

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



«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
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**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук, доцент  
Назарова Галина Юрьевна

Томск – 2024

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                         | 4  |
| 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА .....                                                          | 10 |
| 1.1 Современные технологии каталитического крекинга в России.....                                                                      | 12 |
| 1.2 Технологии каталитического крекинга гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья.....                                       | 17 |
| 1.3 Каталитические композиции для снижения содержания серы в продуктах крекинга ...                                                    | 23 |
| 1.4 Каталитический крекинг композиционного сырья для снижения содержания серы в продуктах крекинга.....                                | 32 |
| 1.5 Физико-химические закономерности превращений сернистых соединений в процессе каталитического крекинга.....                         | 37 |
| 1.5.1 Сернистые соединения сырья и продуктов каталитического крекинга .....                                                            | 37 |
| 1.5.2 Распределение сернистых соединений в процессе каталитического крекинга....                                                       | 42 |
| 1.6 Методы исследования углеводородного состава и сернистых соединений нефтяных фракций, выкипающих при температуре более 300 °С ..... | 48 |
| Выводы по главе 1.....                                                                                                                 | 53 |
| 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....                                                                                                  | 55 |
| 2.1 Характеристика объекта исследования .....                                                                                          | 55 |
| 2.2 Мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга .....                                                            | 57 |
| 2.3 Экспериментальное исследование сырья и продуктов каталитического крекинга .....                                                    | 61 |
| 2.3.1 Методы исследования .....                                                                                                        | 61 |
| 2.3.2 Результаты экспериментального исследования гидроочищенного и негидроочищенного сырья процесса каталитического крекинга.....      | 64 |
| 2.3.3 Результаты экспериментального исследования продуктов процесса каталитического крекинга .....                                     | 69 |
| Выводы по главе 2.....                                                                                                                 | 71 |
| 3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ                        | 74 |
| 3.1 Термодинамические закономерности реакций сернистых соединений в процессе каталитического крекинга .....                            | 74 |
| 3.1.1 Выбор уровня квантово-химической теории .....                                                                                    | 74 |
| 3.2 Термодинамические закономерности реакций сернистых соединений в процессе каталитического крекинга .....                            | 78 |
| 3.3 Разработка реакционной схемы каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений.....                                    | 82 |
| 3.4 Разработка математической модели процесса каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений.....                       | 85 |
| 3.5 Установление кинетических параметров реакций каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений .....                   | 88 |

|                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.6 Верификация математической модели процесса каталитического крекинга с учетом превращений сернистых соединений.....                                                                                                    | 93  |
| Выводы по главе 3.....                                                                                                                                                                                                    | 100 |
| 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ ЛИФТРЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ.....                                                                                             | 103 |
| 4.1 Закономерности распределения сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга при переработке сырья различного состава.....                                                                     | 103 |
| 4.2 Закономерности влияния состава сырья и температуры крекинга на выход продуктов и распределение в них сернистых соединений .....                                                                                       | 106 |
| 4.3 Снижение содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку гидроочищенного вакуумного газойля малосернистых потоков и оптимизации технологического процесса ..... | 110 |
| Выводы по главе 4.....                                                                                                                                                                                                    | 119 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....                                                                                                                                                                                                           | 121 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                                                                                                                                   | 124 |
| Приложение А – Исходные данные, использованные для решения обратной кинетической задачи .....                                                                                                                             | 135 |
| Приложение Б – Выражения для скоростей реакций процесса каталитического крекинга...                                                                                                                                       | 137 |
| Приложение В – Результаты расчета вовлечения малосернистых потоков в вакуумный газойль .....                                                                                                                              | 139 |
| Приложение Г – Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ .....                                                                                                                                        | 140 |
| Приложение Д – Акт о внедрении .....                                                                                                                                                                                      | 144 |

## ВВЕДЕНИЕ

### 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 ( $0,36$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)) и перенос водорода с участием  $C_0$ – $C_2$ -бензотиофенов ( $0,61$  с<sup>-1</sup>).

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 бензонафтотиофенов 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 м<sup>3</sup>/ч, расход шлама 10–25 м<sup>3</sup>/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 Орешиной 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.

## **1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

По данным Министерства энергетики Российской Федерации одной из проблем в нефтяной отрасли является ухудшение физико-химических характеристик добываемой нефти (увеличение плотности и содержания серы), что требует внедрения новых технологических решений и инвестиций как в области разработки новых катализаторов, так и технологий переработки высокосернистого сырья. Завершение программы модернизации нефтеперерабатывающих заводов РФ, в рамках которой будет введено в работу более 50 установок вторичной переработки нефти, позволит достичь уровня технологий, характерного для наиболее развитых промышленных стран. К 2035 году поставлена цель достижения выхода светлых нефтепродуктов не менее 70 % [1]. На российских заводах к 2027 году планируется ввод в строй новых установок гидрокрекинга вакуумного газойля, каталитического крекинга вакуумного газойля, а также установок замедленного коксования для переработки тяжелых нефтяных остатков [2].

Технология каталитического крекинга относится к базовым процессам производства бензинов, компонентов дизельного топлива и нефтехимических газов в нефтеперерабатывающей промышленности из тяжелых нефтяных фракций, таких как вакуумный газойль (температура выше 340 °С), глубоковакуумный газойль (до 620 °С), смесевое сырье, мазут и гудрон. На сегодняшний день углубленная переработка нефтяного сырья, позволяет получать высокооктановый (ОЧИ 85-96) компонент бензина и ценный газ с высоким содержанием пропилена и бутилена.

При каталитическом крекинге с непрерывной регенерацией цеолитсодержащих катализаторов преимущественно осуществляются реакции крекинга тяжелых углеводородов в более легкие нефтяные фракции при высоких температурах и регенерации катализатора в среде воздуха. При эксплуатации сопряженной системы «реактор-регенератор» требуется строгий контроль

температуры, давления, состава сырья и кратности циркуляции катализатора для обеспечения оптимальной производительности установки.

Бензины каталитического крекинга составляют более 50 % от общего бензинового фонда, при этом основным ограничением при вовлечении бензина крекинга в процесс компаундирования товарного бензина является высокое содержание серы в продуктах, около 80–85 % серы поступает в товарный бензин с потоком бензина каталитического крекинга. Соединения серы в бензинах способствуют увеличению выбросов оксидов серы в газообразных продуктах сгорания, производимых автомобильными двигателями. Аналогичные ограничения вызваны высокими требованиями экологической безопасности к производимым компонентам моторных топлив.

Современное состояние нефтеперерабатывающей промышленности характеризуется направленностью на разработку и совершенствование отечественных технологий глубокой переработки "тяжелой" нефти, катализаторов, а также стимулирование увеличения числа процессов глубокой переработки нефтяных остатков на отечественных НПЗ.

Перспективы процесса каталитического крекинга связаны с развитием новых технологий для переработки остаточного нефтяного сырья, легких бензиновых и среднестиллятных фракций для увеличения выхода нефтехимических газов (DCC – Глубокий каталитический крекинг, CPP – каталитический пиролизный процесс, PetroFCC – Нефтехимический каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора, HS-FCC – каталитический крекинг с режимом повышенной жесткости, MAXOFIN – с максимальным выходом пропилена, FDFCC – гибкий каталитический крекинг, SCC – селективный ввод бензина и легкого газойля в лифт-реактор, IndMax – рециркуляция части продуктов крекинга ниже ввода свежего сырья для производства лёгких олефинов), включая многореакторные установки и двухступенчатую регенерацию, улучшением катализаторов за счет модификации состава, в том числе для снижения содержания серы в топливных фракциях

процесса каталитического крекинга (добавление обессеривающих добавок до 10 % [3], способные понизить концентрацию серы в бензине на 35 % и др.).

### **1.1 Современные технологии каталитического крекинга в России**

В настоящее время установки каталитического крекинга присутствуют более чем на 400 нефтеперерабатывающих заводах по всему миру, общая численность которых составляет 720 НПЗ. Сегодня конфигурация установок каталитического крекинга может включать 3 основных типа реакторов, среди которых установки с кипящим слоем катализатора, с движущимся слоем катализатора и с лифт-реактором (таблица 1).

В таблице 1 представлен список действующих установок каталитического крекинга различных поколений в России:

- Три действующие установки первого поколения типа 43-102 с мощностью 500–710 тысяч тонн в год, некоторые из которых планируется вывести из эксплуатации, также на АО «Куйбышевский НПЗ».

- Четыре установки второго поколения типа 1А/1М, ГК-3 и 43-103 с мощностью 1500–2500 тысяч тонн в год, модернизация которых проходила в период с 2001 по 2014 годы.

- Три установки третьего поколения типа Г-43-107М/1 и КТ-1/1 С-200 с мощностью 2200–2400 тысяч тонн в год, реновация которых была осуществлена в 2012–2017 годах, что позволило увеличить среднесуточную производительность по объему переработки вакуумного газойля на 4,7 %, а по выпуску стабильного бензина – на 11,8 %. Модернизация комплексов каталитического крекинга на АО «Газпромнефть-ОНПЗ» и АО «Московский НПЗ» обеспечила рост мощности по вакуумному газойлю на 20 % (до 2,4 млн. тонн по сырью) и увеличение отбора бензиновых фракций на более чем 250 тысяч тонн в год, с повышением октанового числа на 0,8 пункта при снижении содержания серы в бензине и гидроочищенном вакуумном газойле.

- Две установки типа FCC UOP с мощностью 1000–1150 тысяч тонн в год по сырью, введенные в эксплуатацию в 2016 и 2021 годах на АО «Куйбышевский

НПЗ» и ООО «Газпром нефтехим Салават», что позволило в первом случае увеличить выход светлых нефтепродуктов на 2,5 % с октановым числом 92–93 по исследовательскому методу, а на ООО «Газпром нефтехим Салават» достичь показателей октанового числа бензина 93 п. вместо 86 п. на установках первого поколения, а также повысить глубину переработки на НПЗ до 95 %.

Таблица 1 – Список действующих установок каталитического крекинга

| Поколение<br>/Установка                         | Наименование компании                | Актуальная<br>мощность,<br>тыс.т/год | Год<br>внедрения | Реконструкция |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|---------------|
| I<br>(43-102)                                   | АО «Новокуйбышевская НПЗ»            | 710                                  | 1955             | -             |
|                                                 | ОАО «Сызранский НПЗ»                 | 644                                  | 1963             | -             |
|                                                 | ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез»      | 500                                  | 1959             | 1998          |
| II<br>(1А/1М)                                   | ПАО «Башнефть-Уфанефтехим»           | 1800                                 | 1963             | 2002          |
|                                                 | АО «РНПК»                            | 2500                                 | 1966             | 2001          |
|                                                 | АО «Газпромнефть-ОНПЗ»               | 1550                                 | 1972             | -             |
|                                                 | ОАО «Славнефть-ЯНОС»                 | 1500                                 | 1967             | 2014          |
| III<br>(Г-43-107)                               | ПАО «Башнефть-УНПЗ»                  | 2200                                 | 1995             | 2016          |
|                                                 | АО «Газпромнефть-МНПЗ»               | 2400                                 | 1983             | 2017          |
|                                                 | АО «Газпромнефть-ОНПЗ»               | 2400                                 | 1994             | 2012          |
| FCC UOP                                         | АО «Куйбышевский НПЗ»                | 1150                                 | 2016             | -             |
|                                                 | ООО «Газпром нефтехим Салават»       | 1000                                 | 2021             | -             |
| УКК-1,2                                         | ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» | 2000                                 | 2010             | -             |
|                                                 |                                      | 2000                                 | 2015             | -             |
| Строительство                                   | ОАО «Сызранский НПЗ»                 | 1150                                 | 2017-2023        | -             |
|                                                 | ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» | 1800                                 | 2026             | -             |
| Технология<br>ИНХС РАН<br>ВНИПИН/<br>ВНИПИНефть | ПАО «ТАИФ-НК»                        | 1000                                 | 2006             | -             |
| AXENS                                           | АО «ТАНЕКО»                          | 1000                                 | 2021             | -             |

– Две установки УКК-1 (2010 г.) и УКК-2 (2015 г.), обеспечивающие переработку вакуумного газойля, как с предварительной гидроочисткой, так и без неё (ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»).

В 2006 году на предприятии ПАО «ТАИФ-НК» была внедрена отечественная технология каталитического крекинга. Эта установка, создавшаяся под лицензией ОАО «ВНИПИнефть», обладает производственной мощностью по сырью в один миллион тонн в год. Технология позволяет перерабатывать сернистые вакуумные дистилляты с содержанием серы до 2,5 % и пределами выкипания от 320 до 550°C, обеспечивая высокие выходы бензинового дистиллята с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИМ) 90 п. до 49 % мас.

Период с 2016 по 2024 год характеризовался значительными технологическими и экологическими преобразованиями в сфере каталитического крекинга, что позволило отрасли нефте- и газопереработки повысить эффективность и улучшить качество выпускаемой продукции. В указанный период нефтеперерабатывающие компании активно инвестировали в новейшие технологии и оборудования, что позволило повысить рентабельность производства и улучшить качество продукции.

Так, в 2016 году введена в эксплуатацию пилотная установка каталитического крекинга для тестирования катализаторов, выбора наиболее эффективных катализаторов и оптимизации технологических условий процесса («Газпромнефть-ОНПЗ»), в том числе при расширении ресурсов сырья и замены катализаторов крекинга на действующих промышленных объектах.

Наиболее современные установки каталитического крекинга в России внедрены в период с 2010 по 2021 г, среди которых установки УКК-1, УКК-2, FCC UOP на предприятиях ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», ПАО «Газпром нефтехим Салават».

Кроме того, с 2017 года на ОАО «Сызранский НПЗ» началось строительство комплекса каталитического крекинга с мощностью 1150 тысяч тонн в год. Это позволит увеличить глубину переработки нефти до 85%. До 2026 года ООО

«ЛУКОЙЛ-Пермьнефтеоргсинтез» проводит строительство комплекса, включающего установку каталитического крекинга, установку для производства высокооктановых компонентов бензина, а также объекты общезаводского хозяйства. Этот комплекс позволит повысить производство высокооктановых автомобильных бензинов и начать выпуск пропилена полимеризационной чистоты, который можно будет использовать в качестве сырья на нефтехимических производствах благодаря регулируемому выходу пропилена.

В 2021 году в городе Нижнекамске на предприятии «ТАНЕКО» была внедрена установка каталитического крекинга для переработки тяжелого нефтяного сырья. Эта установка предназначена для обработки смеси тяжелого газойля коксования, прошедшего гидроочистку. Ввод в эксплуатацию данной установки позволит увеличить производство бензинов на 550 тысяч тонн в год, доведя объемы до 1,6 миллиона тонн в год, а также увеличить производство дизельного топлива стандарта Евро-6 на 200 тысяч тонн в год до 6 миллионов тонн в год. Кроме того, выход светлых нефтепродуктов повысился с 80 до 85 % мас.

Установка каталитического крекинга обладает возможностью ежегодно перерабатывать свыше одного миллиона тонн тяжелого нефтяного сырья в высокооктановый компонент для автомобильных бензинов стандарта Евро-6. Помимо этого, продуктами установки являются легкий газойль, используемый как сырье для дизельного топлива стандарта Евро-6, и сжиженные углеводородные газы, такие как пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции.

Подводя итоги, с 2001 года модернизировано шесть установок каталитического крекинга для повышения их эффективности, увеличения производительности и улучшения экологических показателей получаемых нефтепродуктов и снижения энергопотребления.

Кроме того, модернизация НПЗ включала ввод в эксплуатацию семи новых установок каталитического крекинга, использующих как зарубежные технологии, такие как FCC UOP, так и отечественные разработки (лицензиар – ОАО

«ВНИПИнефть»), что позволило значительно повысить выход светлых нефтепродуктов и увеличить их октановое число.

Часть устаревших установок первого поколения выводятся из эксплуатации (до 2025 г.) в связи с несоответствием современным требованиям к производительности и экологической безопасности. Среди таких объектов установки типа 43-102, которые были заменены на более современные и эффективные комплексы (АО «Куйбышевский НПЗ», ПАО «Газпром нефтехим Салават»), а на ряде НПЗ строятся новые производственные объекты ООО «ЛУКОЙЛ-Пермьнефтеоргсинтез» и АО «Сызранский НПЗ».

На установках второго и третьего поколения, таких как Г-43-107М/1 и КТ-1/1 С-200, благодаря их модернизации и реновации, наблюдался устойчивый рост производительности до 20% с увеличением выпуска стабильного бензина. Были приняты меры по уменьшению содержания серы в производимой продукции, что существенно повысило экологическую безопасность выпускаемых нефтепродуктов. Проведенная модернизация на «Газпромнефть-ОНПЗ» и «Московском НПЗ» позволила снизить содержание серы в гидроочищенном вакуумном газойле и бензине. Благодаря новым технологиям и улучшенным процессам, удалось достичь значительного повышения октанового числа выпускаемых бензинов, что положительно сказалось на их качестве и эксплуатационных характеристиках.

Таким образом, существуют технологии каталитического крекинга, перерабатывающие гидроочищенные и негидроочищенные нефтяные фракции. Согласно нормам по содержанию серы в товарном бензине и дизельном топливе (не более 10 и 50 для классов К5 и К4 соответственно) высокое содержание серы в бензинах крекинга может вызывать ограничения по его вовлечению в процесс компаундирования товарного топлива [4]. Учитывая строгие экологические требования, качество получаемых нефтепродуктов на установках каталитического крекинга во многом определяется качеством сырья и катализаторов, наряду с технологическими условиями процессов его подготовки и переработки.

## **1.2 Технологии каталитического крекинга гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья**

Качество продуктов каталитического крекинга определяется качеством сырья, технологическими условиями организованными, как в реакторах каталитического крекинга, так и стадий подготовки сырья.

Сернистые соединения, содержащиеся в сырье каталитического крекинга, ухудшают качество продуктов и повышают риск коррозии оборудования, наряду с увеличением коксообразования. С увеличением содержания серы возрастает содержание сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга и в газах реакции. Одним из базовых способов снижения содержания серы в продуктах каталитического крекинга является оптимизация процессов подготовки сырья или гидроочистки продуктов процесса. Для снижения содержания сернистых соединений в товарном бензине, в первую очередь, требуется либо её удаление из сырья крекинга, или гидроочистка продуктов процесса.

При переработке гидроочищенного сырья бензин крекинга направляется на установку компаундирования товарного бензина, при этом неоптимальные условия процесса подготовки сырья каталитического крекинга, включая дефицит водорода на НПЗ, остановку блока гидроочистки или нарушения его технологического режима работы, вызывают рост содержания серы в сырье и продуктах каталитического крекинга. Анализ производственных данных показал, что содержание сернистых соединений в потоке гидроочищенного сырья может изменяться от 0,083 до 0,620 % мас., при этом содержание общей серы в бензине при переработке гидроочищенного вакуумного газойля может достигать 0,0118 % мас. ограничивая тем самым долю бензина крекинга в товарном продукте [4–9].

Вместе с тем, главной проблемой процесса каталитического крекинга при переработке негидроочищенного сырья – является высокое содержание сераорганических соединений в сырье, около 200 – 1000 мг/кг, и соответственно в продуктах реакции, что влечет негативные последствия для технологического

оборудования, усиливает дезактивацию катализаторов коксом, влияя на тепловой режим работы реакторно-регенераторного блока, и содержание серы в продуктах процесса (бензиновую фракцию и легкий газойль). Поэтому при переработке негидроочищенного сырья, продукты с высоким содержанием сераорганических соединений, как правило направляются на гидрооблагораживание до стадии компаундирования товарного топлива, поскольку не удовлетворяют современным топливным стандартам. На рисунке 1 представлена блок-схема потоков технологий каталитического крекинга гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья.

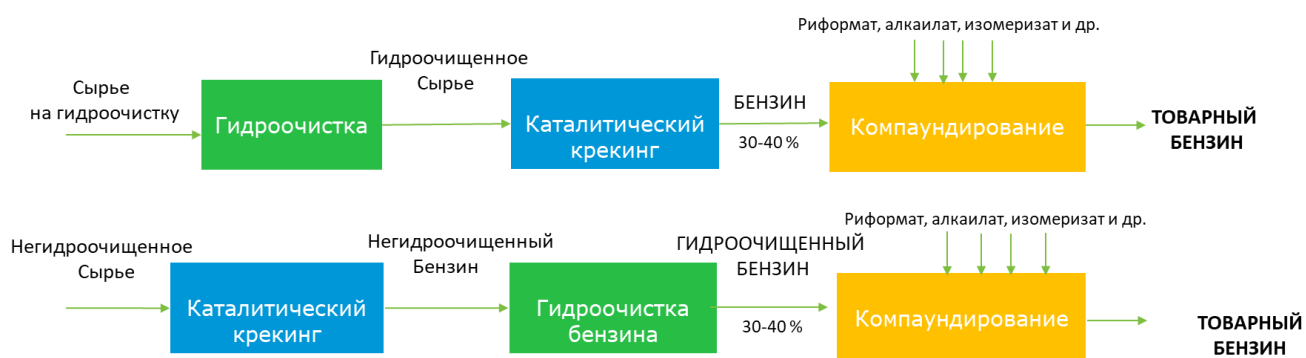


Рисунок 1 – Блок схема потоков и процессов технологий каталитического крекинга гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья

Таким образом, в настоящее время одним из предпочтительных методов для снижения содержания серы в продуктах каталитического крекинга и выбросов оксидов серы ( $\text{SO}_x$ ) из регенератора является гидроочистка топливных фракций – бензины и легкий газойль, или сырья каталитического крекинга [10]. Каталитическая гидропереработка сырья или продуктов процесса способствует помимо сернистых, азот- и кислородсодержащих соединений снижать содержание тяжелых металлов, механических примесей и смолисто-асфальтеновых компонентов, вследствие чего устойчивость к окислению продуктов возрастает.

Сравнение показателей качества негидроочищенного и гидроочищенного вакуумного дистиллята показывают, что в ходе гидроочистки в реакторе типа trickle bed с использованием промышленного кобальт-молибденового катализатора при температурах (583-643 K), часовой объемной скорости жидкости

(1,5-3,75 ч<sup>-1</sup>), соотношением водорода к маслу 250 л/л и постоянным давлением водорода на уровне 3,5 МПа, содержание общей серы уменьшается примерно в 1,5 раза. При этом существенно снижаются плотность и температуры кипения фракций вследствие протекания реакций мягкого гидрокрекинга [11]. Кроме того, химический состав гидроочищенного потока характеризуется увеличением анилиновой точки на 2,5 К, что приводит к уменьшению содержания ароматических соединений.

В работе [12] осуществляется сравнение бензинов, полученных из гидроочищенного и негидроочищенного сырья в процессе крекинга. Результаты показывают, что использование гидроочищенного сырья позволяет увеличить выход бензиновой фракции на 8 % мас. по сравнению с использованием негидроочищенного сырья при прочих равных условиях. Применение гидроочищенного сырья в процессе каталитического крекинга способствует достижению наименьшего уровня содержания серы в бензине (13 мг/кг) по сравнению с содержанием серы (775 мг/кг) в той же фракции, полученной путем крекинга негидроочищенного сырья.

