

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО  
ГАЗОЙЛЯ

Чернышов М.Н.

Научный руководитель Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На протяжении последнего десятилетия в нефтяной отрасли наблюдается тенденция к увеличению доли тяжелой нефти, характеризующейся повышенной плотностью и вязкостью, в общем объеме добычи. В связи с этим возрос интерес к процессам нефтепереработки, которые способны перерабатывать тяжелое углеводородное сырье с получением качественных компонентов моторных топлив, таких как бензин и дизельное топливо. Одним из таких процессов глубокой переработки нефти является процесс гидрокрекинга вакуумного газойля, который в последние годы широко внедряется на российские нефтеперерабатывающие заводы [3,4].

Одной из проблем, возникающих при эксплуатации катализатора гидрокрекинга, является его дезактивация вследствие отравления активных центров и отложения кокса на его поверхности. Скорость дезактивации катализаторов гидрокрекинга зависит от углеводородного состава сырья, содержания в нем примесей и жесткости технологических условий процесса. Длина цикла может варьироваться от нескольких месяцев до одного или двух лет. Один цикл включает переработку примерно 5000 тонн сырья на 1 тонну катализатора. Потеря активности определяет продолжительность операционного цикла и, следовательно, прибыльность. Дезактивация катализатора неизбежна, но ее можно замедлить [2]. Понимание явлений, вызывающих дезактивацию катализатора, имеет основополагающее значение для продления срока их службы и разработки более стабильных катализаторов.

Целью данной работы является совершенствование математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля путем учета дезактивации катализатора и влияния серосодержащих соединений.

В общем виде каталитическая активность пропорциональна количеству активных центров катализатора:

$$k_{\text{наб.}} = N_T \cdot k_{\text{ист.}} \cdot \eta$$

где  $k_{\text{наб.}}$  и  $k_{\text{ист.}}$  – наблюдаемая и истинная скорость константы реакции (на активный центр катализатора);  $N_T$  – общее число активных центров катализатора;  $\eta$  – фактор эффективности.

$$N_T = N_T \cdot (1 - \alpha)$$

где  $\alpha$  – доля отравленных активных центров катализатора.

На основании данных из источника [1] и описанных выше закономерностей была использована следующая функциональная зависимость коэффициента скорости отравления катализатора:

$$K = (-0,0032248 \cdot P_{H_2}^2 + 0,071026 \cdot P_{H_2} - 0,34162) \cdot k_1 \cdot k_2$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты;  $P_{H_2}$  – парциальное давление водорода в системе, МПа.

Коэффициент  $k_1$  вычисляется следующим образом:

$$k_1 = -0,1215 \cdot Q_{\text{п}}^2 + 2,0934 \cdot Q_{\text{п}} - 7,697$$

где  $Q_{\text{п}}$  – объемный расход продуктов гидрокрекинга, м<sup>3</sup>/сут.

Коэффициент  $k_2$  вычисляется следующим образом:

$$k_2 = 0,0825 \cdot e^{0,0479 \cdot x_c}$$

где  $x_c$  – степень превращения сырья, %.

Коэффициент скорости отравления катализатора показывает, насколько необходимо поднимать среднюю температуру в реакторе.

Степень дезактивации катализатора используется в расчете констант прямых скоростей реакций, которые вычисляются по уравнению Аррениуса:

$$k_i = K_a \cdot k_{0,i} \cdot e^{\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}$$

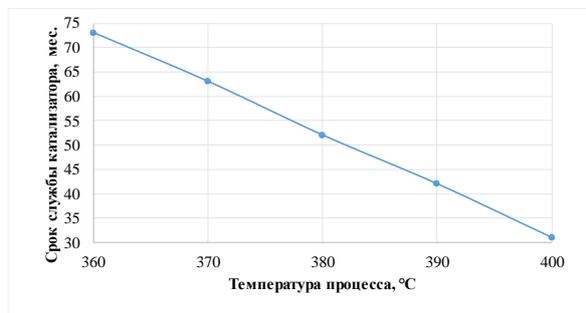
где  $K_a$  – коэффициент активности катализатора;  $E_i$  – энергия активации  $i$ -го вещества, Дж/моль;  $k_{0,i}$  – предэкспоненциальный множитель, с<sup>-1</sup>;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура процесса, К.

