

**РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ  
ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

**Афанасьева Д.А.<sup>1</sup>, Аркенова С.Б.<sup>1</sup>, Калиев Т.А.<sup>1,2</sup>**

Научные руководители: профессор Е.Н. Ивашкина<sup>1</sup>, научный сотрудник Н.С. Белинская<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия  
<sup>2</sup>ТОО «Павлодарский нефтехимический завод», г. Павлодар, Казахстан

Процесс гидроочистки стал ключевым благодаря двум вызовам нефтеперерабатывающей отрасли. Во-первых, ужесточились требования к качеству получаемых светлых нефтепродуктов (требуется значительно снизить максимальное допустимое количество серы). Во-вторых, нефтеперерабатывающим компаниям становится необходимым перерабатывать более «тяжелую» высокосернистую нефть из-за истощения запасов «легкой» нефти с низким содержанием серы [1, 2, 6].

Большинство исследований в области гидроочистки основаны на проведении экспериментальных работ на лабораторных установках, которые плохо масштабируются на промышленные объекты. Целью же данной работы является разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля, позволяющей прогнозировать оптимальные технологические параметры работы промышленной установки, а также состав и свойства сырья каталитического крекинга – последующей стадии переработки вакуумных дистиллятов. Применение метода математического моделирования [3] позволяет нивелировать затраты производства на проведение экспериментальных пробегов, как в денежном, так и временном эквиваленте. Новизна описываемой математической модели отражена в виде учета в исследуемой системе трех фаз: газообразной, жидкой и твердой.

В качестве исходных данных для разработки математической модели и ее верификации приняты данные, представленные в таблице 1-2.

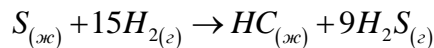
**Таблица 1**  
**Характеристика вакуумного газойля**

Характеристика	Значение
Плотность при 15,6 °С, г/см <sup>3</sup>	0,9146
Плотность при 50 °С, г/см <sup>3</sup>	0,8945
Молекулярная масса	420
Средняя температура кипения, °С	451
Элементный состав (% мас.):	
С	85,94
Н	12,18
S	2,00

**Таблица 2**  
**Эксплуатационные условия**

Параметр	Значение
Скорость газа, см/с	0,1606
Скорость жидкости, см/с	7,522·10 <sup>-3</sup>
Высота каталитического слоя, см	125
Температура, °С	340
Давление, МПа	10

Основная реакция гидрогенолиза выглядит следующим образом [4]:



Математическая модель представляет собой систему уравнений сохранения массы, для которой на данном этапе разработки приняты следующие допущения [5]:

1. Скорости газа и жидкости постоянны по всей секции реактора.
2. Отсутствуют радиальные градиенты концентрации и температуры.
3. Активность катализатора не изменяется со временем.
4. Испарение и конденсация не происходят.
5. Давление постоянно.
6. Химические реакции протекают только на катализаторе, в жидкой и газовой фазе реакции не протекают.

Уравнения материального баланса в модели выражены в виде дифференциальных уравнений в частных производных – уравнения 1-4 [4, 5]:

Газовая фаза:

$$\frac{\partial p_i^G}{\partial t} = u_G \cdot \frac{\partial p_i^G}{\partial z} - k_i^L \cdot a_L \cdot R \cdot T \cdot \left( \frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) \quad (1)$$

где  $i$  – индекс для  $H_2$ ,  $H_2S$ ;  $p_i^G$  – парциальное давление компонентов;  $t$  – время;  $u_g$  – скорость газа;  $z$  – длина реактора; произведение  $(k_i^L \cdot a_L)$  – описывает массоперенос между газовой и жидкой фазами;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура процесса; жидкофазные концентрации компонентов в равновесии с их объемным парциальным давлением представлены соотношением  $(p_i^G / H_i)$ ;  $C_i^L$  – жидкофазные концентрации.

Жидкая фаза:

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L \cdot \frac{\partial C_i^L}{\partial z} + k_i^L \cdot a_L \cdot \left( \frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) - k_i^S \cdot a_s \cdot (C_i^L - C_i^S) \quad (2)$$

где  $i$  – индекс для  $H_2$ ,  $H_2S$ .

$$\frac{\partial C_i^L}{\partial t} = -u_L \cdot \frac{\partial C_i^L}{\partial z} - k_i^S \cdot a_s (C_i^L - C_i^S) \quad (3)$$

где  $i$  – индекс для НС, S;  $u_L$  – скорость жидкости; произведение  $(k_i^S \cdot a_s)$  – описывает массоперенос между жидкой и твердой фазами;  $C_i^S$  – концентрации на поверхности катализатора.