Вместе с тем, основным недостатком гидроочистки бензинов каталитического крекинга является снижение октанового числа бензиновой фракции вследствие снижения содержания олефинов и ароматических компонентов за счёт протекания реакций гидрирования в реакторах гидроочистки.

Авторы работы [13] проводят сравнительный анализ показателей процесса каталитического крекинга гидроочищенного и негидроочищенного вакуумного газойля. Сравнение показателей качества показало, что гидроочищенное сырьё характеризуется содержанием серы 351 мг/кг и молекулярной массой – 366 г/моль. При этом до гидроочистки содержание серы и молекулярная масса потока составляла 15000 мг/кг, что в 43 раза выше, и 379 г/моль.

Анализ производственных данных, представленный в работе, показывает, что в бензине, полученном из негидроочищенного сырья, содержание серы составляет 1600 мг/кг при переработке гидроочищенного сырья содержание серы в бензине снижается до 13 мг/кг. Бензины, полученные из гидроочищенного

сырья, характеризуются более высоким содержанием парафиновых углеводородов (на 4 % масс.) при одновременном уменьшении содержания ароматических соединений (на 1,75 % мас.), что, в свою очередь, приводит к снижению октанового числа этих бензинов. Поэтому удаление серосодержащих соединений при ограничении гидрирования олефинов является ключевым моментом для сохранения высокой детонационной стойкости топлива.

В работе [14] представлен способ переработки тяжелого углеводородного сырья (негидроочищенного и гидроочищенного вакуумного дистиллята (таблица 2)) электромагнитным излучением с частотой 40-55 МГц, мощностью 0,2-0,5 кВт, при температуре 50-70°C, атмосферном давлении и времени обработки 1-24 ч, с последующим каталитическим крекингом обработанного сырья в присутствии цеолитсодержащего катализатора при температурах 380-500°C и разделением полученных продуктов. Представлено сравнение свойств сырья процесса каталитического крекинга и свойства бензиновых фракций, полученных при температуре 500 °C из указанных типов сырья (таблица 3).

Таблица 2 – Свойства сырья каталитического крекинга [14]

| Наименование показателей                     | Значение показателей |      |
|----------------------------------------------|----------------------|------|
| Фракционный состав                           | ВГ                   | НВГ  |
| Температура, °C                              |                      |      |
| Начало кипения                               | 258                  | 321  |
| 10 % отгон                                   | 350                  | 372  |
| 50 % отгон                                   | 423                  | 435  |
| Конец кипения                                | 525                  | 536  |
| Плотность сырья при 20 °C, кг/м <sup>3</sup> | 885                  | 906  |
| Массовая доля серы, %                        | 0,05                 | 1,77 |

Разработанный способ способствует упрощению технологии переработки тяжелого углеводородного сырья, снижение температуры крекинга, проведение процесса при атмосферном давлении, увеличение выхода светлых нефтепродуктов, снижение газо- и коксообразования, повышение октанового числа бензиновых фракций.

Результаты исследования показали, что при переработке двух типов сырья, различающихся по содержанию серы в 35,74 раза, состав бензина каталитического крекинга до активации близки, при этом основное отличие бензина, полученного из негидроочищенного вакуумного дистиллята заключалось в более высоком содержании парафинов (на 7 % мас.) и меньшим содержанием нафтенов (на 7 % мас.), что видно из таблицы 2.

Таблица 3 – Свойства бензиновой фракции каталитического крекинга при 500 °С [14]

| Показатели                                   | ВГ            | НВГ | ВГ              | НВГ |
|----------------------------------------------|---------------|-----|-----------------|-----|
|                                              | Без активации |     | После активации |     |
| Парафины, %мас                               | 17            | 24  | 15              | 21  |
| Олефины, %мас                                | 32            | 32  | 28              | 26  |
| Нафтены, %мас                                | 14            | 7   | 12              | 5   |
| Ароматические соединения, %мас               | 37            | 37  | 45              | 48  |
| Октановое число по исследовательскому методу | 94            | 94  | 95              | 96  |

При этом предварительная активация сырья крекинга, под которой подразумевается предварительная волновая обработка в условиях электромагнитного излучения при температуре 50-70 °С с использованием высокочастотного активатора, который установлен на выходе из установки гидроочистки для подачи продуктов на установку крекинга, влияет на углеводородный состав и октановое число получаемых бензинов. Так, октановое число, измеренное по исследовательскому методу, увеличивается на 2 и 1 пункт при переработке негидроочищенного и гидроочищенного потоков за счет увеличения содержания ароматических углеводородов в потоке, наряду со снижением содержания парафиновых углеводородов на 7-6 % мас. и увеличением олефиновых углеводородов на 0-2 % мас., соответственно для негидроочищенного и гидроочищенного сырья. В своей работе авторы показывают, что активация сырья приводит к увеличению выходов целевых

продуктов каталитического крекинга, это также согласуется и с использованием смешанного сырья (вакуумный газойль + мазут (10–20%)) [14].

Выбор оптимальной температуры, основывающейся на характеристиках катализатора и сырья, играет ключевую роль в процессе и зависит от времени контакта, технологической схемы, конструкции реакторного блока и целей, с которыми осуществляется данный процесс. Повышение температуры способствует увеличению глубины конверсии сырья и снижению выхода бензина, а также усиливает образование кокса и увеличивает степень ароматизации продуктов крекинга. Это, в свою очередь, ведёт к повышению октанового числа бензина и снижению цетанового числа компонентов дизельного топлива. Максимальный выход газойлевых фракций достигается при относительно низких температурах крекинга, тогда как для получения значительного объема бензина и углеводородов  $C_3-C_4$  предпочтительнее использовать более высокие температуры. [15,16].

Наряду с процессами гидроочистки сырья и продуктов каталитического крекинга на производстве используют способ снижения пределов выкипания бензиновой фракции, что приводит к снижению производства компонентов товарного топлива и ухудшению их качества (октановое и цетановые числа).

Другие способы очистки бензинов каталитического крекинга от сернистых соединений включают окисление, экстракцию, адсорбцию с использованием металлсодержащих адсорбентов ( $Ni/ZnO$ ,  $Fe/ZnO$ ,  $Co/ZnO$  на  $SiO_2$   $Al_2O_3$ ), реакционную ректификацию. В работе [17] исследован процесс реактивной адсорбционной десульфуризации (RADS) трех образцов бензина каталитического крекинга с содержанием серы от 239 до 1316 мг/г с использованием металлсодержащих адсорбентов ( $Ni/ZnO$   $SiO_2Al_2O_3$ ) при протекании процесса в псевдоожиженном слое в среде водорода. Снижение содержания серы достигает до 1 мг/г, состав бензина после процесса десульфуризации (10 часов) характеризуется увеличением содержания парафинов нормального и разветвленной структуры (на 3,54 % мас.), ароматических и нафтеновых углеводородов на 1,45 и 0,91 % мас. соответственно и снижению содержания

олефинов на 5,89 % мас. При этом скорость насыщения олефинов снижается с увеличением времени реакции, что связано с сульфидированием и коксоотложениями на сорбенте.

Преимуществом такого подхода является протекание реакции активного металла с серосодержащим соединением в среде водорода с образованием сульфидов металлов и высвобождением углеводородной части сернистого соединения в технологический поток. Далее протекает регенерация металлических центров путем протекания реакции сульфида металла с  $ZnO$  с образованием  $ZnS$  и высвобождением активного металла. Безусловно процесс сопровождается снижением октанового числа бензина каталитического крекинга на 1.1 пункт при протекании процесса с неподвижным слоем катализатора [18].

Таким образом, проблема снижения содержания серы в продуктах каталитического крекинга остается актуальной и требует строго контроля и прогнозирования выхода и качества продуктов установок каталитического крекинга с оценкой экологических показателей топливных фракций в условиях изменения углеводородного состава и распределения сернистых соединений в сырье процесса. Выбор оптимального способа для снижения содержания серы в бензинах каталитического крекинга определяется в первую очередь экономическими факторами, специфичными для конкретного нефтеперерабатывающего завода и сырья. Указанные технологические решения требуют значительных капиталовложений [10], поэтому существуют способы удаления сернистых соединений непосредственно в процессе каталитического крекинга путем ввода обессеривающих добавок.

### **1.3 Каталитические композиции для снижения содержания серы в продуктах крекинга**

Наряду с внедрением новых и модернизированных установок каталитического крекинга, которые являются более гибкими в эксплуатации, исследования в области разработки новых цеолитосодержащих составов

каталитических композиций способствуют более быстрой адаптации к изменениям на рынке нефти и нефтепродуктов.

За период становления российской и зарубежной нефтепереработки был достигнут значительный прогресс в развитии каталитических процессов, что связано как с внедрением новых технологических и конструкционных решений, так и с совершенствованием состава и структурно-селективных свойств катализаторов крекинга при переходе от природных глин (смесей различных алюмосиликатов), использующихся с 1936 г, к синтетическим микросферическим катализаторам крекинга, внедренным в 1971 г, минуя этап производства шариковых алюмосиликатных катализаторов в 1940-ых годах.

В России в настоящее время активно функционирует 12 установок каталитического крекинга, для работы которых требуется около 12 тысяч тонн катализаторов в год. По прогнозам экспертов, в ближайшие несколько лет этот объем может увеличиться до более, чем 14 тысяч тонн катализаторов в год [19].

Национальный проект строительства нового производства катализаторов нефтепереработки решает задачи импортозамещения и развития экспорта. В 2016 году «Газпром нефть» начал активно возводить современный комплекс по производству высокотехнологичных катализаторов для нефтепереработки.

Реализуемый комплекс охватывает выполнение широкого спектра задач:

- Разработка новых типов катализаторов;
- Масштабирование технологий их производства;
- Проведение сравнительных и ресурсных испытаний катализаторов;
- Подбор оптимальных катализаторов для процессов переработки;
- Оптимизация технологических процессов переработки нефти;
- Контроль качества используемого сырья и производимых катализаторов;
- Исследование процессов, связанных с катализом;
- Испытание различных типов сырья для определения их характеристик и свойств.

В 2016 создан и развивается многофункциональный центр по разработке технологий производства и тестированию катализаторов. Совокупная годовая мощность производства составит 21 тыс. тонн: 4 тыс. тонн катализаторов гидроочистки, 2 тыс. тонн катализаторов гидрокрекинга и 15 тыс. тонн катализаторов каталитического крекинга. Эти катализаторы необходимы для ключевых процессов вторичной переработки нефти и позволяют производить моторные топлива стандарта Евро-5. В 2021 году была запущена пилотная установка. Пилотные установки – это уменьшенные производственные комплексы, позволяющие точно моделировать сложные каталитические процессы. Новое оборудование обеспечит эффективную работу с катализаторами гидропроцессов.

Компания «Газпром нефть» в сотрудничестве с Институтом катализа имени Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск) разработала технологию производства катализаторов для гидрогенизационных процессов. Уникальность технологии производства катализаторов крекинга включает использование уникального цеолита в качестве активного компонента катализатора, применение высокоактивной алюмосиликатной матрицы. Компания планирует занять более 70% рынка катализаторов для каталитического крекинга и гидропроцессов. У компании есть возможность полностью обеспечить Российский рынок катализаторов, а остальная продукция будет направлена на экспорт. Гидроочистка вакуумного газойля позволяет существенно снизить содержание серы в сырье крекинга. Пилотные партии катализаторов гидроочистки дизельного топлива и гидроочистки вакуумного газойля демонстрируют показатели выше образцов ведущих западных производителей. Содержанию серы в продуктах гидроочистки удалось снизить примерно в два раза: так содержание серы в ВГО при 360 °С снижается с 748 до 369 мг/кг, при 375 °С – с 239 до 138 мг/кг, при 390 °С – со 164 до 85 мг/кг. Для отечественного катализатора гидроочистки заметна более высокая активность катализатора, что гарантирует увеличенный срок службы.

В 2021 году в России был основан первый научно-исследовательский центр по испытанию катализаторов – Селектум, принадлежащий «Газпром нефти». Уже

с 2023 года на установках каталитического крекинга в Омске начали использовать катализаторы, разработанные этим центром. Применение катализаторов Селектум позволяет добиться значительных улучшений в процессах переработки нефти: использование серии катализаторов для увеличения выхода бензина повышает его выход на 5%, серия для увеличения выхода олефинов обеспечивает рост выходного продукта до 8%, при этом октановое число топлива увеличивается на 0,7 пунктов. Специальная серия катализаторов для переработки тяжелого сырья позволяет увеличить содержание тяжелых металлов в продуктах до 5000 мг/кг.

Использование таких катализаторов позволяет увеличить выход бензина примерно на 3% при неизменном объеме перерабатываемой нефти. Для всей промышленности каталитического крекинга в России потенциальный дополнительный экономический эффект может составить до 15 млрд рублей в год. Кроме того, эти катализаторы продлевают срок службы, что снижает частоту их замены на установках НПЗ. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению времени простоя производственных мощностей и, следовательно, к увеличению объемов производства. Так, применение отечественных катализаторов крекинга в период с 2010 по 2018 г. позволило повысить эксплуатацию катализаторов крекинга на ОНПЗ при этом выход бензина повысилась с 43 до 56 % и конверсию до 85 %. Например, в 2014 на Газпромнефть-МНПЗ выполнена замена катализатора крекинга западного производителя на катализатор «Газпром нефти». Это позволило повысить выход бензиновой фракции с 51,5 до 55,0 %, выход светлых фракций с 64,2 до 68,0 %, а также повысить конверсию с 80,0 до 81,8 %.

Бицеолитный катализатор крекинга, который поставляется на Московском заводе, является результатом совместной работы сотрудников Омского НПЗ и ученых Института катализа СО РАН. Этот катализатор находит применение в технологии каталитического крекинга. Производство данного типа катализаторов было освоено на двух установках крекинга Омского-ГПН в 2012 году, что подчеркивает его высокую эффективность и надежность [20].

На сегодняшний день доступна широкая номенклатура катализаторов различного назначения, которые отличаются составом и структурно-

селективными свойствами. Модификация катализаторов с добавками и оптимизация их состава с учетом характеристик перерабатываемого сырья позволяет гибко адаптироваться к требованиям рынка. Использование катализаторов таких как GENESIS FCC Catalyst, Endurance, AMBER, Upgrader и других способствует увеличению селективности и поддержанию активности на протяжении длительного времени при устойчивости к металлам. Для достижения максимального выхода и повышения октанового числа бензина применяются катализаторы ALCYON FCC Catalyst, IMPACT FCC Catalyst, Aegis, Авангард и другие, адаптированные к составу перерабатываемого сырья. Для обеспечения высокого выхода легких алкенов и соответствия строгим экологическим требованиям к моторному топливу используются катализаторы PMC FCC Catalyst, AFX, Action для бутилена, а также SuRCA FCC Catalyst для снижения содержания серы в продуктах.

К отдельной группе относятся обессеривающие добавки к катализаторам на стадии каталитической конверсии для снижения содержания серы в жидких продуктах процесса. Среди которых композиции, содержащие металлы или оксиды металлов на носителе (структурированных мезопористых оксидов кремния (MCM-41), оксидах алюминия, титана, гидротальцит, и др.). К металлам, используемым для синтеза добавок относятся металлы I-V групп таблицы Менделеева: никель, медь, цинк, серебро, кадмий, индий, олово, ртуть, таллий, свинец, висмут [21].

Добавление специальных добавок к катализаторам в процессе каталитического крекинга значительно улучшает эффективность снижения содержания серы в бензине. Эти добавки работают по различным механизмам, включая адсорбцию и каталитическое разложение, оксидирование, гидродесульфуризацию и специфические реакции с серосодержащими соединениями. Комбинированное использование этих механизмов позволяет достичь более чистого топлива с меньшим содержанием серы, что положительно сказывается на окружающей среде и эффективности двигателей внутреннего сгорания.

Добавки могут содержать материалы, обладающие высокой адсорбционной способностью по отношению к серосодержащим соединениям. Эти материалы адсорбируют серосодержащие молекулы (например, меркаптаны, тиолы, тиофены и т.д.) на своей поверхности. Далее происходит каталитическая реакция, в ходе которой серосодержащие соединения разлагаются с образованием газообразного сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) и углеводородов. Молекулы серосодержащих соединений адсорбируются на поверхности добавки. После адсорбции происходит разрыв связей C-S под действием катализатора с образованием поверхностного комплекса.  $\text{H}_2\text{S}$  и новые углеводороды десорбируются с поверхности катализатора, снижая содержание серы в конечных продуктах.

Некоторые добавки, содержащие оксиды металлов (например, оксид молибдена, вольфрама или ванадия), могут окислять серосодержащие соединения до оксидов серы (например, оксид серы IV). Эти оксиды серы обычно выносятся из реакционной зоны с продуктами реакции. В результате окисления образуются менее стабильные серосодержащие соединения, которые легче удаляются из смеси углеводородов.

Некоторые добавки разработаны для селективного взаимодействия с органическими серосодержащими соединениями. Эти добавки могут превращать сложные серосодержащие молекулы в более простые, которые легко удаляются. Перераспределение алкильных групп во время крекинга, что делает серосодержащие соединения более реакционноспособными и лёгкими для удаления. Так, крупные серосодержащие молекулы сначала превращаются в тиофены, которые затем легче подвергаются разрыву связей C-S.

Авторами [14] было определено, что с использованием цеолитсодержащего катализатора крекинга с добавлением никеля (0,5 % мас.) заметно снижается суммированный выход кокса и газа (в 2 раза), октановое число бензиновой фракции достигнет 98 п. (ОЧИ), а содержание серы уменьшится на 30 %. При этом если катализатор с добавлением никеля пассивирован 0,5 % мас. сурьмы, то можно достичь максимальный выход бензиновой фракции (до 56 %), ОЧИ станет равным 96 п., а содержание серы останется прежним.

В свою очередь применение катализаторов, обеспечивающих высокие скорости переноса водорода способны расщепить углеводороды при достаточно низких температурах для данного процесса (360 °C). Авторами [22] был сделан вывод, что значение энергии активации стремится к уменьшению с повышением молекулярной массы углеводородов. При этом скорость процесса становится в два раза больше при увеличении температуры каждые 12°C от 370 до 425°C, от 450°C – каждые 14°C, свыше 600°C – каждые 17 °C. Для того чтобы повысить содержание легких продуктов процесса и снизить выход кокса и шлама необходимо повышать температуру процесса при постоянстве давления и степени превращения.

В работе [23] было установлено, что способность добавок к снижению содержания серы уменьшается в ряду  $\text{Zn/Mg(Al)O} - \text{ZrO/Al}_2\text{O}_3 - \text{Zn/TiO}_2 - \text{Mn/Al}_2\text{O}_3$ , при этом первая добавка способствуют увеличению продукта реакции – кокса [24,25].

Существуют катализаторы, состоящие из оксидов металлов с кислотными свойствами Льюиса, которые наносятся на оксид алюминия, гидротальцит, диоксид титана или магний-алюминиевые шпинели. Наилучшие добавки гармонично сочетают высокую кислотность и хорошую доступность для сернистых молекул, обеспечивая снижение серы в широком диапазоне температур кипения бензиновой фракции. При взаимодействии катализатора с сырьем непосредственно в реакторе некоторые образцы показывают снижение серы в бензиновой фракции негидроочищенного сырья до 45 %. По данным компании Grace Davison, использование добавок на основе оксида цинка позволяло снизить содержание серы в бензине до 40 % [26].

Кроме того, добавка, состоящая из льюисовского кислотного компонента и оксида титана, демонстрирует снижение общего содержания серы в бензинах на 46 %. Катализатор, включающий оксалат ванадия и оксид алюминия с содержанием ванадия до 5 % мас., способен снижать уровень серы в бензинах до 55-65 % [27].

Добавка на основе  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  обеспечивает на 1,3 % мас. более высокую конверсию, чем катализатор без добавок. Снижается содержание серы в бензиновой фракции на максимальные 15,5% по сравнению с добавками на основе цинка и магния (14,11% и 11,02%). Добавка на меди имеет больше мезопор, что также является важной особенностью для диффузии веществ для усиления синергии между типами кислот и, таким образом, повышения эффективности удаления серы [28]

Добавки Zn, Na и F на оксиде алюминия неактивны в конверсии тиофена, но селективно расщепляют тетрагидротиофен на  $\text{H}_2\text{S}$  и бутadiен в следующем порядке активности:  $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Напротив, при смешивании с катализатором крекинга добавка  $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализирует значительную конверсию как тетрагидротиофен, так и (алкил)тиофена, что приводит к значительному снижению их содержания в бензиновой фракции. Это иллюстрирует, что добавки для снижения содержания серы в бензине на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижают содержание тиофеновых соединений за счет эффективного разложения тетрагидротиофена, полученного путем переноса водорода на катализаторах крекинга [29].

Сначала молекула тетрагидротиофена координируется с сильным кислотно-основным центром Льюиса по атому серы. Это приводит к разрыву C-S связи и образованию поверхностной -ОН группы и тиолат-иона. Этот тиолат-ион затем может десорбироваться с поверхности в виде меркаптана либо подвергаться бета-элиминированию, что в свою очередь приводит к разрыву C-S связи и образованию -SH группы на поверхности и молекулы бутadiена. Вицинальные -SH и -ОН группы могут затем взаимодействовать с образованием сероводорода [30].

Авторы в работе [20,31] исследовали крекинг 2-метилтиофена и бензотиофена, используя различные Н-доноры (кумол, ундекан, декалин) на промышленном катализаторе с добавками на основе цеолита H-ZSM-5 и Mg-Al шпинелей при температуре 500 °C. Авторами было подтверждено, что степень

превращения сернистых соединений зависит от Н-донорной активности углеводородов в сырье и увеличивается в ряду: арены < парафины < нафтены.

Кроме того, существуют способы снижения содержания серы в жидких продуктах каталитического крекинга путем их сорбции и уноса в регенератор с последующим дожигом – сорбционная десульфурация, такие добавки адсорбируют сернистые соединения на своей поверхности. Позже сера может быть удалена вместе с отработанными добавками или в регенераторе. Добавки могут содержать гидротропные агенты, которые способствуют гидрогенолизу связей C-S в серосодержащих соединениях в присутствии водорода. Гидродесульфуризация приводит к образованию сероводорода и углеводородов с меньшим содержанием серы. Это может включать стадии: присоединение водорода к серосодержащим молекулам. Под воздействием гидротропного агента происходит каталитический разрыв C-S связи.

Таким образом, процесс удаления серы из различных соединений (меркаптаны, тиофены, бензотиофены и его производные) в ходе каталитического крекинга с добавками до конца не изучен, однако в научной литературе выдвигаются четыре основных механизма их превращений. Согласно первому, меркаптаны адсорбируются на поверхности добавки, после чего подвергаются крекингу до образования сероводорода, по второму механизму, тиофены подвергаются процессу алкилирования с последующим крекингом с образованием сероводорода. Согласно четвертому направлению превращений, дибензотиофен и его алкилпроизводные адсорбируются на поверхности добавки и превращаются в кокс, в регенераторе сера из кокса преобразуется в оксиды серы.

