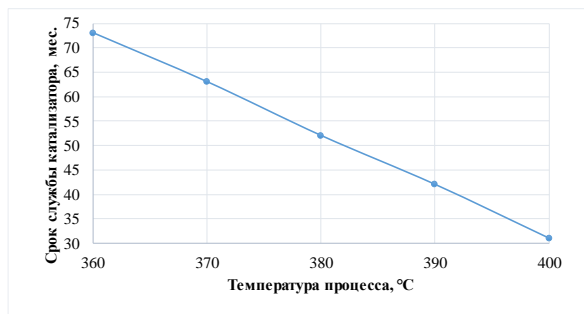
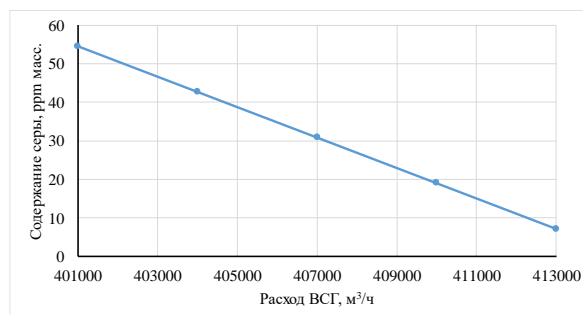


где  $n_{S\text{пр}}$  – количество серосодержащих соединений в продукте гидрокрекинга, моль;  $M_S$  – молярная масса серы, г/моль;  $G_{\text{пр}}$  – массовый расход продукта гидрокрекинга.

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

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

в случае переработки сырья прошедшего очистку в бензине крекинга содержание серы ограничивать вовлечение его на стадии компаундирования моторного топлива.

Поэтому прогнозирование содержания сернистых соединений в продуктах крекинга является важным особенно для установок, перерабатывающих гидроочищенное нефтяное сырье и направляющихся продукты на компаундирование без стадии гидроочистки.

Цель работы – разработка математической модели процесса каталитического крекинга с учетом превращений сернистых соединений.

Поскольку разрабатываемая модель включает модель реакторного процесса без учета стадии ректификации, первым этапом моделирования стал расчет приведенного материального баланса процесса, который включает корректировку массового расхода потоков с учетом индивидуального состава бензина и газов крекинга (табл.1).

**Таблица 1**  
**Нормализованный и скорректированный материальный баланс в диапазоне периода отбора**

Наименование	Диапазон изменения по отбору, %
Поступило:	
Сырье кат. крекинга	100,00
Получено:	
Газ жирный	19,82-24,64
Нестабильный бензин	49,11-56,58
Фракция 195-310 °С	12,85-17,03
Фракция 310-420°С	4,55-6,19
Кокс выжигаемый	4,71-5,18

Согласно анализу экспериментальных данных содержание серы в продуктах каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля изменяется в диапазоне, представленном в таблице 2, что вызывает ограничения при вовлечении потоков бензина и легкого газойля в процесс компаундирования товарного моторного топлива. В таблице 3 представлены требования к содержанию серы согласно ТР ТС 013/2011 для автомобильного бензина и дизельного топлива [3].

**Таблица 2**  
**Распределение серы в продуктах каталитического крекинга**

Продукт	Содержание сернистых соединений, %
Газы КК	0,01-0,07
Бензиновая фракция	0,0015-0,0052
Легкий газойль	0,016-0,052
Тяжелый газойль	0,09-0,14

**Таблица 3**  
**Нормы по содержанию серы в автомобильных бензинах и дизельном топливе**

Характеристика	Единица измерения	Нормы в отношении экологического класса			
		К2	К3	К4	К5
Массовая доля серы в товарном бензине, не более	мг/кг	500	150	50	10
Массовая доля серы в товарном дизельном топливе, не более	мг/кг	500	350	50	10

Разработанная ранее модель была расширена учетом превращений сернистых соединений. Для включения реакций с участием сернистых соединений в модель на основании качественного анализа углеводороды тиофенового ряда (наиболее труднокрекируемые) были распределены в продуктах крекинга. На основании результатов термодинамического расчета и результатов определения качественного состава сернистых соединений в сырье каталитического крекинга, на рисунке 1 представлена реакционная схема процесса с участием сернистых соединений. Основной модуль расчета был протестирован на чувствительность разработанного алгоритма к качеству сырья. Содержание серы в сырье в зависимости от отбора составляет 0,81–0,946 % масс. Фракционный состав и показатель преломления фракции изменяются в диапазоне 423 ÷ 442 °С – температура 50 % выкипания, 507 ÷ 543 °С – температура конца кипения фракции и 1,4984 ÷ 1,5200 – по показателю преломления. Согласно этим данным, изменяется групповой состав сырья и растет содержание аренов и смол во фракции.



Рис. 1. Схема превращений сернистых соединений в процессе КК:  $k_j$  – константа скорости реакции.



Рис. 2. Тестирование чувствительности разработанного алгоритма расчета к качеству сырья:  
1 – в сырье 0,81 % масс. серы; 2 – в сырье 0,86 % масс. серы; 3 – в сырье 0,946 % масс. серы

Расчеты показали, что снижение содержания смол обеспечивает увеличение выхода целевых продуктов (газы, бензин) и снижает коксообразование, при этом модель обеспечивает прогнозирование содержания серы в продуктах крекинга и чувствительна к изменению параметров режима, принимая во внимание реакции циклизации и конденсации серосодержащих соединений. Полученные результаты соответствуют теоретическим закономерностям процесса.

В ходе данной работы произведен расчет приведенного материального баланса с учетом расхода и состава потоков промышленной установки, который используется на этапе решения обратной кинетической задачи. Выход бензина и кокса изменяется в широком диапазоне  $49,11 \div 56,58$  и  $4,71 \div 5,18$  % масс. На основании экспериментальных исследований построена схема превращений углеводородов и серосодержащих соединений, положенных в основу математической модели. Абсолютная погрешность расчетов по выходу продуктов составила  $0,002 \div 0,029$  %, по содержанию сернистых соединений в продуктах —  $0,059 \div 0,121$  %. Все разработанные алгоритмы протестированы и чувствительны ко всем параметрам модели.

#### Литература

1. ТР-2-009-15. Технологический регламент комбинированной установки глубокой переработки мазута КТ-1/1. Книга 4. Секция С-200. Каталитический крекинг и ректификация. – 286с.
2. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов. / С. А. Ахметов. – Уфа : Изд-во Гилем, 2002. – 672 с.
3. ТР ТС 013/2011. Технический регламент Таможенного союза "О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту" (с изменениями на 19 декабря 2019 года) [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/902307833?section=status>.
4. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. яз. 3-ог изд; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. – 384 с.