

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Орешина Александра Александровна

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА С УЧЕТОМ ХИМИЧЕСКИХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических
веществ

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Назарова Галина Юрьевна

кандидат технических наук, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, доцент отделения химической инженерии инженерной школы природных ресурсов.

Официальные оппоненты:

Восмерикова Людмила Николаевна

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск, ведущий научный сотрудник.

Самойлов Наум Александрович

доктор технических наук, профессор, Общество с ограниченной ответственностью «Научно Исследовательский Проектный институт нефти и газа «ПЕТОН»», г. Уфа, ведущий научный сотрудник Патентного бюро Департамента технологии и науки.

Защита состоится 24 декабря 2024 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, 225 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.23
кандидат технических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Nazarov G.Y.', written over a faint circular stamp.

Назарова Г.Ю.

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Каталитический крекинг относится к базовым процессам глубокой переработки нефтяного сырья для получения компонентов моторных топлив, в качестве сырья которого могут быть использованы гидроочищенные и негидроочищенные нефтяные фракции, такие как вакуумный газойль или композиционное сырье с добавками остатков масляного производства и др. При переработке гидроочищенного сырья бензиновая фракция процесса направляется на установку компаундирования товарного бензина с потоками риформата, изомеризата и прочее. Вместе с тем, при переработке негидроочищенного сырья продукты с высоким содержанием сероорганических соединений направляются на предварительное гидрооблагораживание перед смешением с высокооктановыми компонентами – продуктами других установок.

Основным ограничением при вовлечении бензина крекинга в процесс компаундирования является высокое содержание серы в продуктах, около 80–85 % серы поступает в товарное топливо с потоком бензина каталитического крекинга. Качество продуктов процесса определяется составом сырья, катализатора, а также технологическими условиями, организованными как в аппаратах установки каталитического крекинга, так и на стадиях подготовки сырья. Анализ производственных данных показал, что содержание сернистых соединений в потоке гидроочищенного вакуумного газойля может изменяться от 0,024 до 0,62 % мас. вследствие дефицита водорода на НПЗ, или нарушения технологического режима работы блока гидроочистки вакуумного газойля. При этом содержание общей серы в бензине каталитического крекинга при переработке гидроочищенного вакуумного газойля может достигать более 140 мг/кг, ограничивая тем самым долю бензина крекинга в товарном топливе и вызывая потребность в предварительном гидрооблагораживании продуктов крекинга.

Таким образом, учитывая строгие экологические требования, предъявляемые к моторным топливам, связанные с ограничением содержания общей серы в товарных продуктах менее 10 мг/кг, согласно стандарту К-5, требуется снижение содержания серы в продуктах каталитического крекинга.

Разработка и применение математических моделей процессов с участием высокомолекулярных компонентов на основе формирования псевдокомпонентов широкого фракционного или группового состава без учета степени разветвленности, цикличности углеводородов и сернистых соединений не обеспечивает учета структурно-группового состава сырья, реакционной способности реактантов и их влияние на углеводородный состав, и распределение сернистых соединений в продуктах крекинга.

Актуальность работы обусловлена необходимостью прогнозирования выхода и качества продуктов установок каталитического крекинга с оценкой экологических показателей топливных фракций при изменении

углеводородного состава и распределения сернистых соединений в сырье процесса. При этом математическая модель должна быть адаптирована к действующему объекту и учитывать физико-химические закономерности превращений сернистых соединений в процессе каталитического крекинга.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 19-71-10015-П для поддержки фундаментальных и поисковых научных исследований и № 22-79-00238 на проведение инициативных исследований молодыми учеными.

Объект исследования: промышленный процесс глубокой переработки нефти – каталитический крекинг вакуумного газойля, протекающий в реакционном аппарате с восходящим потоком микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Предмет исследования: физико-химические закономерности превращений углеводородов и сернистых соединений на цеолитсодержащих катализаторах в технологии каталитического крекинга.

Степень разработанности темы

Исследования в области модернизации технологий каталитического крекинга и каталитических систем для переработки тяжелых нефтяных фракций проводятся научными коллективами Центра новых химических технологий ИК СО РАН (Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П. и др.), МГУ им. Ломоносова (Лысенко С.В., Глотов А.П. и др.), Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Загоруйко А.Н., Носков А.С., Белый А.С), Института Химии нефти СО РАН (Мурзагалеев Т.М., Восмерилов А.В., Кривцов Е.Б.), ОАО «ВНИПИнефть», АО «Газпромнефть-Каталитические системы», ПАО «СвНИИ НП», Корма А., Фромент Дж., Анчейта Дж. и др.

Недостаточно изученными являются термодинамические и кинетические закономерности превращений высокомолекулярных углеводородов и сернистых соединений гидроочищенного и негидроочищенного вакуумного газойля на цеолитсодержащих катализаторах в условиях каталитического крекинга.

Целью диссертационной работы является повышение эффективности технологии каталитического крекинга с непрерывной регенерацией катализатора на основе установленных закономерностей превращений углеводородов C_5 – C_{40} и сернистых соединений за счет вовлечения в переработку малосернистых потоков.

Для достижения поставленной цели требуется решение следующих **задач:**

1. Установить состав, физико-химические свойства и распределение углеводородов C_5 – C_{40} и сернистых соединений в сырье и продуктах процесса каталитического крекинга при переработке гидроочищенных и негидроочищенных потоков.

2. Установить термохимические параметры реакций с участием высокомолекулярных углеводородов C_{13} – C_{40+} и сернистых соединений (тиофены C_0 – C_4 , алкилбензотиофены C_0 – C_6 , C_0 – C_3 дибензотиофены и C_4 –

дибензотиофены-бензонафтотиофены) в реакциях деалкилирования, крекинга и переноса водорода методами квантово-химического моделирования структуры молекул.

3. Разработать расширенную реакционную схему процесса каталитического крекинга с учетом длины углеродной цепи, разветвленности и цикличности углеводородов и сернистых соединений на основе установленных закономерностей изменения состава сырья и продуктов процесса и термохимических параметров реакций крекинга.

4. Разработать математическое описание химических превращений углеводородов C_5 – C_{40} и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга и установить кинетические параметры реакций на основе промышленных данных об эксплуатации цеолитсодержащих катализаторов в реакторе с непрерывной регенерацией катализатора.

5. Установить закономерности распределения сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного сырья и разработать рекомендации для снижения содержания серы и увеличения выхода бензина каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков.

Научная новизна

1. На основе установленных закономерностей распределения углеводородов и сернистых соединений в гидроочищенном и негидроочищенном сырье и продуктах каталитического крекинга впервые разработана расширенная реакционная схема процесса с участием углеводородов C_1 – C_{40+} , C_0 – C_4 -тиофенов, C_0 – C_6 -алкилбензотиофенов, C_0 – C_3 -дибензотиофенов и C_4 -бензонафтотиофенов, и создана математическая модель, направленная на прогнозирование выхода, состава и экологических показателей продуктов каталитического крекинга при вовлечении в переработку остаточного нефтяного сырья. Установлено присутствие бензотиофенов и бензонафтотиофенов в составе негидроочищенного сырья каталитического крекинга в количестве 999–4486 мг/кг и 20060–23153 мг/кг соответственно, что оказывает влияние на состав продуктов крекинга.

2. Установлено, что в процессе каталитического крекинга реакции переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтотиофенов характеризуются большей термодинамической вероятностью $-(143,1-171,5)$ кДж/моль, чем реакции переноса водорода с участием C_0 – C_3 -дибензотиофенов $-(6,3-24,7)$ кДж/моль и C_0 – C_2 -бензотиофенов $-(14,1-35,9)$ кДж/моль. При этом среди реакций с участием серосодержащих соединений наибольшей скоростью характеризуются реакции: перенос водорода и конденсации с участием бензонафтотиофена ($0,25$ и $1,31$ л/(моль·с), конденсация дибензотиофенов ($0,36$ л²/(моль²·с)) и перенос водорода с участием C_0 – C_2 -бензотиофенов ($0,61$ с⁻¹).