Наряду с характеристиками катализатора и параметрами технологического режима, значительное влияние на состав и выход продуктов каталитического крекинга, а также экологические показатели топливных фракций, оказывают свойства сырья. Технологии переработки негидроочищенного сырья и потоков с высоким содержанием серы на установках каталитического крекинга характеризуется более интенсивным коксообразованием и в ряде случаев

требуется оптимизации сырья на установки каталитического крекинга при вовлечении малосернистых и высоконасыщенных потоков.

Вместе с тем, учитывая высокую потребность в расширении ресурсов сырья установок каталитического крекинга в связи с широким внедрением технологий гидрокрекинга, а также ухудшение показателей качества нефти, требуются разработка надежных инструментов для прогнозирования и оптимизации процессов переработки смесового сырья с оценкой экологических показателей топливных фракций при изменении углеводородного состава и распределения сернистых соединений в сырье процесса.

#### **1.4 Каталитический крекинг композиционного сырья для снижения содержания серы в продуктах крекинга**

В качестве сырья для процесса каталитического крекинга на нефтеперерабатывающих предприятиях могут использоваться как гидроочищенные и негидроочищенные газойлевые фракции широкого фракционного состава (фр. 350–570+ °C), так и композиционные смеси с добавлением остатков масляного производства, атмосферного остатка и других мало- и высокосернистых типов сырья.

В качестве основных и самых распространенных видов сырья, которые применяют на установках каталитического крекинга, являются вакуумные и атмосферные газойли. Выход вакуумного дистиллята с установок вакуумной перегонки мазута составляет от 46,3 до 51,8 % мас., при этом в зависимости от типа установки мощность их различается от 500 до 2500 тыс. тонн в год.

К другим типам сырья, которые могут быть использованы в качестве компонентов смесевой фракции, направляемой на установки каталитического крекинга являются кубовый остаток с установок гидрокрекинга, деасфальтизированные нефтяные остатки, фильтраты и экстракты с установок производства масел, гачи дистиллятные, гачи остаточные, газойли установок замедленного коксования и висбрекинга, масла пиролиза шин, мазуты с установок АВТ в смесях с вакуумным газойлем, смеси растительного и нефтяного сырья

(пальмовое, рапсовое, горчичное, подсолнечное), полимерные отходы, легкие олефины и нефти (содержание олефинов более 20 %). При этом их содержание в смеси с вакуумным газойлем не превышает 30 %.

Компаундирование различных видов сырья каталитического крекинга позволяет не только оптимизировать процессы в зависимости от целей производства, среди которых может быть увеличения выхода целевой фракции и улучшение экологических показателей процесса за счет сбалансированного соотношения парафиновых, нафтеновых и ароматических соединений, снижения содержания серы в продуктах, а также утилизации низкомаржинальных потоков других вторичных процессов, таких как гидрокрекинг, коксование и др. На российских заводах к 2027 году планируется ввод в строй новых установок гидрокрекинга вакуумного газойля, каталитического крекинга вакуумного газойля, а также установок замедленного коксования для переработки тяжелых нефтяных остатков [2]. В связи с чем, потребуются дозагрузка установок каталитического крекинга и утилизация остатков вторичных процессов.

В качестве компонентов смесового могут быть использованы как высоконасыщенные, так и высокоароматические и высокосернистые нефтяные фракции. Для обеспечения эффективной технологии каталитического крекинга необходимо учитывать групповой состав сырья, стабильность работы катализатора. Так, смолисто-асфальтеновые вещества и поли-циклоароматические вещества снижают скорость крекинга, конверсию, селективность и усиливают образование кокса. Хотя, наличие сернистых соединения оказывают незначительное влияние на показатели процесса, в частности активность катализатора, азотистые соединения и металлы, содержащиеся в компонентах сырья крекинга, в свою очередь, могут снижать активность катализатора и приводить к загрязнению продуктов и газов регенерации.

Проблемы, касающиеся воздействия тяжелых металлов на катализаторы крекинга и эффективность технологии, таких как никель, железо, медь, кобальт и ванадий, представляют собой значительные и актуальные вызовы для нефтеперерабатывающей индустрии, поскольку вызывают блокировку и

отравление активных центров катализатора, вызывают дегидрогенизирующее действие, усиливая образование газов, олефинов и кокса, что приводит к снижению эффективности процесса и качества конечных продуктов [32,33].

Поэтому к основным способам подготовки компонентов смесового сырья относятся процессы, среди которых: процессы деасфальтизации для предотвращения чрезмерного коксообразования на поверхности катализатора, демееталлизации с целью удаления никеля, ванадия и железа для предотвращения необратимой дезактивации катализатора, гидроочистки или мягкого гидрокрекинга для предотвращения дезактивации катализатора и достижения требуемых экологических показателей получаемых компонентов моторных топлив в процессе каталитического крекинга [34–36]. Механизмы пассивации металлов, применяемые для предотвращения их негативного воздействия на катализаторы, являются важным направлением исследований и разработок в области нефтехимии и нефтепереработки. Эффективное использование добавок, содержащих соединения сурьмы, магния, олова для пассивации металлов, может способствовать повышению эффективности технологии за счет увеличения срока службы катализаторов.

Процессы подготовки сырья особенно актуальны для компонентов тяжелых видов сырья, таких как смолистые и асфальтеновые вещества (вакуумные и атмосферные газойли, мазуты, нефтяные остатки и др.), включая процессы гидроочистки или мягкого гидрокрекинга, которые помогают избежать образования кокса и уменьшить содержание серы в продуктах.

При переработке смесового сырья одним из компонентов могут быть деасфальтизаты и продукты установок селективной очистки масел. При деасфальтизации гудрона одним из продуктов является деасфальтизат, выход которого составляет около 30 % мас. Данный поток характеризуется низким содержанием загрязняющих веществ и высоким содержанием углеводородов парафинового ряда ( $K = 12,3$  и более ед.).

Помимо сырья каталитической конверсии, этот используется как сырье установок очистки нефтяных масляных фракций, предназначенных для удаления

нежелательных компонентов из нефтяного масляного сырья, с целью получения рафината. Выход рафината зависит от качества исходного сырья и требуемой глубины очистки и составляет 60–90% мас. При работе установки на высокоиндексный компонент выход рафината уменьшается.

Побочным продуктом процесса является экстракт селективной очистки масел, который может быть компонентом смесового сырья установок каталитического крекинга. Данный поток является высокоароматическим компонентом, 95–96 % фракции характеризуется пределами выкипания 350–500 °С, содержание серы как правило 1,5 % мас. и более.

Обычно рафинаты направляются на депарафинизацию для улучшения низкотемпературных свойств масел, а побочные продукты селективной очистки (экстракты) используются как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов, пластификаторов каучуков в резиновой и шинной промышленности или как компонент котельного топлива.

В процессе депарафинизации масел, в котором рафинаты селективной очистки выступают в роли сырья, удаляются высокоплавкие компоненты из масляных фракций, чтобы снизить их температуру застывания. Продуктами процесса являются депарафинированные масла, которые далее подвергаются доочистке, и неочищенные гачи или петролатумы, образующиеся при депарафинизации остаточных масел. Гачи используются как сырье для производства парафинов, а петролатумы – для получения церезинов.

При наличии на НПЗ процессов глубокой переработки, таких как гидрокрекинг и коксование, к другим низкомаржинальным потокам могут относиться продукты термического процесса и остаток гидрокрекинга. В частности, тяжелый и легкий газойль процесса коксования могут вовлекаться в каталитический крекинг для увеличения выхода легких олефинов. Газойль коксования вырабатывается в количестве 38 % мас. и является компонентом установок гидроочистки дизельного топлива, в то время как тяжелый газойль коксования (около 6 % мас.) используется для производства котельного мазута.

Вследствие низкого содержания серы в потоках гачей дистиллятного, остаточного и остатка гидрокрекинга, указанные потоки НПЗ могут быть использованы для снижения содержания серы в продуктах и дозагрузки установок каталитического крекинга. При этом важно учитывать, что групповой состав и показатели потоков гача дистиллятного и остаточного различаются наличием в составе последнего ароматических УВ, что оказывает влияние на экологические показатели моторного

Остаток гидрокрекинга (12 % мас.) является благоприятным сырьем для процесса благодаря высокому содержанию насыщенных углеводородов и низкому содержанию сернистых соединений вследствие протекания процесса в среде водорода и обеспечивает увеличение выхода легких олефинов.

Таким образом, одним из способов снижения содержания серы в продуктах каталитического крекинга является вовлечение в переработку малосернистых потоков, что наряду с повышением экологических показателей компонентов моторного топлива обеспечивает дозагрузку производственных мощностей.

При этом для каждого технологического объекта при вовлечении в переработку смесового сырья требуется прогнозирование и оптимизация как состава сырья, так и параметров технологического режима с учетом типа каталитической системы и конструктивных особенностей оборудования и задач производства.

В связи с этим, требуется инструмент для прогнозирования выхода и качества продуктов каталитического крекинга при изменении состава сырья и содержания серы в крекируемых потоках, что является актуальным для каждого технологического объекта и особенно важным для установок, перерабатывающих гидроочищенное нефтяное сырье (без гидроочистки продуктов каталитического крекинга), поскольку вследствие наращивания режимов работы блока гидроочистки содержание серы в продуктах может достигать более 100 мг/кг.

Для создания модели, чувствительной к составу и типу перерабатываемого сырья требуется информация о составе и распределении углеводородов и

сернистых соединений в сырье и продуктах процесса, а также направлений их химических превращений в условиях каталитического крекинга.

### **1.5 Физико-химические закономерности превращений сернистых соединений в процессе каталитического крекинга**

В коммерческом процессе каталитического крекинга сырье и катализатор контактируют малый промежуток времени, называемый временем контакта сырья и катализатора, при технологических условиях процесса. Первичный контакт между сырьем и катализатором, а также непосредственное протекание каталитических реакций, происходят в лифт-реакторе, где осуществляется процесс гетерогенных реакций, а также обмен массы, импульса и энергии между различными фазами. Постадийно процесс взаимодействия катализатора и сырья в ходе каталитического крекинга включает следующие стадии [37]: диффузия компонентов к внешней поверхности катализатора; диффузия компонентов к внутренней поверхности катализатора; химическая адсорбция на активных центрах катализатора; химическая реакция на поверхности катализатора; десорбция продуктов крекинга и непрореагировавших остатков сырья с поверхности катализатора и внутренних пор; диффузия внутри пор к поверхности катализатора; диффузия в газовой фазе реакционного объема.

Природа соединений серы в настоящее время хорошо известна и обсуждена в работе Brunet et al. [38]. Атмосферные остатки и вакуумные дистилляты, которые служат сырьем для процессов крекинга, содержат значительное количество серы, обычно в диапазоне 0,5–1,5 % мас. В последние годы опубликовано множество статей, посвящённых распределению серы в продуктах каталитического крекинга и методам снижения ее содержания в бензине [39–41].

#### **1.5.1 Сернистые соединения сырья и продуктов каталитического крекинга**

В работах [42,43] было определено, что сернистые соединения вакуумного газойля в основном состоят из алкилпроизводных бензотиофенов и дибензотиофенов, а также из тиофенов и их производных. В работе [7] был

проведен детальный анализ серосодержащих соединений вакуумного газойля посредством двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором, а также двумерной газовой хроматографии и хемолюминесцентного детектора, имеющего высокую чувствительность к определению серы.

Авторами было определено, что для негидроочищенного вакуумного газойля среднее содержание серы составляет 2,4 % мас., при этом основными группами серосодержащих соединений являются: тиофены, нафтенотиофены, бензотиофены, нафтенобензотиофены, нафтенодибензотиофены, дибензотиофены, нафтодибензотиофены, динафтодибензотиофены. В вакуумном газойле около 80–90 % серы находится в виде циклических соединений, в частности, соединений тиофенового ряда и их замещенных гомологов. Остальная доля сернистых соединений представлена может быть представлена сульфидами, которые разлагаются на катализаторе крекинга, содержащем цеолиты, в результате чего образуются непредельные углеводороды и сероводород [44]. Так как вышеупомянутые циклические ароматические соединения являются малоактивными и характеризуются низкой реакционной способностью в процессе гидроочистки, возникают сложности при их удалении из вакуумного газойля путем гидрооблагораживания. Поэтому наибольшая доля серосодержащих компонентов в гидроочищенном вакуумном газойле представлена в виде конденсированной ароматики, включая дибензотиофен и его производные.

Концентрирование сераорганических соединений того или иного строения в нефтяной фракции определяется пределами ее выкипания. Сераорганические соединения дизельных фракций могут быть представлены тиолами, сульфидами, дисульфидами, нафто- и бензо- производные тиофена и их алкилзамещенными гомологами, являющиеся наиболее трудноудаляемыми. В каталитических газойлях сульфидная сера присутствует в небольших количествах, поскольку сульфиды крекируются легче других сернистых соединений с получением продуктов, не попадающих во фракции газойля [45]. Алкилзамещенные бензотиофены в основном концентрируются во фракциях с пределами выкипания 220–300°C, а алкилзамещенные дибензотиофены – во фракции 300–340°C.

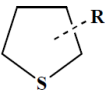
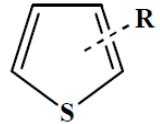
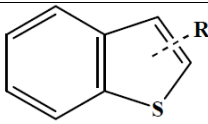
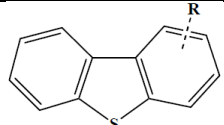
Поэтому увеличение температуры конца кипения дизельной фракции приводит к росту содержания в ней сложно химически преобразуемых соединений серы. Алкилпроизводные бензотиофенов и дибензотиофенов могут составлять до ~ 60–70 % от общего содержания серы [46]. Первая группа включает в себя бензотиофены с алкильными заместителями, содержащими 1–7 углеродных атомов, а второй класс включает дибензотиофены с алкильными заместителями, содержащими 1–5 атомов углерода. Причем содержание бензотиофенов сначала увеличивалось, а затем уменьшалось с увеличением числа атомов углерода. Среди бензотиофенов наибольшее содержание имел бензотиофен с числом атомов углерода 10. В дизельном топливе содержание диметилбензотиофена было самым высоким среди всех молекул бензотиофена, а содержание диметилдибензотиофена было самым высоким [47].

В работах [48,49], установлено, что алкилбензотиофены и дибензотиофены присутствуют в газойлях вторичного происхождения (ЛГКК и ЛТК), при этом распределение и количество этих соединений несколько отличается в прямогонных дизельных фракциях и в легких фракциях вторичных процессов. Следовательно, повышение температуры конца кипения дизельной фракции приводит к увеличению содержания трудноперерабатываемых соединений серы в ней.

Бензин, в основном, содержит ароматические соединения в объеме около 30%, изоалкены – от 20 до 40% по объему, а также соединения серы [49]. Автор [50] представил основные сернистые соединения, входящие в состав сырья и продуктов каталитического крекинга (таблица 4).

Основной группой сернистых соединений бензиновой фракции, на долю которых может приходиться до 60 % мас. всей серы бензина, являются тиофены и алкилтиофены, в то время как на долю меркаптанов и сульфидов приходится около 40 %. Среди всех серосодержащих соединений, находящихся в бензинах, на бензотиофены приходится 10–15 %, в то время как доля меркаптанов и сульфидов составляет менее 5 %.

Таблица 4 – Основные классы сернистых соединений в сырье и бензине крекинга [50]

| Соединение     | Структурная формула                                                                         | Содержание в сырье крекинга, % | Содержание в бензине крекинга, % |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Сероводород    | $H_2S$                                                                                      | Менее 1                        | Менее 1                          |
| Меркаптаны     | $R-S-H$                                                                                     | Около 40                       | Менее 5                          |
| Сульфиды       | $R-S-R$ ,  |                                |                                  |
| Дисульфиды     | $R-S-S-R$                                                                                   |                                |                                  |
| Тиофены        |            | Около 60                       | Больше 80                        |
| Бензотиофены   |           |                                | 10-15                            |
| Дибензотиофены |          |                                | -                                |

Класс моноциклических тиофенов в бензине в основном включает тиофены, метилтиофены, этилтиофены, диметилтиофены, а также тиофены с трех- и четырехуглеродными цепями, причем наибольшее содержание характерно для метилтиофена [47]. По данным литературных источников [51], в бензинах, полученных методом крекинга из неочищенного вакуумного газойля со содержанием серы от 0,71% до 2,78%, присутствуют такие компоненты, как меркаптаны (1,3 мг/кг), сульфиды (0,4 мг/кг), дисульфиды (1,5 мг/кг), тетрагидротиофены (14 мг/кг), тиофены (24 мг/кг), а также тиофены с 1-4 углеродными атомами (40–98 мг/кг) и бензотиофены (150 мг/кг). Тиофены и их производные составляют наибольшую долю среди серосодержащих соединений в бензине, получаемом методом каталитического крекинга (301 мг/кг). Согласно исследованию [26], содержание тиофена и его производных с 1-4 углеродными атомами составляет 56 % от общей массы сернистых соединений в бензине

каталитического крекинга из неочищенного сырья. Для бензинов характерны замещенные алкилтиофены с короткой цепью, которые претерпевают в основном реакции деалкилирования и изомеризации [26]. В том случае, если цепь алкильного заместителя длинная (более 3 атомов углерода), то вероятнее протекают реакции циклизации/дегидрирования. Поэтому, алкилтиофены с длинной цепью легче удалить из бензиновых фракций в дизельные фракции, чем алкилтиофены с короткой цепью.

В таблице 5 представлены температуры кипения соединений тиофенового ряда. С увеличением молекулярной массы температура кипения увеличивается.

Таблица 5 – Температуры кипения тиофеновых производных [52]

| № | Соединение             | Температура, °С |
|---|------------------------|-----------------|
| 1 | C <sub>2</sub> -тиофен | 133,0           |
| 2 | C <sub>3</sub> -тиофен | 158,0           |
| 3 | C <sub>4</sub> -тиофен | 183,0           |
| 4 | C <sub>6</sub> -тиофен | 230,0           |
| 5 | Бензотиофен            | 221,0           |
| 6 | Дибензотиофен          | 332,5           |
| 7 | Сероводород            | –60,3           |

Исходя из табличных данных и температур кипения продуктов каталитического крекинга, можно сделать выводы о том, как сернистые соединения распределяются по продуктам каталитического крекинга согласно их температурам кипения. Так нестабильный бензин имеет интервал температур кипения 35–215°C, соответственно, в него главным образом попадают C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> тиофены. В легкий газойль (195–340°C) попадают C<sub>6</sub> тиофен и бензотиофен, а в жирный газ – сероводород.

В зависимости от типа перерабатываемого сырья и качественного состава нефтяной фракции, направляемой на установки каталитического крекинга реакционная способность углеводородов и соединений серы на цеолитах различается в зависимости от их молекулярного размера, длины цепи и замещения боковой группы, степени цикличности и разветвленности, так и состава катализаторов крекинга. Поэтому для разработки математического

описания процесса каталитического крекинга на базе термодинамических, гидродинамических и кинетических закономерностей с учетом указанных факторов требуется систематизация данных о превращениях углеводородов и сернистых соединений в условиях каталитического крекинга.

### **1.5.2 Распределение сернистых соединений в процессе каталитического крекинга**

В процессе каталитического крекинга парафинов, как правило, образуются алканы и олефины с меньшей молекулярной массой, причем количество олефинов увеличивается в зависимости от молекулярной массы исходного сырья [11]. Обычно парафины с высокой молекулярной массой легче поддаются расщеплению, чем их низкомолекулярные аналоги. При крекинге парафинов нормального строения протекают вторичные реакции, которые могут приводить к образованию кокса и ароматических углеводородов, такое направление превращений протекает менее интенсивно по сравнению с расщеплением изопарафинов [53].

При каталитическом крекинге нафтеновых углеводородов с длинными боковыми цепями, они трансформируются в короткоцепочечные алкилнафтенy или алкилароматические соединения [54]. Нафтенy и олефины обладают высокой селективностью в реакциях переноса водорода, что оказывает влияние на выход бензина [55], снижение олефинов и увеличение изоалканов и ароматических углеводородов.

Реакции с участием ароматических углеводородов, особенно алкилароматических, сопровождаются такими реакциями, как деалкилирование, переалкилирование, конденсация, что ведет к образованию олефинов, алкилароматических углеводородов, в смеси присутствуют парафиновые соединения, что может объясняться протеканием реакций переноса водорода из олефинов [53]. Конденсация ароматических углеводородов или с участием непредельных соединений приводит к образованию полициклических углеводородов, что в свою очередь способствует отложению кокса на

поверхности катализатора [56], что является одним из осложняющих факторов, влияющих на ход реакций, наряду с необратимой дезактивацией катализатора под воздействием тяжелых металлов, азотистых оснований и гидротермальной дезактивации. Для восстановления активности катализатора применяют способ окисления углеродистых отложений в присутствии воздуха, а также догружают свежий катализатор в реакторно-регенераторный блок, где его расход может варьироваться от 0,4 до 2,5 тонн в сутки.

Стабилизация активности катализатора играет значительную роль в общей эффективности процесса и требует тщательного контроля для предотвращения нежелательных эффектов, связанных с дезактивацией катализатора и нарушения теплового режима работы реакционного узла. Протекание вторичных реакций каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений, включая отложение кокса на поверхности катализатора, оказывают влияние на селективность процесса, которую можно оценивать по соотношению выходов бензина и кокса. Высокий уровень этого показателя свидетельствует о доминировании желаемых реакций и сохранении высокого октанового числа бензина, в то время как низкое значение указывает на развитие нежелательных побочных процессов.

На рисунке 2 представлено качественное описание реакционной способности соединений серы на цеолитах в зависимости от их молекулярного размера и замещения боковой группы. Закономерности охватывают следующие фракции: бензиновую фракцию, фракции реактивного и дизельного топлива. Можно отметить, что реакционная способность 1–3-кольцевых соединений серы уменьшаются в следующем порядке: тиофен > бензотиофен > дибензотиофен [53].

