

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Применение математической модели процесса изомеризации позволяет оценить влияние технологического режима в условиях переменного состава перерабатываемого сырья.

Литература

1. Патент РФ RU 2321575 C1, 19.06.2006. Шакун А.Н., Федорова М.Л. Способ изомеризации легких бензиновых фракций // Патент России № 2321575. 2008. Бюл. № 10.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПУТЕМ УЧЕТА ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА**

Е.П. Коткова, Н.И. Кривцова, Е.В. Францина

Научный руководитель - профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время процесс гидроочистки дизельного топлива является самым крупнотоннажным вторичным процессом и присутствует практически на каждом НПЗ. В связи с этим задача поиска новых эффективных методов его управления является актуальной.

Основным из таких методов является метод математического моделирования, учитывающий как кинетику превращения веществ, так и ее изменение за счет процесса дезактивации катализатора.

Катализатор в условиях гидроочистки со временем снижает свою активность в результате сложных физических и химических явлений. Нестационарность промышленного процесса гидроочистки выражается изменением активности катализатора в течение рабочего цикла вследствие отравления, старения и коксообразования.

Кокс на поверхности катализатора в условиях гидроочистки образуется в результате реакций поликонденсации ароматических углеводородов, дегидрирования циклопарафиновых углеводородов. Образовавшиеся нежелательные для каталитической поверхности соединения, откладываясь и накапливаясь на ней, блокируют кислотные активные центры, тем самым снижая их доступность для протекания реакций, характер активности этих центров при этом не изменяется.

Активность катализатора выражается как отношение скорости реакции, наблюдаемой в текущий момент времени, к ее скорости на катализаторе с первоначальной активностью. Для обратимой реакции первого порядка изменение концентрации компонентов записывается в общем виде:

$$G_c \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G_c \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_j W_j$$

при $Z = 0$ $C_i = 0$; при $V = 0$ $C_i = C$ (на входе в реактор). Изменение каталитической активности происходит за счет изменения числа активных центров катализатора, вводится параметр $a(t)$, который соотносит концентрацию активных центров катализатора в любое время с начальной концентрацией центров:

$$a(t) = \frac{S(t)}{S(t_0)} = \frac{K_i(t)}{K_i(t_0)} = \frac{K_{i0}(t)}{K_{i0}(t_0)}$$

где $S(t_0)$ – общее количество центров на свежем катализаторе; $S(t)$ – количество центров в закоксованном катализаторе.

В качестве допущений можно принять, что кокс образуется преимущественно за счет поликонденсации ненасыщенных углеводородов.

$$a_j = A_0 e^{-\alpha_j C_k} \quad (1)$$

Скорость j -той химической реакции i -го компонента с учетом дезактивации катализатора представляется через a_j :

$$W_j = C_j k_j a_j$$

где k_j – константа скорости реакции группы j

Различие скорости закоксовывания разных центров катализаторов в одном и том же процессе отражено в значениях a_j .

Процесс коксообразования затухает с течением времени, что объясняется уменьшением числа свободных центров.

Уровень (a_j) можно рассматривать как изменение удельной поверхности катализатора в каждый момент времени.

Для оценки дезактивации катализатора в процессе гидроочистки были использованы данные работы промышленной установки. Сырье установки – смесь дизельной фракции и атмосферного газойля.

Состав сырья указан в таблице 1.

Для анализа были выбраны точки с одинаковым расходом сырья – 250 ± 1 м³/ч.

В течение всего периода работы установки рабочая температура в реакторе повышается с 320 до 370 °С.

Таблица 1

Состав сырья

Дата	Расход дизельной фракции, м ³ /ч	Расход газойля, м ³ /ч	Суммарный расход, м ³ /ч
1	249,667	0,318	249,985
2	178,639	71,311	249,950
3	153,162	97,701	250,863
4	208,996	41,307	250,303
5	206,056	44,287	250,343

Исходными данными, необходимыми для анализа, являются: содержание серы в сырье и в продукте, температура процесса, расход и плотность сырья, расход водородсодержащего газа и содержание водорода в нем [1]. При расчете на математической модели получены данные по температуре и содержанию серы в продукте. Данные представлены в таблице 2. Расчетные и экспериментально полученные значения сравнивались между собой, на основании этого был сделан вывод о закономерности падения активности катализатора в условиях гидроочистки.

