

УДК 665.654.2+681.5.08+681.785.2

doi: 10.26907/2542-064X.2019.4.607-619

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕФРАКТО-ДЕНСИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ: ГИДРООЧИСТКА И ГИДРОКРЕКИНГ

*В.Ф. Николаев¹, Р.К. Нурғалиев¹, Н.Д. Залальтдинова¹,
И.О. Вячкилева², О.О. Колоненкова¹, Р.Б. Султанова¹*

¹*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, 420015, Россия*

²*Акционерное общество «ТАНЕКО», г. Нижнекамск, 423570, Россия*

Аннотация

Представлены результаты исследований и рассмотрена возможность использования проточных рефрактометров и денсиметров или рефракто-денсиметрических анализаторов для анализа качества дизельных топлив, получаемых в процессах гидроочистки и гидрокрекинга сырья.

Проведенные исследования показали, что на основе первичных аналитических сигналов – показателя преломления и плотности – возможна визуализация на 2D-идентификационной карте, построенной в координатах «удельная рефракция Лорентца – Лоренца sR – интерцепт рефракции Куртца RI », динамики изменения во времени группового (компонентного, углеводородного) состава контролируемого потока выходного продукта (дизельного топлива).

На примере рефракто-денсиметрического анализа образцов сырья и конечных продуктов гидроочистки, гидрокрекинга и фракционирования, реализованных на АО «ТАНЕКО», показана возможность простого контроля хода химико-технологических процессов и визуализации изменения группового углеводородного состава сырья и продуктов по идентификационной карте, транслируемой в режиме реального времени на мониторы операторных цехов. Рассмотрена возможность интегрирования рефракто-денсиметрических анализаторов в действующие системы управления и регулирования основных параметров процессов (давление водородсодержащего газа, температура катализатора, температура сырья, время контакта и др.) для поддержания качества выходного продукта на требуемом уровне.

Ключевые слова: показатель преломления, плотность, удельная рефракция, интерцепт рефракции, дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей, гидрокрекинг, гидроочистка, степень конверсии, автоматизация

Введение

В настоящей работе рассматривается метод, основанный на отслеживании в режиме реального времени изменения группового, компонентного, углеводородного состава сырья, реакционной смеси и конечных продуктов реакции не по хроматографическим и спектроскопическим данным, а по значениям двух параметров – коэффициента преломления и плотности среды. Значения могут быть получены с использованием двухмодульных измерительных комплексов/анализаторов

на основе проточного рефрактометра [1] и денсиметра (плотномера)¹. Значения аналитических сигналов (показатель преломления n_D^{20} и плотность d^{20} , далее будем обозначать как n и d соответственно) материальных потоков (сырье, промежуточные и конечные продукты) преобразуются по следующим соотношениям в структурно чувствительные характеристики – удельную рефракцию Лорентца – Лоренца sR и интерцепт рефракции Куртца RI [2, 3]:

$$sR = (n^2 - 1) / [(n^2 + 2)d], \quad (1)$$

$$RI = n - d / 2. \quad (2)$$

Двумерная идентификационная карта, построенная в координатах (RI, sR) [4–7], несет информацию об изменении группового углеводородного и компонентного состава и может индицироваться на экранах мониторов операторных цехов в режиме реального времени. Используя принцип аддитивности удельной рефракции sR по массовым долям компонентов w_i и интерцепта рефракции RI по их объемным долям v_i , свойства жидких смесей органических веществ могут быть рассчитаны по соотношениям (3) и (4):

$$sR = sR_1 w_1 + sR_2 w_2 + \dots + sR_n w_n, \quad (3)$$

$$RI_{CM} = RI_1 v_1 + RI_2 v_2 + \dots + RI_n v_n, \quad (4)$$

При наличии данных о массовых долях w_i компонентов в смеси и её плотности d_{CM} объемные доли v_i компонентов, необходимые для расчета интерцепта рефракции RI_{CM} смеси, с достаточной для практики точностью могут быть определены следующим образом:

$$v_i = (w_i d_{CM}) / d_i. \quad (5)$$

В случае если плотность смеси d_{CM} неизвестна, то она может быть рассчитана через плотности d_i индивидуальных жидких компонентов по формуле

$$d_{CM} = 1 / \sum_{i=1}^k (w_i / d_i), \quad (6)$$

где k – число индивидуальных компонентов в смеси.

На рис. 1 представлена рефракто-денсиметрическая идентификационная карта основных гомологических рядов органических соединений [4]. В центре карты расположен полиметиленовый центр (ПМЦ) с координатами $RI = 1.04925$; $sR = 0.33175$, к которому устремляются все гомологические ряды органических соединений при увеличении длины цепи n -алкильного заместителя в молекулах ряда. ПМЦ делит идентификационную карту на четыре квадранта.

