации термодеструкции нефтяных остатков в дифференциальной ( $f(E)$ ) и интегральной ( $\alpha(E)$ ) формах

Остальное количество летучих продуктов образуется в результате реакций с энергиями активации 130–180 кДж/моль. Этому диапазону, вероятно, соответствует термопревращение углеводородной (масляной) части нефтяных остатков, а также смолистых веществ, приближенных к ним по своей структуре. Наиболее четко эта фракция выражена на функции распределения образца Н.О.1, характеризующегося наиболее высоким содержанием масляной фракции [9, табл.].

Частотный фактор  $k_0$  в уравнении (2) также не является константой, а демонстрирует достаточно сильную зависимость от величины энергии активации (рис. 3), причем эта зависимость с высокой точностью может быть аппроксимирована показательной функцией:

$$k_0 = ae^{bE}. \quad (3)$$

Значения параметров формулы (3) для исследованных нефтяных остатков представлены в таблице.

Таблица

Значения параметров  $a$  и  $b$  в уравнении (3)

Параметры	Н.О.1	Н.О.2	Н.О.3
$a$ , мин <sup>-1</sup>	10,53	23,51	46,77
$b$ , моль/кДж	0,13833	0,13618	0,13031

Увеличение  $k_0$  с ростом энергии активации известно в литературе как компенсационный эффект [11], его наличие связывают с изменением химического состава и реакционной способности материала в процессе термообработки.

Согласно теории переходного состояния [12, с. 128], предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса является функцией энтропии активации, которая для мономолекулярной реакции имеет следующий вид:

$$k_0 = \frac{k_B T}{h} e^{1 + \frac{\Delta S^\ddagger}{RT}}, \quad (4)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $h$  – постоянная Планка, Дж · с;  $\Delta S^\ddagger$  – изменение энтропии при образовании активированного комплекса (энтропия активации), Дж/(моль · К).

По уравнению (4) были рассчитаны значения энтропии активации термодеструкции нефтяных остатков в зависимости от степени конверсии (рис. 4). Как видно из представленных данных, при  $\alpha < 0,85–0,95$  (в зависимости от природы образца) энтропия активации принимает отрицательные значения, что указывает на упорядочение или потерю степени свободы молекулами при образовании активированного комплекса. С ростом степени конверсии в указанном диапазоне абсолютная величина энтропии активации уменьшается.

Наблюдаемые закономерности в изменении энтропии активации можно объяснить следующим образом. На начальной стадии процесса термическое превращение нефтяных остатков происходит за счет реакций с низкой энергией активации и относительно большой отрицательной энтропией активации, обусловленной взаимодействием функциональных групп разных молекул либо разных структурных фрагментов большой молекулы. Поэтому и наблюдаются небольшие значения  $k_0$  при низких значениях  $E$ . По мере разрушения слабых химических связей количество функциональных и мостиковых групп уменьшается, и первоначально «рыхлая» и подвижная молекулярная структура смолисто-асфальтеновых веществ становится плотной и жесткой. В результате энергия активации термодеструкции растет. Потеря функциональных групп приводит к ослаблению взаимодействий между молекулами и обуславливает квазимолекулярный характер реакций с небольшими, монотонно уменьшающимися отрицательными значениями энтропии активации. Как следствие, значения  $k_0$  увеличиваются с ростом энергии активации.

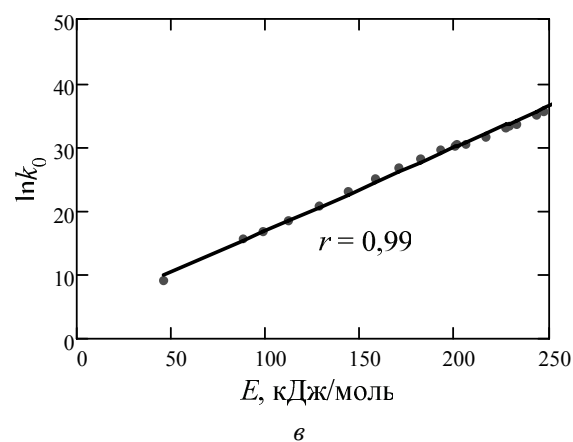
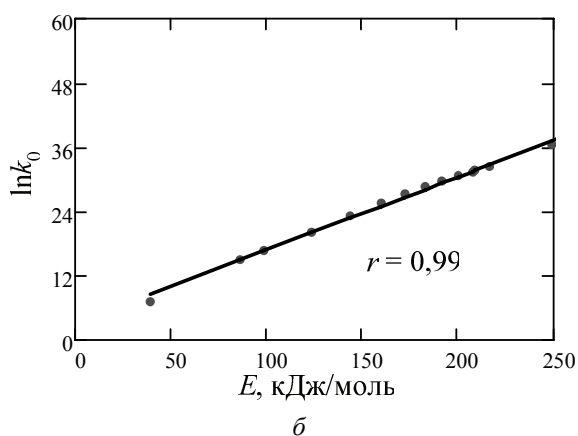
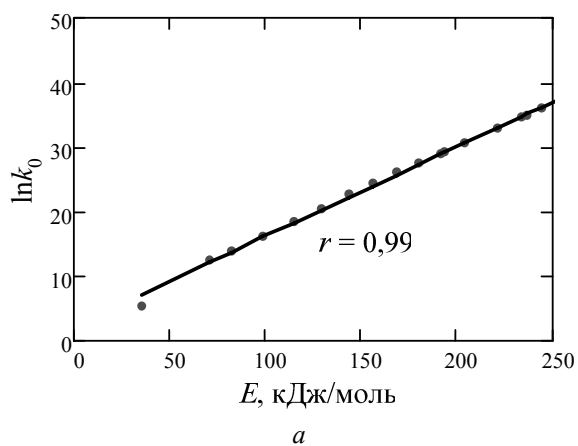