3. Установлено, что при увеличении содержания алкилдибензотиофенов на 48000 мг/кг, содержание серы в бензине крекинга

и легком газойле увеличивается на 57 и 1260 мг/кг соответственно, содержание сероводорода в газах возрастает на 800 мг/кг. При этом более существенное влияние на содержание серы в бензине (149 мг/кг) и сероводорода (на 2500 мг/кг) оказывает увеличение бензонафтотилофенов в сырье процесса до 9900 мг/кг, что связано с протеканием реакций переноса водорода.

4. Установлено, что поддержание условий процесса каталитического превращения в лифт-реакторе расход сырья 220–265 м³/ч, расход шлама 10–25 м³/ч, кратность циркуляции катализатора 6–7 ткат/тсырья, температура крекинга 522–530 °С, при вовлечении в переработку вакуумного газойля с содержанием насыщенных углеводородов от 61,2 до 67,3 % мас., остатка гидрокрекинга и продукта депарафинизации масел в количестве 20–30 % мас. обеспечивает увеличение выхода бензина до 54,5–56,1 % мас., (6608,0–8305,1 т/сут) и снижение содержания серы в бензине со 113–22 до 74–11 мг/кг.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении термодинамических и кинетических закономерностей превращений высокомолекулярных углеводородов и серосодержащих соединений на цеолитсодержащих катализаторах крекинга, положенных в основу математического описания процесса каталитического крекинга, протекающего в лифт-реакторе (или реакторе с непрерывной регенерацией катализатора), а также состава и закономерностей распределения сернистых соединений в продуктах процесса при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья.

Практическая значимость работы заключается в разработке математической модели процесса каталитического крекинга для прогнозирования выхода и состава компонентов моторных топлив (бензиновой и дизельной фракций) с учетом содержания в них углеводородов и серосодержащих соединений (свидетельства о регистрации программ для ЭВМ № 2019660286, № 22019619236, № 2020663369, № 2020663398). Разработан алгоритм расчета содержания общей серы в сырье и продуктах процесса каталитического крекинга на основе экспериментальных данных по содержанию сернистых соединений в сырье и продуктах процесса.

Разработаны рекомендации для увеличения выхода и снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков. Показана возможность снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга до 74, 41 и 11 мг/кг для сырья с содержанием серы 1260, 780 и 240 мг/кг соответственно. Выход бензиновой фракции увеличивается до 54,5–56,1 % мас, что соответствует 6608,0–8305,1 т/сут за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля остатка гидрокрекинга и продукта депарафинизации масел в количестве 20–30 % мас. в зависимости от типа сырья. Разработанные моделирующие системы используются в учебном процессе студентами и аспирантами (направления подготовки 18.03.01,

18.04.01, 18.06.01 Химическая технология) Томского политехнического университета.

Методология и методы диссертационного исследования

В качестве единой методологической основы для проведения исследований была выбрана стратегия системного анализа с применением метода математического моделирования многокомпонентных каталитических процессов. Для экспериментального определения углеводородного состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга использован комплекс современных методов, включая методы жидкостной и двумерной газовой хроматографии, комплекс стандартных методов определения физико-химических свойств нефтяных фракций, а также квантово-химические методы моделирования структуры молекул.

Положения, выносимые на защиту

1. Предложенный формализованный механизм химических превращений веществ в процессе каталитического крекинга на цеолитсодержащих катализаторах учитывает распределение, разветвленность и цикличность углеводородов и сернистых соединений и обеспечивает высокий прогностический потенциал разработанной математической модели при переработке сырья различного состава и чувствительность к группам углеводородов и сернистых соединений.

2. Разработанная математическая модель, основанная на термодинамических и кинетических закономерностях превращений углеводородов и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга, достоверно описывает реакции крекинга, деалкилирования, переноса водорода, циклизации и конденсации при переработке вакуумного газойля и смесового сырья процесса и позволяет прогнозировать выход, состав и содержание серы в продуктах каталитического крекинга.

3. Вовлечение в переработку гидроочищенного вакуумного газойля с содержанием серы 240–1260 мг/кг малосернистых и высоконасыщенных потоков и оптимизация технологических параметров работы лифт-реактора каталитического крекинга позволяет увеличить выход бензина на 2,9–2,2 % мас. и снизить содержание сернистых соединений в топливных фракциях на 11–40 мг/кг.

Личный вклад состоит в проведении экспериментальных исследований состава сырья и продуктов процесса с использованием современных методов анализа, определении термодинамических и кинетических параметров реакций с участием сернистых соединений в процессе каталитического крекинга, обобщении теоретических данных и разработке реакционной схемы превращений сернистых соединений в процессе каталитического крекинга. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Оресиной А.А. или при ее непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: XIII Всероссийской конференции молодых ученых, специалистов и студентов «Новые технологии в газовой промышленности» (газ, нефть, энергетика) от ПАО «Газпром», 2019 г., на Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева, Томск, ТПУ, 2020–2022 гг.; XXIII Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина, 2019–2021 гг.

Публикации

По теме каталитического крекинга опубликовано 38 работ, в число которых входят 8 статей в зарубежных изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science (3 статьи в журналах категории Q1, 3 статьи в журналах категории Q3 и 1 статья Q2), 3 статьи из списка ВАК, получены 4 авторских свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 34 таблицы, библиография включает 90 наименований.

Содержание работы

Во введении аргументирована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен обзор современного состояния и перспективы развития технологии каталитического крекинга, обсуждены особенности переработки гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья, а также влияние гетероатомных соединений на показатели процесса.

Наряду с интенсивной научной работой в направлении совершенствования технологий каталитического крекинга и разработки катализаторов для снижения содержания сернистых соединений в продуктах процесса требуется создание 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.

Теоретический обзор показал, что распределение серы в сырье и продуктах каталитического крекинга существенно различаются, и зависит от типа перерабатываемого сырья (состава и предварительной обработки) и катализатора. При этом гидроочищенное сырье характеризуется наличием

Сырье	Содержание, % мас.					Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание серы, мг/кг	Молекулярная масса, кг/кмоль
	НУ	ЛАУ	САУ	ТАУ	Смолы			
ГВ-1	67,95	15,05	7,10	7,30	2,65	892,7	1520	361
ГВ-2	67,30	12,60	6,10	10,50	3,50	889,9	780	320
ГВ-3	64,00	16,95	6,75	9,75	2,55	883,6	1110	355
ГВ-4	67,40	17,35	5,45	7,70	2,05	886,4	1170	319
ГВ-5	65,25	16,40	5,45	10,15	2,85	887,8	1180	340
ГВ-6	64,70	10,90	7,50	13,20	3,70	882,3	1260	345
ГВ-7	68,20	16,15	5,50	7,85	2,20	885,4	1243	331
ГВ-8	56,50	15,20	4,95	20,85	2,50	884,1	1257	353
ГВ-9	69,25	16,05	4,90	7,35	2,45	889,1	1214	376
ГВ-10	68,80	14,95	5,25	8,80	2,15	889,6	1215	358
ГВ-11	61,20	13,20	6,40	16,40	3,20	900,2	240	382
НГВ-7	55,20	14,70	8,90	18,10	3,20	882,3	16110	345

ГВ – гидроочищенный вакуумный газойль, НГВ – негидроочищенный вакуумный газойль, НУ – насыщенные углеводороды, ЛАУ – легкие ароматические углеводороды, САУ – средние ароматические углеводороды, ТАУ – тяжелые ароматические углеводороды

Согласно полученным результатам, содержание насыщенных углеводородов в гидроочищенном вакуумном газойле изменяется в диапазоне от 56,5 до 69,3 % мас., содержание этих компонентов в негидроочищенном потоке близко (55,2 % мас.). Наибольшее общее содержание средних и тяжелых ароматических углеводородов, преимущественно ди- и полиароматики, характерно для негидроочищенного сырья процесса и составляет 27,0 % мас., высокое содержание этих компонентов наблюдается и для сырья ГВ-8 (25,8 % мас.). Содержание серы в сырье существенно различается и составляет 240–17940 мг/кг для гидроочищенного вакуумного газойля и негидроочищенного сырья.