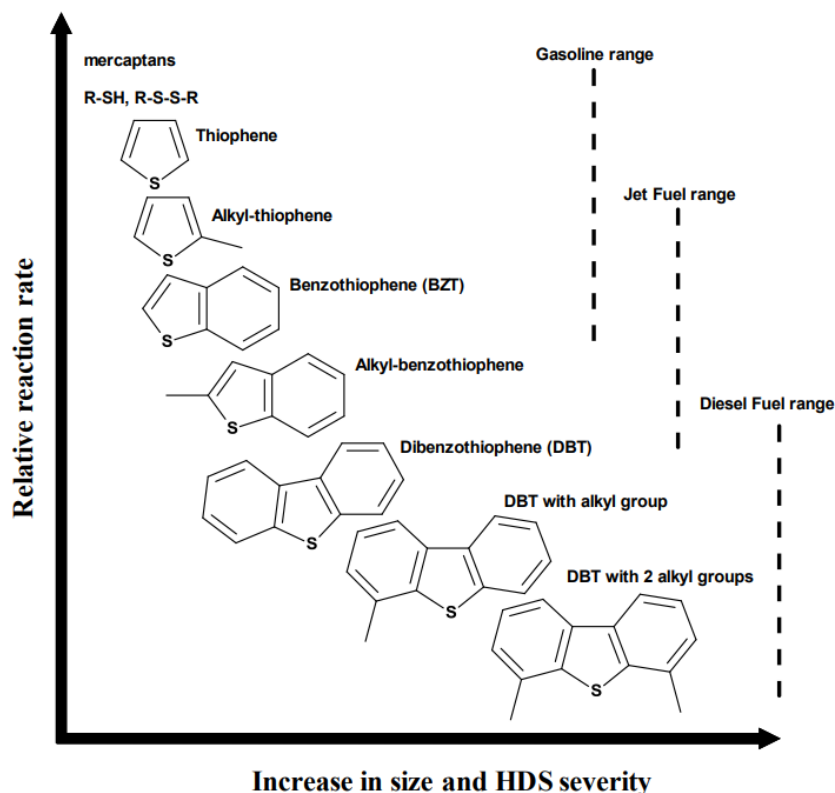


Рисунок 2 – График зависимости реакционной способности от размера серосодержащих соединений

В процессе каталитического крекинга примерно 40 % серы, содержащейся в сырье, превращается в сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), 3–4% переходит в бензиновую фракцию и до 28% оказывается в легком газойле. Остальная часть серы (до 60 %) перемещается в тяжелый газойль и побочный продукт – кокс [57]. Согласно исследованиям [58], во время каталитического крекинга равные доли серы (по 5 %) распределяются между коксом и бензином, 15% оказывается в легком газойле, 35 % – в тяжелом газойле, а 40 % распределяется в газы крекинга. В работе [59] подтверждено, что при крекинге вакуумного газойля, содержащего дибензотиофены, при температуре 500 °C образуются гомологи тиюфена и бензотиофена. Это, вероятно, обусловлено, протеканием реакций деструкции молекул смол и асфальтенов и концентрированием низкомолекулярных серосодержащих фрагментов (новых гомологов Тиюфенов, Бензотиофенов и Дибензотиофенов) в конечных продуктах.

В работе [60] обсуждается, что до 55 % серы сырья преобразуется в сероводород, который связан с осушенным газом, тогда как до 10 % исходной

серы переходит в кокс, который затем превращается в оксид серы при регенерации катализатора. Около 10 % серы исходного сырья в виде меркаптанов, тиафена, алкилтиофена и бензотиофена содержится в бензине крекинга. Авторами [26,61] было выявлено, что олефины бензина каталитического крекинга реагируют с сероводородом, превращались в основном в тиафены и алкилтиофены, и частично в тиолы. Вместе с тем, олефины, содержащиеся в бензине крекинга (16–40 % об.), способствует повышению октанового числа.

В исследовании [54] были установлены кинетические характеристики каталитического крекинга алкилтиофенов. Молекулы алкилтиофенов подвергаются реакциям десульфурации, деалкилирования, алкилирования и изомеризации в процессе крекинга. Интенсивность протекания упомянутых реакций зависит от свойств катализатора и химической структуры молекулы. Была разработана реакционная сеть молекул короткоцепочечных алкилтиофенов и определены соответствующие параметры реакции (рисунок 3), Авторами установлено, что наибольшей скоростью характеризуются реакции 5, 7 и 9.

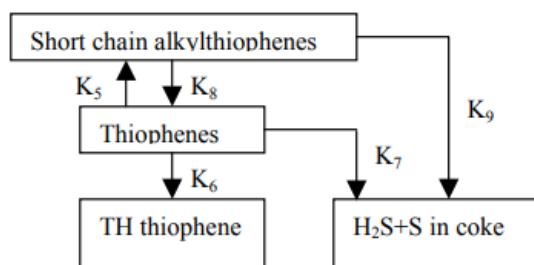


Рисунок 3 – Схема превращений тиофенов в процессе крекинга

Бензотиофены сложно удалить из бензиновой фракции в процессе технологической переработки, и они способны крекироваться, что приводит к образованию сероводорода [15]. Более того, бензотиофены способствуют образованию кокса и участвуют в реакциях алкилирования, в результате чего образуются более высокомолекулярные соединения серы [59]. Процесс деалкилирования алкилбензотиофенов значительно увеличивает содержание серы в бензине, что, в свою очередь, приводит к формированию низкомолекулярных бензотиофенов и алкилбензотиофенов.

Авторы [57] предложили схему превращений сернистых соединений сырья каталитического крекинга в продукты (рисунок 4).

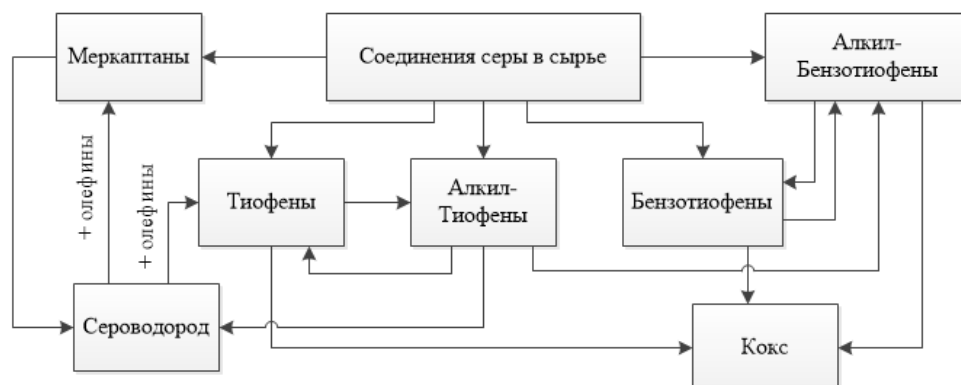


Рисунок 4 – Схема механизмов превращений сернистых соединений сырья каталитического крекинга

Согласно предложенной схеме, сернистые соединения, содержащиеся в сырье, трансформируются в тиофены, алкилтиофены, бензотиофены и алкилбензотиофены. К основным направлениям их превращений относятся изомеризация, деалкилирование, алкилирование, циклизация, конденсация и крекинг. Авторы предполагают, что в бензинах, получаемых в результате крекинга, в основном присутствуют тиофены с короткими алкильными заместителями. Кроме того, они отмечают, что образовавшиеся бензотиофены могут конденсироваться, образуя коксовые отложения с выделением водорода. Важно также отметить, что основные направления превращений этих серосодержащих соединений существенно зависят от [H]-донорной активности углеводородов сырья [50].

Основным способом снижения содержания серы в бензине является повышение селективности реакции переноса водорода, что способствует увеличению образования сероводорода и кокса. Это можно достичь путем изменения состава катализатора, используемого в процессе крекинга. Исследование [31] показало, что в присутствии углеводородов с высокой активностью по переносчикам водорода, таких как декалин, тетралин или другие нафтеновые структуры, 2-метилтиофен в основном превращается в ди- и

тетрагидротиофены. Позже эти соединения при условиях каталитического крекинга расщепляются на соответствующие олефины и  $\text{H}_2\text{S}$  (рисунок 5).

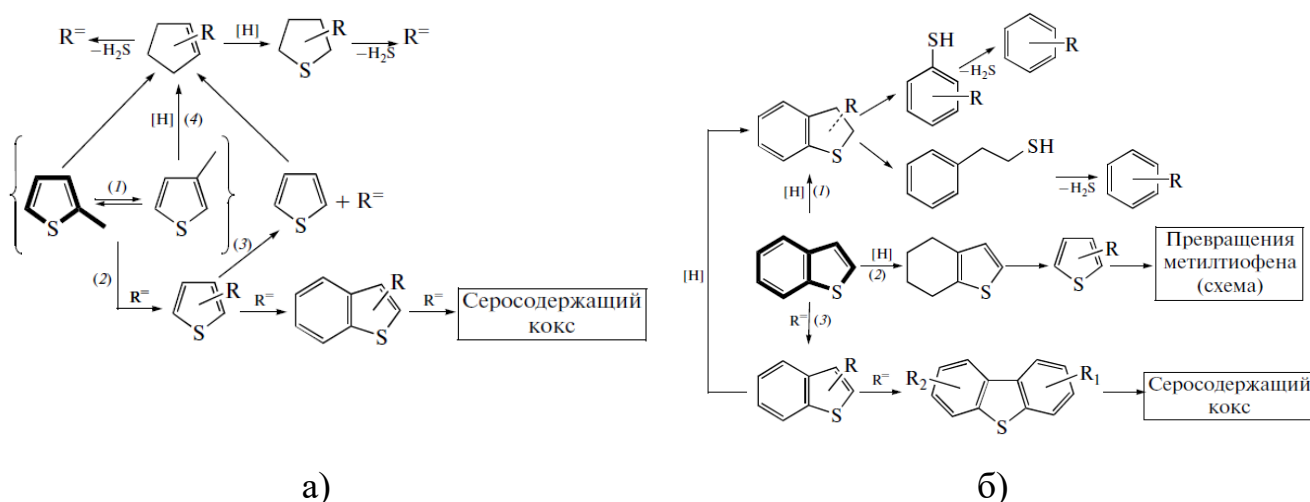


Рисунок 5 – Схема превращения 2-метилтиофена (а) и бензотиофена (б) в процессе каталитического крекинга [31]

Кроме того, в работе показано, что крекинг бензотиофена, в частности его бензольного кольца, маловероятен, поскольку  $\sigma$ -комплекс, возникающий при атаке на тиофеновый цикл, обладает большей устойчивостью. Следовательно, более вероятным направлением реакций бензотиофенов в присутствии донора водорода является направление 1 (рисунок 7).

Таким образом анализ теоретических данных показал, что алкилтиофены с короткой цепью в основном участвуют в реакциях деалкилирования и изомеризации. В то время как алкилтиофены с достаточно длинной цепи более 3 участвуют в реакциях циклизации и дегидрирования и переходят в более высококипящие фракции. Бензо- и дибензотиофены малореактивны в условиях крекинга и способствуют образованию кокса при протекании реакций алкилирования с образованием более тяжелых соединений серы, не входящих в состав бензина. Вместе с тем, крекинг боковой цепи алкилБТ (алкилбензотиофены) соединений, которые не относятся к ряду бензинов, в значительной степени увеличивает содержание серы в бензиновой фракции, что приводит к образованию БТ (бензотиофены) и алкилБТ с более короткой цепью за счет крекинга боковой цепи. В результате крекинга образуется,

высокостабильный, благодаря резонансу, бензотиофеновый карбениевый ион ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^+$ ), который в значительной степени участвует в процессе коксообразования.

Для обеспечения чувствительности модели к составу сырья, включая углеводородные и сернистые компоненты требуется определение состава нефтяной фракции с распределением по числу атомов углерода в молекулах, степени цикличности и разветвленности. Кроме того, одним из требований к математическому описанию процессов является возможность расчета технологических объектов на основе регулярных данных заводских лабораторий, исключая специфические хроматографические данные.

В этой связи, требуется проведение комплекса экспериментальных исследований по определению состава гидроочищенного и негидроочищенного сырья для выявления различий в качественном и количественном составе сернистых соединений в различных типах сырья и продуктах каталитического крекинга с применением комплекса экспериментальных методов.

### **1.6 Методы исследования углеводородного состава и сернистых соединений нефтяных фракций, выкипающих при температуре более 300 °С**

Комплекс экспериментальных методов исследования нефтяных фракций определяется в зависимости от аналитической задачи, определенной на базе функциональных требований к математической модели процесса каталитического крекинга. Отличием процессов глубокой переработки нефти от большинства других вторичных процессов переработки нефтяных фракций является использование высокомолекулярного нефтяного сырья и пределами выкипания от 300 до 570+ °С.

Учитывая сложность состава высокомолекулярных нефтяных фракций, постоянно ведутся поиски новых, более совершенных методов разделения. Использование комбинации различных методов и методов хроматографии (жидкостно-адсорбционная, тонкослойная хроматография, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, двумерная хроматография,

карбамидная депарафинизация, оптические методы анализа и многие другие) представляют огромные возможности при качественном и количественном исследовании многокомпонентных смесей, более того, различные методы хроматографии успешно дополняют друг друга.

Для количественного определения компонентного состава нефтяных фракций, выкипающих при температурах более 300 °С – насыщенные углеводороды, смолы, ароматические углеводороды и асфальтены, а также общей серы в сырье и продуктах процесса используют методы жидкостно-адсорбционной хроматографии (инструментальной или препаративной ее виды) с использованием в качестве неподвижной фазы силикагеля, а также трех и более подвижных фаз различной полярности обеспечивают (рисунок 6), рентгенофлуоресцентный или ламповый метода анализа.



Рисунок 6 – Общая схема анализа нефти

Применение серомеров с рентгенофлуоресцентным излучением, позволяет измерять общее содержание серы в нефтепродуктах с содержанием серы от 0 до 5 % мас., допуская разбавление пробы с целью снижения концентрации общей серы. Погрешность оборудования составляет менее 0,5 % относительных. Раньше в лабораториях использовался "Бомбовый метод" определения массовой доли серы [62]. При проведении исследования этим методом образец сжигали в калориметрической бомбе с кислородом, после чего двуокись серы, образовавшуюся в результате сжигания, обрабатывали щелочью и далее

определяли содержание серы путём добавления бария хлористого с помощью гравиметрического метода. Недостаток метода – это определение содержания серы от 0,1 % и большой спектр мешающих факторов. Кроме того, существует "Ламповый метод" определения содержания серы, в котором используют калибровочные зависимости, полученные по серии суспензий с различной концентрацией сульфата бария, и измеряют оптическую плотность суспензии с помощью фотометра. Недостаток метода – это определение содержания серы от 0,01 % и его трудоемкость.

Вместе с тем, применение таких методов не обеспечивает получение данных о распределении углеводородов и сернистых соединений в сырье процесса каталитического крекинга. Поэтому существует необходимость применения более современных методов анализа и идентификации углеводородов и сернистых соединений, с определением длины, разветвленности и степени цикличности структур.

Так, другим эффективным и комплексным способом для анализа состава высокомолекулярных и многокомпонентных смесей является газовая и двумерная газовая хроматография с использованием ГХ-ПИД, ГХ-ПФД или ГХ-МС. Метод комплексной двумерной хроматографии является мощным аналитическим методом. Для проведения хроматографии используют две колонки с различной фазовой селективностью, соединенные устройством модуляции. Чувствительность данного метода в пять раз выше, чем у газовой хромато-масс-спектрометрии, а список идентификационных соединений в программном обеспечении в три раза больше. Результаты исследований, приведенные в работе [63], наглядно демонстрируют преимущества метода комплексной двумерной хроматографии в самых разных областях применения (например, защита окружающей среды, нефтепереработка, пищевая промышленность, химическая промышленность). К преимуществам относятся повышенная пиковая емкость (т.е. разрешение), структурированные двумерные хроматограммы (т.е. контурные графики) и повышенная, в сравнении с другими методами, чувствительность.

В работе [64] использование двумерной газовой хроматографии позволило идентифицировать не только углеводороды, но и кислород, азот и серосодержащие летучие и нелетучие соединения в сырой нефти с минимальной подготовкой проб, причем для определения серы даже не приходится проводить фракционирование пробы. Этот же метод активно использовался в комплексе с другими методиками при выполнении следующих исследовательских задач: определение состава керосиновых фракций [65], оценка взаимосвязи между составом продукта и стабильностью [66], оптимизация смесей [67], определение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в процессе сгорания дизельного топлива [68] и разработка математических моделей для прогнозирования свойств топлива [69].

Авторы [70] обнаружили, что для негидроочищенного вакуумного газойля со средним содержанием серы 2,4 % мас., массовая концентрация всех серосодержащих соединений, включающих в своем составе углерод, водород и другие элементы, составляет 28 % мас. Из этого следует, что даже в самих серосодержащих соединениях сера количество серы невелико. Среди основных групп серосодержащих соединений наблюдаются тиофены, нафтено-Тиофены, БТ, нафтено-БТ, ДиБТ (дибензотиофены), нафтено-ДиБТ, нафто-БТ, динафто-ДиБТ [70]. Результаты исследования свидетельствуют о том, что серосодержащие соединения составляют значительную долю в составе вакуумного газойля.

В работе [71] все эксперименты проводились с использованием 2D-хроматографа, с пламенно-ионизационным детектором (370 °C). Прибор позволил проанализировать различные виды вакуумного газойля и определить распределения ароматических соединений (моноароматические, диароматические, триароматические и тетраароматические соединения углеводородного состава сырья), причем наименьшее содержание во всех видах сырья относится к тетраароматическим углеводородам.

Авторы [72] в своей работе применяли двумерную газовую хроматографию (ПВД), им удалось классифицировать из нефти 6 основных ароматических групп (моно-, ди-, три-, тетра- и пентациклические ароматические углеводороды и

ароматические биомаркеры), а далее подразделили в соответствии с их полярностью и молекулярной массой на 116 подгрупп.

Авторы [73,74] разрабатывали метода комплексной двумерной газовой хроматографии с модуляцией потока для определения классов ароматических органических соединений серы (бензотиофены, дибензотиофены и бензонафтиофены) в тяжелом газойле. Точность анализа была удовлетворительной не более 3,5 % абс. Самое высокое значение относится к классу C<sub>1</sub>-бензотиофен (299 г/л), а самый низкий составил 21 г/л (для класса C<sub>4</sub>-бензотиофена). Некоторые гетероциклические атомные ароматические соединения на уровне следов могут быть четко идентифицированы с помощью этого метода, поскольку различия в полярности от других интерферируемых ароматических соединений.

Новая высокотемпературная двумерная газовая хроматография анализа вакуумных газойлей позволила расширить диапазон на более тяжелые углеводороды, вплоть до C<sub>60</sub> [75]. Расширение молекулярного диапазона должно также включать адаптированные хроматографические условия для уменьшения времени удерживания тяжелых соединений (более тонкая пленка, короткие колонки.). При расшифровке хроматограмм необходимо обращать внимание на форму пика, которая может быть изменена несколькими хроматографическими условиями, и обычно наблюдается результирующий несимметричный пик.

Таким образом, для получения исходных данных для моделирования с учетом распределения углеводородов и сернистых соединений по разветвленности, цикличности и числу атомов углерода, может быть использован комплекс методов жидкостной, газовой и двумерной газовой хроматографии, что обеспечит создание новой расширенной реакционной схемы процесса каталитического крекинга и чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья.

## Выводы по главе 1

Согласно обзору литературы, современное развитие процесса каталитического крекинга направлено на увеличение эффективности процесса, снижение энергозатрат при производстве бензинов, ППФ, ББФ или легкого каталитического газойля, а также уменьшение вредного воздействия на окружающую среду, в том числе за счет разработки новых типов каталитических систем, оптимизации режимов работы установок и внедрения современных технологий управления процессом.

Теоретический обзор показал, что распределение серы в сырье и продуктах каталитического крекинга существенно различаются и зависит от типа перерабатываемого сырья (состава и предварительной обработки), режимов каталитического крекинга и характеристик катализаторов, в частности их активности в реакциях переноса водорода, а также вовлечением в реакционный процесс обессеривающих добавок. При этом гидроочищенное сырье характеризуется наличием труднокрекируемых компонентов. В связи с этим, прогнозирование содержания сернистых соединений в продуктах крекинга является важным особенно для установок, перерабатывающих, как гидроочищенное нефтяное сырье, так и композиционное, поскольку компоненты моторного топлива направляются на компаундирование без стадии гидроочистки.

Поэтому 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.

Разработка новой математической модели требует детального исследования углеводородного состава и распределения сернистых соединений в сырье и продуктах процесса каталитического крекинга с действующего промышленного

объекта. Для учета специфики сырья и разработки универсального математического описания процесса каталитического крекинга требуется разработка расширенной реакционной схемы процесса с учетом длины углеродной цепи, разветвлённости и цикличности углеводородов и сернистых соединений на основе установленных экспериментальных данных по составу сырья и продуктов процесса и термохимических параметров реакций. Применение математической модели позволит установить закономерности распределения сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга при переработке сырья различного состава и разработать рекомендации для увеличения выхода и снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования является процесс глубокой переработки нефти – каталитический крекинг вакуумного газойля, протекающий в реакционном аппарате в восходящем потоке микросферического цеолитсодержащего катализатора. Проектная производительность секции составляет 1870 тыс. тонн сырья в год. В качестве сырья процесса используется гидроочищенный вакуумный газойль.

Продукция, получаемая на установке каталитического крекинга, включает в себя следующие компоненты:

- углеводородный газ, который содержит от 80% до 90% предельных и непредельных углеводородов  $C_3$ – $C_4$  и подается на дальнейшую переработку в газофракционирующие установки;
- бензиновая фракция (с температурным пределом до 205 °C), используемая как компонент в производстве автомобильного бензина без последующей гидроочистки;
- легкий каталитический газойль (фракция с пределами кипения 195–340 °C), который служит составной частью для производства дизельного и газотурбинного топлива;
- тяжелый газойль (фракция выше 340 °C), который используется в качестве компонента для котельного топлива.

В качестве катализатора на установке каталитического крекинга используется цеолитсодержащий катализатор (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристика катализатора с установки каталитического крекинга

| Характеристика/параметры технологического режима работы катализатора | Значение    |
|----------------------------------------------------------------------|-------------|
| Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>                                | 0,872–0,877 |
| Объем пор, см <sup>3</sup> /г                                        | 0,419–0,423 |
| Размер частиц                                                        | 90          |
| Содержание кокса на катализаторе, % мас.                             |             |
| – закоксованный                                                      | 0,32–0,5    |
| – регенерированный                                                   | 0,013–0,047 |
| Микроактивность, не менее                                            | 72–76       |

На рисунке 7 представлена принципиальная технологическая схема установки данного типа.

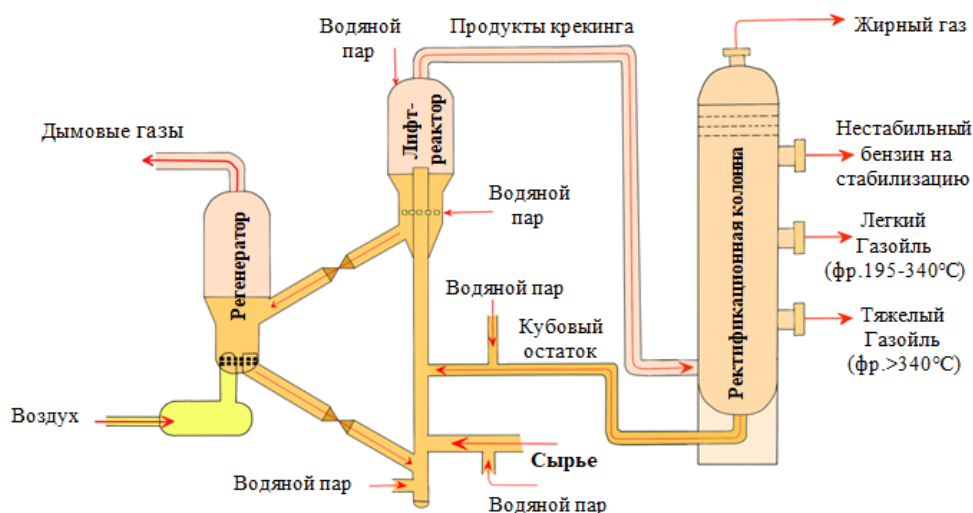


Рисунок 7 – Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга

Поскольку основной целью данной работы является повышение эффективности технологии каталитического крекинга с непрерывной регенерацией катализатора на основе установленных закономерностей превращений углеводородов и сернистых соединений за счет вовлечения в переработку малосернистых потоков, на первом и втором этапах работы был проведен анализ производственных данных и ряд экспериментальных исследований, касающихся сырья и продуктов процесса каталитического крекинга, в лаборатории НИ ТПУ.