Построение постадийной рефракто-денсиметрической идентификационной карты технологического процесса в координатах (RI, sR) позволяет не только визуализировать изменения группового, компонентного, углеводородного составов реакционной смеси, промежуточных и конечных продуктов технологического

¹ Проточные плотномеры ПЛОТ-3М (ЗАО «АБИАТЕХ» г. Арзамас, Россия), ДЖС-7П (ООО «ТЕХНОСЕНСОР» г. Санкт-Петербург, Россия), CDM Micro Motion (Emerson Electric, США). Проточные рефрактометры ПР-1, ПР-3 (Россия), PRM-100alpha (Atago, Япония).

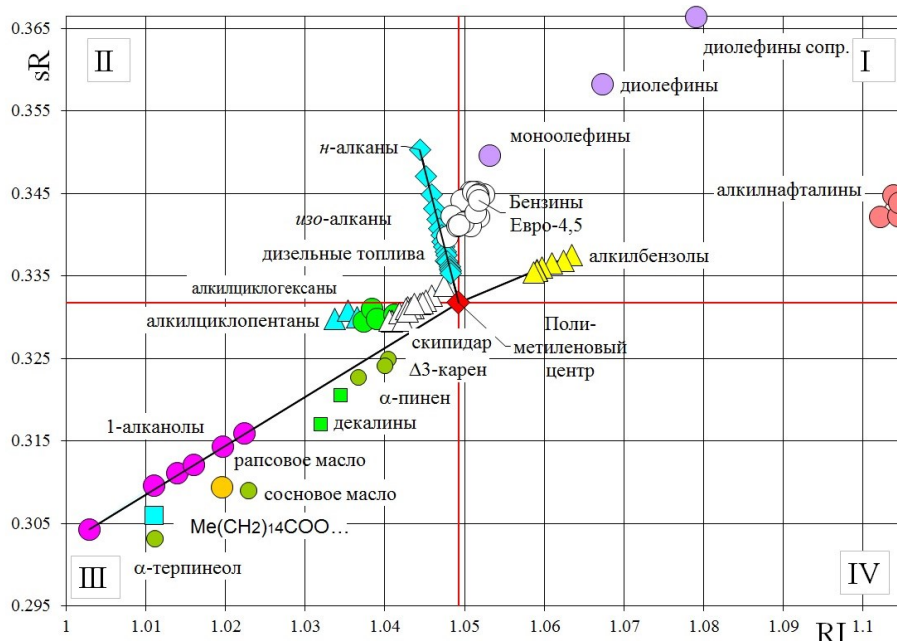


Рис. 1. Идентификационная карта основных гомологических рядов органических соединений. Обозначения: квадрант I – олефины, моно-, би- и полиядерные ароматические углеводороды, квадрант II – насыщенные углеводороды (нормальные углеводороды и изопарафины), квадрант III – алкилциклоалканы, кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, спирты, карбоновые кислоты), органические соединения, содержащие гетероатомы серы S и азота N, продукты лесохимии, квадрант IV – смеси компонентов из квадрантов I и III, тяжелые остатки переработки нефти

процесса, но и количественно оценивать рефракто-денсиметрическую степень конверсии k (%) (7):

$$k = \sqrt{\frac{(sR_X - sR_C)^2 + (RI_X - RI_C)^2}{(sR_K - sR_C)^2 + (RI_K - RI_C)^2}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где индексы C , X и K относятся к характеристикам исходного сырья, промежуточного и конечного продуктов соответственно. При этом координаты (RI, sR) на идентификационной карте процесса соотносятся не как аргумент и функция, а как долгота и широта на географических картах.

1. Экспериментальная часть

С целью оценки применимости рефракто-денсиметрического метода в описании траекторий технологических процессов было изучено и проанализировано более 200 образцов исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов (дизельные топлива, топлива для реактивных двигателей, авиакеросины и керосины) процессов гидроочистки и гидрокрекинга, реализованных в АО «ТАНЕКО».

Измерения показателей преломления n образцов проводились на рефрактометре ИРФ-454Б2М при 20 °С, плотности измерялись пикнометрически также при 20 °С.

