

УДК 66.092.094.25

ЭКСПРЕСС-МЕТОД РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ПРОЦЕССА ГИДРОКОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

© 2016 г. Х. М. Кадиев, А. М. Гюльмалиев, Н. А. Кубрин, С. Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: kadiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10.03.2016 г.

Предложен экспресс метод расчета и прогнозирования тепловых характеристик химических процессов, протекающих, в частности, при гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в сларри-реакторе. Метод основан на оценке изменения энтальпии (ΔH) компонентов сырья и продуктов реакции, при этом энтальпии образования молекул представлены как линейные функции от количества γ -атомов элементов С, Н, N, О и S. Результаты расчетных исследований показывают, что предложенный экспресс-метод позволяет на основе экспериментальных данных по элементному составу сырья и продуктов с удовлетворительной точностью определить суммарный тепловой эффект реакций.

Ключевые слова: энтальпия, тепловой эффект, элементный состав, гидроконверсия.

DOI: 10.7868/S0028242116050087

Энергетические характеристики процесса являются одним из основных факторов, которые необходимо учитывать при моделировании химических технологий. Для “простых” соединений такие характеристики с небольшими погрешностями можно оценить теоретически. Однако, в случае, когда не представляется возможным представить конкретную химическую структуру компонентов сырья и продуктов реакции, например в гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков, определение энергетических характеристик существующими методами расчета затруднено. Проблема заключается в том, что исходное сырье и продукты реакции представлены множеством сложных соединений, включающих парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды, а также гетероатомные соединения N, O и S различного строения. Так как экспериментальные данные о термодинамических свойствах такого широкого спектра углеводородов практически отсутствуют или весьма ограничены, то в литературе предложено множество эмпирических методов для расчета тепловых характеристик процессов, протекающих при переработке нефтяных фракций [1, 2]. Однако эти методы не учитывают характеристики химической структуры, т.к. в их основе лежат такие показатели углеводородов как плотность, вязкость и др. Поэтому эти методы мало информативны для химической интерпретации результатов и ограничены в практическом применении.

В данной работе на основе структурно-химических представлений разработан простой по вычислительной схеме экспресс-метод расчета и

прогнозирования тепловых характеристик химических процессов, протекающих, в частности, при гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья в сларри-реакторе.

При построении метода исходили из того, что он должен удовлетворительно воспроизвести тепловые характеристики реакций деструктивной гидрогенизации органических соединений, позволить оперировать структурными химическими параметрами и иметь простую вычислительную схему для практического применения.

Метод основан на оценке тепловых характеристик химических процессов, оцениваемых изменением энтальпии (ΔH) компонентов. Для этого энтальпии образования молекул при температурах $T = 298$ и 700 К, соответственно ΔH_{298} и ΔH_{700} , представлены как линейные функции от количества γ -атомов элементов С, Н, N, О и S, входящих в состав органических молекул: n_C, n_H, n_N, n_O, n_S . Такой подход удобен тем, что расчет тепловых характеристик химических процессов проводится в химических терминах и отражает в определенной степени структуру. При этом может проводиться расчет как на мол. массу, используя n_C, n_H, n_N, n_O, n_S для молекулы, так и на единицу массы, через процентное содержание элементов С, Н, N, О, S в составе вещества. Например, при расчете на 100 г вещества: $n_i = \Theta_i\% / A_i A_i$ – атомная масса элемента i .

Исходные данные [3] для создания расчетных зависимостей приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные для построения корреляционного уравнения, соответствующие состоянию идеального газа