Твердая фаза:

$$\frac{\partial C_i^S}{\partial t} = k_i^S \cdot a_s (C_i^L - C_i^S) \pm v_i \cdot \rho_b \cdot \eta \cdot \zeta \cdot r \quad (4)$$

где  $i$  – индекс для  $H_2$ ,  $H_2S$ , НС, S;  $v_i$  – стехеометрический коэффициент компонента;  $\rho_b$  – насыпная плотность катализатора;  $\eta$  – коэффициент эффективности реакции;  $\zeta$  – активного катализатора в системе; выбор «+» или «-» зависит от того, образуется компонент или расходуется в ходе реакции.

Скорость реакции гидродесульфуризации может быть представлена кинетической моделью типа Ленгмюра–Хиншельвуда [1, 4, 5], учитывающей ингибирующий эффект сероводорода на реакцию удаления серы:

$$r = \frac{k_{HDS} \cdot C_S^S (C_{H_2}^S)^{0,45}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2} \quad (5)$$

$k_{HDS}$  – константа скорости реакции;  $C_i^S$  – концентрации на поверхности катализатора;  $K_{H_2S}$  – константа адсорбционного равновесия для сероводорода.

На основе вышеперечисленных уравнений (1-5) была разработана программа, на первом этапе своей работы позволяющая учесть изменение концентрации веществ в соответствующих фазах вдоль слоя катализатора. В качестве метода решения математической модели выбран метод Эйлера, как один из наиболее простых численных методов решения дифференциальных уравнений. Результаты работы программы на примере изменения концентрации серы и сероводорода в жидкой и твердой фазах представлены на рис 1.

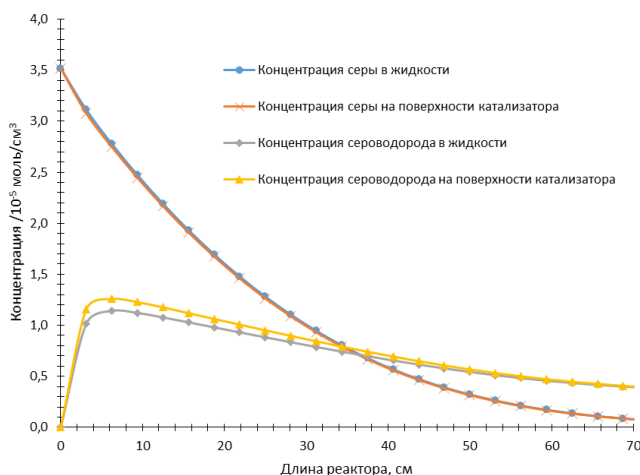


Рис. 1 Профиль изменения концентраций серы и сероводорода по длине реактора

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.

#### Литература

1. Анчита Х. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов: пер. с англ. [Текст] / Х. Анчита. – СПб.: Профессия, 2015. – 588 с.
2. Гидрооблагораживание тяжелого вакуумного газойля на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах. [Текст] / Н. А. Плешакова, И. И. Занозина, О. Е. Шабалина, Е. Н. Рохманько, Т. В. Мишустина // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. - № 4. - С. 262-269.
3. Ivanchina E.D. Mathematical modeling of multicomponent catalytic processes of petroleum refining and petrochemistry [Text] / E. D. Ivanchina, E. N. Ivashkina, I. O. Dolganova, N. S. Belinskaya // Reviews in Chemical Engineering. – 2021. V. 37(1). – P. 163-191. DOI: 10.1515/revce-2018-0038.
4. Korsten H. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors [Text] / H. Korsten, U. Hoffman // AIChE Journal. - 1996. V. 42(5). - P. 1350-1360.
5. Mederos F.S. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations [Text] / F. S. Mederos, J. Ancheyta // Applied Catalysis A: General. - 2007. – V. 332. - P. 8-21.
6. Remesat D. Improving vacuum gas oil hydrotreating operation via a lumped parameter dynamic simulation modeling approach [Text] / D. Remesat, B. Young, W. Y. Surcek // Chemical Engineering Research and Design. – 2009. - V. 87. - P. 153-165.