## 2.2 Мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга

В таблице 7 представлено сравнение основных физико-химических свойств гидроочищенного и негидроочищенного вакуумного газойля.

Анализ данных показал, что содержание серы в вакуумном газойле после гидрооблагораживания уменьшается в 13 раз, плотность сырья снижается примерно на 10 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, наблюдается снижение температуры кипения 50 % фракции и увеличение начала кипения, что связано с превращением легких углеводородов в процессе гидроочистки.

Таблица 7 – Сравнение физико-химических свойств гидроочищенного и негидроочищенного вакуумного газойля согласно производственным данным

| Свойство                     | Негидроочищенный вакуумный газойль | Гидроочищенный вакуумный газойль |
|------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Сера, мг/кг                  | 10400–16600                        | 780–1500                         |
| Плотность, кг/м <sup>3</sup> | 892–897                            | 881–892                          |
| Температура н.к., °С         | 241–256                            | 292–316                          |
| Температура 10 %, °С         | 293–400                            | 284–371                          |
| Температура 50 %, °С         | 400–434                            | 406–412                          |
| Температура к.к., °С         | 520–550                            | 522–546                          |

Качество и состав продуктов каталитического крекинга, помимо качества сырья, определяется параметрами технологического режима и катализатора, загруженного на установку. В таблице 8 представлен диапазон изменения параметров технологического режима в исследуемый период.

Таблица 8 – Параметры режима процесса каталитического крекинга

| Параметр режима                                   | Значение      |
|---------------------------------------------------|---------------|
| Температура процесса, °С                          | 530–527       |
| Температура сырья, °С                             | 293–306       |
| Температура низа реактора, °С                     | 661–665       |
| Температура верха отстойной зоны, °С              | 673–682       |
| Температура воздуха, °С                           | 101–129       |
| Температура регенерированного катализатора, °С    | 661–665       |
| Кратность циркуляции катализатора, ткат/тсырья    | 7,39–7,73     |
| Расход воздуха на регенерацию, нм <sup>3</sup> /ч | 165870–179435 |

Как правило, увеличение объемной скорости подачи сырья в реактор понижает глубину превращения сырья, т.к. уменьшается время контактирования углеводородных фракций с катализатором, а также приводит к снижению выхода кокса. При этом распределение сернистых соединений в продуктах крекинга в большей степени зависит от массовой скорости подачи сырья. Доля серы в бензине значительно повышается до средних значений конверсии сырья (40–60 % мас.) и далее снижается, что может быть связано с вторичными превращениями [76].

В таблице 9 представлен материальный баланс установки каталитического крекинга за исследуемый период.

Таблица 9 – Материальный баланс установки каталитического крекинга гидроочищенного сырья

| Значение                  | т/ч         | %         |
|---------------------------|-------------|-----------|
| Сырье                     | 140,1–184,5 | 100       |
| Сухой газ                 | 4,9–7,8     | 3,5–4,2   |
| Расход ППф                | 8,5–12,9    | 6,0–7,0   |
| Расход ББф                | 19,9–23,1   | 12,5–14,2 |
| Стабильный бензин         | 72,4–97,9   | 51,7–53,1 |
| Расход фракции 195–340 °С | 16,2–24,8   | 11,6–13,7 |
| Расход фракции >340 °С    | 8,3–17,4    | 4,9–9,6   |
| Кокс выжигаемый           | 6,1–7,0     | 3,7–4,3   |

Согласно данным с промышленного объекта, выход целевых продуктов – бензиновой фракции и олефинсодержащего газа, изменяются в диапазоне 51,7–53,1 % мас. и 6,0–7,0 % (ППф), и 12,5–14,2 % мас. (ББф), выход кокса изменяется в диапазоне 3,7–4,3 % мас.

Использование предварительной гидроочистки позволяет снизить коксуюемость сырья. С увеличением температуры ввода сырья в реактор, температура в зоне выжига кокса регенератора увеличивается и понижается кратность циркуляции. Повышение температуры в реакторе в большей степени влияет на увеличение октанового числа бензина, т.к. рост температуры в реакторе способствует в большей мере образованию олефинов в его составе.

Данные по содержанию сернистых соединений с производственного объекта представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Данные по содержанию сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга

| Сырье/Продукт                    | Минимальное значение, мг/кг              | Максимальное значение, мг/кг |
|----------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
|                                  | Массовая доля общей серы                 |                              |
| Гидроочищенный вакуумный газойль | 830                                      | 6200                         |
| Легкий газойль (195–340 °С)      | 850                                      | 3680                         |
| Стабильный бензин (35–215 °С)    | 72                                       | 118                          |
| -                                | Массовая доля сероводорода и меркаптанов |                              |
| ББФ                              | 24                                       | 50                           |
| ППФ                              | 241                                      | 3461                         |
| Сухой газ                        | 1300                                     | 11450                        |

Анализ данных показал, что при крекировании гидроочищенного нефтяного сырья остаточные сернистые соединения подвергаются химическому превращению с образованием сероводорода и меркаптанов (содержание сероводорода в сухом и жирном газе изменяется от 1300–11450 мг/кг, и от 0 до 675 мг/кг). Сернистые соединения в ППф и ББф представлены преимущественно сероводородом (содержание сероводорода в ППф – 241 до 3461 мг/кг) и меркаптанами соответственно (235 до 499 мг/кг в ББф).

В ходе каталитического крекирования гидроочищенного вакуумного газойля, часть сернистых соединений распределяется в бензины и дизельные фракции, значительная часть сернистых соединений концентрируется во фракции 195–340 °С (850 до 3680 мг/кг).

Более того, вследствие дефицита водорода на НПЗ содержание сернистых соединений в потоке гидроочищенного сырья может изменяться от 830 до 6200 мг/кг, что вызывает рост содержания серы в бензиновой фракции каталитического крекинга. Так, содержание общей серы в бензине при переработке гидроочищенного вакуумного газойля достигает 118 мг/кг, ограничивая тем самым долю бензина крекинга в товарном продукте (таблица 11).

Таблица 11 – Требования к содержанию серы в автомобильных бензинах и дизельном топливе

| Характеристика                                            | Единица измерения | Нормы в отношении экологического класса |     |    |    |
|-----------------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|-----|----|----|
|                                                           |                   | K2                                      | K3  | K4 | K5 |
| 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 |

Хотя продукты каталитического крекинга не являются товарными, при этом полученные результаты указывают на то, что содержание серы в продуктах каталитического крекинга может вызывать ограничения на стадии компаундирования моторного топлива. В связи с этим прогнозирование содержания серы в продуктах крекинга становится критически важной задачей, особенно для установок, перерабатывающих как гидроочищенное нефтяное сырье, так и композиционные материалы. Это обусловлено тем, что компоненты моторного топлива, полученные при переработке гидроочищенного сырья на установках каталитического крекинга, как правило, направляются на компаундирование без предварительной стадии гидроочистки.

Поэтому прогнозирование содержания сернистых соединений в продуктах крекинга является важным особенно для установок, перерабатывающих, как

гидроочищенное нефтяное сырье, так и композиционное, поскольку компоненты моторного топлива направляются на компаундирование без стадии гидророочистки. При этом принципиально важным этапом разработки математической модели, как с точки зрения формализации схемы превращений углеводородов, так и верификации модели, является экспериментальное исследование состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга для исследуемого объекта, в том числе содержание серы и распределение сернистых соединений во фракциях.

## **2.3 Экспериментальное исследование сырья и продуктов каталитического крекинга**

Применение комплекса экспериментальных методов позволило установить состав и свойства потоков с промышленного объекта, изучить детально превращения углеводородов и сернистых соединений в процессе каталитического крекинга, а также получить данные для разработки реакционной схемы процесса и исходные данные для моделирования.

### **2.3.1 Методы исследования**

Методы исследования, принимаемые при проведении лабораторных испытаний, включают:

1. Метод колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии для репаративного хроматографического разделения сырья процесса каталитического крекинга с получением насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов и смолы [77];
2. Метод карбамидной депарафинизации для разделения насыщенных углеводородов с получением алканов нормального строения и смеси изо- и циклоалканов [78];
3. Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением для разделение высококипящих нефтепродуктов на 7 групп (насыщенные углеводороды, легкие, средние и тяжелые ароматические

углеводородов, бензольные и спиртобензольные смолы) и количественного определения состава сырья процесса каталитического крекинга с использованием лабораторной установки «ГРАДИЕНТ-М», силикагеля с размером частиц 63–100 мкм в колонке малого размера (300\*1,2 мм) и детектора по теплопроводности и многокомпонентной подвижной фазы; температура в реакторе для окисления компонентов, элюированных после хроматографической колонки, соответствовала 650 С.

4. Метод газовой хроматографии с использованием газового хроматографа «Кристалл-2000М», предназначенного для анализа сложных многокомпонентных смесей. Процесс проводился при линейном повышении температуры от 50 до 290 °С с температурным градиентом 4 °С/мин. Для анализа использовалась капиллярная колонка длиной 30 метров и внутренним диаметром 0,25 мм с неподвижной фазой CR-5 толщиной 2,5 мкм. Определение компонентов происходило путем сравнения времени удержания с модельными соединениями, такими как тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их аналогами, а также на основе данных из специализированной литературы. Применяется Пламенно-фотометрический детектор (ПФД), допускаемое значение средне квадратичного отклонения (СКО) – не более 6% [79–81].

5. ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» для определения плотности сырья и продуктов процесса каталитического крекинга;

6. ГОСТ 18995.2-73 «Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления» с применением рефрактометра Atago NAR-3T для измерения показателя преломления в ходе хроматографического разделения оптическим методом (диапазон измерения показателя преломления 1,3–1,7 Nd, точность измерений  $\pm 0,0001$  Nd, температура 5–50 °С, точность измерений  $\pm 0,2$  °С);

7. ГОСТ 28366-89 «Реактивы. Метод тонкослойной хроматографии» для контроля четкости разделения компонентов сырья процесса каталитического крекинга с использованием пластин "Сорбфил" ПТСХ-АФ-А-УФ с нанесенным

слоем оксида алюминия с флуоресцентным индикатором (254 нм) на алюминиевой подложке, размер частиц сорбента 5–17 мкм;

**8.** ГОСТ 33-2000 (ISO 3104-94) «Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости» с использованием вискозиметр Штабингера SVM3000 (Anton Paar) предназначен для измерения плотности, динамической и кинематической вязкости нефтей и его производных, в качестве вспомогательного оборудования был использован жидкостный термостат Termax ВИС-Т-09-4, жидкость – масло;

**9.** Метод криоскопии для определения молекулярной массы сырья и продуктов процесса каталитического крекинга с применением лабораторного оборудования КРИОН-1 (точность температурных измерений составляет 0,001 °С, показатель точности  $\pm 9 \%$ );

**10.** ГОСТ Р 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии» для определения массовой доли серы в сырье и продуктах процесса каталитического крекинга (анализатор серы «СПЕКТРОСКАН SL» (рабочий диапазон концентраций серы 7–50000 мг/кг, нижний предел обнаружения серы 5 мг/кг));

**11.** Метод двумерной газовой хроматографии с использованием GCMS Agilent 7890В с пламенно-ионизационным детектором для анализа состава легкого газойля каталитического крекинга; В качестве первой и второй колонок использованы неполярная колонка для работы при повышенных температурах VF-5htUltiMetal, неподвижной фазой которой является (5% фенил)-метилполисилоксан (30 м\*0,25мм \*0,1 мкм) и среднеполярная колонка DB-17HT, неподвижной фазой которой является (50% фенил)-метилполисилоксан (5м\*0.25мм\*0.15мкм). Измерение проводили в режиме программирования температуры в диапазоне от 40 до 340 °С со скоростью нагрева 3С/мин, скорость потока поддерживали 0,9 и 35 мл/мин соответственно. Для н-алканов, и-алканов, циклоалканов, моно- и диароматических углеводородов относительная погрешность лежит в диапазоне 2–5 %, для алкенов – 5–10 % и для

| Сырье        | Содержание, % мас. |       |      |       |       | Плотность<br>при<br>20 °С, кг/м <sup>3</sup> | Содержание<br>серы, мг/кг | Молекулярная<br>масса, кг/кмоль |
|--------------|--------------------|-------|------|-------|-------|----------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
|              | НУ                 | ЛАУ   | САУ  | ТАУ   | Смолы |                                              |                           |                                 |
| <b>ГВ-1</b>  | 67,95              | 15,05 | 7,10 | 7,30  | 2,65  | 892,7                                        | 1520                      | 361                             |
| <b>ГВ-2</b>  | 67,30              | 12,60 | 6,10 | 10,50 | 3,50  | 889,9                                        | 780                       | 320                             |
| <b>ГВ-3</b>  | 64,00              | 16,95 | 6,75 | 9,75  | 2,55  | 883,6                                        | 1110                      | 355                             |
| <b>ГВ-4</b>  | 67,40              | 17,35 | 5,45 | 7,70  | 2,05  | 886,4                                        | 1170                      | 319                             |
| <b>ГВ-5</b>  | 65,25              | 16,40 | 5,45 | 10,15 | 2,85  | 887,8                                        | 1180                      | 340                             |
| <b>ГВ-6</b>  | 64,70              | 10,90 | 7,50 | 13,20 | 3,70  | 882,3                                        | 1260                      | 345                             |
| <b>ГВ-7</b>  | 68,20              | 16,15 | 5,50 | 7,85  | 2,20  | 885,4                                        | 1243                      | 331                             |
| <b>ГВ-8</b>  | 56,50              | 15,20 | 4,95 | 20,85 | 2,50  | 884,1                                        | 1257                      | 353                             |
| <b>ГВ-9</b>  | 69,25              | 16,05 | 4,90 | 7,35  | 2,45  | 889,1                                        | 1214                      | 376                             |
| <b>ГВ-10</b> | 68,80              | 14,95 | 5,25 | 8,80  | 2,15  | 889,6                                        | 1215                      | 358                             |
| <b>ГВ-11</b> | 61,20              | 13,20 | 6,40 | 16,40 | 3,20  | 900,2                                        | 240                       | 382                             |
| <b>НГВ-7</b> | 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, в частности ди- и полиароматиков, наблюдается в негидроочищенном сырье, где оно достигает 27,0 % мас. Особенно высокое содержание этих компонентов характерно и для сырья ГВ-8, достигая 25,8 % мас. Содержание серы в разных типах сырья варьируется в широком диапазоне и составляет от 240 до 16110 мг/кг для гидроочищенного вакуумного газойля и негидроочищенного сырья соответственно.

Применение препаративной жидкостно-адсорбционной хроматографии проб ГВ-2 и ГВ-3 с последующей карбамидной депарафинизацией насыщенных углеводородов позволил выделить алканы нормального строения из смеси насыщенных углеводородов (таблица 13). И определить молекулярные массы парафиновых и ароматических углеводородов гидроочищенного вакуумного газойля, которые составили составляют 372 г/моль 275 г/моль.

Таблица 13 – Результаты карбамидной реакции

| Образец | Содержание ПУ в сырье, % мас. | Компоненты        | Содержание в смеси парафинов, % мас. | Содержание в пробе, % мас. |
|---------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| ГВ-2    | 61,28                         | н-алкан           | 86,53                                | 53,03                      |
|         |                               | изо-алкан+нафтены | 13,47                                | 8,25                       |
| ГВ-3    | 59,89                         | н-алкан           | 84,94                                | 50,87                      |
|         |                               | изо-алкан+нафтены | 15,06                                | 9,02                       |

Содержание н-алканов в выделенных парафиновых углеводородах (ПУ) варьируется от 85,9% до 86,5% по массе, в то время как содержание изо-парафинов и нафтенос составил 13,5–15,1% по массе, что в 6,5 раз меньше, чем содержание алканов нормального строения. При пересчете процентного содержания отдельных компонентов в сырье каталитического крекинга было установлено, что содержание н-алканов в вакуумном газойле 50,9–53,3 % мас., а в

смеси изо-алканов и нафтенов – 8,3–9,0 % мас. Применение метода ГХ-МС позволило установить длину цепи углеводородов, входящих в состав гидроочищенного вакуумного газойля (рисунок 8).

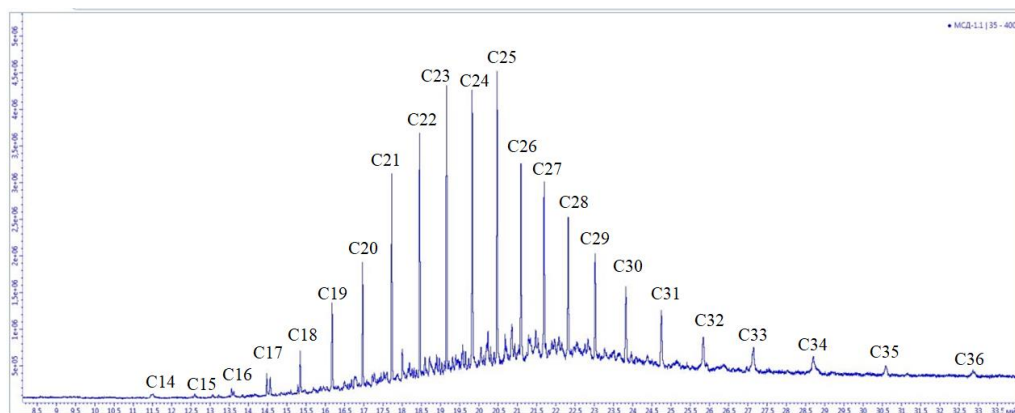


Рисунок 8 – Хроматограмма полного ионного тока парафиновых углеводородов вакуумного газойля (ГВ-2)

В соответствии с классификацией н-алканов (короткоцепочечные ( $C_8$ – $C_{17}$ ), среднецепочечные ( $C_{18}$ – $C_{40}$ ) и длинноцепочечные ( $C_{41}$ – $C_{100}$ )) [82], установлено, что в составе гидроочищенного вакуумного газойля с промышленного объекта содержатся коротко- и среднецепочечные углеводороды от  $C_{14}$  до  $C_{36}$  (рисунок 8). Метод двумерной газовой хроматографии позволил установить распределение углеводородов по числу атомов углерода в молекулах алканов, циклоалканов, моно-, ди- и полиароматических углеводородов гидроочищенного сырья процесса каталитического крекинга с предварительным обессмоливанием (рисунок 9).

Установлено, что распределение нормальных и изоалканов по числу атомов углерода в гидроочищенном потоке 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.

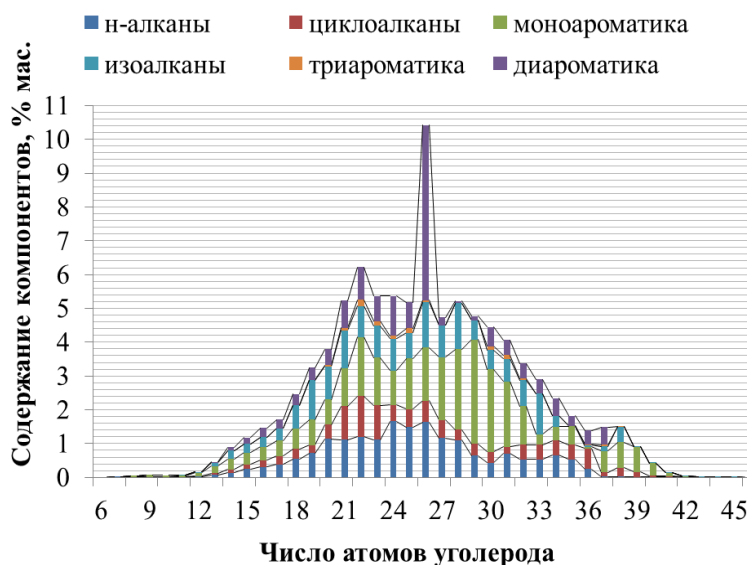


Рисунок 9 – Распределение углеводородов гидроочищенного вакуумного газойля по числу атомов углерода в молекуле

Вместе с тем, интерес представляет установление различий в качественном и количественном составе сернистых соединений сырья процесса каталитического крекинга. Результаты газожидкостной хроматографии с целью определения качественного и количественного состава сернистых соединений в сырье процесса представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты газожидкостной хроматографии по определению содержания сернистых соединений в сырье каталитического крекинга

| Соединение                                    | Содержание, мг/кг |           |           |          |           |          |
|-----------------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                                               | ГВ<br>-3          | НГВ<br>-3 | НГВ<br>-4 | ГВ<br>-4 | НГВ<br>-5 | ГВ<br>-5 |
| C <sub>1</sub> -бензотиофен                   | —                 | —         | —         | —        | -         | -        |
| C <sub>2</sub> -бензотиофен                   | —                 | —         | 2         | —        | 67        | -        |
| C <sub>3</sub> -бензотиофен                   | —                 | —         | 38        | —        | 431       | -        |
| C <sub>4</sub> -бензотиофен                   | —                 | —         | 233       | —        | 1422      | -        |
| C <sub>5</sub> ,C <sub>6</sub> -бензотиофен   | —                 | —         | 726       | —        | 2566      | -        |
| Общее содержание бензотиофенов                | —                 | —         | 999       | —        | 4486      | -        |
| Дибензотиофены                                | 40                | 440       | 183       | —        | 829       | -        |
| C <sub>1</sub> -дибензотиофен                 | 620               | 3140      | 1596      | 23       | 2698      | 184      |
| C <sub>2</sub> -дибензотиофен                 | 2700              | 14280     | 3706      | 142      | 3251      | 187      |
| C <sub>3</sub> ,C <sub>4</sub> -дибензотиофен | 4890              | 19340     | 3051      | 262      | 1568      | 299      |
| Бензонафтотиофены                             | —                 | 20060     | 8536      | 427      | 8346      | 670      |
| Общее содержание дибензотиофенов              | 8250              | 57270     | 17062     | 854      | 17970     | 1214     |

Согласно полученным результатам, наибольшая доля серосодержащих компонентов в гидроочищенном и негидроочищенном вакуумном газойле представлена конденсированными ароматическими серосодержащими компонентами, включая дибензотиофен и его производные. При этом содержание дибензотиофенов в гидроочищенном сырье значительно ниже, 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<sub>4</sub>-дибензотиофен/бензонафтотиофены, при этом содержание их в негидроочищенном потоке составляет 8536–20060 мг/кг.