№	Молекулы	n_C	n_H	n_N	n_O	n_S	ΔH_{298}	ΔH_{700}
1	Метан	1	4	0	0	0	-17.89	-20.4
2	Этан	2	6	0	0	0	-20.24	-23.99
3	Пропан	3	8	0	0	0	-24.82	-29.48
4	Бутан	4	10	0	0	0	-30.15	-35.68
5	Пентан	5	12	0	0	0	-35.00	-41.46
6	Гексан	6	14	0	0	0	-39.96	-47.34
7	Гептан	7	16	0	0	0	-44.88	-53.18
8	Октан	8	18	0	0	0	-49.82	-59.04
9	Нонан	9	20	0	0	0	-54.74	-64.88
10	Декан	10	22	0	0	0	-59.67	-70.73
11	Бензол	6	6	0	0	0	19.82	16.04
12	Нафталин	10	8	0	0	0	36.08	31.60
13	Толуол	7	8	0	0	0	11.95	7.24
14	Этилбензол	8	10	0	0	0	7.12	1.53
15	Пропилбензол	9	12	0	0	0	1.87	-4.60
16	Бутилбензол	10	14	0	0	0	-3.3	-10.69
17	1-Метилнафталин	11	10	0	0	0	27.93	22.88
18	1-Этилнафталин	12	12	0	0	0	23.1	17.34
19	1-Бутилнафталин	14	16	0	0	0	12.68	5.11
20	Циклогексан	6	12	0	0	0	-29.43	-36.58
21	<i>цис</i> -Декагидронафталин	10	18	0	0	0	-40.38	-51.23
22	Пиридин	5	5	1	0	0	33.5	30.4
23	α -Пиколин	6	7	1	0	0	23.65	19.45
24	Анилин	6	7	1	0	0	20.76	17.3
25	Тиофен	4	4	0	0	1	27.66	23.63
26	Метантиол	1	4	0	0	1	-5.49	-9.85
27	Этантиол	2	6	0	0	1	-11.02	-16.22
28	1-Пропантиол	3	8	0	0	1	-16.22	-22.34
29	Бутиловый спирт	4	10	0	1	0	-65.59	-71.25
30	Метиловый спирт	1	4	0	1	0	-48.08	-50.88
31	Этиловый спирт	2	6	0	1	0	-56.12	-59.76
32	Фенол	6	6	0	1	0	-23.03	-26.01

Обработкой справочных данных табл. 1 методом множественной регрессии найдены зависимости:

$$\Delta H_{298} = 8.89n_C - 6.75n_H + 18.35n_N + 13.64n_S - 33.22n_O, \quad (1)$$

$$\Delta H_{700} = 8.90n_C - 7.29n_H + 18.10n_N + 11.64n_S - 33.53n_O. \quad (2)$$

При формировании зависимостей (1) и (2) сделаны следующие допущения. Не учтены вклады в энтальпию от конформаций и изомеров молекул, составляющие в среднем $\sim 2-5$ ккал/моль, так как

они имеют одинаковую брутто формулу. Для сохранения общности формул (1) и (2) при их выводе в перечень тестовых молекул (табл. 1) не вошли молекулы с двойной связью.

На рис. 1 сопоставлены результаты расчетов значений энтальпии образования ΔH_{298} (а) и ΔH_{700} (б) тестовых молекул из табл. 1, с литературными данными. Корреляция этих данных удовлетворительна, в обоих случаях коэффициент корреляции составляет $r^2 = 0.99$. Зависимости (1) и (2) применимы для расчета энтальпии образования ароматических, нефтяных и парафиновых

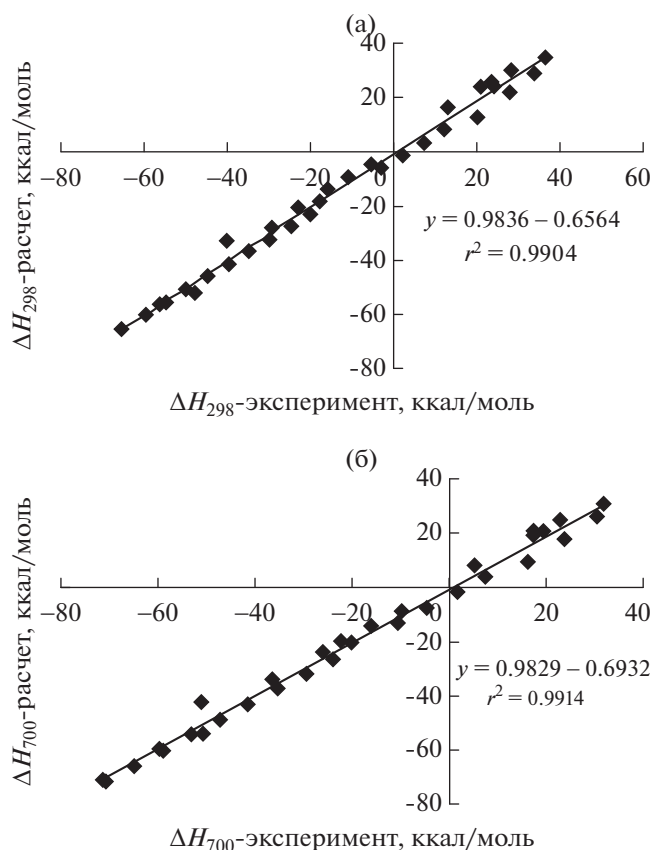
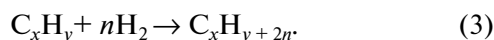


Рис. 1. Сопоставление результатов расчетных значений энтальпии образования ΔH_{298} (а) и ΔH_{700} (б) молекул из табл. 1 с литературными данными [3].

