

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки 18.06.01 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Инженерная школа природных ресурсов

Отделение химической инженерии

**Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационная работа**

Тема научно-квалификационной работы
Моделирование процесса каталитического крекинга нефтяного сырья с учетом химических превращений серосодержащих соединений

УДК 665.644:665.666.4.074.2:546.22

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A8-51	Орешина Александра Александровна		

Руководителя профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Чузлов В.А.	К.Т.Н.		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОХИ ИШПР	Короткова Е.И.	Д.Х.Н., профессор		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОХИ ИШПР	Ивашкина Е. Н.	Д.Т.Н., профессор		

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В качестве сырья процесса каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих предприятиях используются: гидроочищенный и негидроочищенный вакуумный газойль, композиционное сырье с добавками деасфальтизата, остатков масляного производства и проч. Одним из важнейших показателей качества сырья является содержание серы в нем. В последние годы к моторным топливам предъявляются строгие экологические требования. Количество серы в продуктах крекинга должно быть ограничено до очень низкого уровня. Соединения серы в бензинах способствуют увеличению выбросов оксидов серы в газообразных продуктах сгорания, производимых двигателями автомобилей, тем самым происходит отравление активных металлов нейтрализаторов, снижается их эффективность, а также это приводит к коррозии оборудования. Аналогичные ограничения вызваны высокими требованиями экологической безопасности к производимым компонентам дизельного топлива.

Распределение серы в сырье и продуктах крекинга существенно зависит от типа перерабатываемого сырья (состава и предварительной обработки) и условий эксплуатации промышленных установок. Это обуславливает актуальность создания математической модели, пригодной для прогнозирования степени превращения углеводородов и серосодержащих соединений в продукты крекинга для возможности учета состава бензиновых компонентов и содержания серы на стадии компаундирования. В гидроочищенном сырье крекинга значительно меньше серосодержащих соединений, однако прогнозирование остается важной задачей для НПЗ, так как действуют строгие ограничения по сере в товарном бензине.

Поскольку процессы нефтепереработки являются многокомпонентными, и на поверхности катализаторов протекает множество химических реакций, в основе разрабатываемых моделей лежат формализованные схемы превращений реагентов.

Разработка формализованной схемы превращений высококипящих углеводородов и серосодержащих веществ в процессах нефтепереработки является важнейшим этапом, определяющим прогнозирующую способность модели для решения требуемых производственных задач (прогнозирование состава и выхода бензиновой, дизельной фракции, газов крекинга, серы в продуктах и др.) и обеспечивающим высокую адекватность модели.

Цель научно-квалификационной работы

Целью данной работы является разработка математической модели процесса каталитического крекинга нефтяного сырья на основе формализованной схемы превращений углеводородов и сернистых соединений.

Объектом исследования является промышленный процесс каталитического крекинга, сырье и продукты процесса (гидроочищенный вакуумный газойль, дизельные фракции и бензин крекинга).

Предметом исследования являются физико-химические закономерности химических превращений углеводородов и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга.

Научная новизна

Научная новизна данной работы заключается в создании прогностической модели процесса каталитического крекинга, в основе которой лежат впервые установленные термодинамические и кинетические закономерности реакций с участием высококипящих углеводородов и серосодержащих соединений на цеолитсодержащем катализаторе в промышленном лифт-реакторе. Формализованный механизм превращений веществ учитывает распределение сернистых соединений в различных фракциях, что делает возможным прогнозировать содержание серы в продуктах крекинга при использовании сырья различного состава. При этом,

1. Установлено, что раскрытие тиофенового кольца бензотиофена протекает с образованием сероводорода, при этом потенциал Гиббса равен $-(154,67-171,01)$ кДж/моль, образование кокса (коронена) из сернистого компонента вакуумного газойля протекает с образованием сероводорода, энергия

Гиббса составляет $-(212,31-221,84)$ кДж/моль. При этом не исключена вероятность образования серосодержащего кокса ($\Delta G = -(64,05-92,42)$ кДж/моль).

2. Установлено, что в процессе каталитического крекинга среди реакций с участием серосодержащих соединений наибольшей скоростью характеризуются реакции: крекинг C-S- связи бензотиофена с образованием сероводорода ($46,6 \text{ лс}^{-1}\text{моль}^{-1}$) и крекинг дибензотиофена ($8,89 \text{ лс}^{-1}\text{моль}^{-1}$).

3. Установлено, что входящие в состав гидроочищенного вакуумного дистиллята сернистые компоненты, представленные в основном соединениями дибензотиофенового ряда, в процессе каталитического крекинга преимущественно перераспределяются в сухой газ в виде сероводорода (0,019-0,040 %мас.) и в среднедистиллятные фракции в виде алкилбензотиофенов (0,021-0,035%мас.).

Методы исследования

Единой методологической основой проведения исследований стали стратегия системного анализа и метод математического моделирования многокомпонентных каталитических процессов. В работе также использовались экспериментальные методы: метод жидкостной хроматографии с применением метода градиентного элюирования; энергодисперсионный метод определения серы в нефтепродуктах; квантово-химические методы моделирования веществ.

Теоретическая значимость работы

Результаты работы расширяют теоретические представления о физико-химических закономерностях процесса каталитического крекинга. Установлены термодинамические и кинетические закономерности превращений серосодержащих соединений на цеолитсодержащих катализаторах крекинга.

Практическая значимость работы

Разработана математическая модель процесса каталитического крекинга, способная прогнозировать выход и состав компонентов моторных топлив (бензиновой и дизельной фракций) с учетом содержания серосодержащих веществ для каждой фракции.