В ходе каталитического крекирования гидроочищенного вакуумного газойля, значительная часть сернистых соединений концентрируется во фракции 195–340°C (0,085 до 0,368 % мас.). Сернистые соединения в ППФ и ББФ представлены преимущественно сероводородом (содержание сероводорода в ППФ – 0,0241 до 0,3461 %мас) и меркаптанами соответственно (0,00235 до 0,00499 %мас в ББФ). Содержание серы в бензине при переработке гидроочищенного вакуумного газойля может достигать 118 мг/кг, что существенно ограничивает долю вовлекаемого бензина на стадию компаундирования и требует доочистки сырья в среде водорода. Вместе с тем, интерес представляет установление различий в качественном и количественном составе сернистых соединений сырья и продуктов каталитического крекинга. Результаты анализа состава сернистых соединений в сырье процесса с использованием газожидкостной хроматографии представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты газожидкостной хроматографии по определению содержания сернистых соединений в сырье каталитического крекинга

Соединение	Содержание, мг/кг			
	ГВ-3	НГВ-3	НГВ-4	ГВ-4
C ₂ -бензотиофен	–	–	2	–
C ₃ -бензотиофен	–	–	38	–
C ₄ -бензотиофен	–	–	233	–
C ₅ ,C ₆ -бензотиофен	–	–	726	–
Общее содержание бензотиофенов	–	–	999	–
Дибензотиофены	40	440	183	–
C ₁ -дибензотиофен	620	3140	1596	23
C ₂ -дибензотиофен	2700	14280	3706	142
C ₃ ,C ₄ -дибензотиофен	4890	19340	3051	262
Бензонафтотиофены	–	20060	8536	427
Общее содержание дибензотиофенов	8250	57270	17062	854

Согласно полученным результатам, наибольшая доля серосодержащих компонентов в гидроочищенном и негидроочищенном вакуумном газойле представлена конденсированными ароматическими серосодержащими

компонентами, включая дибензотиофен и его производные, что связано с их низкой реакционной способностью в процессе гидрооблагораживания. Реакционная способность 1–3-кольцевых соединений серы уменьшается в следующем порядке: тиофен > бензотиофен > дибензотиофен. В гидроочищенном вакуумном газойле (ГВ-3) и негидроочищенном сырье (НГВ-3) процесса отсутствуют тиофены и бензотиофены, при этом существенные различия присутствуют в содержании высокомолекулярных сернистых соединений, а именно дибензотиофенов (854–8250 мг/кг и 17062–57270 мг/кг). Установлено, что в гидроочищенном сырье отсутствуют высокомолекулярные сернистые соединения C_4 -дибензотиофен/бензонафтотиофены, при этом содержание их в негидроочищенном потоке составляет 8536–20060 мг/кг.

Согласно полученным результатам в легком каталитическом газойле отсутствуют тиофены, при этом установлено наличие бензо- и дибензотиофенов, соотношение которых составляет 0,123 ед. Бензотиофены представлены алкилбензотиофенами с числом атомов углерода в алкильном заместителе от 1 до 6, максимум распределения наблюдается на этилбензотиофенах (790 мг/кг). Дибензотиофены легкого газойля представлены дибензотиофеном и его гомологами с длиной алкильного заместителя до C_3 . Максимальное содержание сернистых соединений в легком каталитическом газойле соответствует C_1 -дибензотиофенам (8190 мг/кг). Бензиновая фракция характеризуется наличием тиофенов (120 мг/кг).

Результаты определения состава среднестиллятной фракции каталитического крекинга методом двумерной газовой хроматографии позволили установить распределение углеводородов с учетом их цикличности и длины углеводородной цепи.

На рисунке 1 представлены результаты двумерной газовой хроматографии.

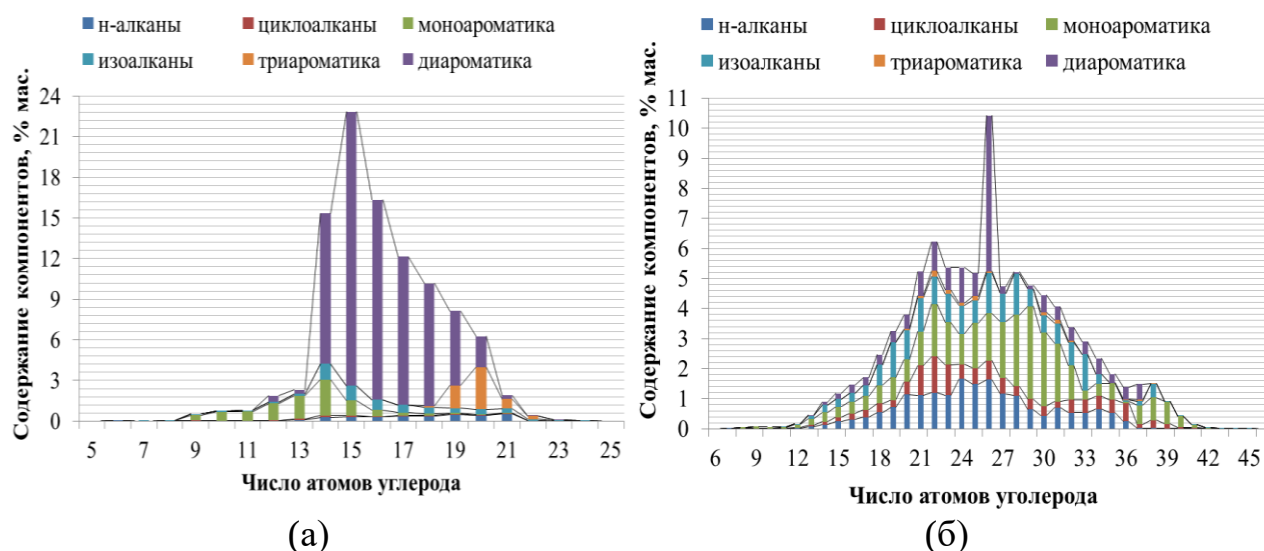


Рисунок 1 – Содержание углеводородных компонентов в легком газойле каталитического крекинга: а – ЛГ, б – ГВ

Установлено, что распределение нормальных и изоалканов по числу атомов углерода в гидроочищенном потоке (рисунок 1 (б)) соответствует 14–36 шт для н-алканов и 13–38 шт. для изоструктур соответственно. Для циклоалканов характерной длиной цепи является 13–39 шт., число атомов углерода в моно-, ди- и триароматических углеводородах составило 12–41; 14–37 и 22–25 шт. Установлено, что содержание диароматических углеводородов в легком газойле (ЛГ) (рисунок 1 (а)) при переработке гидроочищенного сырья с числом атомов углерода C_{12} – C_{22} составляет 72,6–74,9 % мас. При этом содержание моноароматических компонентов (C_7 – C_{18}) и изоалканов (C_7 – C_{18}) 9,5 и 5,8 % мас. соответственно.

Результаты экспериментальных исследований использованы при разработке расширенной реакционной схемы каталитического крекинга углеводородов и серосодержащих соединений, входящих в состав гидроочищенного и негидроочищенного сырья.

В третьей главе установлены термодинамические и кинетические закономерности превращений сернистых соединений в промышленном процессе каталитического крекинга, разработана математическая модель процесса каталитического крекинга на основе расширенной реакционной схемы процесса каталитического крекинга с учетом длины углеродной цепи, разветвлённости и цикличности углеводородов и сернистых соединений.