углеводородов, также гетероорганических соединений, содержащих N, O и S.

В реакциях деструктивного гидрирования органических соединений количество вновь образованных C–H-связей независимо от состава продуктов реакции равно количеству присоединенных атомов водорода. Поэтому тепловой эффект реакции в грубом приближении можно оценивать вкладом вновь образованных C–H-связей в энтальпию реакции – то есть количеством присоединенных атомов водорода. Для расчета энтальпии реакции гидрирования ΔH_p органических соединений со сложным составом продуктов, достаточно представить ее в виде брутто реакции:



Энтальпия реакции при $T = 298$ К или 700 К определяется по схеме:

$$\Delta H_p = \Delta H(C_xH_{y+2n}) - \Delta H(C_xH_y). \quad (4)$$

При этом $\Delta H_0(H_2) = 0$ по определению. Важно отметить то, что при представлении реакции в виде зависимости (3) можно не оперировать с молеку-

лярной структурой компонентов реакции C_xH_y и C_xH_{y+2n} .

Для установления связи между количеством присоединенных атомов водорода и энтальпией в качестве примера проведен анализ температурной зависимости тепловых эффектов следующих трех типов реакций, вычисленных по данным [3] (рис. 2):

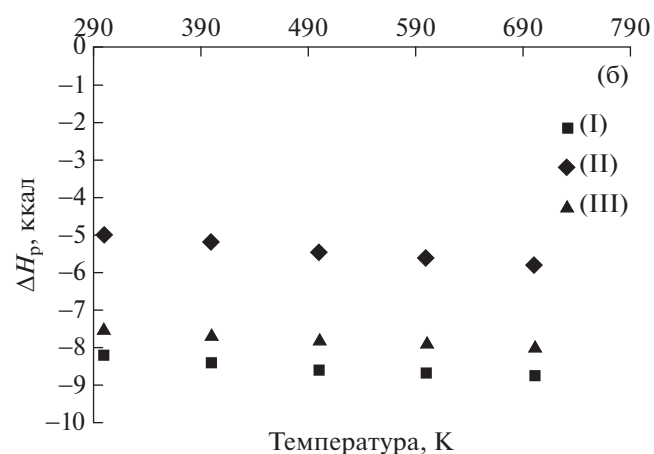
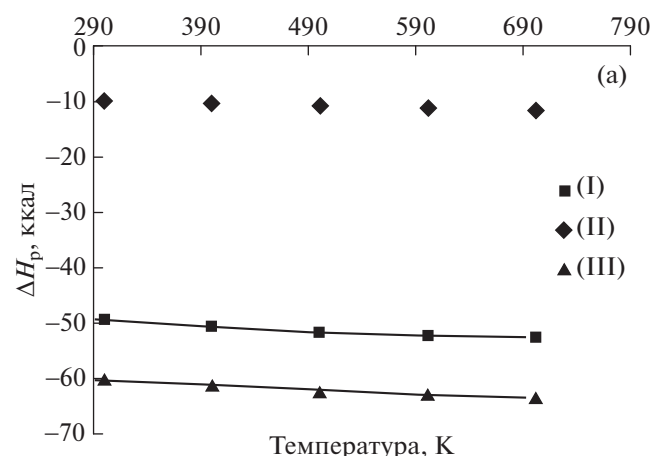
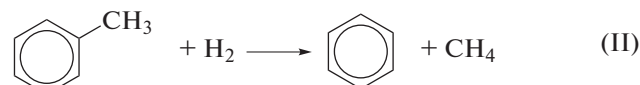
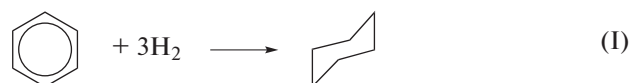
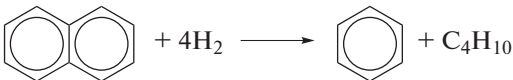
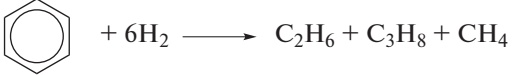
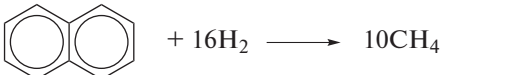
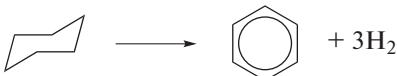
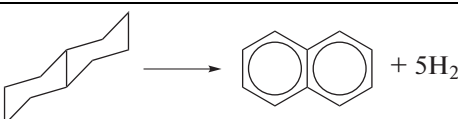
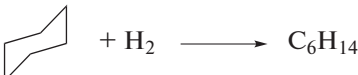
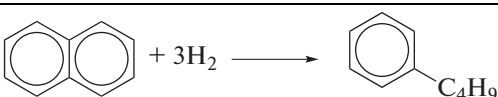


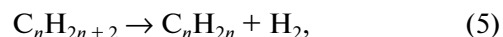
Рис. 2. Температурная зависимость энтальпии $-\Delta H_p$ реакции I–II (а) и при расчете на 1 присоединенный атом водорода (б).