Таблица 2

Исходные данные

Дата	Масса переработанного сырья, кг	Сод-ие серы, % масс.	Расход водородсодержащего газа, нм ³ /м ³	Сод-ие водорода в водородсодержащем газе, % об	Плотность, г/см ³	Сера в продукте, % мас.	Температура (эксперимент), °С	Температура (расчет), °С
1	89201	0,800	88445	95,6	0,8477	<0,0001	355,8	325
2	385738	0,800	120834	87,3	0,8500	0,00025	344,3	327
3	1394287	0,950	142064	89,2	0,8527	0,00049	349,2	332,1
4	2257959	0,880	99316	94,2	0,8461	0,00015	349,8	335
5	2568260	0,946	98195	93,0	0,8521	0,00044	353,2	341,6

Интегральная активность катализатора была рассчитана по формуле:

$$\text{Активность} = \Delta - (t_{\text{эксперимент}} - t_{\text{расчет}}) / \Delta,$$

где Δ – разность между минимальной и максимальной температурами процесса; $t_{\text{эксперимент}}$ – температура, полученная в ходе эксперимента; $t_{\text{рас}}$ – температура, полученная при расчете на модели.

График падения активности катализатора в зависимости от массы переработанного сырья представлен на рисунке 1.

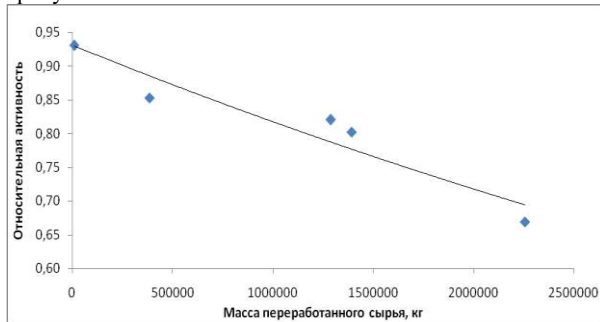


Рис. 1 График падения активности катализатора

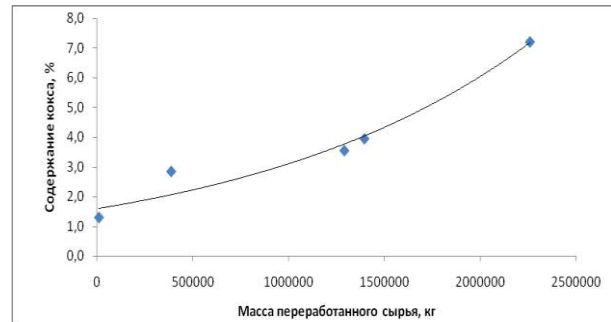


Рис. 2 График зависимости накопления кокса от массы переработанного сырья

Наблюдается закономерное снижение активности катализатора при увеличении массы переработанного сырья (рис.1). За 1,5 года было переработано более 2,5 тысяч тонн сырья, и активность снизилась на 30 % от первоначальной и достигла отметки 0,67. Оценка коксообразования была сделана на основании данных полученных методом ГТА закоксованного катализатора. Массовое количество кокса за исследуемый период (1 год 7 месяцев) составило 7,2 %, что согласуется с расчетными данными.

График зависимости накопления кокса (Ск) от массы переработанного сырья представлен на рисунке 2.