С использованием программного пакета Gaussian выбран набор базиса и функционал (wb97xd, 6-31G (d,p)) и определены термодинамические параметры реакций с участием углеводородов и сернистых соединений в диапазоне температур 768–848 К, что позволило оценить принципиальную осуществимость реакций в условиях каталитического крекинга. Установлено, что в интервале температур 768–848 К изменение энергии Гиббса реакции деалкилирования алкилбензотиофенов изменяется в диапазоне –(13,8–27,5) кДж/моль. Высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции циклизации C_0 – C_4 -тиофенов с олефинами –(114,0–52,6) кДж/моль и переноса водорода с образованием сероводорода из тиофенов –(78,5–94,1) кДж/моль. Изменение энергии Гиббса возрастает для реакций с участием полициклических серосодержащих соединений и снижении температуры крекинга. Установлено, что реакции переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтотиофенов характеризуются большей термодинамической вероятностью –(143,1–171,5) кДж/моль, чем реакции переноса водорода с участием C_0 – C_3 -дибезотиофенов –(6,3–24,7) кДж/моль и C_0 – C_2 -бензотиофенов –(14,1–35,9) кДж/моль, изменение энергии Гиббса реакций конденсации с образованием серосодержащего кокса составили –(277,5–210,7) и –(192,7–68,0) кДж/моль.

На основании полученных результатов разработана новая реакционная схема процесса с участием углеводородов и сернистых соединений. Согласно механизму каталитического крекинга на цеолитсодержащих катализаторах, сернистые соединения сырья превращаются в тиофены,

алкилтиофены, бензотиофены, алкилбензотиофены, при этом основными направлениями их превращения являются изомеризация, деалкилирование, алкилирование, циклизация, конденсация, крекинг.

Сернистые компоненты сырья участвуют в реакциях переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтотиофенов и алкилбензотиофенов из дибензотиофенов, а также в реакциях конденсации с образованием серосодержащего кокса. Учтено, что реакции переноса водорода протекают с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтотиофенов и алкилбензотиофенов из дибензотиофенов, Схема (рисунок 2) учитывает реакции деалкилирования алкилбензотиофенов C_4 – C_6 , их прямой циклизации с образованием дибензотиофенов, а также циклизации сероводорода с олефинами с образованием тиофенов.

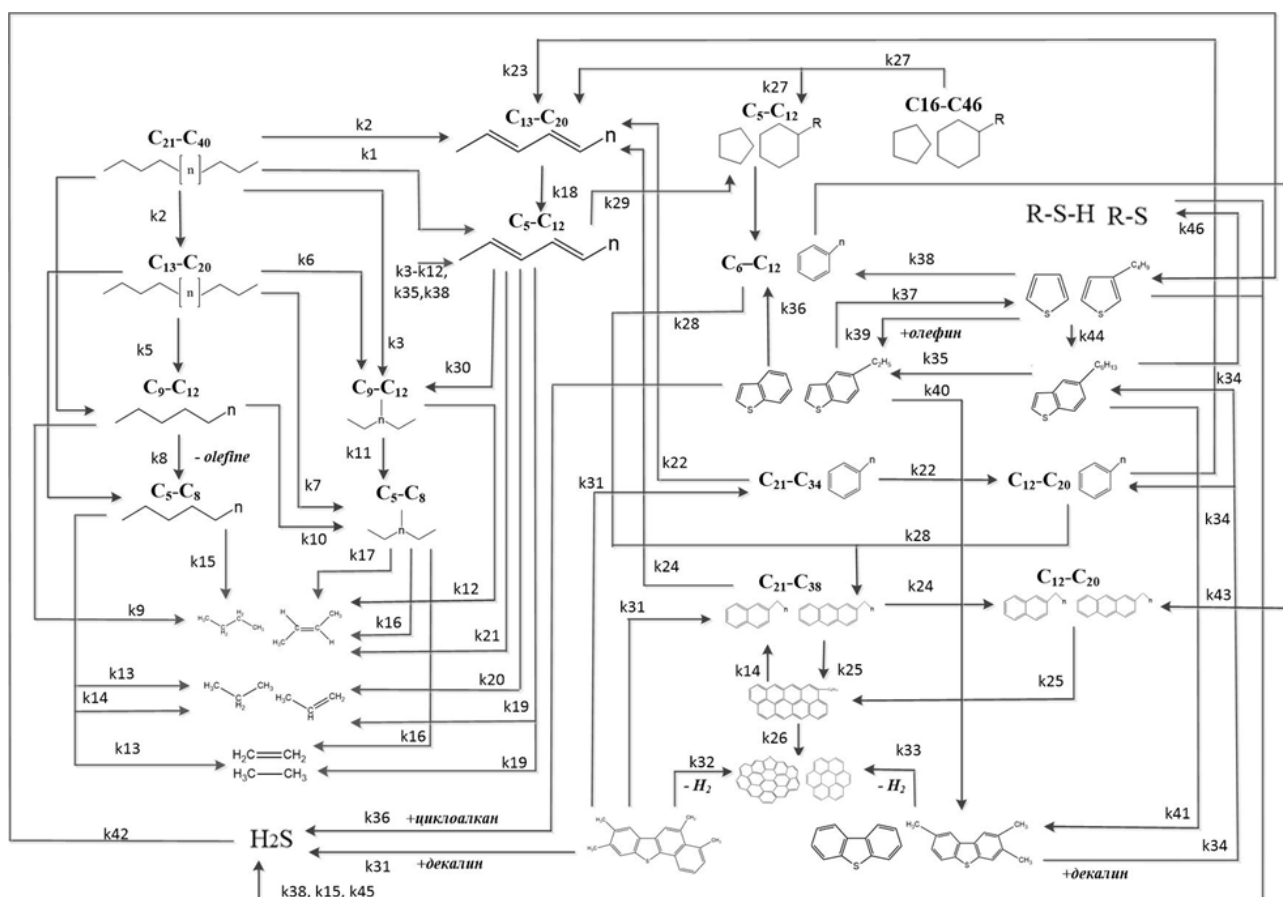


Рисунок 2 – Формализованная схема превращений углеводородов и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга

На основании реакционной схемы (рисунок 2) процесса каталитического крекинга разработана стационарная гомогенная модель адиабатического трубчатого реактора непрерывного действия, которая для математического описания процесса каталитического крекинга с участием 28 компонентов и 46 реакций.

Математическая модель представлена системой обыкновенных дифференциальных уравнений, которые описывают изменение концентраций

компонентов и температурных условий процесса. При этом учитывается изменение объема реакционной смеси и активность катализатора (1):

$$\begin{cases} q \frac{dC_i}{dl} + C_i \frac{dq}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot r_j) \\ q \rho C_p \frac{dT}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot (\Delta_r H_T^\circ) \cdot r_j) \end{cases} \quad (1)$$

начальные условия $T_0 = T_{н.р.}$, $C_i = C_0$,

где C_i – концентрации i -ой группы углеводородов, моль/м³; l – длина реактора, м; j – порядковый номер реакции; ψ – параметр дезактивации катализатора; q – объемная скорость потока, м³/с; T – температура потока, К; $(\Delta_r H_T^\circ)$ – тепловой эффект реакции, кДж/моль; $T_{н.р.}$ – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К; r_j – скорость j -й реакции, моль/(с·м³); A_t – активность катализатора, %; ρ – плотность потока (кг/м³); C_p – теплоемкость потока (Дж/кгК).

Математическая модель имеет следующие допущения:

- 1) стационарный режим работы реактора;
- 2) гомогенная модель трубчатого реактора непрерывного действия;
- 3) адиабатические условия, отсутствует теплообмен с окружающей средой;
- 4) тепловое равновесие наступает до начала реакции;
- 5) химические превращения осуществляются по формализованному механизму;
- 6) изменения объемного расхода потока происходит вследствие изменения числа молей компонентов, активности катализатора (кокс и тяжелые металлы) и основных технологических и геометрических параметров лифт-реактора.
- 7) режим пневмотранспорта.