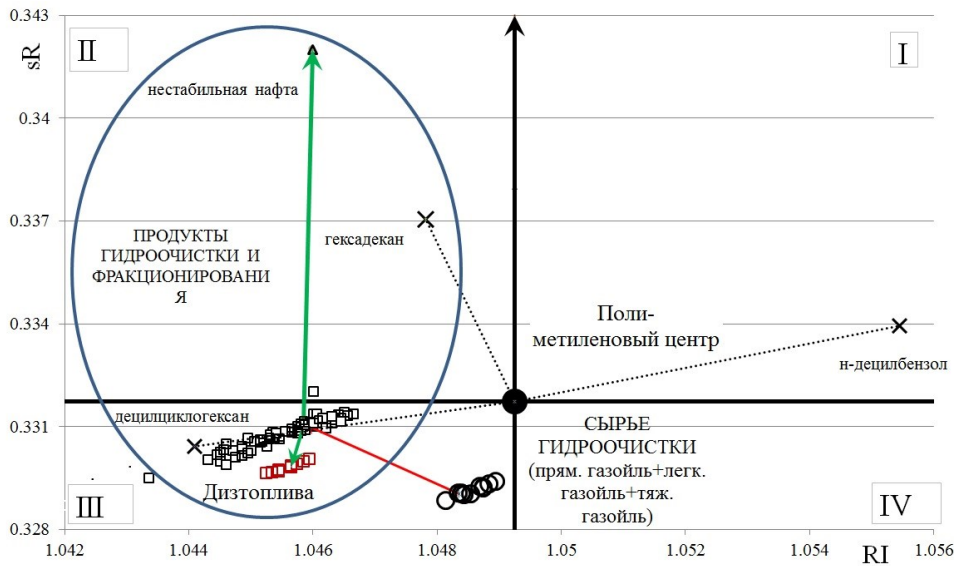


Рис. 2. Траектория процесса гидроочистки дизельного топлива с реперными точками (*n*-децилциклогексан, *n*-децилбензол, *n*-гексадекан)

Установка гидроочистки дизельного топлива АО «ТАНЕКО» предназначена для производства дизельного топлива, отвечающего требованиям технических условий по максимальному содержанию серы – не более 10 ppm мас., полиядерных ароматических соединений – не более 11 мас. % и цетановому числу – не менее 53 пункта. Сырьем установки гидроочистки являются смеси прямогонного атмосферного газойля с ЭЛОУ-АВТ, легкого и тяжелого газойлей установки замедленного коксования.

На основе полученных рефракто-денсиметрических координат (RI , sR) построен график траектории процесса гидроочистки дизельного топлива.

Траектория процесса показана на рис. 2 в виде прямой, находящейся в квадранте III. Положение точки сырья в квадранте III связано с балансом в нем гетероатомных сера-, азот- и кислородсодержащих соединений, находящихся в квадранте III (рис. 3), и ароматических углеводородов. Смещение точек дизельного топлива на идентификационной карте относительно сырья левее и вверх указывает на то, что в процессе гидроочистки происходит снижение доли гетероатомных соединений и ароматических углеводородов, увеличение доли нафтенов, нормальных углеводородов и изопарафинов.

Главной целью процесса гидроочистки является удаление серы, азотистых и кислородсодержащих соединений, сопровождающееся разрывом C–S-, C–N- и C–O-связей. Гетероатомные соединения, содержащие эти связи, расположены на идентификационной карте в квадранте III и IV (рис 3).

В табл. 1 приведены рефракто-денсиметрические характеристики некоторых гомологов гетероатомных соединений, присутствующих в сырье, направляемом на гидроочистку [8].

Удаление гетероатомов в процессе гидроочистки исходного сырья сопровождается образованием низкомолекулярных соединений H_2S , NH_3 и H_2O и за счет насыщения углеводородных остатков водородом наблюдается смещение

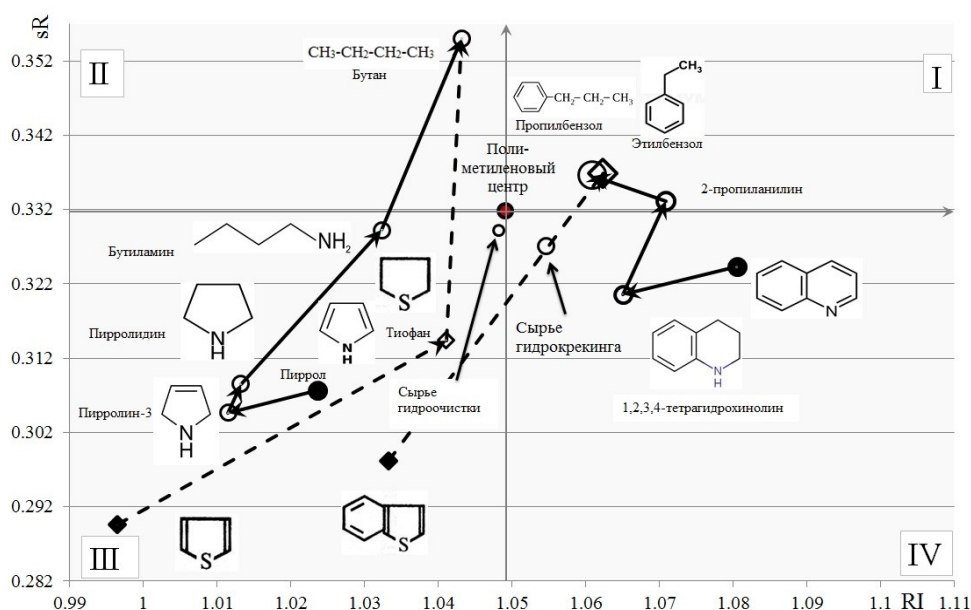


Рис. 3. Траектории процессов гидронолиза индивидуальных гетероатомных органических соединений

Табл. 1

Рефрактометрические характеристики гетероатомных соединений [9]

Соединение	Показатель преломления n	Плотность d , г/см ³	Интерцепт рефракции RI	Удельная рефракция sR
Тиофен	1.5289	1.0648	0.9965	0.2896
Пиридин	1.5102	0.9835	1.0185	0.3042
Бензотиофен	1.6302	1.1937	1.0334	0.2981
3,4-диметилфенол	1.5420	1.0230	1.0305	0.3076

точки целевого продукта гидроочистки в область нафтенов (дизельная фракция) (квадрант III, рис. 2) и в область нормальных и изо-парафинов (гидроочищенная фракция нестабильной нефти) (квадрант II). Побочными продуктами установки являются отходящий водородсодержащий малосернистый газ высокого давления, кислый газ низкого давления и кислая вода.