Рис. 3. Зависимость частотного фактора от энергии активации термодеструкции:  
*a* – Н.О.1; *б* – Н.О.2;  
*в* – Н.О.3

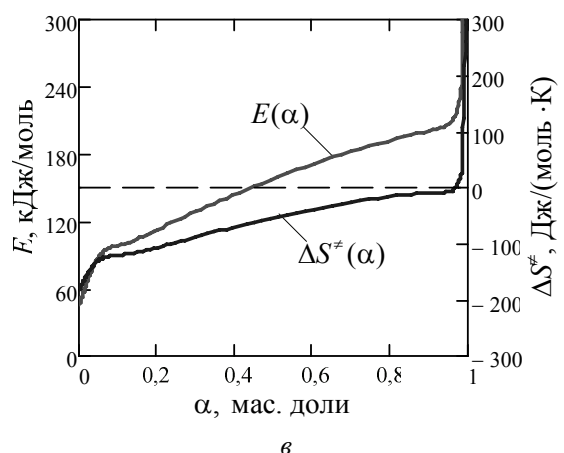
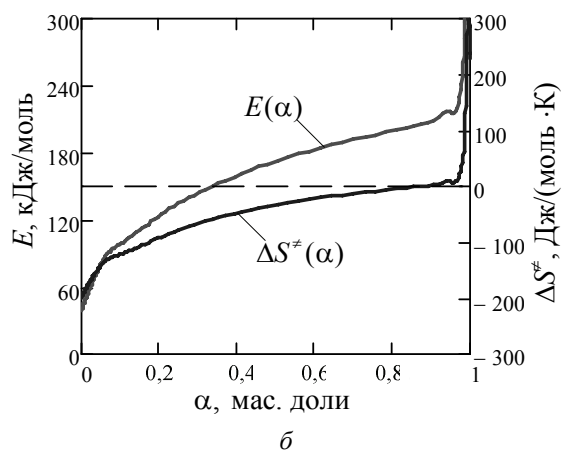
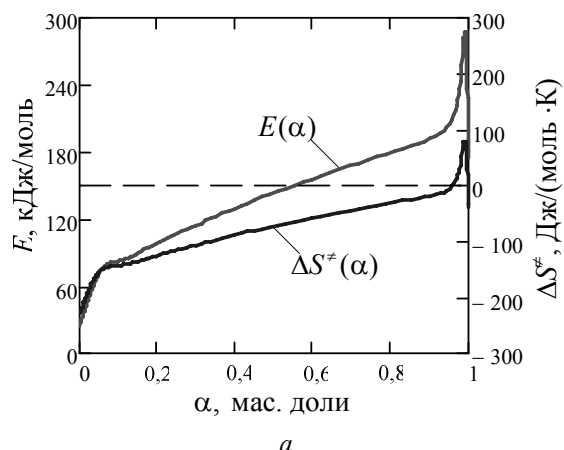


Рис. 4. Зависимости энергии активации и энтропии активации термодеструкции от степени конверсии нефтяного остатка:  
*a* – Н.О.1; *б* – Н.О.2; *в* – Н.О.3

Для проверки адекватности полученных кинетических моделей были сопоставлены экспериментальные и расчетные кривые потери массы нефтяными остатками. Как видно из рис. 5, абсолютное среднее отклонение ( $\epsilon_{cp}$ ) не превышает 2 мас. %, что позволяет сделать вывод о достаточно высоком качестве аппроксимации.

**Заключение.** Кинетическая модель с распределенными значениями энергии активации достаточно точно отражает химическую природу тяжелых нефтяных остатков и их реакционную спо-

собность при термоллизе. Параметры модели оцениваются достаточно просто на основании термогравиметрических исследований, методика и аппаратурное оформление которых к настоящему времени достаточно хорошо разработаны и обеспечивают высокую воспроизводимость результатов измерений. Поэтому данная модель может быть использована для расчета термических процессов переработки тяжелого нефтяного сырья различного происхождения и состава, в частности, для определения времени, необходимого для

достижения требуемой степени конверсии, и оценки общего выхода продуктов крекинга.