Установлено, что в процессе каталитического крекинга среди реакций с участием серосодержащих соединений наибольшей скоростью характеризуются реакции: перенос водорода и конденсации с участием бензонафтотиофена (0,25 и 1,31 л/(моль·с), конденсация дибензотиофенов (0,36 л²/(моль²·с)) и перенос водорода с участием бензотиофенов (0,61 с⁻¹). Согласно полученным закономерностям более вероятным направлением реакции бензотиофенов при наличии донора водорода является реакции переноса водорода с образованием сероводорода при насыщении тиофенового кольца с последующим образованием сероводорода (0,61 с⁻¹), так как σ -комплекс в случае атаки тиофенового цикла является более устойчивым. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что абсолютная погрешность расчета по составу сернистых соединений в продуктах крекинга: сероводорода – 1,4Е-3, тиофенов – 3,0Е-4, бензотиофенов – 1,3Е-3, алкилбензотиофенов – 3,0 Е-4 и дибензотиофенов – 3,0Е-4. Деалкилирование алкилбензотиофеновых соединений C_3 – C_6 (0,01 л/(моль·с)) в значительной степени увеличивает содержание серы в

бензине, что приводит к образованию низкомолекулярных бензотиофенов (0,01 л/(моль·с)) и алкилбензотиофенов (0,03 л/(моль·с)).

Результаты расчетов по модели согласуются с теоретическими закономерностями превращений сернистых соединений в условиях каталитического крекинга (Рисунок 3). При увеличении температуры процесса наблюдается увеличение содержания сероводорода (на 96 мг/кг), содержание меркаптанов и общей серы в бензине проходят через максимум (температура 526 и 518 °С соответственно).

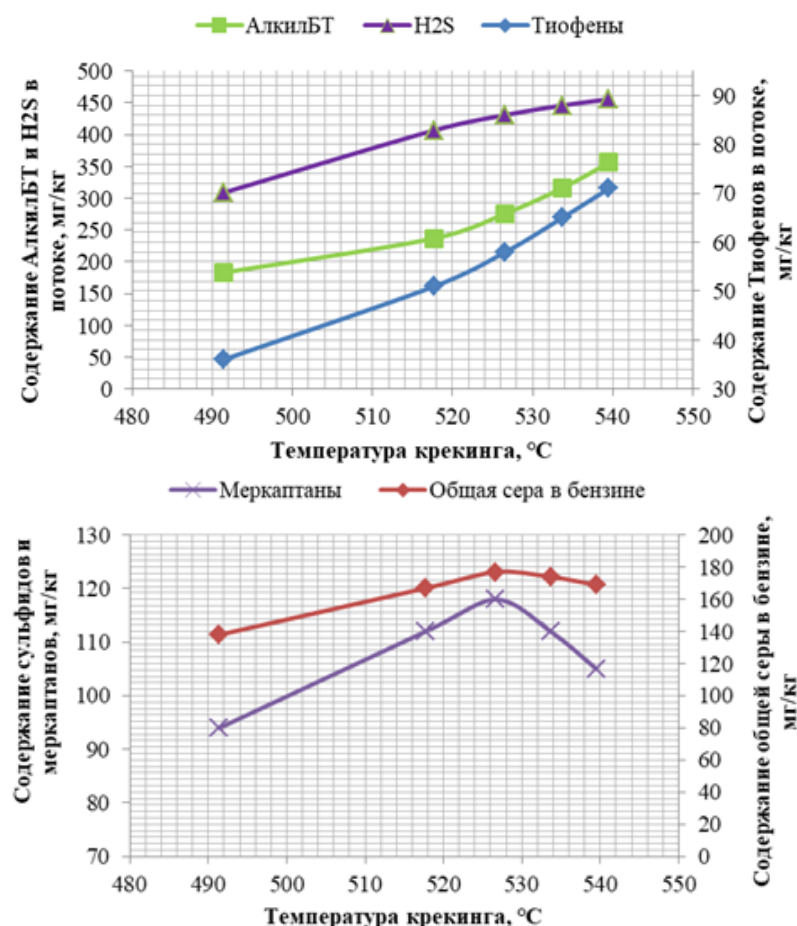


Рисунок 3 – График зависимости содержания серосодержащих соединений от температуры крекинга

На рисунке 4 приведено сравнение расчетных и производственных данных по выходу бензина (а), кокса (б) и содержанию общей серы в бензинах (в) из сырья ГВ-1–ГВ-7 и технологический режим установки. Далее выполнена оценка влияния управляющих параметров процесса на содержание серы в продуктах каталитического крекинга (температура крекинга, кратность циркуляции, температура и расход сырья).

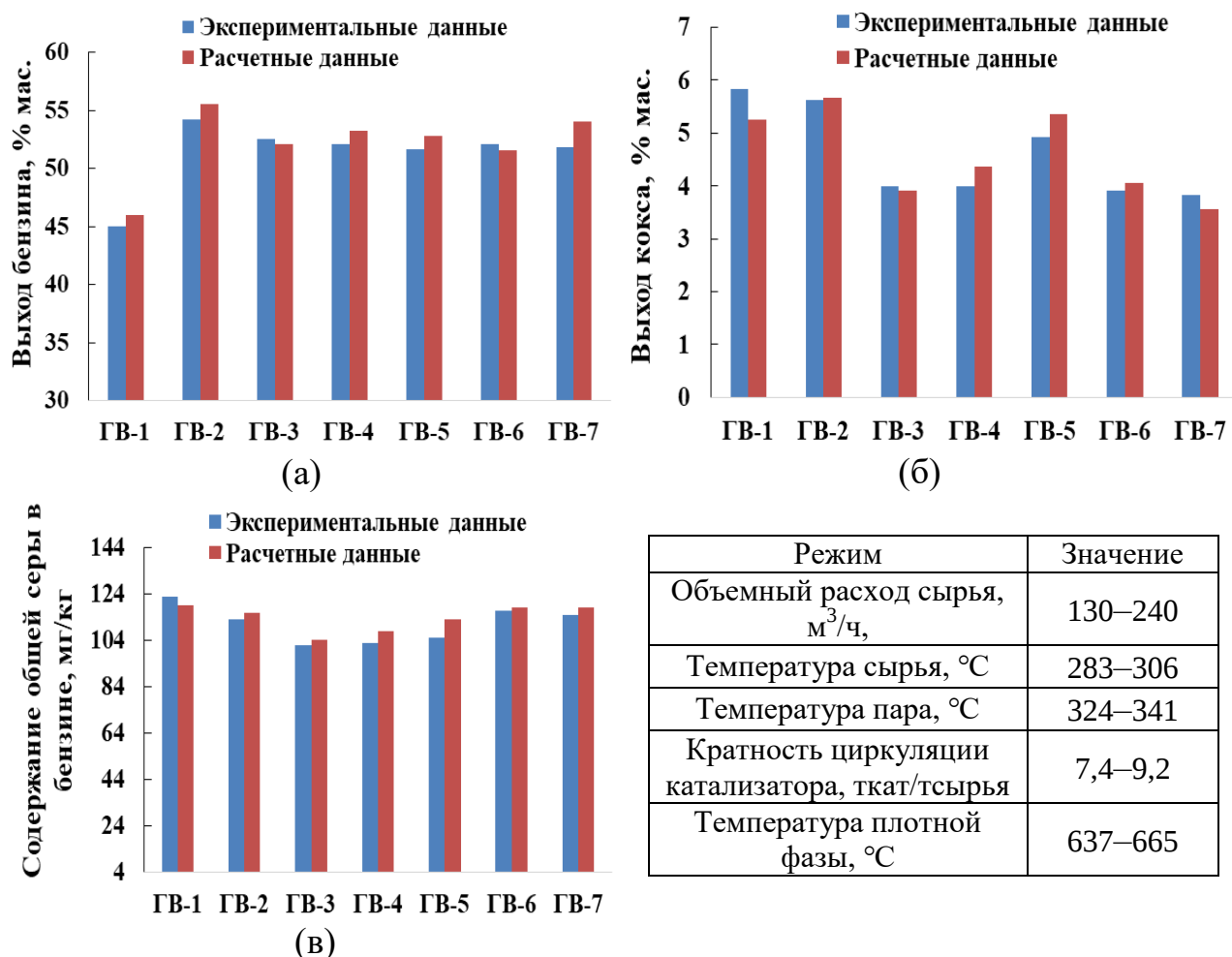


Рисунок 4 – Сравнение расчетных и производственных данных по выходу бензина (а), кокса (б) и содержанию общей серы в бензинах (в) из сырья ГВ-1–ГВ-7 и технологический режим установки

В четвертой главе установлены закономерности распределения сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного сырья с содержанием серы 1260 и 16110 мг/кг и разработаны рекомендации для увеличения выхода бензина каталитического крекинга и снижения содержания серы в нем за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков.