Количество серосодержащих соединений в сырье оказывает значительное влияние на дезактивацию катализатора гидрокрекинга, а также на количество серосодержащих соединений в продукте, что определяет выбор последующего направления его использования, а именно, дальнейшую доочистку от сернистых соединений или использование в качестве компонента товарного топлива. В связи с этим в модель заложена функциональная зависимость, позволяющая рассчитывать количество серосодержащих соединений:

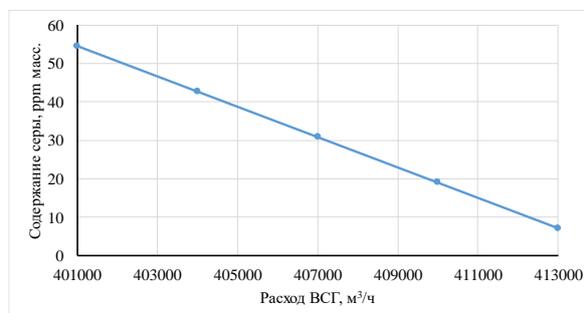
$$x_{s \text{ ПП}} = \frac{n_{s \text{ ПП}} \cdot M_s}{G_{\text{ПП}}}$$

где  $n_{\text{С}}^{\text{пр}}$  – количество серосодержащих соединений в продукте гидрокрекинга, моль;  $M_{\text{С}}$  – молярная масса серы, г/моль;  $G_{\text{пр}}$  – массовый расход продукта гидрокрекинга.

На рисунке 1 представлена зависимость срока службы катализатора от температуры процесса гидрокрекинга. На рисунке 2 представлены результаты оценки влияния расхода водородсодержащего газа (ВСГ) на количество серосодержащих соединений в продукте процесса гидрокрекинга.



**Рис. 1. Влияние температуры процесса гидрокрекинга на срок службы катализатора**



**Рис. 2. Зависимость количества серосодержащих соединений в продукте от расхода ВСГ**

Таким образом, увеличение температуры процесса на каждые 10 °C с целью повышения глубины переработки сырья приводит к более быстрой дезактивации катализатора и снижению срока его эксплуатации в среднем на 15 %. При увеличении расхода водородсодержащего газа на каждые 2000 м³/ч количество серосодержащих соединений уменьшается в среднем на 20 %.

Выявленные закономерности заложены в математическую модель, что позволит учитывать нестационарность протекания процесса гидрокрекинга вследствие снижения активности катализатора в ходе рабочего цикла и изменения состава сырья, в том числе количества серосодержащих соединений.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00216, <https://rscf.ru/project/22-73-00216/>.

#### Литература

1. Morris D. Argyle and Calvin H. Bartholomew Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review // Catalysts. - 2015. - №5. - P. 145-269.
2. Кузьмина Р.И., Ромаденкина С.Б., Аниськова Т.В. Промышленный катализ и технологии катализаторов: Учеб. пособие для студентов Института химии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2018. 88 с.
3. Онищенко М.И. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 4. С. 443–450.
4. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Никульшин П.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2019. №9. С. 3–6.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С УЧЕТОМ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

### Шелест Я.В.

Научный руководитель доцент Г.Ю. Назарова  
**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

Каталитический крекинг – один из бензинопроизводящих процессов, основанный на конверсии высококипящих нефтяных фракций с применением цеолитсодержащих катализаторов, модифицированных различными добавками с целью повышения селективности, качества и выхода целевых продуктов. Наряду с бензиновой фракцией, к целевым продуктам процесса относится олефинсодержащий газ с высоким содержанием пропилена и бутиленов, являющихся сырьем нефтехимических процессов. Кроме того, легкий газойль каталитического крекинга (фракция 195 ÷ 310 или 195 ÷ 340 °C) служит компонентом дизельного топлива, а тяжелый газойль (фракция 310 ÷ 420 или 340 ÷ 420 °C) в большей степени используется в дальнейшем для создания технического углерода, кокса или добавляется в котельное топливо [1].

Основным сырьевым компонентом процесса является вакуумный газойль с установки гидроочистки, на ряде установок в качестве компонентов вовлекают тяжелые остаточные фракции, такие как экстракты, деасфальтизаты, остатки гидрокрекинга, гачи, мазуты на специализированных установках, повышающие глубину переработки [2]. Для конечного потребителя важно получить продукцию надлежащего качества, соответствующую нормативным требованиям, в том числе учитывая экологические аспекты. Одним из таких является содержание серы в нефтепродуктах. Качество продуктов каталитического крекинга определяется качеством сырья, технологическими условиями организованными, как в реакторах каталитического крекинга, так и стадий подготовки сырья. Существуют установки каталитического крекинга, перерабатывающие гидроочищенные и негидроочищенные нефтяные фракции. При переработке высокосернистого сырья, гидроочистке подвергают продукты каталитического крекинга, при этом