

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



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Направление подготовки/профиль 18.06.01 «Химическая технология» / 2.6.12
«Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»
Школа Инженерная школа природных ресурсов
Отделение химической инженерии

**Научный доклад об основных результатах подготовленной
научно-квалификационной работы**

Тема научного доклада
Моделирование процесса гидропереработки тяжелого нефтяного сырья с учетом факторов нестационарности

УДК 665.752:665.658.2

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
A9-51	Арконова Сания Болатовна		

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Чуэлов 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., доцент		

Томск – 2023 г.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Одним из основных вторичных процессов глубокой переработки нефти является каталитический крекинг, позволяющий получать из вакуумного газойля такие продукты, как: ценные сжиженные газы, высококачественные компоненты бензина и дизельного топлива. При этом в вакуумном газойле концентрируются металл- и гетероорганические соединения, отравляющие дорогостоящие катализаторы, а также образующие вредные для экологии оксиды. В силу данных обстоятельств, сырье, направляемое на установку каталитического крекинга, необходимо сначала подвергнуть гидроочистке.

Таким образом, гидроочистка является критическим элементом при углублении переработки нефти с получением светлых нефтепродуктов – ввиду увеличения количества автотранспорта, усовершенствованием силовых установок иных транспортных средств и различных агрегатов, а также связанного с этим ужесточения экологических норм, повышение эффективности гидрокаталитических процессов в целом является важной и актуальной задачей.

На сегодняшний день перед нефтеперерабатывающей отраслью России стоят задачи по непрерывной модернизации собственных мощностей, а также цифровой трансформации. Соответственно необходимы адекватные математические модели, которые будут пригодны для прогнозирования и оптимизации процессов переработки углеводородного сырья. Кроме того, в связи с текущим мировым экономическим кризисом, использование зарубежных цифровых решений, в частности – пакетов моделирования, стало рискованным или вовсе невозможным. Таким образом, требуется решение задачи импортозамещения в области программного обеспечения для нефтепереработки.

Сложность моделирования процесса гидроочистки вакуумного газойля обусловлена многокомпонентностью системы и сложностью механизма химических реакций, при этом модель должна быть чувствительна к изменению состава сырья. Поэтому требуется разработать подход к формализованному описанию схемы превращений на основе имеющихся экспериментальных данных и результатов вычислительного эксперимента (квантово-химического моделирования). Кроме того, поскольку каталитическая активность в процессе непрерывно снижается, в модели необходимо учитывать функцию накопления кокса на катализаторе.

Цель научно-квалификационной работы

Целью работы является прогнозирование показателей процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья с применением нестационарной математической модели, учитывающей тепломассообмен, термодинамику, кинетику химических превращений высококипящих углеводородов, а также изменение активности катализатора под действием кокса.

Объектом исследования является промышленный процесс гидроочистки вакуумного газойля, протекающий в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Предметом исследования являются процессы химического превращения высококипящих углеводородов и гетероатомных соединений в реакторе гидроочистки вакуумного газойля, протекающие в нестационарных условиях.

Научная новизна

1. Установлены кинетические и термодинамические закономерности химических и физико-химических процессов, в которые вовлекаются высококипящие углеводороды и гетероатомные соединения с числом атомов углерода в своем составе от C_{15} до C_{40} , протекающих при гидроочистке вакуумного газойля. Данные закономерности были положены в основу нестационарной математической модели, позволяющей осуществлять прогнозы относительно состава гидроочищенного вакуумного газойля. Учет образования и накопления кокса на катализаторе позволяет прогнозировать изменение его активности и продолжительность межрегенерационных циклов. Установлено, что с ростом температуры от 320 °С до 370 °С термодинамическая вероятность реакций снижается: энергия Гиббса гидродесульфуризации бензотиофена увеличивается на 6,55 кДж/моль, дибензотиофена – на 2,37 кДж/моль, гидродеазотирования азоторганических соединений – на 2,18-9,12 кДж/моль, гидрирования ароматических углеводородов – на 4-16,18 кДж/моль. Показано, что реакции гидрогенолиза сульфидов и бензотиофенов протекают с большей скоростью (для сульфидов $E_A = 132$ кДж/моль, $k_0 = 8,73 \cdot 10^9$; для бензотиофенов $E_A = 132$ кДж/моль, $k_0 = 7,64 \cdot 10^9$) по сравнению с реакциями гидрогенолиза дибензотиофенов ($E_A = 150$ кДж/моль, $k_0 = 6 \cdot 10^{10}$).

2. Установлено, что учет массопереноса между фазами для описания процесса гидроочистки вакуумного газойля позволяет повысить адекватность математической модели. Значения коэффициентов газожидкостного массопереноса $k_i^L a_L$ (при температуре – 350 °С, давлении – 4 МПа, расходе сырья – 120 м³/ч, расходе водородсодержащего газа – 82000 нм³/ч) для водорода составляет $44 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, для сероводорода $40 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, при этом коэффициент массопереноса жидкость-твердое тело $k_i^S a_S$ для водорода – $47 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, для сероводорода – $41 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹, для углеводородов и гетероатомных соединений (жидких компонентов) – $18 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹. Относительная погрешность расчетов по модели не превышает 6,3 % по содержанию серы в гидрогенизате.

3. Установлено, что изменение активности промышленного CoNiMo-катализатора гидроочистки вакуумного под действием кокса описывается экспоненциальной значимостью вида: $A_{i,j} = A_0 e^{-\alpha C_{\text{кокс } i,j}}$ ($A_0 = 1$; $\alpha = 0,0007$). Учет скорости дезактивации при моделировании обеспечивает прогнозирование материального баланса реактора гидроочистки вакуумного газойля, а также длительности межрегенерационного цикла катализатора. Показано, что при переработке 4 млн. м³ вакуумного газойля (содержание предельных углеводородов – 58,3 % масс., легких ароматических углеводородов – 12,1 % масс., средних ароматических углеводородов – 7,9 % масс., тяжелых ароматических углеводородов – 17,6 % масс., смол – 4,1 % масс., содержание серы – 1,589 % масс.) в промышленном каталитическом реакторе (давление – 4 МПа, расход сырья – 120

м³/ч, расход водородсодержащего газа – 82000 нм³/ч) активность CoNiMo-катализатора снижается на 90%, и срок его эксплуатации составляет около 4 лет.

Теоретическая значимость работы

Представленные в настоящей работе результаты позволяют расширить теоретический базис представлений о физико-химической природе процесса гидроочистки вакуумного газойля. Установлены термодинамические и кинетические закономерности химических превращений высокомолекулярных углеводородов и серосодержащих соединений. Также установлены закономерности дезактивации катализатора коксом и описано его накопление на поверхности частиц катализатора с течением времени. Данные закономерности были заложены в качестве основы прогностической модели гидроочистки вакуумного газойля.

Практическая значимость работы

Разработана и реализована нестационарная модель промышленного реактора гидроочистки вакуумного дистиллята с учетом коксообразования на поверхности катализатора. Полученные значения кинетических параметров и коэффициентов, входящих в уравнения теплового и материального баланса, позволяют рассчитывать состав продуктов гидроочистки и прогнозировать динамику отложения кокса. Таким образом, полученные результаты исследования могут быть применимы для проведения численных исследований и оптимизационных расчетов.