На рис. 2 показано, что траектория процесса гидроочистки дизельной фракции по основным продуктам: дизельному топливу (ДТ) с $T_{НК} \geq 210$ °С; $T_{КК} \leq 360$ °С и нестабильной нефти (НН) с $T_{НК} \geq 30$ °С; $T_{КК} \leq 210$ °С – может быть представлена тремя векторами, первый отражает собственно процесс гидроочистки, два других – процесс фракционирования продукта гидроочистки на ДТ и НН. Положение конечной точки ДТ-вектора на идентификационной карте указывает на значительное снижение в ДТ по сравнению с сырьем доли ароматических углеводородов и на увеличение доли нафтен, расположенных в квадранте III. Положение конечной точки НН-вектора характеризует смещение углеводородного состава нестабильной нефти по сравнению с сырьем в квадрант II насыщенных углеводородов (n -алканы, изоалканы).

Положение на идентификационной карте точки продукта гидроочистки, являющегося одновременно исходным сырьем для последующего фракционирования, рассчитывалось с использованием формул (2) и (4), усредненных данных по sR и RI для дизельных топлив и нестабильной нефти, а также соотношения между материальными потоками (расходами) последних. Объемные доли компонентов v_i , необходимые для расчета интерцепта рефракции смесей по формуле (4), рассчитывались из массовых долей.

Таким образом, визуализация на мониторах операторных цехов в режиме реального времени рефракто-денсиметрической идентификационной карты технологического процесса позволяет технологам и операторам судить о штатном протекании процесса гидроочистки, основываясь лишь на постоянстве положения на карте соответствующих точек сырья и конечных продуктов технологического процесса. Управляемыми параметрами гидроочистки являются температура, объемная скорость подачи сырья, давление и кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) [10]. Для упрощения принятия управленческих решений на идентификационной карте могут индексироваться области с исходным сырьем, соответствующим требованиям Технологического регламента установки гидроочистки дизельного топлива [8], и области с кондиционными по ГОСТ 32511-2013 [11] продуктами, а также реперы, соответствующие основным групповым углеводородным компонентам среднестиллятных/дизельных фракций (парафины, нафтены, моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды).

Вторым процессом получения дизельного топлива на АО «ТАНЕКО» является процесс гидрокрекинга вакуумного газойля. Последний представляет собой тяжелую нефтяную фракцию, получаемую вакуумной дистилляцией атмосферного остатка (мазута) и содержит серы 2.41 мас. % или около 27.5 мас. % серосодержащих соединений. Основными группами серосодержащих соединений являются: тиофены, нафтеноотиофены, бензотиофены, нафтенобензотиофены, дибензотиофены (ДБТ), нафтенодибензотиофены, нафтобензотиофены [12, 13].

Как видно из рефракто-денсиметрических координат (RI , sR) приведенных в табл. 1, гетероатомные соединения на идентификационной карте (рис. 3) располагаются в нижней части квадранта III (ниже и правее линии n -алканолов), а ароматические соединения – моно-, би- и полициклические арены – в квадранте I (рис. 1). Соответственно, сырье гидрокрекинга, состоящее преимущественно из тяжелых полиядерных ароматических углеводородов с высоким содержанием гетероциклических, в том числе сернистых соединений, находится в квадранте IV (рис. 4), в котором индивидуальные органические вещества практически отсутствуют.

В момент контакта сырья с катализатором начинают протекать реакции гидроочистки и гидрокрекинга, сырье очищается от гетероатомных соединений, происходит насыщение олефинов и ароматических соединений, расщепление тяжёлых молекул углеводородов на более мелкие, что способствует обеспечению получаемым топливам высоких эксплуатационных и экологических характеристик (рис. 4). Содержание серы в дизельном дистилляте гидрокрекинга составляет миллионные доли процента, содержание полициклических аренов менее 2% и точка продукта гидрокрекинга – дизельного топлива класса Евро-5 – на идентификационной карте процесса закономерно переходит от сырья в квадранте IV

