

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА

Д.А. Афанасьева¹, С.Б. Аркенова¹, Т.А. Калиев^{1,2}

Научные руководители – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина¹; к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
Казахстан, г. Павлодар, vafand@mail.ru

Тенденция увеличения глубины переработки нефти побуждает использовать в процессах нефтепереработки продукты вакуумной перегонки, в частности, «тяжелой» высоковязкой казахстанской нефти.

Вышеуказанный тип сырья содержит существенное количество гетероатомных соединений, отравляющих дорогостоящие катализаторы, что вызывает необходимость совершенствования процесса предварительной гидроочистки сырья, учитывая современные цифровые реалии – с применением методов математического моделирования.

Цель работы – разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного дистиллята, пригодной для прогнозирования состава и свойств сырья процесса каталитического крекинга.

Моделирование кинетики реакции гидросульфуризации основано на решении системы дифференциальных и алгебраических уравнений материального баланса, учитывая наличие трех фаз: газообразной, жидкой и твердой (поверхность катализатора) [1, 2].

Поскольку в газовой фазе реакции отсутствуют, баланс масс для газообразных компонентов – водорода и сероводорода – может быть представлен в следующем виде [2]:

$$\frac{u_g}{RT} \cdot \frac{\partial p_i^G}{\partial z} + k_i^L \cdot a_L \cdot \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) = 0 \quad (1)$$

где u_g – скорость газа; R – газовая постоянная; T – температура процесса; p_i^G – парциальное давление водорода и сероводорода; z – длина реактора; произведение $k_i^L \cdot a_L$ описывает массоперенос между газовой и жидкой фазами; жидкофазные концентрации водорода и сероводорода в равновесии с объемным парциальным давлением представлены соотношением p_i^G/H_i ; c_i^L – жидкофазные концентрации.

Для газообразных веществ (водорода и сероводорода) в жидкой фазе расчет материального баланса производится по уравнению (2) [2]:

$$u_L \cdot \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^L \cdot a_L \cdot \left(\frac{p_i^G}{H_i} - c_i^L \right) + k_i^S \cdot a_S \cdot (c_i^L - c_i^S) = 0 \quad (2)$$

где u_L – скорость жидкости; произведение $k_i^S \cdot a_S$ – описывает массоперенос между жидкой и твердой фазами; c_i^S – жидкофазные концентрации водорода и сероводорода на поверхности катализатора.

Поскольку сероорганические соединения и сероочищенные углеводороды считаются нелетучими [2], материальный баланс для них может быть рассчитан по уравнению (3):

$$u_L \cdot \frac{dc_i^L}{dz} - k_i^S \cdot a_S \cdot (c_i^L - c_i^S) = 0 \quad (3)$$

Компоненты, транспортируемые между жидкой фазой и поверхностью катализатора (водород, сероводород, сероорганические соединения и сероочищенные углеводороды) расходуются или образуются в ходе химической реакции, следовательно, уравнения представлены в виде:

$$k_i^S \cdot a_S \cdot (c_i^L - c_i^S) = \pm v_i \cdot r \quad (4)$$

где r – скорость химической реакции.

На основе вышеперечисленных уравнений разработана трехфазная математическая модель процесса гидроочистки, реализованная в виде программы на языке Pascal.

В качестве исходных данных приняты результаты работы экспериментальной установки, представленной в работе [2]. В качестве метода решения дифференциальных уравнений выбран метод Эйлера.

Программа состоит из нескольких блоков:

- модуль внесения исходных данных;
- алгоритм решения модели;
- модуль вывода результатов.

Верификация реализованной модели с результатами работы установки [2] показала, что

погрешность расчета составила менее 10%. Таким образом, разработанная математическая модель является адекватной и может применяться

для исследования и оптимизации процесса гидроочистки вакуумного газойля, полученного из высоковязкой казахстанской нефти.

Список литературы

1. Mederos F.S., Ancheyta J. *Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations // Applied Catalysis A: General, 2007. – Vol. 332. – P. 8–21.*
2. Korsten H., Hoffman U. *Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors // AIChE Journal, 1996. – Vol. 42. – №5. – P. 1350–1360.*

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НАФТЕНОВ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ВОДОРОДА В ЦИКЛООЛЕФИНАХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ

Н.С. Багдасарян, А.А. Алтынов

Научный руководитель – инженер ОХИ ИШПР А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 10030077@mail.ru

На сегодняшний день одним из наиболее активно развивающихся направлений в области катализа является использование цеолитных катализаторов [1]. В последние годы все большее внимание уделяется цеолитам в качестве катализаторов переработки нефти и газа, а также синтеза некоторых органических веществ.

Одним из процессов, в котором цеолиты используются в качестве катализаторов, является цеоформинг. Процесс цеоформинга обеспечивает повышение детонационной стойкости бензина, при этом, в отличие от каталитического риформинга, в данном процессе становится возможным отказаться от дорогостоящего платинового катализатора и циркуляции водородсодержащего газа.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности все более актуальным становится использование математических моделей производств на физико-химической основе. Для построения математической модели цеоформинга необходимы знания химизма процесса, то есть основных протекающих реакций, а также знание термодинамических и кинетических параметров данных реакций.

В формализованную схему превращения стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе включены реакции образования нафтенов перераспределением водорода в циклоолефинах. Целью данной работы является

расчет термодинамических параметров данных реакции.

Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

- 1) Проведен анализ данных продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата с помощью хроматографического метода;
- 2) Составлен список теоретических возможных реакций;
- 3) Для сформированного списка реакций осуществлен расчет термодинамических параметров в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) [2].

Расчет осуществлялся при условиях реализации процесса цеоформинга: температура – 648, 673 и 698 К (375, 400 и 425 °С соответственно), давление – 2,5 атм.

Представленные результаты позволяют заключить, что протекание всех рассмотренных реакций в условиях проведения процесса цеоформинга легкого углеводородного сырья термодинамически возможно ($\Delta G < 0$). Кроме того, из представленных результатов наглядно видно, что значение энергии Гиббса максимально для реакции №7, продуктом которой является 1,3,4-триметилциклогексан.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.