Значения активности катализатора и концентрации кокса в исследуемый период представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения активности катализатора и концентрации кокса

Дата	Активность катализатора	Концентрация кокса, %
1	0,9305	1,2909
2	0,8533	2,8422
3	0,8206	3,5423
4	0,8026	3,9405
5	0,6691	7,2000

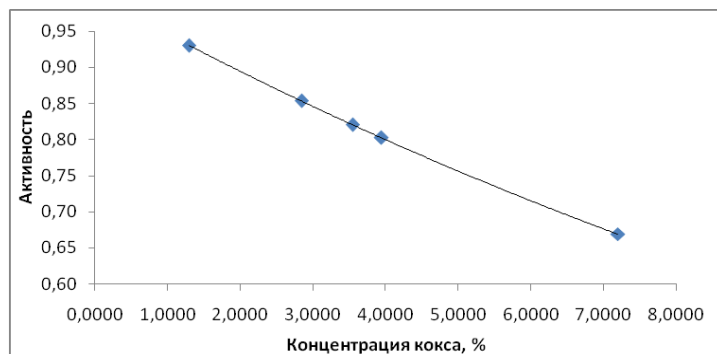


Рис. 3 Зависимость активности катализатора от концентрации кокса

При описании процесса дезактивации катализатора учтены две основные составляющие накопления кокса на его поверхности: линейная зависимость падения активности катализатора, что выражается в снижении скорости целевых реакций процесса гидроочистки и экспоненциальная зависимость снижения скорости реакций коксообразования. Обе составляющие включены в уравнение 1 через значения активности катализатора A_0 и скорости его закоксовывания α_j , соответственно.

Литература

1. Krivtsova N.I., Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Kotkova E.P. Influence of technological parameters and hydrogen-containing gas consumption on the efficiency of middle distillates hydrodesulphurization process // Petroleum Science and Technology. – 2018. – Vol. 37. – Issue 2. – P. 181-189.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЕРЕРАБОТКУ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Д.Н. Логачева, А.Д. Стреляев, Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время нефть играет важную роль на мировой арене. В связи с этим её добыча является неотъемлемой частью нашей жизни. Нефть – это система, состоящая из различных гетероатомных органических соединений: сернистых, азотистых, кислородсодержащих и металлоорганических.

Азотистые соединения довольно стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные характеристики нефтепродуктов. Свои критические качества они проявляют на этапе переработки нефтяного сырья: вызывают смолообразование, потемнение нефтепродуктов и снижают активность катализаторов (происходит дезактивация катализатора за счёт перекрывания активных центров без возможности его дальнейшей регенерации). Азотистые соединения оказывают отрицательное влияние на стабильность и цвет нефтепродуктов, они склонны к образованию продуктов осмоления и уплотнения, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств дизельных и реактивных топлив.

Азотистые соединения являются поверхностно-активными веществами. Они во многом определяют смачивающую способность нефти, поверхностную активность на границах раздела фаз и обладают ингибирующими свойствами при коррозии металлов в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти [6]. Некоторые азотистые соединения являются каталитическими ядами. На сегодняшний день является важным вопросом разработка новых или улучшение старых методов для извлечения азотсодержащих соединений для того, чтобы изучить свойства и механизмы (химические, физические, коллоидные) взаимодействия с другими группами углеводородов.

Азотсодержащие соединения являются производными аренов, следовательно, имеют сходную с ними молекулярную массу. Однако, в отличие от аренов азотистые соединения достигают максимального содержания в высококипящих фракциях нефти, в частности в тяжелых остатках. Среднее содержание азота в нефти составляет порядка 0,001 – 1,8%, максимально достигая 10% в высокосмолистых нефтях. В лёгких фракциях нефти азотистые соединения находятся в малых количествах или вовсе отсутствуют. С увеличением температуры кипения фракций обычно возрастает содержание азотсодержащих соединений, помимо этого изменяется и их структура: в лёгких и средних фракциях преимущественно содержатся пиридины, в тяжелых – их полиароматические производные, а в продуктах термической переработки преобладают анилины. Известно, что большая часть всего азота содержащегося в нефти (до 95%) сосредотачивается в смолисто-асфальтовой части.

Азотистые основания нефти - гомологи пиридина и его производных. Они являются гетероциклическими соединениями с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех [5]. До сих пор не известен механизм превращения исходного вещества в азотистые соединения. Существует органическая теория, согласно которой нефть образовалась из остатков древних животных и растений. При захоронении органического вещества (остатков зоопланктона и водорослей сопепелевого типа) в водно-осадочных отложениях происходит постепенное преобразование. Полагают, что анаэробное брожение протеинов приводит к образованию амидов и других