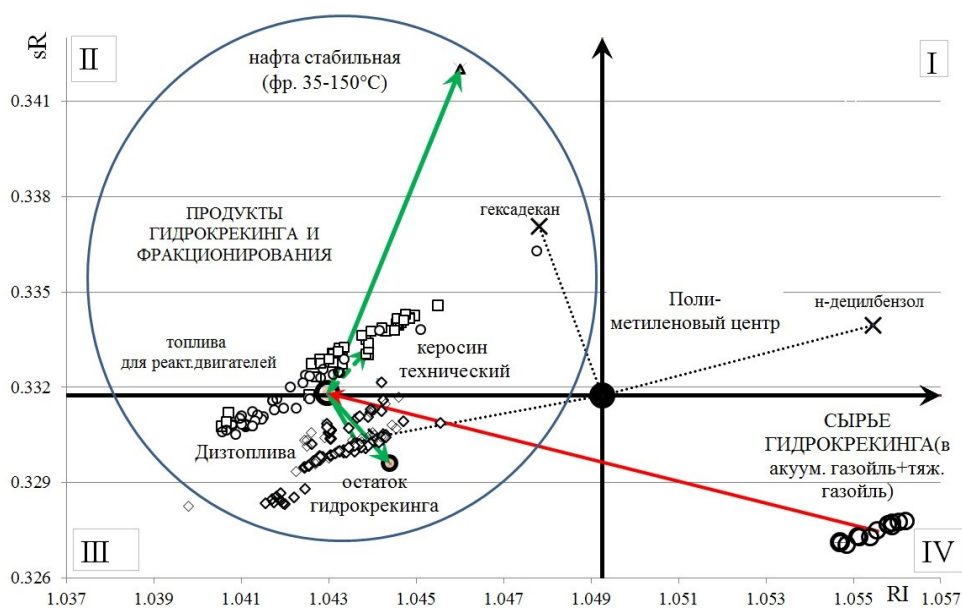


Рис. 4. Траектория процесса гидрокрекинга вакуумного газойля с реперными точками (циклогексан, *n*-децилбензол, *n*-гексадекан)

в квадрант III. Параллельно на установке гидрокрекинга вырабатываются керосиновая фракция и стабильная нефтя. Траектории процесса гидрокрекинга и последующего фракционирования его продуктов с получением жидких продуктов – дизельного топлива (квадрант III), керосина (топлива для реактивных двигателей, квадранты II–III) и стабильной нефти (квадрант II) приведены на рис.4. Сопутствующими перечисленным основным продуктам гидрокрекинга являются сжиженные углеводородные газы, сероводород и кислые газы (на карте не показаны).

2. Анализ результатов

Сопоставление положения на рефракто-денсиметрических картах продуктов гидроочистки смеси прямогонных фракций нефти (рис. 2) и гидрокрекинга остаточных продуктов нефти – ВГО и тяжелого газойля коксования (рис. 4) – позволяет отметить следующие отличия в дизельных топливах этих двух процессов. Так, дизельное топливо гидрокрекинга по сравнению с дизельным топливом гидроочистки расположено на идентификационной карте ниже области нормальных углеводородов и изопарафинов, что подтверждается более низкими предельными температурами помутнения, температурами фильтруемости и температурами застывания. Так, для первых эти температуры составляют $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$; $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $-69\text{ }^{\circ}\text{C}$, а для вторых $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$; $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Дизельное топливо гидроочистки находится ближе к квадранту I, чем дизельное топливо гидрокрекинга, то есть ближе к зоне ароматических углеводородов. Этот факт подтверждается анализом образцов дизельных топлив этих двух процессов, который показывает, что суммарное содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе гидроочистки в два раза выше содержания ароматических углеводородов в дизельном топливе гидрокрекинга.

Кондиционные продукты гидроочистки и гидрокрекинга (партия 1 и партия 2) группируются на отрезках различных прямых, что связано с вариациями углеводородного состава сырья и условиями проведения процессов (температура катализатора, температура сырья, давление водородсодержащего газа, время контакта и др.). Середины линейных отрезков соответствуют наиболее желательному углеводородному составу продуктов (дизельное топливо, керосин, топливо для реактивных двигателей и др.).

Таким образом, оперативный анализ рефракто-денсиметрической идентификационной карты технологического процесса позволяет судить о протекании процесса гидроочистки, основываясь лишь на постоянстве положения на карте соответствующих точек сырья и конечных продуктов технологического процесса. Для упрощения процесса анализа технологического процесса и принятия управленческих решений на идентификационную карту могут быть выведены метки в соответствии с требованиями технологического регламента для обозначения области с исходным сырьем и области с кондиционными по ГОСТ 32511-2013 [11] продуктами, а также метки, соответствующие основным групповым углеводородным компонентам среднедистиллятных/дизельных фракций (парафины, нафтены, моно-, би- и полициклические ароматические углеводороды).

Рассматриваемый метод контроля качества выходного продукта на основе анализа рефракто-денсиметрической идентификационной карты может быть реализован в технологическом процессе в два этапа. Первый этап использования рефракто-денсиметрического метода (этап мониторинга) – преобразование первично измеряемых сигналов n и d материальных потоков (сырье, промежуточные продукты, конечные продукты) и построение идентификационной карты технологического процесса для оперативного контроля. Второй этап (этап корректировки) заключается в использовании получаемых рефракто-денсиметрических характеристик сырья и конечных продуктов для выбора оптимальных режимов (по критерию качества выходного продукта) протекания технологических процессов.