Таблица 2. Сравнительный анализ расчетных и литературных данных значений энтальпии основных реакций гидроконверсии

Реакции	ΔH_p [3]	ΔH_p по зависимости (2)
Гидрирование		
ккал/моль		
	-51.24	-48.32
	-89.90	-87.51
	-235.6	-233.3
Ароматизация (дегидрирование)		
	52.62	43.74
	82.83	72.89
Дециклизация		
	-10.76	-14.53
	-26.49	-22.72
Дегидрирование		
Этан → Этилен	34.17	32.88
Пропан → пропилен	30.79	32.88
Бутан → бутен-1	31.17	32.88
Пентан → Пентен-1	30.00	32.88
Гексан → Гексен-1	31.10	32.88
Гептан → Гептен-1	31.09	32.88
Октан → Октен-1	31.09	32.88
Нонан → Нонен-1	30.09	32.88

Как видно из рис. 2а этих данных, величины энтальпии реакций зависят от количества присоединенных атомов водорода. ΔH реакции изменяется, например при 298 К, от 10 до 60 ккал/моль и зависит от числа присоединенных атомов водорода. Значения энтальпии реакций на один присоединенный атом водорода (рис. 2б) изменяются незначительно. Максимальное расхождение их значений для рассмотренных реакций, например при $T = 298$ К, меняется от -5.0 до -8.3 ккал/моль. Их среднее значение примерно равно коэффициенту при H в зависимости (1).

В случае расчета энтальпии реакций дегидрирования парафинов с образованием n -олефинов:



значения энтальпии реакции $\Delta H_{700}(C_nH_{2n})$ с удовлетворительной точностью вычисляются через $\Delta H_{700}(C_nH_{2n+2})$ по зависимости:

$$\Delta H_{700}(C_nH_{2n}) = \Delta H_{700}(C_nH_{2n+2}) + 32.88. \quad (6)$$

В табл. 2 приведены тепловые эффекты различных типов реакций при температур $T = 700$ К, рассчитанные по данным [3] с использованием зависимостей (2), (4) и (6).

Таблица 3. Элементный состав [8] и энтальпия образования тяжелых нефтяных остатков (ТНО)

Элементный состав, мас. %	ТНО-1	ТНО-1 + 2 мас. % H ₂	ТНО-2	ТНО-2 + 2 мас. % H ₂
C	83.8	83.8	83.2	83.2
H	10.5	12.5	9.6	11.6
S	4.7	4.7	2.5	2.5
N	0.6	0.6	1.2	1.2
O	0.4	0.4	3.5	3.5
ΔH_{298} , кДж/кг	-264.77	-825.13	-306.82	-867.18
ΔH_{700} , кДж/кг	-510.27	-1115.45	-529.37	-1134.56

Результаты приведенных примеров показывают, что тепловой эффект реакций гидрирования органических соединений со сложным составом продуктов по ее брутто схеме вычисляется по предложенной методике, в целом, удовлетворительно. Заметные погрешности появляются в случаях реакций дегидрирования.

Для повышения точности расчетов предложенный метод целесообразно унифицировать. В работе [4], введением в формулу для расчета ΔH углеводородной части органических соединений девяти дескрипторов в зависимости от их гибридного состояния (нижний индекс) и количества валентно связанного с ними водорода (верхний индекс), позволяет вычислить энтальпию образования органических молекул с хорошей точностью:

$$C_{SP} : C_1^1, C_1^0$$

$$C_{SP^2} : C_2^2, C_2^1, C_2^0$$

$$C_{SP^3} : C_3^3, C_3^2, C_3^1, C_3^0.$$

Как показано в работах [5–7], с применением методов ЯМР ¹³C и ЯМР ¹H, для фракций продуктов гидроконверсии гудрона все эти девять дескрипторов определяются количественно.