В результате выполненных экспериментальных исследований установлены составы и физико-химические свойства тяжелых фракций, выкипающих при температуре более 300 °С, определено распределение сернистых соединений, как в гидроочищенных, так и в негидроочищенных нефтяных потоках сырья, так и в продуктах процесса каталитического крекинга с использованием методов жидкостной и газовой хроматографии, а также ряда стандартных методик. Проведен сравнительный анализ составов изучаемых потоков, в результате которого выявлены различия в распределении сернистых соединений между гидроочищенными и негидроочищенными потоками. Следующим этапом работы стало определение распределения углеводородов и сернистых соединений в продуктах процесса каталитического крекинга, необходимых для разработки реакционной схемы и адаптации математической модели.

### 2.3.3 Результаты экспериментального исследования продуктов процесса каталитического крекинга

В таблице 15 приставлены результаты определения свойств продуктов процесса каталитического крекинга, а именно бензиновой фракции, легкого каталитического газойля и тяжелого каталитического газойля процесса. Установлены диапазоны изменения плотности, содержания общей серы и молекулярной массы в продуктах каталитического крекинга. Согласно полученным результатам, содержание серы в бензине и легком газойле каталитического крекинга составило процесса составило 60–170 и 2260–2333 мг/кг. Наибольшее содержание сернистых соединений концентрируется в тяжелых продуктах каталитического крекинга (4630–4660 мг/кг). Вместе с этим, содержание серы бензиновой фракции и легком газойле каталитического крекинга высокое. Для гидроочищенной бензиновой фракции достигает 170 мг/кг, что будет вызывать существенное ограничение при вовлечении его в процесс компаундирования бензинов.

Таблица 15 – Результаты лабораторных исследований легкого и тяжелого каталитического газойлей процесса каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля

| Продукт                                                                                            | Плотность при 15 °С,<br>кг/м <sup>3</sup> | Содержание общей<br>серы, мг/кг | Молекулярная масса,<br>г/моль |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| ЛКГ                                                                                                | 972,0–989,3                               | 2260–2333                       | 161–200                       |
| ТКГ                                                                                                | 1095,4–1096,1                             | 4630–4660                       | 253–281                       |
| НБК                                                                                                | 749,3–749,7                               | 60–170                          | 114–116                       |
| ЛКГ – легкий газойль крекинга, ТКГ – тяжелый газойль крекинга, НБКК – нестабильный бензин крекинга |                                           |                                 |                               |

Для исследования содержания сернистых соединений в жидких продуктах крекинга применен метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с пламенно-фотометрическим детектором на хроматографе «Кристалл-2000М». В результате данного анализа удалось точно определить качественный состав сернистых соединений (таблица 16).

Таблица 16 – Результаты газожидкостной хроматографии по определению содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга

| Соединение                                      | Содержание, мг/кг |                     |
|-------------------------------------------------|-------------------|---------------------|
|                                                 | Легкий газойль    | Нестабильный бензин |
| Тиофены                                         | -                 | 10                  |
| C <sub>1</sub> -тиофен                          | -                 | 10                  |
| C <sub>2</sub> -тиофен                          | -                 | 50                  |
| C <sub>3</sub> -тиофен                          | -                 | 40                  |
| C <sub>4</sub> -тиофен                          | -                 | 10                  |
| Общее содержание тиофенов, % мас.               | -                 | 120                 |
| Бензотиофены                                    | -                 | 40                  |
| C <sub>1</sub> -бензотиофен                     | 270               | 20                  |
| C <sub>2</sub> -бензотиофен                     | 790               | -                   |
| C <sub>3</sub> -бензотиофен                     | 340               | -                   |
| C <sub>4</sub> -бензотиофен                     | 90                | -                   |
| C <sub>5-6</sub> -бензотиофены                  | 20                | -                   |
| Общее содержание бензотиофенов, % мас.          | 1500              | 60                  |
| Дибензотиофены                                  | 3010              | -                   |
| C <sub>1</sub> -дибензотиофен                   | 8190              | -                   |
| C <sub>2</sub> -дибензотиофен                   | 1000              | -                   |
| C <sub>3</sub> -дибензотиофен                   | -                 | -                   |
| C <sub>4</sub> -дибензотиофен-бензонафтотиофены | -                 | -                   |
| Общее содержание дибензотиофенов, % мас.        | 12210             | -                   |

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<sub>3</sub>. Максимальное содержание сернистых соединений в легком каталитическом газойле соответствует C<sub>1</sub>-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 учетом их цикличности и длины углеводородной цепи (рисунок 10).

Установлено, что содержание диароматических углеводородов в легком газойле (ЛГ) 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.

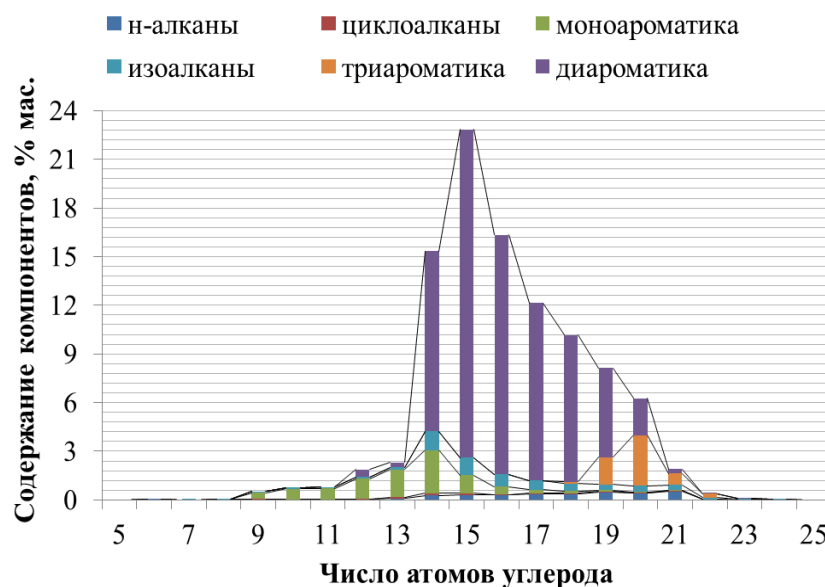


Рисунок 10 – Содержание углеводородных компонентов в легком газойле каталитического крекинга

Результаты экспериментальных исследований сырья и продуктов процесса использованы при разработке расширенной реакционной схемы каталитического крекинга углеводородов и серосодержащих соединений, входящих в состав вакуумных газойлей.

## Выводы по главе 2

Выполненные экспериментальные исследования, а также мониторинг работы промышленной установки каталитического крекинга, показали, что содержание серы в сырье каталитического крекинга может изменяться в широком диапазоне (240–1520 мг/кг) в зависимости от типа и режимов его предварительной обработки.

Установлена нестабильность показателей качества гидроочищенного вакуумного газойля, направляемого на установку каталитического крекинга, что связано с неоптимальными режимами работы блока гидроочистки вследствие

дефицита водорода на НПЗ. Содержание общей серы в потоке гидроочищенного вакуумного газойля может достигать 0,62 % мас., при этом содержание серы в бензине каталитического крекинга составляет более 100 мг/кг, что подчеркивает необходимость контроля за содержанием серы и распределением углеводородов в процессе каталитического крекинга и вызывает потребности в оптимизации состава сырья и режимов работы установок каталитического крекинга или последующей гидроочистки продуктов крекинга.

Учитывая дефицит водорода на НПЗ, снижение содержания серы в продуктах каталитического крекинга может быть достигнуто путем вовлечения в переработку малосернистых потоков с установки селективной очистки масел и гидрокрекинга. Принимая во внимание высокую потребность в расширении ресурсов сырья установок каталитического крекинга, специфику работы установки и применяемых катализаторов требуется инструмент для прогнозирования выхода и качества продуктов каталитического крекинга при изменении состава сырья и содержания серы в крекируемых потоках. При этом математическая модель должна быть адаптирована к действующему объекту и учитывать физико-химические закономерности превращений сернистых соединений в процессе каталитического крекинга.

Применение комплекса экспериментальных методов, включая методы жидкостной, газовой и двумерной газовой хроматографии, позволило установить закономерности распределения углеводородов и сернистых соединений в гидроочищенном и негидроочищенном сырье и продуктах каталитического крекинга с промышленного объекта и сформировать массив данных для разработки реакционной схемы процесса, моделирования и верификации математической модели. Установлены различия в распределении сернистых соединений в гидроочищенных и негидроочищенных потоках сырья каталитического крекинга. В гидроочищенном вакуумном газойле и негидроочищенном сырье 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, 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.

На основе установленных 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, обеспечивающая прогнозирование выхода, состава и экологических показателей продуктов каталитического крекинга при вовлечении в переработку остаточного нефтяного сырья.

### **3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Для выбора принципиально осуществимых реакций и обоснования реакционной схемы превращений углеводородов и сернистых соединений, математической модели процесса каталитического крекинга процесса определены термодинамические параметры основных реакции крекинга при технологических условиях процесса каталитического крекинга.

#### **3.1 Термодинамические закономерности реакций сернистых соединений в процессе каталитического крекинга**

Поскольку справочные данные по термохимическим параметрам сернистых соединений ограничены структурами (сероводород, метил и 2-метилтиофены, и меркаптаны с длиной цепи  $C_{20}$ ) использованы методы квантово-химического моделирования.

##### **3.1.1 Выбор уровня квантово-химической теории**

К основным типам реакций с участием сернистых соединений относятся реакции переноса водорода, циклизации и дегидрирования с участием алкилзамещенных структур, деалкилирования, конденсации.

Выбор уровня теории основан на сравнении рассчитанных значений термодинамических параметров реакции переноса водорода с образованием олефина и сероводорода из тиофена со справочными данными [83] и рассчитанных ИК спектров серосодержащих соединений со спектрами базы данных NIST Chemistry WebBook по наличию характеристических полос поглощения. Согласно обзору литературы [84–86], DFT широко используют для расчетов термодинамических параметров реакции с участием углеводородов, а также для расчета свойств цеолитных систем, дополняя его различными функционалами и базисными функциями. Вместе с тем, системами, которые не рекомендуется рассматривать с помощью DFT, являются слабосвязанные и Ван-дер-ваальсовы атомные и молекулярные комплексы, поскольку дисперсионные

взаимодействия, лежащие в их основе, не воспроизводятся теорией функционала плотности. Поэтому в качестве функционалов для выбора стали  $\omega$ B97X-D, учитывающий дисперсионные взаимодействия и PBE, рассматриваемый как более точная и современная альтернатива B3LYP и применимый как молекулярным, так и кристаллическим системам, органическим, неорганическим и металлическим системам. При выборе были использованы стандартные базисы 6-31-G с расщепленной валентностью, базис 6-31-G+ (d,p) с расщепленной валентностью, дополненный поляризационными и диффузными функциями, а также корреляционно-согласованный базисный набор cc-PVDZ подходящий для особо точных расчетов и для расчетов слабосвязанных состояний. По своему составу наборы являются расширенными, включающий описание каждой орбитали двумя независимыми, а также поляризационными и диффузными функциями. Поляризационные базисный набор 6-31G+ (d,p) с добавочными d функциями к тяжелым металлам и водороду позволяет менять форму орбитали, путем добавления орбиталей с угловым моментом сверх требуемого основного состояния для описания каждого атома. Включение диффузных функций позволило орбиталям занимать большую область пространства.

В таблице 18 представлены результаты расчета энтальпии и энергии Гиббса реакции переноса водорода с образованием олефина и сероводорода из тиафена с использованием базиса – 6-31G (d,p) (рисунок 11).

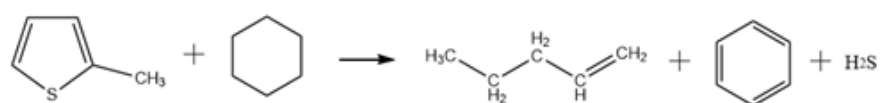


Рисунок 11 – Реакция образования сероводорода из тиафенов бензиновых фракций

Расчеты проведены при наиболее значимых температурах процесса: 768 К, что соответствует нижней температуре согласно технологическому регламенту промышленной установки и 848 К, что соответствует средней температуре в зоне смешения сырья и катализатора.

Результаты расчета (таблица 17) показали, что наименьшее отклонение рассчитанных значений от справочных получено при использовании функционала wb97xd, базис 6-31G с дополнением поляризационных функции (d,p). Были сопоставлены со справочными данными [76] и сведены в таблице 17.

Таблица 17 – Выбор функционала с постоянным базисом 6-31G (d,p)

| № | Базис              | $\Delta_r H$ 768–848,<br>кДж/моль |             | $\Delta_r G$ 768–848,<br>кДж/моль |              |
|---|--------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|--------------|
|   |                    | 768 К                             | 848 К       | 768 К                             | 848 К        |
| 1 | из справочника     | 82,11                             | 80,24       | -76,10                            | -92,03       |
| 2 | wb97xd 6-31G (d,p) | 73,58                             | 73,12       | -67,26                            | -81,91       |
|   | $\Delta_2 =$       | <b>8,50</b>                       | <b>7,10</b> | <b>8,80</b>                       | <b>10,10</b> |
| 3 | B3LYP 6-31G (d,p)  | 52,75                             | 52,23       | -108,42                           | -125,19      |
|   | $\Delta_3 =$       | 29,40                             | 28,00       | 32,30                             | 33,20        |
| 4 | PBEPBE 6-31G (d,p) | 95,17                             | 94,62       | -65,35                            | -82,05       |
|   | $\Delta_4 =$       | 13,10                             | 14,40       | 10,80                             | 10,00        |

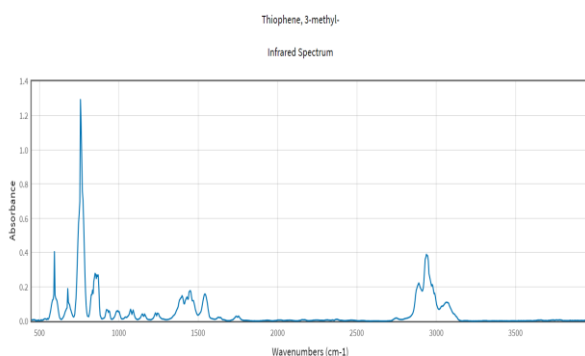
Далее выполнены расчеты с применением различных базисных наборов, дополненных поляризационными и диффузными функциями. В процессе выбора использовались стандартные базисы 6-31-G с расщепленной валентностью, а также базис 6-31-G+ (d,p), который также имеет расщепленную валентность и дополнен поляризационными и диффузными функциями. Кроме того, применялся корреляционно-согласованный базисный набор cc-PVDZ, который подходит для высокоточных расчетов и для анализа слабо связанных состояний (таблица 18).

Таблица 18 – Выбор базиса с постоянным функционалом wb97xd

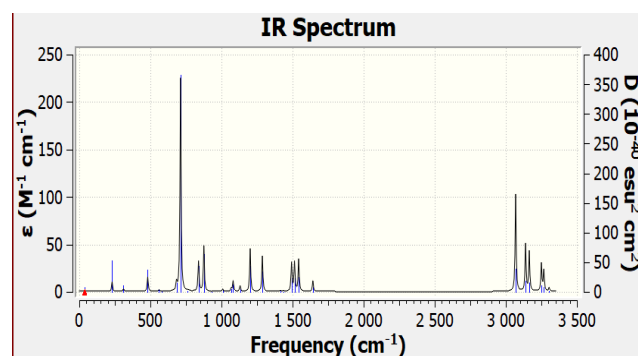
| № | Базис                 | $\Delta_r H$ 768–848,<br>кДж/моль |              | $\Delta_r G$ 768–848,<br>кДж/моль |               | $\Delta$ , % отн. |
|---|-----------------------|-----------------------------------|--------------|-----------------------------------|---------------|-------------------|
|   |                       | 768 К                             | 848К         | 768 К                             | 848 К         |                   |
| 1 | из справочника        | 82,11                             | 80,24        | -76,10                            | -92,03        | —                 |
| 2 | wb97xd 6-31G          | 52,38                             | 51,96        | -92,88                            | -107,99       | 17–36             |
| 3 | wb97xd 6-31G +        | 43,43                             | 43,01        | -102,44                           | -117,62       | 28–47             |
| 4 | wb97xd 6-31G (d,p)    | <b>73,58</b>                      | <b>73,12</b> | <b>-67,26</b>                     | <b>-81,91</b> | <b>9–12</b>       |
| 5 | wb97xd 6-31G + (d,p)  | 61,59                             | 61,11        | -79,46                            | -94,13        | 2–25              |
| 6 | wb97xd 6-31G ++ (d,p) | 61,30                             | 60,81        | -79,45                            | -94,09        | 2–25              |
| 7 | wb97xd 6-31G cc-pVDZ  | 44,88                             | 59,85        | -80,06                            | -94,67        | 3–45              |

Расчеты показали, что хотя добавление поляризационных и диффузных функций обеспечивает высокую сходимость по величине изменения энергии Гиббса (№ 5–7), наблюдается значительное отклонение по величине энтальпии реакции и нарушение температурной зависимости параметров по сравнению со справочными. В связи с этим, как по величинам энтальпии, необходимым для решения теплового баланса процесса, так и изменения энергии Гиббса, наименьшая средняя погрешность получена при использовании wb97xd, 6-31G (d,p). Поэтому для принципиальной осуществимости реакций с участием сернистых соединений при технологических условиях выполнен термодинамический анализ с применением квантово-химических методов расчета реакций по DFT (wb97xd, базис 6-31G).

На рисунке 12 представлены экспериментальный и расчетный ИК-спектр тиюфена, полученный методом DFT,  $\omega$ B97X-D, 6-31G (d,p). Характеристические полосы на расчетном ИК-спектре согласуются со спектром базы NIST, наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются при  $690\ldots 750\text{ см}^{-1}$  и  $741\text{ см}^{-1}$  на расчетном ИК-спектре, соответствующие внеплоскостным колебаниям C-H связей [87]. Наименее интенсивными являются полосы поглощения в области  $3125\ldots 3050\text{ см}^{-1}$  и  $3241\text{ см}^{-1}$  на расчетном ИК-спектре. Средней интенсивностью характеризуются полосы поглощения в области  $1040$  и  $1520\text{ см}^{-1}$  и  $1046\ldots 1494\text{ см}^{-1}$ , соответствующие связям C=C.



Из справочника



Базис 6-31G (d,p)

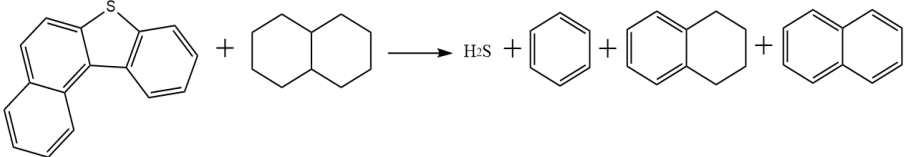
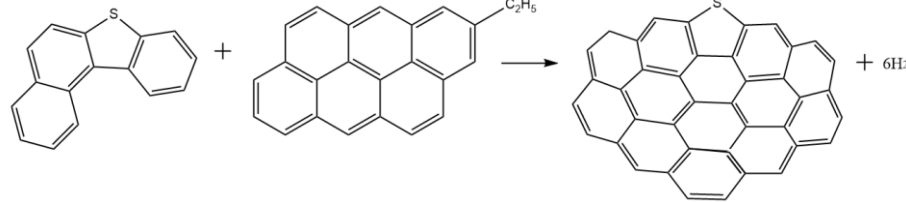
Рисунок 12 – ИК-спектры C<sub>1</sub>-тиофена

Выполненные расчёты показали адекватность выбранной группы функционал-базис. Далее с использованием методов квантово-химического моделирования с выбором уровня квантово-химической теории, определены термодинамические параметры реакций с участием углеводородов и сернистых соединений.

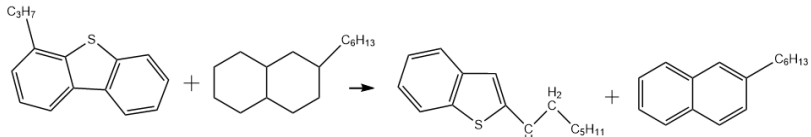
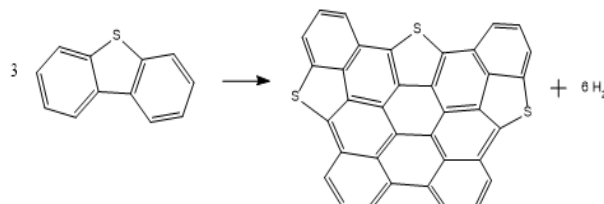
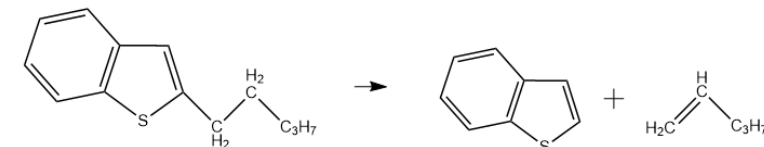
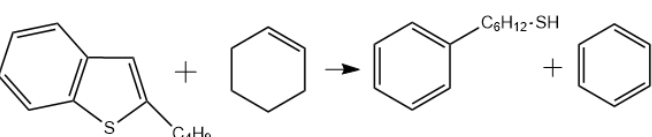
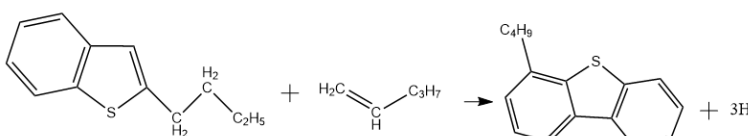
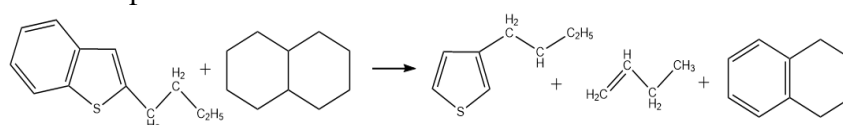
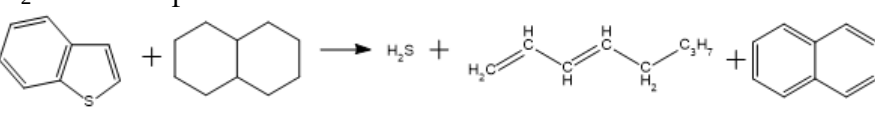
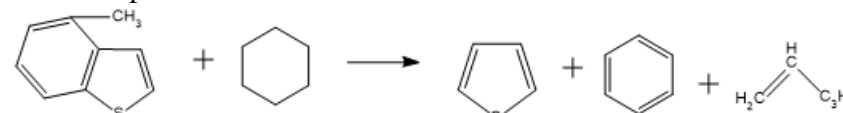
### 3.2 Термодинамические закономерности реакций сернистых соединений в процессе каталитического крекинга

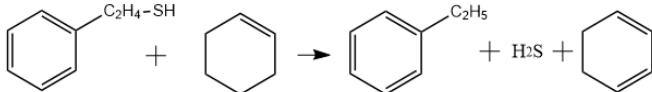
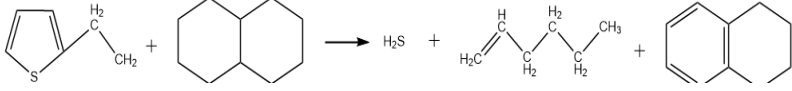
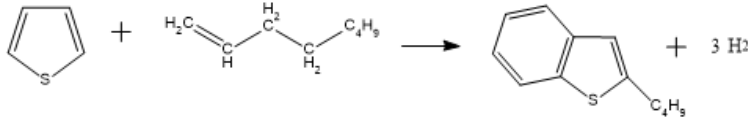
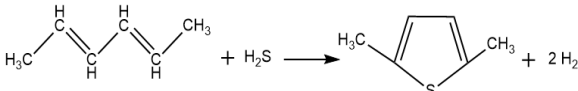
Среди ключевых направлений превращений сернистых соединений в условиях каталитического крекинга выделяются такие реакции, как деалкилирование, алкилирование, перенос водорода, циклизация и конденсация. Результаты расчетов термодинамических параметров реакций с участием сернистых соединений для разработки математического описания процесса, представлены в таблице 19, ряд из которых представлен на примере гипотетических структур.