С учетом экспериментально установленных различий в составе сернистых соединений гидроочищенного и негидроочищенного потоков, определено влияние содержания алкилбензотиофенов, бензотиофенов и бензонафтотиофенов (увеличив содержание в 5–8 раз), содержащихся в сырье каталитического крекинга на распределение сернистых соединений в бензине и легком газойле каталитического крекинга. Установлено, что при увеличении содержания алкилдибензотиофенов на 48000 мг/кг, содержание серы в бензине крекинга и легком газойле увеличивается на 57 и 1260 мг/кг, содержание сероводорода в газах возрастает на 800 мг/кг. При увеличении содержания бензонафтотиофенов (в 8 раз) в сырье значительно возрастает сероводород в газах на 2500 мг/кг, при этом также возрастает содержание серы в бензиновых фракциях и в легком газойле на 149 мг/кг и 923 мг/кг

соответственно. Более существенное влияние на содержание сероводорода в газах крекинга оказывает наличие в сырье бензонафтотиофенов, что связано с протеканием реакций переноса водорода. На рисунке 5 представлена зависимость содержания серы в продуктах крекинга при увеличении содержания 1 – дибензотиофенов, 2 – бензонафтотиофенов, 3 – бензотиофенов в сырье на 825 мг/кг.

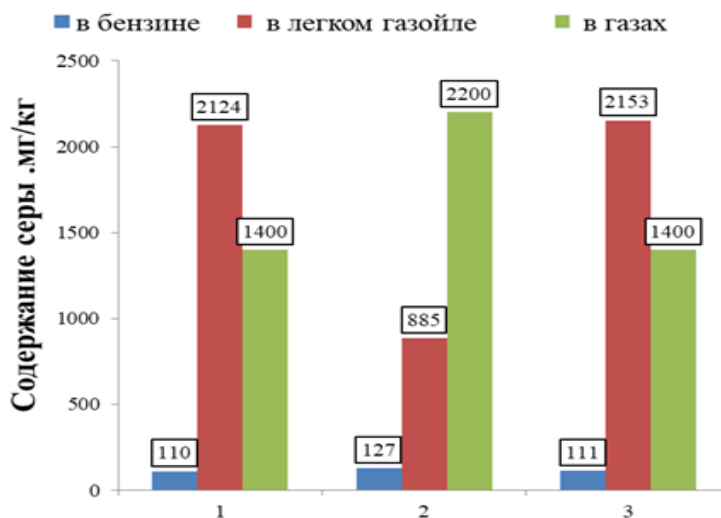


Рисунок 5 – Зависимость содержания серы в продуктах крекинга при увеличении содержания 1 – дибензотиофенов, 2 – бензонафтотиофенов, 3 – бензотиофенов в сырье в равных долях

Разработаны рекомендации для увеличения выхода и снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга при переработке сырья с соотношением насыщенных и ароматических углеводородов от 1,57 до 2,05 ед. и содержанием общей серы от 240 до 1260 мг/кг за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков (Таблица 3, 4).

Результаты экспериментальных исследований показали, что содержание серы потоке остатка гидрокрекинга и гача дистиллятного составляет 294–38 мг/кг. Согласно материальному балансу процессов гидрокрекинга и депарафинизации масел, количество остатка гидрокрекинга и гачей может достигать 529,0–1540,0 т/сут и 15,5–82,8 т/сут, что составляет 14–40 % мас. и 0,4–2,2 % мас. от базового сырья процесса каталитического крекинга.

Таблица 3 – Физико-химические свойства и углеводородный состав вакуумного газойля

Наименование	№1	№2	№3
Содержание серы, мг/кг	1260	780	240
Насыщенные углеводороды, % мас.	64,7	67,3	61,2
Легкие ароматические углеводороды, % мас.	10,9	12,6	13,2
Би- и полиароматические углеводороды, % мас.	20,7	16,6	22,4
Смолы, % мас.	3,7	3,5	3,2
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8823	0,8899	0,9002
Молекулярная масса сырья, г/моль	345	342	382

Таблица 4 – Физико-химические свойства и углеводородный состав малосернистых потоков НПЗ

Наименование	Остаток гидрокрекинга	Гач дистилят	Гач остаточный
Содержание серы, мг/кг	38	29	1147
Насыщенные углеводороды, % мас.	94,1	99,4	83,9
Легкие ароматические углеводороды, % мас.	2,2	0,2	8,4
Би- и полиароматические углеводороды, % мас.	4,0	0,2	5,0
Смолы, % мас.	2,4	0,2	2,7
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,8864	0,8845	0,8913
Молекулярная масса сырья, г/моль	408,1	766,4	709,7

Согласно прогнозным расчетам (Рисунок 6), при увеличении температуры крекинга от 490 до 540 °С выход бензиновой фракции характеризуется экстремумом (52,1–54,0 % мас.) в области температур 518–520 °С, при этом выход бензиновой фракции наибольший при переработке вакуумного газойля с наибольшим содержанием насыщенных углеводородов (67,3 % мас.). Установлено, что при переработке вакуумного газойля с соотношением насыщенных и ароматических углеводородов от 1,57 до 2,05 ед. и содержанием общей серы от 240 до 1260 мг/кг содержание общей серы в бензине каталитического крекинга изменяется от 25 до 175 мг/кг.

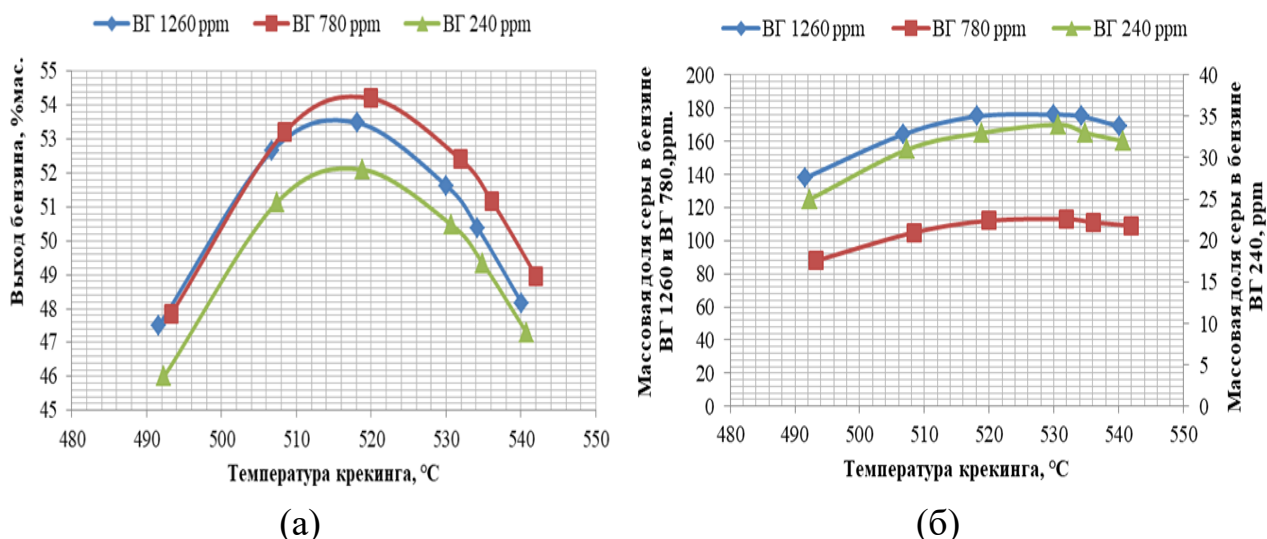


Рисунок 6 – Зависимость выхода и содержания общей серы в бензине каталитического крекинга при переработке вакуумного газойля с различным содержанием углеводородов и сернистых соединений