В настоящее время в соответствии с технологическим регламентом на процесс гидрокрекинга углеводородный состав прямогонного вакуумного газойля и газойля замедленного коксования определяется в центральной лаборатории Комплекса нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов АО «Танеко» с периодичностью 1 раз в сутки. Результаты анализа используются в корректировке условий проведения технологического процесса.

Внедрение автоматизированной системы рефракто-денсиметрического мониторинга наряду с традиционными лабораторными испытаниями позволит повысить частоту контроля измеряемых показателей качества, исключить неточности, связанные со стадией пробоотбора и оптимизировать количество испытаний, выполняемых в лаборатории. Автоматизация контроля качества позволит проводить оперативный контроль качества сырья и продуктов в режиме реального времени, сократить время принятия решений и повысить стабильность выпуска качественной товарной продукции.

Корректировка режима проведения технологического процесса может быть проведена на основе анализа результатов специального мониторинга вариаций рефракто-денсиметрических характеристик сырья и параметров проведения технологических процессов, обеспечивающих получение кондиционных конечных

продуктов. Такой анализ при значительной вариации в углеводородном составе исходного сырья может быть сведен в первом приближении к использованию эмпирического соотношения, устанавливающего взаимосвязь рефракто-денсиметрических характеристик сырья с оптимальными условиями проведения технологического процесса:

$$F_i = A_i + B_i \cdot sR_{\text{сырье}} + C_i \cdot RI_{\text{сырье}} + D_i \cdot sR_{\text{сырье}} \cdot RI_{\text{сырье}}, \quad (8)$$

где F_i – оптимальные характеристики проведения технологических процессов гидроочистки или гидрокрекинга, A_i, B_i, C_i, D_i – эмпирические коэффициенты.

В случае относительного постоянства углеводородного состава сырья оптимальные условия проведения процессов могут определяться рефракто-денсиметрическими характеристиками получаемой смеси продуктов до их фракционирования либо рефракто-денсиметрическими характеристиками конечных продуктов (дизельные топлива, топлива для реактивных двигателей, керосины, стабильная нефтя) и их желаемыми количественными соотношениями.

Заключение

На примере рефракто-денсиметрического анализа образцов сырья и продуктов процессов гидроочистки и гидрокрекинга, реализованных в АО «ТАНЕКО», показано, что внедрение проточных рефрактометров и денсиметров позволит не только отслеживать в режиме реального времени меняющийся углеводородный состав сырья и продуктов технологических процессов, но и проводить на основе получаемой химико-аналитической информации корректировку основных параметров процесса в режиме реального времени.

Внедрение проточных рефракто-денсиметрических анализаторов позволит визуализировать на мониторах операторных изменения состава материальных потоков, что существенно упростит контроль и управление технологическими процессами. Автоматизация измерений на основе рефракто-денсиметрических анализаторов позволит существенно улучшить стабильность качества выходного продукта и снизить расходы на проведение работ по анализу качества сырья и выходного продукта.

Благодарности. Исследования проводились в рамках научного проекта № 18-47-160008 при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан.

Авторы выражают искреннюю признательность руководству АО «ТАНЕКО» за предоставленную возможность отбора образцов сырья и продукции процессов гидроочистки и гидрокрекинга и предоставление сопутствующей технологической информации.

Литература

1. Акмаров К.А., Артемьев В.В., Белов Н.П., Лапиов С.Н., Майоров Е.Е., Патяев А.Ю., Смирнов А.В., Шерстобитова А.С., Шишова К.А., Яськов А.Д. Промышленные рефрактометры и их применение для контроля химических производств // Приборы. – 2012. – № 4. – С. 1–8.

2. *Иоффе Б.В.* Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974. – 400 с.
3. *Куртц С.С.* Физические свойства и структура углеводов // Химия углеводов нефти: в 3 т. / Под ред. Б.Т. Брукса, С.Э. Бурда, С.С. Куртца, Л. Шмерлинга. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – Т. 1. – С. 227–277.
4. *Николаев В.Ф., Романова У.Г., Табрисов И.И., Минеев А.Э., Валеев Т.А., Ильясов Р.А., Султанова Р.Б., Романов Г.В.* Визуализация группового состава светлых нефтепродуктов и жидких продуктов органического синтеза // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2015. – Т. 18, № 22. – С. 43–46.
5. *Nikolaev V.F., Tabrisov I.I., Penkovsky A.I., Sultanova R.B.* Express method for total content assessment of aromatic hydrocarbons and oxygen in finished gasolines by refractometry and densimetry // Fuel. – 2015. – V. 142. – P. 94–101. – doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.042.
6. *Николаев В.Ф.* Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромышленной химии и моторных топлив. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 124 с.
7. *Николаев В.Ф., Минеев А.Э., Шарафутдинова Н.Д., Колоненкова О.О., Сулайман Б., Сафиуллина А.Г.* Метод контроля протекания химико-технологических процессов нефтехимии, нефтепереработки и компаундирования моторных топлив на основе рефракто- и денсиметрии // Сб. докл. науч.-техн. конф. РФФИ – РТ. – Казань: Изд-во АН РТ, 2018. – С. 386–390.
8. Технологический регламент установки гидроочистки дизельного топлива ТР-НПЗ-16-2016. – Нижнекамск: АО «ТАНЕКО», 2016. – 444 с.
9. Свойства органических соединений: справочник / Под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
10. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти. Т. 1. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
11. ГОСТ 32511-2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2019. – 15 с.
12. *Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С.* Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции // Катализ в промышленности. – 2014. – № 3. – С. 49–58.
13. *Баннов П.Г.* Процессы переработки нефти. Т. 2. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001. – 415 с.