Таблица 19 – Термодинамические параметры реакций крекинга с участием сернистых соединений T=768–848 К

| Уравнение реакций                                                                                                                                                                                 | $\Delta_r H$ 768–848,<br>кДж/моль | $\Delta_r G$ 768–848,<br>кДж/моль |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Реакции с участием сернистых соединений гидроочищенного инегидроочищенного сырья</b>                                                                                                           |                                   |                                   |
| Реакции переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтотиофенов<br> | 131,2–129,9                       | –(143,1–171,5)                    |
| Реакции конденсации бензонафтотиофенов с образованием серосодержащего кокса (гипотетическая структура)<br>    | 138,6–151,4                       | –(277,5–210,7)                    |

Продолжение таблицы 19

|                                                                                                                                                                                                                                  |               |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| <p>Реакции переноса водорода с образованием C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкилбензотиофенов из C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub>-дибензотиофенов</p>  | 170,1–169,5   | –(6,3–24,7)    |
| <p>Реакции конденсации C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub>-дибензотиофенов с образованием серосодержащего кокса (гипотетическая структура)</p>          | 167,9–142,3   | –(192,7–68,0)  |
| <b>Реакции с участием сернистых соединений легкого газойля каталитического крекинга</b>                                                                                                                                          |               |                |
| <p>Деалкилирование C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкилбензотиофенов</p>                                                                          | 117,6–116,7   | –(13,8–27,5)   |
| <p>Реакции переноса водорода с образованием меркаптанов из C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкилбензотиофенов</p>                                 | 207,83–207,62 | –(9,91–20,43)  |
| <p>Реакция конденсации C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-алкилбензотиофенов с олефинами с образованием дибензбензотиофенов</p>                      | 88,17–75,55   | –(93,6–31,4)   |
| <p>Реакции переноса водорода с образованием тиофенов из C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-бензотиофенов</p>                                        | 166,90–166,32 | –(92,58–20,20) |
| <p>Реакции переноса водорода с образованием сероводорода из C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>-бензотиофенов</p>                                    | 178,2–172,5   | –(14,1–35,9)   |
| <p>Реакции переноса водорода с образованием тиофенов из C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>-бензотиофенов</p>                                        | 70,6–70,1     | –(9,5–23,8)    |

| Реакции с участием сернистых соединений бензина каталитического крекинга                                                                                                                                                   |                  |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------|
| Реакции переноса водорода с участием меркаптанов в сероводород<br>                                                                        | –(507,87–499,91) | –(385,46–426,78) |
| Реакции переноса водорода с образованием сероводорода и олефинов из C <sub>0</sub> –C <sub>4</sub> -тиофенов<br>                         | 71,8–71,3        | –(78,5–94,1)     |
| Реакция конденсации C <sub>0</sub> –C <sub>4</sub> -тиофенов с олефинами с образованием C <sub>0</sub> –C <sub>2</sub> -бензотиофенов<br> | 75,5–62,9        | –(114,0–52,6)    |
| Реакции циклизации дегидрирования сероводорода с олефинами<br>                                                                           | 49,8–41,5        | –(33,3–12,2)     |

Установлено, что в интервале температур 768–848 К реакции образования алкилбензотиофенов из дибензотиофенов вакуумного газойля принципиально осуществима в условиях каталитического крекинга, что согласуется с [16], где экспериментально было доказано наличие бензотиофены и алкилбензотиофены в продукте каталитического крекинга вакуумного газойля, содержащего дибензотиофены с длинным алькильным заместителем.

Согласно результатам экспериментальных исследований негидроочищенного сырья процесса каталитического крекинга, в его составе присутствуют бензонафтотиофены в отличие от гидроочищенного сырья. Термодинамический анализ показал принципиальную возможность протекания реакции крекинга этих компонентов с образованием ароматических углеводородов и сероводорода –(143,1–171,5) кДж/моль, что учтено при расширении реакционной схемы.

Высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции циклизации C<sub>0</sub>–C<sub>4</sub>-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. Кроме того, установлено, что реакции конденсации с участием дибензотиофенов и бензонафтотиофенов характеризуются более отрицательной величиной изменения энергии Гиббса  $-(68-277,5)$  кДж/моль, чем реакции переноса водорода с участием таких структур  $-(6,3-171,5)$  кДж/моль. 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 переноса водорода с участием бензотиофенов наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции с образованием тиофенов из  $C_3$ - $C_6$ -бензотиофенов  $-(92,58-20,20)$  кДж/моль, при этом величина сопоставима с реакциями конденсации  $C_3$ - $C_6$ -алкилбензотиофенов с олефинами с образованием дибензобензотиофенов  $-(93,6-31,4)$  кДж/моль.

Выполненные расчеты показали, что изменение энергии Гиббса реакции деалкилирования алкилбензотиофенов изменяется в диапазоне  $-(13,8-27,5)$  кДж/моль. Хотя, полученные результаты указывают на высокие значения изменения энергии Гиббса реакций алкилирования бензотиофенов, в работе [44] реакции алкилирования относятся к ряду основных и их протекание в большей степени определяется составом каталитической системы и типом перерабатываемого сырья. Среди реакций с участием сернистых соединений бензиновой фракции наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции переноса водорода из меркаптанов с образованием сероводорода  $-(385,46-426,78)$  кДж/моль.

### 3.3 Разработка реакционной схемы каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений

На основании результатов газовой хроматографии гидр очищенного и негидроочищенного сырья процесса каталитического крекинга, механизма превращений сернистых соединений на цеолитных катализаторах в условиях каталитического крекинга и термодинамического анализа реакций, разработана реакционная схема каталитического крекинга сернистых соединений, содержащихся как в гидроочищенном, так и негидроочищенном сырье процесса (рисунок 13).

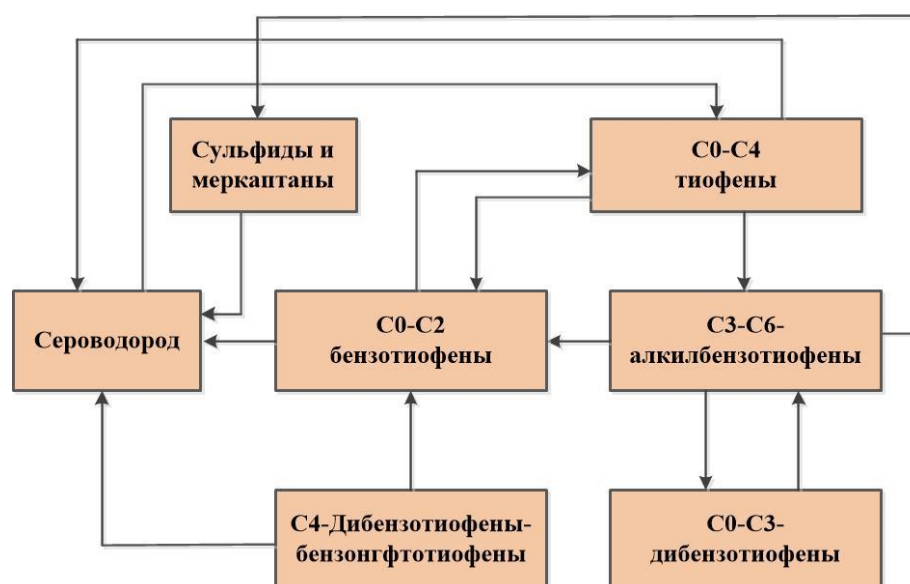


Рисунок 13 – Реакционная схема каталитического крекинга сернистых соединений

В соответствии с механизмом каталитического крекинга на цеолитных катализаторах, сернистые соединения, содержащиеся в исходном сырье, преобразуются в тиофены, алкилтиофены, бензотиофены и алкилбензотиофены. Основными направлениями этих превращений являются изомеризация, деалкилирование, алкилирование, циклизация, конденсация и крекинг, и реакции переноса водорода. Основные направления превращения серосодержащих соединений существенно зависят от [H]-донорной активности углеводородов сырья [31]. Поэтому предпочтительным вариантом снижения содержания серы в

бензине является увеличение селективности реакции переноса водорода, что позволяет увеличить образование сероводорода и кокса, что можно достичь путем изменения состава катализатора крекинга.

Таким образом, сернистые соединения сырья процесса каталитического крекинга, подвергшегося гидроочистке, представлены в основном алкилдибензотиофенами  $C_1-C_3$ . Негидроочищенное сырье, наряду с алкилдибензотиофенами, содержит в основном более конденсированные сернистые соединения  $C_4$ -дибензотиофены/бензонафтотиофены. Эти компоненты участвуют в реакциях переноса водорода, что приводит к образованию сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтотиофенов, а также в превращениях алкилбензотиофенов из дибензотиофенов. Кроме того, происходит участие сернистых соединений в реакциях конденсации, что приводит к образованию серосодержащего кокса. В схеме также учтены реакции переноса водорода, в ходе которых образуются сероводород и ароматические углеводороды, а также реакции деалкилирования алкилбензотиофенов с длиной цепи  $C_4-C_6$ , их прямая циклизация с образованием дибензотиофенов, и циклизация сероводорода с олефинами с образованием тиофенов.

Группа бензотиофенов  $C_0-C_6$  разделена на группы алкилбензотиофенов  $C_4-C_7$  и бензотиофенов  $C_0-C_3$ , поскольку в соответствии с [88] в алкилзамещенных тиофеновых соединениях с числом атомов углерода в алильном заместителе более  $C_3$  вероятны реакции циклизации/дегидрирования, в связи с чем алкилтиофены с длинной цепью легче удалить из бензиновых фракций в дизельные фракции, чем алкилтиофены с короткой цепью. Поэтому схема предусматривает реакции деалкилирования алкилбензотиофенов  $C_4-C_6$ , их прямой циклизации с образованием дибензотиофенов, а также циклизации сероводорода с олефинами с образованием тиофенов, деалкилирование алкилбензотиофеновых соединений  $C_3-C_6$  в значительной степени увеличивает содержания серы в бензине, что приводит к образованию низкомолекулярных бензотиофенов и алкилбензотиофенов.

Хотя низкомолекулярные бензотиофены  $C_0$ – $C_3$  трудно крекируются в ходе технологического процесса, схема учитывает реакции переноса водорода с образованием алкилтиофенов, сероводорода и алкилбензотиофенов. В работе [31] более вероятным направлением реакции бензотиофенов при наличии донора водорода является реакции с образованием сероводорода при насыщении тиофенового кольца с последующим образованием сероводорода, так как  $\sigma$ -комплекс в случае атаки тиофенового цикла является более устойчивым. Далее для основных реакции крекинга с участием серосодержащих соединений были определены термодинамические параметры при технологических условиях процесса каталитического крекинга. Данный этап необходим для выбора принципиально осуществимых реакций и обоснования схемы превращений сернистых соединений, положенной в математическую модель процесса.

Процесс превращения тиофенов включает реакции переноса водорода, в результате которых образуется сероводород и олефины, а также реакции конденсации тиофенов с олефинами, в ходе которых образуются бензотиофены. В работе [31] было показано, что при наличии углеводородов, таких как декалин, тетралин или другие нафтенновые соединения, при превращении 2-метилтиофена превалирующим направлением является образование ди- и тетрагидротиофенов, которые в ходе процесса подвергаются превращению в сероводород и олефины.

Далее на основании установленных закономерностей изменения состава сырья и продуктов процесса методом двумерной газовой хроматографии и термохимических параметров реакций крекинга разработана расширенная реакционная схема процесса каталитического крекинга (рисунок 14).

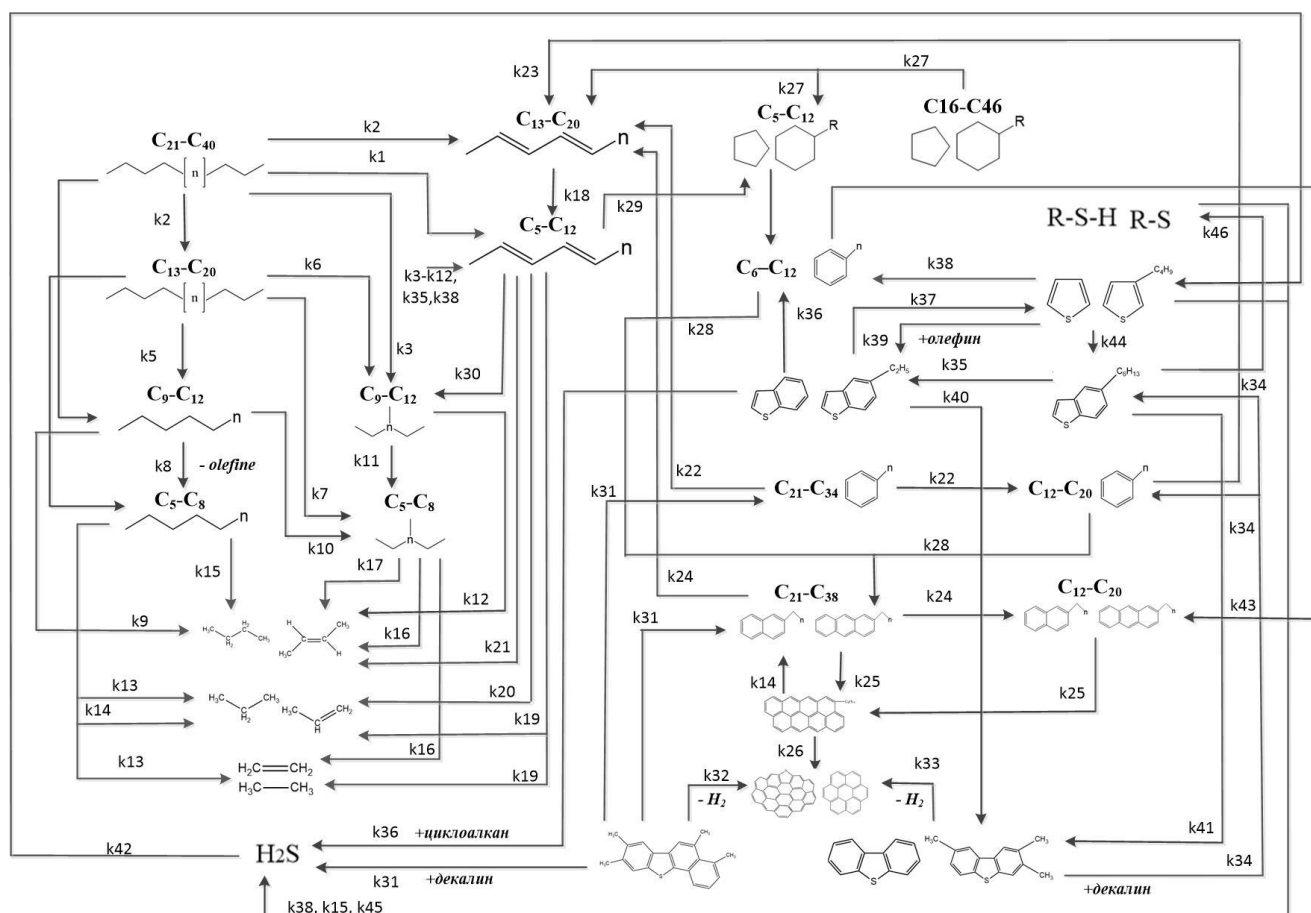


Рисунок 14 – Реакционная схема каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений

Разработанная реакционная схема учитывает распределение алканов по длине цепи с узким разделением компонентов нормального и изостроения бензиновой фракции ( $C_5$ - $C_8$ ,  $C_9$ - $C_{10}$ ), а также моно- и полиароматических углеводородов легкого газойля ( $C_{13}$ - $C_{20}$ ) и высокомолекулярного сырья ( $C_{21}$ - $C_{40}$ ), что обеспечивает высокую чувствительность к типу перерабатываемого сырья.

### 3.4 Разработка математической модели процесса каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений

На основании реакционной схемы процесса каталитического крекинга разработана стационарная гомогенная модель адиабатического трубчатого реактора непрерывного действия 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 температуры крекинга с учетом изменения объема реакционной смеси и активности 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/м<sup>3</sup>;  $l$  – длина реактора, м;  $j$  – порядковый номер реакции;  $\psi$  – параметр дезактивации катализатора [89];  $q$  – объемная скорость потока, м<sup>3</sup>/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·м<sup>3</sup>);  $A_t$  – активность катализатора, %;  $\rho$  – плотность потока (кг/м<sup>3</sup>);  $C_p$  – теплоемкость потока (Дж/кгК).

Учет изменения объема реакционной смеси осуществляется на основании изменения количества моль компонентов (2)–(8) модели идеального газа:

$$q = \frac{n_T RT}{P}, \quad \alpha = \frac{RT}{P}, \quad q = \alpha \sum n_i, \quad n = Cq \quad (2)$$

$$\frac{d(qC_i)}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm r_j) \quad (3)$$

$$q \frac{dC_i}{dl} + C_i \frac{dq}{dl} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm r_j) \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dl} = \alpha \sum \frac{dn_i}{dl} \quad (5)$$

$$\frac{dq}{dl} = \alpha A_t \sum_{j=1}^n (\pm r_j) \quad (6)$$

$$q \frac{dC_A}{dl} + C_A \alpha A_t \sum_{j=1}^n (\pm r_j) = \sum_{j=1}^n (\pm r_j) \quad (7)$$

$$\frac{dC_i}{dl} = \frac{A_t}{q} [\alpha C_i \sum_{j=1}^n (\pm r_j) - \sum_{j=1}^n (\pm r_j)] \quad (8)$$

Программная реализация выполнена на языке Python по модульному принципу и может использовать в качестве входных параметров, как хроматографические данные по содержанию сернистых соединений в потоках сырья, так и осуществлять расчет их содержания в зависимости от общей серы в

потоках сырья и продуктов, обеспечивая учет в модели превращений сернистых соединений, прогнозирование распределения сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга. Программная составлена по модульному принципу и включает 6 модулей, обеспечивающих формирование потока по набору исходных данных, расчет свойств потоков, параметров режима, расчет кинетической схемы и численные методы решения дифференциальных уравнений. Разработанная модель использована для установления кинетических закономерностей процесса каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений в ходе решения обратной кинетической задачи с использованием массива лабораторных и производственных данных по составу сырья и продуктов процесса, а также на параметрах технологического режима промышленной установки.

Математическая модель с учетом изложенного выше 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.

### 3.5 Установление кинетических параметров реакций каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений

Примеры исходных данных, использованных для решения обратной кинетической задачи, представлены в Приложении А в таблицах А.1–А.4.

Определение кинетических параметров реакций предполагает вычисление предэкспоненциальных множителей в уравнении Аррениуса, а также констант скоростей реакций путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными значениями концентраций углеводородных групп, входящих в состав продуктовой смеси (9).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right), \quad (9)$$

где  $k$  – скорость реакций;  $E_a$  – энергия активации, кДж/моль;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;  $T$  – значение температуры сырья, К.

Выражения для скоростей реакций, используемых в кинетических уравнениях, записаны в соответствии с законом действующих масс и представлены в Приложении Б таблица Б.1 (рисунок 14).