На рисунке 7 (а) представлена гистограмма изменения содержания серы в бензинах крекинга при увеличении малосернистого потока (остатка

гидрокрекинга и гач) до 30 % мас. Прогнозные расчеты показали, что вовлечение в переработку вакуумного газойля с различным содержанием сернистых соединений до 30 % мас. остатка гидрокрекинга или гача дистилятного обеспечивает близкое изменение содержания серы в бензине на 51 мг/кг, 36 мг/кг и 13 мг/кг для сырья с содержанием 1260, 780, 240 мг/кг.

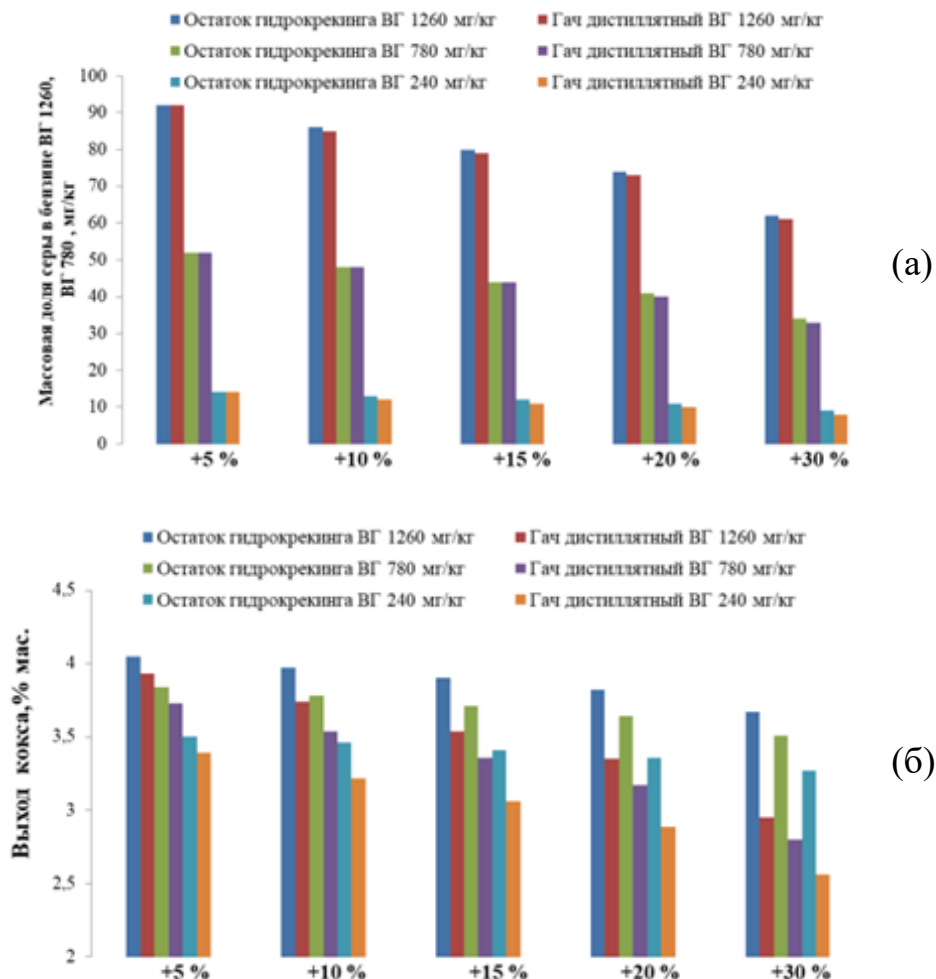


Рисунок 7 – Зависимость содержания общей серы в бензине (а) и кокса (б) каталитического крекинга при вовлечении в переработку вакуумного газойля остатка гидрокрекинга и гача дистилятного

Вместе с тем, увеличение содержания насыщенных углеводородов в сырье на 10,4 % мас., на 9,6 % мас. и на 11,5 % мас., за счет вовлечения высокопарафинистого потока, обеспечивает снижение выхода кокса (Рисунок 6 (б)) на 1,18 % мас., на 2,12 % мас. и на 1,0 % мас. (для сырья №1, 2 и 3 соответственно), что приводит к нарушению теплового режима работы установки. Для поддержания температурного режима рекомендуется увеличение расхода шлама с учетом состава и количества вовлекаемого потока.

Установлено, что при переработке малосернистого сырья (240 мг/кг), вовлечение в переработку вакуумного газойля 20,0 % остатка гидрокрекинга обеспечит снижение содержание общей серы в бензине с 22 до 11 мг/кг. Для поддержания теплового режима работы реакторно-регенераторного блока

рекомендуется увеличение расхода шлама до 20 м³/ч, выход бензиновой фракции составит 52,4 % мас. В таблице 5 представлен оптимальный технологический режим установки каталитического крекинга, при переработке смеси вакуумного газойля и 20 % мас. остатка гидрокрекинга получен бензин с низким содержанием серы (11 мг/кг), масса которого в сравнении с бензином чистого вакуумного газойля увеличилась на 36,3 тонн/ч, а выход бензина вырос на 3,4 % мас. При переработке высокосернистого сырья (780 и 1260 мг/кг) вовлечение 20 % остатка гидрокрекинга и 10 % гача дистиллятного обеспечит производство бензина с содержанием серы 33 и 61 мг/кг (2,12 и 1,85 раз), выход бензина составит 56 и 55,5 % мас. При этом для поддержания температурного режима требуется увеличение расхода шлама до 15 и 10 % мас. Увеличение (свыше 30 % мас.) вовлекаемого потока с высоким содержанием насыщенных углеводородов приводит к существенному снижению выхода кокса и октанового числа бензина.

Таблица 5 – Рекомендуемый технологический режим работы реактора каталитического крекинга при переработке низкосернистого сырья (ОГК – остаток гидрокрекинга)

Сырье	Массовый расход, т/ч	Массовый расход шлама, м ³ /ч	Температура крекинга, °С	Выход бензина, % мас. / Массовый расход бензина, т/ч	Содержание серы в бензине, мг/кг
ВГ	158,4	0	527,68	54,5 / 309,7	22
ВГ + 20 % ОГК	188,6	20	522,13	51,1 / 346,0	11

При переработке высокосернистого сырья с содержанием серы от 780 до 1260 мг/кг рекомендуемые параметры обеспечивают снижение серы в бензине в 2,12 и 1,85 раз, для обеспечения высоких стандартов качества бензина отвечающим условиям ТР ТС 013/2011 снижения содержания серы в бензинах каталитического крекинга (менее 33 и 61 мг/кг соответственно), требуется оптимизация технологического режима работы реактора гидроочистки сырья или продуктов крекинга.

В заключении подведены итоги выполненного исследования, выданы практические рекомендации по увеличению выхода бензина каталитического крекинга и снижению содержания серы в нем за счет оптимизации параметров технологического режима процесса и состава сырья путем вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков на основе установленных закономерностей превращений углеводородов и сернистых соединений на цеолитсодержащих катализаторах, сформулированы выводы по работе.