Поступила в редакцию
11.09.19

Николаев Вячеслав Федорович, доктор химических наук, профессор кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: mobin7@yandex.ru

Нургалиев Рустам Карлович, кандидат технических наук, директор Института управления, автоматизации и информационных технологий, заведующий кафедрой системы автоматизации и управления технологическими процессами

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: nurgaliev@gmail.com

Залалтдинова Нурсина Дамировна, аспирант кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: *nursina2013@yandex.ru*

Вячкилева Ирина Олеговна, начальник аналитической лаборатории

АО «ТАНЕКО»
ул. Промзона, д. 10, г. Нижнекамск, 423570, Россия
E-mail: *vyachkileva_io@taneco.ru*

Колоненкова Ольга Олеговна, магистр кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: *kolonenkova.o@yandex.ru*

Султанова Расимья Бакиевна, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза

Казанский национальный исследовательский технологический университет
ул. К. Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия
E-mail: *rasimabaky@mail.ru*

ISSN 2542-064X (Print)
ISSN 2500-218X (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA. SERIYA ESTESTVENNYE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Natural Sciences Series)

2019, vol. 161, no. 4, pp. 607–619

doi: 10.26907/2542-064X.2019.4.607-619

**Using a Refracto-Densimetric Method for Control
of Secondary Oil-Refining Processes: Hydrotreating and Hydrocracking**

V.F. Nikolaev^{a}, R.K. Nurgaliev^{a**}, N.D. Zalaltdinova^{a***}, I.O. Vyachkileva^{b****},
O.O. Kolonenkova^{a*****}, R.B. Sultanova^{a*****}*

^a*Kazan National Research Technological University, Kazan, 420015 Russia*

^b*AO "TANECO", Nizhnekamsk, 423570 Russia*

E-mail: **mobin7@yandex.ru, **nurgaliev@gmail.com,*

****nursina2013@yandex.ru, ****vyachkileva_io@taneco.ru, *****kolonenkova.o@yandex.ru,
*****rasimabaky@mail.ru*

Received September 11, 2019

Abstract

The possibility of using flow refractometers and densimeters or refracto-densimetric analyzers to study the quality of diesel fuels obtained in the processes of hydrotreating and hydrocracking of raw materials was discussed.

The results of the research show that on the basis of primary analytical signals – refractive index and density – it is possible to visualize the dynamics of time-related changes in the group (component, hydrocarbon) composition of the controlled flow of the output product (diesel fuel) on a 2D identification map constructed in the coordinates “Lorentz–Lorenz specific refraction sR – Kurtz refraction intercept RP ”.

The refracto-densimetric analysis of the samples of raw materials and final products of hydrotreating, hydrocracking, and fractionation, which were performed at the “TANECO” Company, revealed the possibility of simple control of the course of chemical processes and visualization of changes in the group hydrocarbon composition of raw materials and products on the identification map, broadcast in real time on the monitors of the control center. The possibility of integrating refracto-densimetric

analyzers into the existing control and regulation systems of the main process parameters (hydrogen gas pressure, catalyst temperature, raw material temperature, contact time, etc.) to maintain the quality of the output product at the required level was considered.

Keywords: refractive index, density, specific refraction, refractive intercept, diesel fuel, jet fuel, hydrocracking, hydrotreating, conversion rate, automation

Acknowledgements. The research was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Government of the Republic of Tatarstan (project no. 18-47-160008).

We are grateful to the management team of the “TANECO” Company for the opportunity to collect the samples of raw materials and products of hydrotreating and hydrocracking, as well as for providing us with the related technical data.

Figure Captions

Fig. 1. Identification map of the main homologous series of organic compounds. Designations: quadrant I – olefins, mono-, bi-, and polynuclear aromatic hydrocarbons, quadrant II – saturated hydrocarbons (normal hydrocarbons and isoparaffins), quadrant III – alkylcycloalkanes, oxygen-containing compounds (aldehydes, ketones, alcohols, carboxylic acids), organic compounds containing sulfur S and nitrogen N heteroatoms, wood chemistry products, quadrant IV – mixtures of components from quadrants I and III, heavy oil residues.