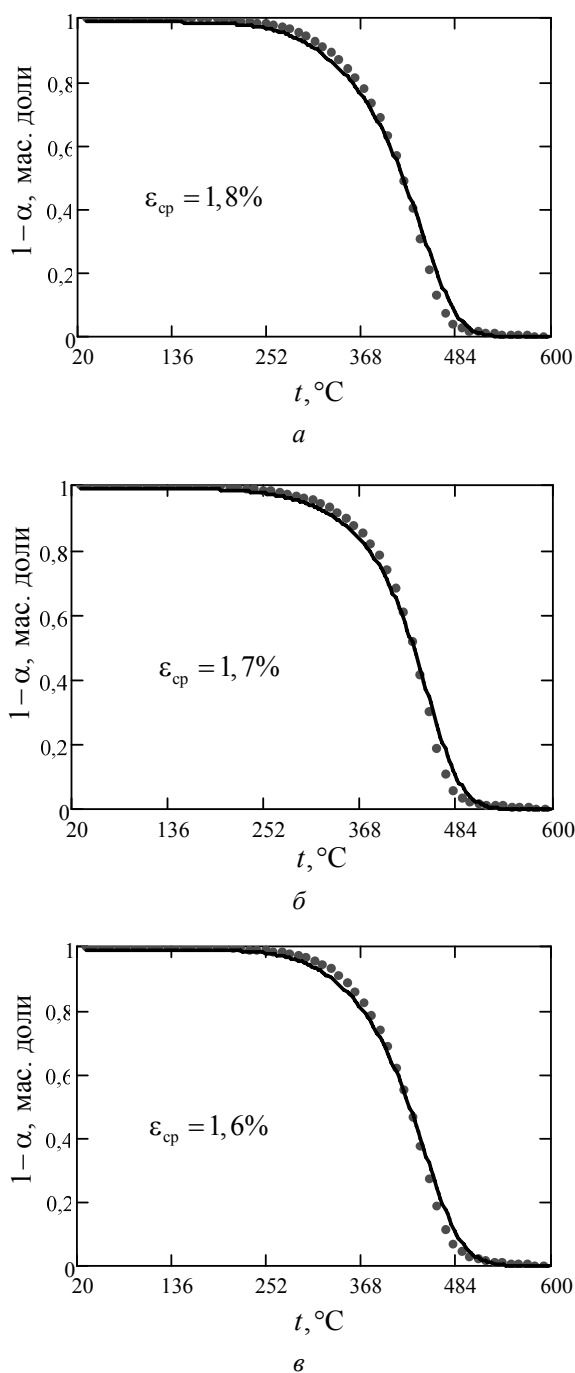


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по кинетической модели кривых потери массы для нефтяных остатков при скорости нагрева 5 К/мин: а – Н.О.1; б – Н.О.2; в – Н.О.3

При этом выход отдельных продуктов крекинга целесообразно представлять как функцию степени конверсии сырья с учетом реаль-

ной гидродинамической обстановки и теплового режима в реакторе. Параметры этой функции могут быть определены только на пилотной установке, представляющей собой физическую модель реального процесса, с последующим уточнением на полупромышленной и промышленной установках.

### Литература

1. Di Carlo, S. Composition and visbreakability of petroleum residues / S. Di Carlo, B. Janis // *Chem. Eng. Sci.* – 1992. – Vol. 47. – P. 2675–2682.

2. Visbreaking of an asphaltenic coal residue / A. M. Benito [et al.] // *Fuel.* – 1995. – Vol. 74. – P. 922–936.

3. Modeling for product distribution in thermal conversion of heavy oil / J. Xiao [et al.] // *Pet. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 20. – P. 605–614.

4. Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction / A. Del Bianco [et al.] // *Fuel.* – 1993. – Vol. 72. – P. 75–89.

5. Yasar, M. Asphaltene and resid pyrolysis: Effect of reaction environment on pathways and selectivities / M. Yasar, D. M. Trauth, M. Klien // *Energy Fuels.* – 2001. – Vol. 15. – P. 504–511.

6. Takatsuka, T. A practical model of thermal cracking of residual oil / T. Takatsuka, R. Kajiyama, H. Hashimoto // *J. Chem. Eng. Jpn.* – 1989. – Vol. 22. – P. 304–313.

7. Kinetic studies of low severity visbreaking / K. L. Kataria [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43. – P. 1373–1387.

8. Burnham, A. K. Global kinetic analysis of complex materials / A. K. Burnham, R. L. Braun // *Energy Fuels.* – 1999. – Vol. 13. – P. 1–19.

9. Юсевич, А. И. Термический анализ тяжелых нефтяных остатков ОАО «Нафтан» / А. И. Юсевич, М. А. Тимошкина, Е. И. Грушова // *Труды БГТУ. Сер. IV, Химия, технология орган. в-в и биотехнология.* – 2009. – Вып. XVII. – С. 46–49.

10. Miura, K. A simple method for estimating  $f(E)$  and  $k_0(E)$  in the distributed activation energy model / K. Miura, T. Maki // *Energy Fuels.* – 1998. – Vol. 12. – P. 864–869.

11. Thermogravimetric analysis of petroleum asphaltenes along with estimation of average chemical structure by nuclear magnetic resonance spectroscopy / Xi-Gui Dong [et al.] // *Thermochemica Acta.* – 2005. – Vol. 427. – P. 149–153.

12. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: Химиздат, 2005. – 912 с.