Основные выводы

1. Результаты экспериментальных исследований образцов позволили оценить различия в качественном и количественном составе сырья каталитического крекинга. Интерпретация данных полученных посредством газовой хроматографии позволила сравнить составы гидроочищенного и негидроочищенного сырья каталитического крекинга. Содержание алкилдибензотиофенов в негидроочищенном сырье в 4,5–5,8 раз выше и содержание бензонафототиофенов в 20 раз больше, чем в гидроочищенном потоке. Алкилбензотиофены отсутствуют в гидроочищенном сырье. Установлено, что бензиновая фракция характеризуется наличием тиофенов (120 мг/кг), при этом в легком каталитическом газойле установлено наличие C_1 – C_6 -бензо- и C_1 – C_3 -дибензотиофенов, соотношение которых составляет 0,123 ед.

2. В интервале температур 768–848 К изменение энергии Гиббса реакции деалкилирования алкилбензотиофенов изменяется в диапазоне $-(13,8-27,5)$ кДж/моль. Высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции циклизации C_0 – C_4 -тиофенов с олефинами $-(114,0-52,6)$ кДж/моль и переноса водорода $-(78,5-94,1)$ кДж/моль, при этом изменение энергии Гиббса возрастает при использовании полициклических серосодержащих соединений и снижении температуры процесса. Реакции переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафототиофенов характеризуются большей термодинамической вероятностью $-(143,1-171,5)$ кДж/моль, чем реакции переноса водорода с участием C_0 – C_3 -дибензотиофенов $-(6,3-24,7)$ кДж/моль и C_0 – C_2 -бензотиофенов $-(14,1-35,9)$ кДж/моль.

3. Разработанная реакционная схема каталитического крекинга, учитывающая степени разветвлённости и цикличности углеводородов и сернистых соединений и созданная на ее основе математическая модель, обеспечивает учет структурно-группового состава сырья, реакционной способности реагентов и их влияние на углеводородный состав, и распределение сернистых соединений в продуктах крекинга. И позволяет прогнозировать выходы продуктов процесса и содержание в них сернистых соединений при вовлечении в переработку как высокоароматических, так и высоконасыщенных нефтяных фракций.

4. В процессе каталитического крекинга среди реакций с участием серосодержащих соединений наибольшей скоростью характеризуются реакции: перенос водорода и конденсации с участием бензонафототиофенов (0,25 и 1,31 л/(моль·с), конденсация дибензотиофенов (0,36 л²/(моль²·с)) и перенос водорода с участием C_0 – C_2 -бензотиофенов (0,61 с⁻¹).

5. Разработана и программно-реализована математическая модель каталитического крекинга для прогнозирования выхода и состава продуктов крекинга с учетом важнейших экологических показателей, таких как содержание серы в бензиновой фракции, жирном газе и прочих продуктовых потоках промышленных установок каталитического крекинга. С

использованием математической модели выполнено прогнозирование распределения сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного сырья. Созданная математическая модель обеспечивает чувствительность к типу сернистых соединений (дибензотиофены, бензонафтоотиофены и бензотиофены), при этом относительная погрешность не превышает 3 %.

6. С применением модели разработаны рекомендации, обеспечивающие снижение содержания серы в бензине каталитического крекинга до 11 мг/кг и увеличения выхода бензиновой фракции на 726 т/сут при переработке малосернистого сырья с содержанием серы 240 мг/кг за счет вовлечения в переработку 20 % остатка гидрокрекинга и увеличения расхода шлама до 15 м³/ч. При переработке высокосернистого сырья с содержанием серы от 780 до 1260 мг/кг вовлечение 30 % малосернистого потока рекомендуемые параметры обеспечили снижение серы в бензине в 2,12 и 1,85 раз и увеличение выхода бензина на 3–4 % мас.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в центральной печати (перечень ВАК)

1. Прогнозирование эффективных режимов эксплуатации промышленной установки каталитического крекинга / Деловой журнал Neftegaz.RU. 2020. – № 10 (106). – С. 50–56.
2. Моделирование работы промышленной установки каталитического крекинга вакуумного газойля из смеси казахстанской и западно-сибирской нефти / Мир нефтепродуктов. – 2020. – № 3. – С. 6–14.
3. Прогнозирование содержания сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья / Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. № 3. – С. 204–215.

Статьи в изданиях, индексируемых базами Scopus, Web of Science

4. The quantity and amorphicity determination of oxidable coke on the zeolite-containing catalysts of cracking / Pet Coal. – 2019. – V. 61(5). – P. 1209–1213.
5. Modeling of the catalytic cracking: Catalyst deactivation by coke and heavy metals / Fuel Processing Technology. – 2020. – V. 200. – P. 106318.
6. Integrated mathematical modeling of catalytic cracking and zeolite-containing catalyst oxidative regeneration / Petroleum Science and Technology. – 2020. – P. 1532–2459.
7. The forecasting of the catalytic cracking products yield depending on the feedstock composition and the catalyst activity / Pet Coal. – 2019. – V. 61(6). – P. 1575–1581.

8. Vacuum Distillate Catalytic Cracking Technology Modelling: Feedstock and Products Composition and Properties Investigation / Pet Coal. – 2020. – V. 62(2). – P. 380–389.

9. A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition / Fuel Processing Technology. – 2021. – V. 217. – P. 10672.

Другие публикации

10. Development of a Formalized Scheme of Hydrocarbon Transformations in the Catalytic Cracking for Forecasting the Individual Composition of Gases / AIP Conference Proceedings 2285. – 2020. – P. 20014-1–20014-8.

11. Моделирование технологии каталитического крекинга с учетом группового состава вакуумного газойля // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: сборник трудов IX Международной научно-практической конференции, Томск, 27 Сентября-1 Октября 2021. – Томск: ИХН СО РАН, 2021 – С. 58.

12. Увеличение выхода бензиновой фракции в технологии каталитического крекинга с применением метода математического моделирования / Тезисы Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания института химии нефти «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» 1–5 октября 2019 года, Томск, Россия. – Томск: Издательский Дом ТГУ. – 2019. – 786 с.

13. Определение физико-химических свойств сырья и продуктов каталитической переработки вакуумного газойля из казахстанской нефти в процессах гидроочистки и крекинга / труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Том II / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2020. – С. 262–263.

14. Термодинамические закономерности превращений серосодержащих соединений в процессе каталитического крекинга / труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне. Том II / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2020. – С. 302–303.

15. Прогнозирование теплового режима работы лифт-реактора каталитического крекинга / сборник научных трудов XIII Международного научно-технического конгресса студенческого отделения общества инженеров-нефтяников – Society of Petroleum Engineers (SPE) / отв. ред. Д. А. Пезин; ТИУ. – Тюмень: ТИУ. – 2019. – С. 234–237.

16. Regularities of chemical transformations in hydrotreating of vacuum gas oil derived from kazakhstan oil / XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24) [Electronic resource]: abstracts / (September 12 - 17, 2021 in Milan, Italy – Novosibirsk, Russia). – 2021. – P. 281–282.

17. Mathematical modeling of vacuum gas oil catalytic cracking from west siberian and kazakhstan oil blend oil / XXIV International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-24). – 2021. – P.376–377.

18. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга / материалы для опубликования статьи в рамках международного симпозиума X Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства 2020». – 2020. – С. 43–44.

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

19. Расчет групп углеводородов вакуумного газойля, показателя преломления и молекулярной массы на основании данных о фракционном составе и плотности. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2020664497, 13.11.2020. Заявка № 2020663398 от 03.11.2020.

20. Расчет выхода и состава стабильного бензина и олефинсодержащего газа каталитического крекинга. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2020664773, 18.11.2020. Заявка № 2020663369 от 03.11.2020.

21. Прогнозирование выхода целевых продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля из смеси казахстанской и западно-сибирской нефти. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2019660242, 02.08.2019. Заявка № 2019619236 от 19.07.2019.

22. Расчет показателей процесса каталитического крекинга с учетом дезактивации катализатора коксом и тяжелыми металлами. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2019660286, 05.08.2019. Заявка № 2019619235 от 19.07.2019.