Fig. 2. The course of the hydrotreating process for diesel fuel with reference points (*n*-decylcyclohexane, *n*-decylbenzene, *n*-hexadecane).

Fig. 3. The course of hydrogenolysis processes for individual heteroatomic organic compounds.

Fig. 4. The course of the hydrocracking process for vacuum gas oil with reference points (cyclohexane, *n*-decylbenzene, *n*-hexadecane).

References

1. Akmarov K.A., Artem'ev V.V., Belov N.P., Lapshov S.N., Maiorov E.E., Patyaev A.Yu., Smirnov A.V., Sherstobitova A.S., Shishova K.A., Yas'kov A.D. Commercial refractometers and their application for control of chemical manufacturings. *Pribory*, 2012, no. 4, pp. 1–8. (In Russian)
2. Ioffe B.V. *Refraktometricheskie metody khimii* [Refractometric Methods of Chemistry]. Leningrad, Khimiya, 1974. 400 p. (In Russian)
3. Kurtz S.S. Physical properties and hydrocarbon structure. In: Brooks B.T., Burd S.E., Kurtz S.S., Schmerling L. (Eds.) *Khimiya uglevodorodov nefiti* [The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons]. Vol. 1. Moscow, Gostoptekhizdat, 1958, pp. 227–277. (In Russian)
4. Nikolaev V.F., Romanova U.G., Tabrisov I.I., Mineev A.E., Valeev T.A., Il'yasov R.A., Sultanova R.B., Romanov G.V. Visualization of the group composition of light petroleum products and liquid products of organic synthesis. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Univ.*, 2015, vol. 18, no. 22, pp. 43–46. (In Russian)
5. Nikolaev V.F., Tabrisov I.I., Penkovsky A.I., Sultanova R.B. Express method for total content assessment of aromatic hydrocarbons and oxygen in finished gasolines by refractometry and densimetry. *Fuel*, 2015, vol. 142, pp. 94–101. doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.042.
6. Nikolaev V.F. *Ekspress-metody testirovaniya kompozitsionnykh produktov neftepromyslovoi khimii i motornykh topliv* [Methods for Rapid Testing of Composite Products of Oilfield Chemistry and Motor Fuels]. Kazan, Izd. KNITU, 2012. 124 p. (In Russian)
7. Nikolaev V.F., Mineev A.E., Sharafutdinova N.D., Kolonenkova O.O., Sulaiman B., Safiulina A.G. A control method for chemical and technological processes of petrochemistry, oil refining, and compounding of motor fuels based on refracto- and densimetry. In: *Sb. dokl. nauch.-tekhn. konf. RFFI – RT* [Collection of Reports of the Scientific and Technical Conference of the Russian Foundation for Basic Research – Republic of Tatarstan]. Kazan, Izd. Akad. Nauk RT, 2018, pp. 386–390. (In Russian)
8. Technical regulations for a diesel fuel hydroprocessing unit. TR-NPZ-16-2016. Nizhnekamsk, AO “TANECO”, 2016. 444 p. (In Russian)
9. *Svoistva organicheskikh soedinenii: spravochnik* [Properties of Organic Compounds: A Handbook]. Potekhin A.A. (Ed.). Leningrad, Khimiya, 1984. 520 p. (In Russian)
10. Bannov P.G. *Protessy pererabotki nefiti* [Oil Refining Processes]. Vol. 1. Moscow, TsNIITeneftkhim, 2000. 224 p. (In Russian)

11. State Standard 32511-2013. Diesel fuel EURO. Specifications. Moscow, Standartinform, 2019. 15 p. (In Russian)
12. Dik P.P., Klimov O.V., Budukva S.V., Leonova K.A., Pereyma V.Yu., Gerasimov E.Yu., Danilova I.G., Noskov A.S. Silica-alumina based nickel-molybdenum catalysts for vacuum gas oil hydrocracking aimed at a higher diesel fraction yield. *Catal. Ind.*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 231–238. doi: 10.1134/S2070050414030076.
13. Bannov P.G. *Protessy pererabotki nefii* [Oil Refining Processes]. Vol. 1. Moscow, TsNIIEneftekhim, 2000. 224 p. (In Russian)

Для цитирования: Николаев В.Ф., Нурғалиев Р.К., Залальдинова Н.Д., Вячкилева И.О., Колоненкова О.О., Султанова Р.Б. Использование рефракто-денсиметрического метода контроля вторичных процессов переработки нефти: гидроочистка и гидрокрекинг // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2019. – Т. 161, кн. 4. – С. 607–619. – doi: 10.26907/2542-064X.2019.4.607-619.

For citation: Nikolaev V.F., Nurgaliev R.K., Zalaltdinova N.D., Vyachkileva I.O., Kolonenkova O.O., Sultanova R.B. Using a refracto-densimetric method for control of secondary oil-refining processes: Hydrotreating and hydrocracking. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2019, vol. 161, no. 4, pp. 607–619. doi: 10.26907/2542-064X.2019.4.607-619. (In Russian)