Поскольку метод разработан для расчета тепловых эффектов процесса гидрогенизации нефтяных остатков, состоящих из смеси огромного количество различных классов углеводородов (парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды) с различными молекулярными массами, то зависимости (1) и (2) необходимо выразить в форме, приемлемой для расчетов с составом сырья в мас. % и переходом от единиц измерения ккал/моль на кДж/кг. Для этого на основе экспериментальных данных по элементному составу сырья (в %): C, H, N, O, S определяется его брутто формула:

$$C_x H_y N_z O_t S_p, \tag{7}$$

где: $n_C = x$; $n_H = y$; $n_S = p$; $n_O = t$.

$$\Delta H_{298} = 4.184 \times 10(8.89n_C - 6.75n_H + 18.35n_N + 13.64n_S - 33.22n_O), \tag{8}$$

$$\Delta H_{700} = 4.184 \times 10(8.90n_C - 7.29n_H + 18.10n_N + 11.64n_S - 33.53n_O). \tag{9}$$

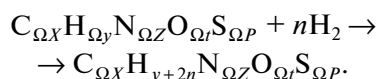
Связь между брутто формулами компонентов сырья, построенных на основе молекулярной массы \overline{M} и единицы массы, например, на 100 г устанавливается с помощью множителя:

$$\Omega = \frac{\overline{M}}{100}.$$

Для перехода на молекулярную массу брутто формулу нужно записать как:

$$C_{\Omega X} H_{\Omega Y} N_{\Omega Z} O_{\Omega T} S_{\Omega P}.$$

Тогда реакция гидрирования представится в следующем виде:



В табл. 3 приведены результаты расчета энтальпии двух тяжелых нефтяных остатков при температурах $T = 298$ и 700 К.

По данным табл. 3 находим, что ΔH_H для нагрева гудронов от 298 до 700К составляет:

$$\Delta H_H(\text{ТНО-1}) = \Delta H_{700}(\text{ТНО-1}) - \Delta H_{298}(\text{ТНО-1}) = -245.50 \text{ кДж/кг},$$

$$\Delta H_H(\text{ТНО-2}) = \Delta H_{700}(\text{ТНО-2}) - \Delta H_{298}(\text{ТНО-2}) = -222.55 \text{ кДж/кг}.$$

Предположим, что при гидроконверсии гудрона ($T = 700$ К) количество присоединенного водорода составляет 2 мас. %, тогда по данным табл. 3 получим, соответственно:

$$\Delta H_{700.p}(\text{ТНО-1}) = \Delta H_{700}(\text{ТНО-1} + H_2) - \Delta H_{700}(\text{ТНО-1}) = -605.18 \text{ кДж/кг},$$

$$\Delta H_{700.p}(\text{ТНО-2}) = \Delta H_{700}(\text{ТНО-2} + H_2) - \Delta H_{700}(\text{ТНО-2}) = -605.19 \text{ кДж/кг}.$$

Как видно, несмотря на то, что элементные составы двух гудронов различаются, тепловые эффекты гидрогенизации у них близки. Это связано, по-видимому, с тем, что количество присоединенного водорода в обоих случаях принято равным 2 мас. % и с компенсирующим влиянием большего содержания серы в образце ТНО-1 и большим содержанием азота и кислорода в образце ТНО-2.

Таким образом, предложен экспресс метод расчета тепловых характеристик реакций, протекающих при переработке нефтяных фракций, в частности, при гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков. Результаты проведенных расчетных исследований показывают, что предложенный экспресс метод позволяет на основе экспериментальных данных по элементному составу сырья и продуктов с удовлетворительной точностью определить суммарный тепловой эффект реакций, протекающих при гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках Соглашения с Минобрнауки, уникальный идентификатор: RFMEFI60714X0052.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. ВНИПИННефть. Термодинамический Центр В/О "Нефтехим". М.: Химия, 1974.
2. *Введенский А.А.* Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. Ленинградское отделение. Л.-М., 1949.
3. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971. 807 с.
4. *Gyulmaliev A.M., Popova V.P., Romantsova I.I., Krichko A.A.* // Fuel. 1992. V. 71. № 11. P. 1329.
5. *Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 1990. № 11. С. 13.
6. *Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н., Яралов Н.Г.* // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 5. С.19.
7. *Суворов Ю.П., Хаджиев С.Н., Яралов Н.Г., Ларин Б.В.* // Нефтехимия. 1999. Т. 39. № 2. С. 98. // Petrol. Chemistry. 1999. V. 39. № 2. P. 80.
8. *Кадиев Х.М., Дандаев А.У., Гюльмалиев А.М., Батов А.Е., Хаджиев С.Н.* // Химия твердого топлива. 2013. № 2. С. 65.