

## СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

на полициклические структуры (от 15,9 до 17,5 % масс), общее содержание смолистых компонентов варьируется в пределах от 4,8 до 6,5 % масс.

Как правило, гидроочистка не оказывает заметного влияния на общее содержание ароматических соединений, но после обработки наблюдается значительный сдвиг в сторону моноароматических «легких» соединений. Этот сдвиг обусловлен более низкой активностью гидрирования моноароматических соединений по сравнению с полициклическими «тяжелыми» ароматическими соединениями.

Таблица 2

*Результаты хроматографического анализа вакуумного газойля до и после процесса гидроочистки*

Групповой состав, % масс.	Вакуумный газойль до гидроочистки	Вакуумный газойль после гидроочистки
Содержание насыщенных (парафино-нафтеновых) углеводородов	59,5–61,4	67,0–69,2
Содержание ароматических углеводородов	32–35,6	28,6–30,7
–«легкие»	11,2–12,1	16,7–19,0
–«средние»	3,3–7,6	3,9–4,5
–«тяжелые»	15,9–17,5	7,2–8,0
Содержание смолистых компонентов	4,8–6,5	2,2–2,3
– бензольные	1,4–2,4	0,9–1,0
– спиртобензольные	3,4–4,1	1,3–1,3

Результаты исследования будут использованы при верификации математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля.

В дальнейшем планируется продолжить исследование, углубить знания о составе сырья с помощью различных методов хроматографии таких как: тонкослойная хроматография, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, карбамидная депарафинизация, с целью детализации формализованной схемы превращения.

### Литература

1. Ancheyta J., Morales P., Betancourt G., Centeno G., Marroquín G., Muñoz J.A.D. Individual hydrotreating of FCC feed components // *Energy Fuels*. – 2004. – V. 18. – P.1001–1004.
2. Nadeina K.A., Potapenko O.V., Kazakov M.O. [et al.]. Influence of hydrotreatment depth on product composition of fluid catalytic cracking process for light olefins production // *Catalysis Today*. – 2021. – V. 378. – P. 2–9.
3. Salazar-Sotelo D., Maya-Yescas R., Mariaca-Domínguez E., Rodríguez-Salomon S., Aguilera-Lopez M. Effect of hydrotreating FCC feedstock on product distribution // *Catalysis Today*. – 2004. – V. 98. – P. 273–280.

### МОНИТОРИНГ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

**Гриценко Е.Ф., Аркенова С.Б.**

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

В нефтехимической промышленности около 90 % процессов осуществляются с использованием катализаторов [2]. Основной проблемой, связанной с промышленной эксплуатацией катализаторов, является потеря их активности. Традиционно явление дезактивации подразделяют на три этапа: ранняя дезактивация из-за осаждения кокса (начало цикла), дезактивация на средней стадии из-за потери центров при отравлении и закупорки пор отложениями сульфидов металлов (середина цикла) и полная потеря активности из-за сильного диффузионного сопротивления при почти полной закупорки пор (конец цикла), которая снижает активность до такого низкого значения, которое приводит к неизбежной остановке установки [1]. Периодически дезактивированные катализаторы регенерируют путем выжига коксогенных соединений с поверхности. Предшественниками сложных поликонденсированных структур выступают асфальтены (смолы), содержащиеся в сырье. Исключить коксообразование практически невозможно, есть лишь пути снижения интенсивности данного процесса посредством подбора оптимального режима работы установки.

Цель работы заключалась в анализе факторов и скорости дезактивации катализатора гидроочистки вакуумного газойля на основе статистических данных с промышленной установки.

В аксиальном реакторе гидроочистки используется неподвижный катализатор, основным компонентом которого выступает алюмокобальтмолибденовая каталитическая система. Для поддержания заданной степени

гидрооблагораживания сырья постепенно повышают температуру в реакторе, компенсируя снижение активности катализатора (таблица 1).

Таблица 1

Параметры работы реактора гидроочистки вакуумного газойля

Год	Кратность циркуляции	Температура входного потока, °С	Давление входного потока, кгс/см <sup>2</sup>	Перепад давлений, кгс/см <sup>2</sup>
2019	565,71	335,46	41,63	1,09
2020	531,75	340,38	42,11	1,39
2021	715,82	349,39	41,14	1,21
2022	611,70	363,33	42,76	1,55

В течение всего периода работы катализатора средняя температура газо-сырьевой смеси увеличилась на 27,87 °С. Стоит отметить рост гидравлического сопротивления в реакторе, связанный с накоплением кокса на поверхности катализатора и потерей прочностных характеристик.

Деактивация катализатора отразилась и на материальном балансе установки, причиной этому является потеря селективности, накопление никеля и ванадия в порах, способствующих протеканию реакций дегидрирования, и повышение температуры процесса, что привело к увеличению скорости реакций крекинга (таблица 2).

Таблица 2

Выход продуктов реактора гидроочистки, % мас.

Год	Углеводородные газы	Нестабильный бензин	Дизельная фракция	Гидроочищенный вакуумный газойль	Сероводород
2019	0,53	0,17	16,17	81,58	1,31
2020	0,65	0,61	15,67	81,73	1,38
2021	0,68	0,85	15,98	80,74	1,59
2022	0,86	1,11	14,78	82,21	1,67

За время работы установки увеличилась доля получаемых углеводородных газов и бензиновой фракции на 0,33 % и 0,94 % соответственно.

Анализ экспериментальных данных и их статическая обработка позволили установить функциональную зависимости изменения активности катализатора гидроочистки от концентрации кокса на поверхности катализатора:

$$A = A_0 \cdot e^{(-\alpha \cdot C_k)}$$

$A$  – относительная активность катализатора, отн.ед.  $C_k$  – концентрация кокса на катализаторе,  $\alpha$  – эмпирические коэффициенты). Данная зависимость достоверно описывает экспериментальные данные. Так, при относительной активности в начале рассматриваемого периода (0 м<sup>3</sup> переработано сырья) близка к 1, в то время как в конце рассматриваемого периода (3032654,245 м<sup>3</sup> переработано сырья) ее значение достигает 0,48 отн.ед.

Таким образом, наблюдается потеря активности за 4 года работы катализатора гидроочистки почти на 1/2 от первоначального уровня.

Экспоненциальный вид уравнения объясняется быстрым снижением активности свежего катализатора в начальный период работы, связанный с интенсивным отложением кокса, и медленное снижение активности, обусловленное дальнейшим накоплением кокса и отложением металлов.

Полученные результаты будут в дальнейшем использованы при построении математической модели процесса гидроочистки, учитывающей дезактивацию катализатора.

#### Литература

1. Анчита Х. Деактивация катализаторов гидроочистки тяжелой нефти: основы и моделирование: пер. с англ. / [Х. Анчита и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, В.А. Винокурова. — СПб.: Профессия, 2015. — 592
2. Фрейман Л. Л. Катализаторы в нефтепереработке // Деловой журнал Neftegaz. RU. – 2017. – № 9. – С. 40-44.