На основе данных таблицы 24, которая содержит 46 возможных реакций каталитического крекинга, была разработана система кинетических уравнений (рисунок 26). Эта система уравнений описывает динамику изменения концентраций реагентов в зависимости от времени взаимодействия сырья с катализатором в лифт-реакторе.

$$\frac{dC_{\text{алканы C21-C40}}}{dl} = -\vec{W}_1 - \vec{W}_2 - \vec{W}_3;$$

$$\frac{dC_{\text{Алканы C13-C20}}}{dl} = \vec{W}_2 - \vec{W}_4 - \vec{W}_5 - \vec{W}_6 - \vec{W}_7;$$

$$\frac{dC_{\text{ЦА C16-C46}}}{dl} = -\vec{W}_{27} - \vec{W}_{31} - \vec{W}_{34};$$

$$\frac{dC_{\text{МАУ C21-C34}}}{dl} = -\vec{W}_{22} + \vec{W}_{31} + \vec{W}_{34};$$

$$\frac{dC_{\text{ПАУ C21-C38}}}{dl} = -\vec{W}_{24} - \vec{W}_{25} + \vec{W}_{28} + 2 * \vec{W}_{31} + \vec{W}_{14};$$

$$\frac{dC_{\text{CM}}}{dl} = -\vec{W}_{26} - \vec{W}_{14} - \vec{W}_{25} - \vec{W}_{32};$$

$$\frac{dC_{\text{H-алканы C9-C12}}}{dl} = -\vec{W}_8 - \vec{W}_9 - \vec{W}_{10} + \vec{W}_1 + \vec{W}_5;$$

$$\frac{dC_{\text{Изо-алканы C9-C12}}}{dl} = -\vec{W}_{11} - \vec{W}_{12} + \vec{W}_{30} + \vec{W}_{29} + \vec{W}_6 + \vec{W}_3;$$

$$\frac{dC_{\text{H-алканы C5-C8}}}{dl} = -\vec{W}_{13} + \vec{W}_4 + \vec{W}_8;$$

$$\frac{dC_{\text{Изо-алканы C5-C8}}}{dl} = -\vec{W}_{16} - \vec{W}_{17} + \vec{W}_{11} + \vec{W}_{10} + \vec{W}_7;$$

$$\frac{dC_{\text{ол C13-C20}}}{dl} = -\vec{W}_{18} + \vec{W}_{27} + \vec{W}_{24} + \vec{W}_{23} + \vec{W}_{22};$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ол C5-C12}}}{dl} = & -\vec{W}_{19} - \vec{W}_{20} - \vec{W}_{21} - 2\vec{W}_{29} - \vec{W}_{30} - \vec{W}_{39} + \vec{W}_{40} - \vec{W}_{42} + \vec{W}_{38} + \vec{W}_{35} + 2\vec{W}_{18} + \vec{W}_{12} \\ & + \vec{W}_{11} + \vec{W}_{10} + \vec{W}_9 + \vec{W}_8 + \vec{W}_7 + \vec{W}_3 + \vec{W}_4 + \vec{W}_5 + \vec{W}_6 + \vec{W}_1 + \vec{W}_{40} - \vec{W}_{44} + \vec{W}_{15} \\ & + \vec{W}_2 + \vec{W}_{36} + \vec{W}_{37}; \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{\text{ЦА C5-C12}}}{dl} = -\vec{W}_{30} - \vec{W}_{36} - \vec{W}_{37} - \vec{W}_{38} + \vec{W}_{27} + \vec{W}_{29} - \vec{W}_{40} - \vec{W}_{45} - \vec{W}_{46};$$

$$\frac{dC_{\text{ББФ}}}{dl} = 2\vec{W}_{21} + 2\vec{W}_{17} + \vec{W}_{16} + \vec{W}_{12} + \vec{W}_9;$$

$$\frac{dC_{\text{ППФ}}}{dl} = 2\vec{W}_{20} + \vec{W}_{19} + \vec{W}_{14} + \vec{W}_{13};$$

$$\frac{dC_{\text{Газ}}}{dl} = \vec{W}_{19} + \vec{W}_{16} + \vec{W}_{13};$$

$$\frac{dC_{\text{МАУ C6-C12}}}{dl} = -\vec{W}_{26} - \vec{W}_{28} + \vec{W}_{40} + \vec{W}_{38} + \vec{W}_{37} + \vec{W}_{36} + \vec{W}_{30} + \vec{W}_{23} - 2\vec{W}_{43} + \vec{W}_{45} - 2\vec{W}_{46};$$

$$\frac{dC_{\text{МАУ C12-C20}}}{dl} = -\vec{W}_{23} - \vec{W}_{28} + \vec{W}_{34} + \vec{W}_{22};$$

$$\frac{dC_{\text{ПАУ C12-C20}}}{dl} = -\vec{W}_{25} + \vec{W}_{24} + \vec{W}_{43};$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{dl} = 6\vec{W}_{33} + 6\vec{W}_{32} + 3\vec{W}_{26} + 6\vec{W}_{25} + 2\vec{W}_{42} + 3\vec{W}_{44} + 3\vec{W}_{39} + 3\vec{W}_{26} + 3\vec{W}_{41} + 3\vec{W}_{43} + 2\vec{W}_{14};$$

$$\frac{dC_{\text{КОКС}}}{dl} = +\vec{W}_{32} + \vec{W}_{33} + 2\vec{W}_{26};$$

$$\frac{dC_{\text{ДБТ C0-C3}}}{dl} = -3\vec{W}_{33} - \vec{W}_{34} - \vec{W}_{40} + \vec{W}_{41};$$

$$\frac{dC_{\text{БНТ}}}{dl} = -\vec{W}_{31} - 3\vec{W}_{32};$$

$$\frac{dC_{\text{T}}}{dl} = -\vec{W}_{38} - \vec{W}_{39} + \vec{W}_{37} + \vec{W}_{42} - \vec{W}_{44} - \vec{W}_{15};$$

$$\frac{dC_{\text{БТ C0-C3}}}{dl} = -\vec{W}_{36} - \vec{W}_{37} - \vec{W}_{40} + \vec{W}_{39} + \vec{W}_{35};$$

$$\frac{dC_{\text{АБТ C3-C6}}}{dl} = -\vec{W}_{35} - \vec{W}_{41} + \vec{W}_{34} + \vec{W}_{44} - \vec{W}_{45};$$

$$\frac{dC_{\text{H2S}}}{dl} = \vec{W}_{36} + \vec{W}_{38} + \vec{W}_{31} + \vec{W}_{46} + \vec{W}_{15} - \vec{W}_{42};$$

$$\frac{dC_{\text{RSH}}}{dl} = \vec{W}_{45} - \vec{W}_{46}.$$

где  $C_i$  – концентрации  $i$ -ой группы углеводородов, моль/м<sup>3</sup>;

$\vec{W}$  и  $\overleftarrow{W}$  – скорость реакции в прямом и обратном направлении, моль/(с·м<sup>3</sup>);

Кинетические параметры реакций, участвующих в математическом описании представлены в таблице 20.

Таблица 20 – Кинетические параметры реакций процесса каталитического крекинга при температуре 527 °С

| №               | Название реакций                                                                                                                | Энергия активации, кДж/моль | Предэкспоненциальный множитель | Константа скорости, с <sup>-1</sup> , м <sup>3</sup> /моль·с |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Крекинг алканов |                                                                                                                                 |                             |                                |                                                              |
| 1               | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>     | 115                         | 5,2E+05                        | 1,6E-02                                                      |
| 2               | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>      | 99                          | 6,2E+04                        | 2,1E-02                                                      |
| 3               | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> +Изоалканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>     | 106                         | 1,0E+03                        | 1,3E-04                                                      |
| 4               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>      | 122                         | 1,0E+06                        | 1,1E-02                                                      |
| 5               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>     | 116                         | 8,0E+04                        | 2,1E-03                                                      |
| 6               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>   | 110                         | 9,3E+04                        | 6,3E-03                                                      |
| 7               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>    | 104                         | 3,0E+04                        | 4,9E-03                                                      |
| 8               | н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>     | 126                         | 1,0E+06                        | 5,5E-03                                                      |
| 9               | н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → ББФ + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                         | 126                         | 1,0E+04                        | 5,5E-05                                                      |
| 10              | н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>   | 126                         | 5,0E+06                        | 2,8E-02                                                      |
| 11              | изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> | 116                         | 1,8E+06                        | 4,9E-02                                                      |
| 12              | изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → ББФ + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                       | 116                         | 5,0E+05                        | 1,4E-02                                                      |

Продолжение таблицы 20

|                  |                                                                                                                        |       |         |         |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------|---------|
| 13               | н-алканы $C_5-C_8 \rightarrow$ ППФ + Газ                                                                               | 128   | 7,6E+05 | 3,3E-03 |
| 14               | Смолы $\rightarrow$ ПАУ $C_{21}-C_{38}$ + ППФ + $H_2$                                                                  | 144   | 5,5E+06 | 2,2E-03 |
| 15               | $C_0-C_4$ -Тиофены $\rightarrow$ Сероводород + Алкены $C_5-C_{12}$                                                     | 120   | 1,0E+04 | 1,5E-04 |
| 16               | изо-алканы $C_5-C_8 \rightarrow$ ББФ + Газ                                                                             | 117   | 2,6E+05 | 5,8E-03 |
| 17               | изо-алканы $C_5-C_8 \rightarrow 2^*ББФ$                                                                                | 117   | 2,0E+04 | 4,4E-04 |
| 18               | Алкены $C_{13}-C_{20} \rightarrow$ Алкены $C_5-C_{12}$                                                                 | 160,6 | 5,0E+07 | 1,6E-03 |
| 19               | Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow$ Газ +ППФ                                                                               | 160,6 | 5,0E+07 | 1,6E-03 |
| 20               | Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow 2^*ППФ$                                                                                 | 160,6 | 6,5E+07 | 2,1E-03 |
| 21               | Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow 2^*ББФ$                                                                                 | 160,6 | 7,0E+07 | 2,3E-03 |
| Деалкилирование  |                                                                                                                        |       |         |         |
| 22               | МАУ $C_{21}-C_{34} \rightarrow$ Алкены $C_{13}-C_{20}$ + МАУ $C_{12}-C_{20}$                                           | 132   | 1,1E+06 | 2,6E-03 |
| 23               | МАУ $C_{12}-C_{20} \rightarrow$ Алкены $C_{13}-C_{20}$ + МАУ $C_6-C_{12}$                                              | 132   | 1,0E+05 | 2,4E-09 |
| 24               | ПАУ $C_{21}-C_{38} \rightarrow$ Алкены $C_{13}-C_{20}$ + ПАУ $C_{12}-C_{20}$                                           | 132   | 1,9E+07 | 4,6E-02 |
| 27               | Циклоалканы $C_{16}-C_{46} \rightarrow$ Циклоалканы $C_5-C_{12}$ + Алкены $C_{13}-C_{20}$                              | 119   | 1,2E+06 | 2,1E-02 |
| 35               | $C_3-C_6$ -алкилбензотиофены $\rightarrow C_0-C_2$ бензотиофены + алкены $C_5-C_{12}$                                  | 125   | 8,5E+05 | 5,9E-03 |
| Перенос водорода |                                                                                                                        |       |         |         |
| 29               | Алкены $C_5-C_{12}$ + Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow$ Циклоалкены $C_5-C_{12}$ + Изоалкан $C_9-C_{12}$                 | 101   | 2,4E+05 | 6,1E-02 |
| 30               | Циклоалкены $C_5-C_{12}$ + Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow$ изоалканы $C_9-C_{12}$ + МАУ $C_{12}-C_{20}$                | 101   | 6,0E+04 | 1,5E-02 |
| 31               | Бензонафтотиофены + циклоалканы $C_{16}-C_{46} \rightarrow 2$ ПАУ $C_{21}-C_{38}$ + МАУ $C_{21}-C_{34}$ + $H_2S$       | 101   | 1,0E+06 | 2,5E-01 |
| 34               | $C_0-C_3$ -дибензотиофены + Циклоалканы $C_{16}-C_{46} \rightarrow$ МАУ $C_{12}-C_{20}$ + $C_3-C_6$ -алкилбензотиофены | 120   | 6,0E+04 | 8,8E-04 |
| 36               | $C_0-C_2$ бензотиофены + Циклоалканы $C_5-C_{12} \rightarrow$ МАУ $C_6-C_{12}$ + Сероводород + Алкены $C_5-C_{12}$     | 80    | 2,0E+04 | 1,2E-01 |
| 37               | $C_0-C_2$ бензотиофены + Циклоалканы $C_5-C_{12} \rightarrow C_0-C_4$ тиофены + алкены $C_5-C_{12}$ + МАУ $C_6-C_{12}$ | 120   | 4,4E+07 | 6,4E-01 |
| 38               | $C_0-C_4$ тиофены + Циклоалканы $C_5-C_{12} \rightarrow$ Сероводород + МАУ $C_6-C_{12}$ + Алкены $C_5-C_{12}$          | 80    | 4,7E+04 | 2,8E-01 |

Продолжение таблицы 20

|                                                   |                                                                                                                                |     |         |         |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---------|---------|
| 40                                                | $C_0-C_3$ -дибензотиофены + Циклоалканы $C_6-C_{12} \rightarrow C_0-C_2$ бензотиофены + алкены $C_5-C_{12}$ + МАУ $C_6-C_{12}$ | 110 | 8,8E+04 | 5,8E-03 |
| 45                                                | $C_3-C_6$ -алкилбензотиофены + ЦА $C_5-C_{12} \rightarrow$ Меркаптаны-Сульфиды + МАУ $C_6-C_{12}$                              | 110 | 2,0E+05 | 1,3E-02 |
| 46                                                | Меркаптаны-Сульфиды + ЦА $C_5-C_{12} \rightarrow 2$ МАУ $C_6-C_{12}$ + $H_2S$                                                  | 100 | 5,0E+04 | 1,5E-02 |
| Рекомбинация/Циклизация/Алкилирование/Конденсация |                                                                                                                                |     |         |         |
| 25                                                | ПАУ $C_{12}-C_{20}$ + ПАУ $C_{21}-C_{38} \rightarrow$ Смолы + $6H_2$                                                           | 110 | 1,0E+03 | 6,6E-05 |
| 26                                                | Смолы + МАУ $C_6-C_{12} \rightarrow$ Кокс + $3H_2$                                                                             | 110 | 2,8E+05 | 1,8E-02 |
| 28                                                | МАУ $C_6-C_{12}$ + МАУ $C_{12}-C_{20} \rightarrow$ ПАУ $C_{21}-C_{38}$                                                         | 110 | 1,0E+04 | 6,6E-04 |
| 32                                                | 3*Бензонафтотиофены + смолы $\rightarrow$ сер.Кокс + $6H_2$                                                                    | 110 | 2,0E+07 | 1,3E+00 |
| 33                                                | 3* $C_0-C_3$ -дибензотиофены $\rightarrow$ кокс + $6H_2$                                                                       | 110 | 1,0E+04 | 6,6E-04 |
| 39                                                | $C_0-C_4$ тиофены + Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow C_0-C_2$ бензотиофены + $3H_2$                                              | 75  | 8,0E+04 | 5,3E-03 |
| 41                                                | $C_3-C_6$ -алкилбензотиофены $\rightarrow C_0-C_3$ -дибензотиофены + $3H_2$                                                    | 132 | 5,0E+06 | 1,2E-02 |
| 42                                                | Сероводород + Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow C_0-C_4$ тиофены + $2H_2$                                                         | 90  | 2,0E+03 | 2,7E-03 |
| 43                                                | 2МАУ $C_6-C_{12} \rightarrow$ ПАУ $C_{12}-C_{20}$ + 3* $H_2$                                                                   | 144 | 4,0E+04 | 1,6E-05 |
| 44                                                | Тиофены + Алкены $C_5-C_{12} \rightarrow C_3-C_6$ -алкилбензотиофены + 3* $H_2$                                                | 100 | 3,0E+05 | 8,9E-02 |

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 л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)) и перенос водорода с участием бензотиофенов (0,61 с<sup>-1</sup>). 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<sup>-1</sup>), так как  $\sigma$ -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 – 1,4E-3, тиофенов – 3,0E-4, бензотиофенов –

1,3E-3, алкилбензотиофенов – 3,0E-4 и дибензотиофенов – 3,0E-4. Деалкилирование алкилбензотиофеновых соединений C<sub>3</sub>–C<sub>6</sub> (0,01 л/(моль·с)) в значительной степени увеличивает содержания серы в бензине, что приводит к образованию низкомолекулярных бензотиофенов (0,01 л/(моль·с)) и алкилбензотиофенов (0,03 л/(моль·с)).

### **3.6 Верификация математической модели процесса каталитического крекинга с учетом превращений сернистых соединений**

В таблице 21 представлены результаты расчета концентраций групп углеводородов и сернистых соединений, определенные на основании лабораторных исследований и промышленных данных (в соответствии с реакционной схемой), а также результаты расчета концентраций этих же групп веществ, полученные в ходе расчета с помощью разработанной математической модели.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что абсолютная погрешность расчета по составу потока на выходе из реакционного аппарата составила не более 0,86 % мас. Абсолютная погрешность по выходу бензина составила не более 0,96 % мас., по выходу кокса и выходу газа не более 0,2 %, по выходу ББф и ППф – 0,4 и 0,1 % мас, соответственно. Кроме того, были получены низкие значения абсолютной погрешности при расчетах содержания сернистых соединений: сероводорода – 1,4E<sup>-3</sup>, тиофенов – 3,0E<sup>-4</sup>, бензотиофенов – 1,3E<sup>-3</sup>, алкилбензотиофенов – 3,0 E<sup>-4</sup> и дибензотиофенов – 3,0E<sup>-4</sup>.

Результаты таблицы 21 свидетельствуют об адекватности подобранных констант скоростей и энергий активации. Относительная погрешности расчетов концентраций сернистых соединений не превышает 3,0 %.

Таблица 21 – Сравнение расчётных и экспериментальных значений концентраций групп углеводородов и сернистых соединений

| Группы                                    |                                              | Эксп. | Расч. | Δ абс. | Эксп. | Расч. | Δ абс. |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| Смесь легкого и тяжелого газойлей, % мас. | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub>      | 0,55  | 0,57  | 0,02   | 0,55  | 0,55  | 0,00   |
|                                           | Циклоалканы C <sub>16</sub> -C <sub>46</sub> | 0,69  | 0,71  | 0,02   | 0,68  | 0,68  | 0,00   |
|                                           | МАУ C <sub>21</sub> -C <sub>34</sub>         | 5,17  | 5,05  | 0,12   | 5,15  | 4,83  | 0,33   |
|                                           | ПАУ C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub>         | 0,06  | 0,06  | 0,00   | 0,06  | 0,06  | 0,01   |
| Бензиновая фракция, % мас.                | Н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>     | 0,31  | 0,30  | 0,01   | 0,31  | 0,31  | 0,00   |
|                                           | Изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>   | 2,95  | 3,11  | 0,16   | 3,02  | 3,12  | 0,10   |
|                                           | Н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>      | 1,35  | 1,53  | 0,17   | 1,31  | 1,54  | 0,22   |
|                                           | Изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>    | 15,63 | 14,77 | 0,86   | 15,04 | 14,85 | 0,19   |
|                                           | Олефины C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>      | 9,03  | 9,79  | 0,76   | 9,22  | 9,84  | 0,62   |
|                                           | Циклоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>  | 4,61  | 4,77  | 0,15   | 4,56  | 4,79  | 0,23   |
|                                           | МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>          | 17,56 | 17,87 | 0,31   | 17,68 | 17,97 | 0,29   |
| Среднедистиллятные фракции, % мас.        | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>      | 1,01  | 1,02  | 0,01   | 0,99  | 1,01  | 0,02   |
|                                           | Олефины C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>     | -     | -     | -      | -     | -     | -      |
|                                           | МАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>         | 1,44  | 1,29  | 0,14   | 1,43  | 1,28  | 0,15   |
|                                           | ПАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>         | 11,42 | 11,00 | 0,42   | 11,55 | 10,89 | 0,66   |
| Газы крекинга, % мас.                     | ББФ                                          | 13,22 | 13,58 | 0,35   | 13,64 | 13,27 | 0,37   |
|                                           | ППФ                                          | 6,59  | 6,60  | 0,02   | 6,41  | 6,33  | 0,08   |
|                                           | Сухой газ                                    | 3,57  | 3,61  | 0,04   | 3,75  | 4,26  | 0,51   |
| Сернистые соединения, мг/кг               | БНТ                                          | -     | -     | -      | -     | -     | -      |
|                                           | Тиофены                                      | 60    | 61    | 1      | 53    | 53    | -      |
|                                           | БТ C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>            | 33    | 32    | 1      | 31    | 32    | 1      |
|                                           | АБТ C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub>           | 299   | 308   | 9      | 305   | 303   | 2      |
|                                           | H <sub>2</sub> S (газ)                       | 372   | 369   | 3      | 432   | 436   | 4      |
|                                           | Сульфиды и меркаптаны                        | 116   | 119   | 3      | 121   | 120   | 1      |
| Кокс, % мас.                              | Кокс                                         | 4,05  | 3,91  | 0,14   | 4,09  | 3,88  | 0,21   |

На рисунке 15 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).

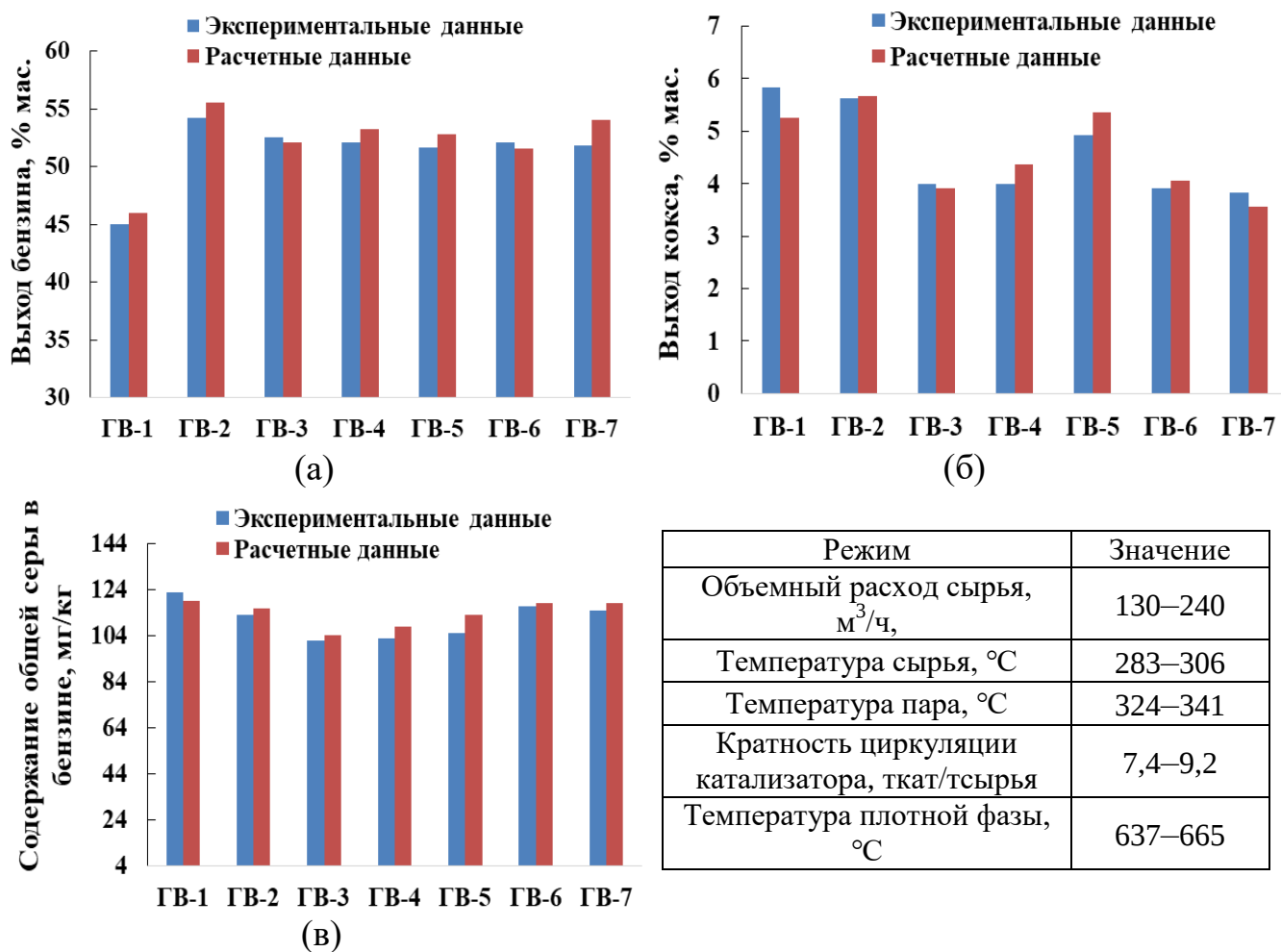


Рисунок 15 – Сравнение расчетных и производственных данных по выходу бензина (а), кокса (б) и содержанию общей серы в бензинах (в) из сырья ГВ-1–ГВ-7 и технологический режим установки

На рисунке 16 показано влияние кратности циркуляции, температуры сырья и расхода сырья на температуру крекинга. При увеличении первых двух параметров температура крекинга растет (47 и 5 °С соответственно), однако, с увеличением расхода сырья температура крекинга снижается на 17 °С. На рисунке 18 представлены графики зависимости выхода продуктов крекинга от кратности циркуляции, расхода и температуры сырья.

С увеличением температуры крекинга выход газов увеличивается на 19,8 % мас., выход дизельных фракций снижается (ЛГ – на 1,7 % мас., ТГ – на 22,5 % мас.), выход бензина проходят через максимум, что соответствует теоретическим закономерностям процесса. Установлено, что максимальный выход бензина наблюдается в температурном интервале 520–527 °С, если есть

необходимость в получении максимального выхода жирных газов, то температура процесса должна быть в диапазоне от 527 до 533 °С. Тенденции изменения выходов продуктов процесса с увеличением, названных выше параметров в полной мере соотносятся с данными, полученными исследовательским методом и приведенным в [76].

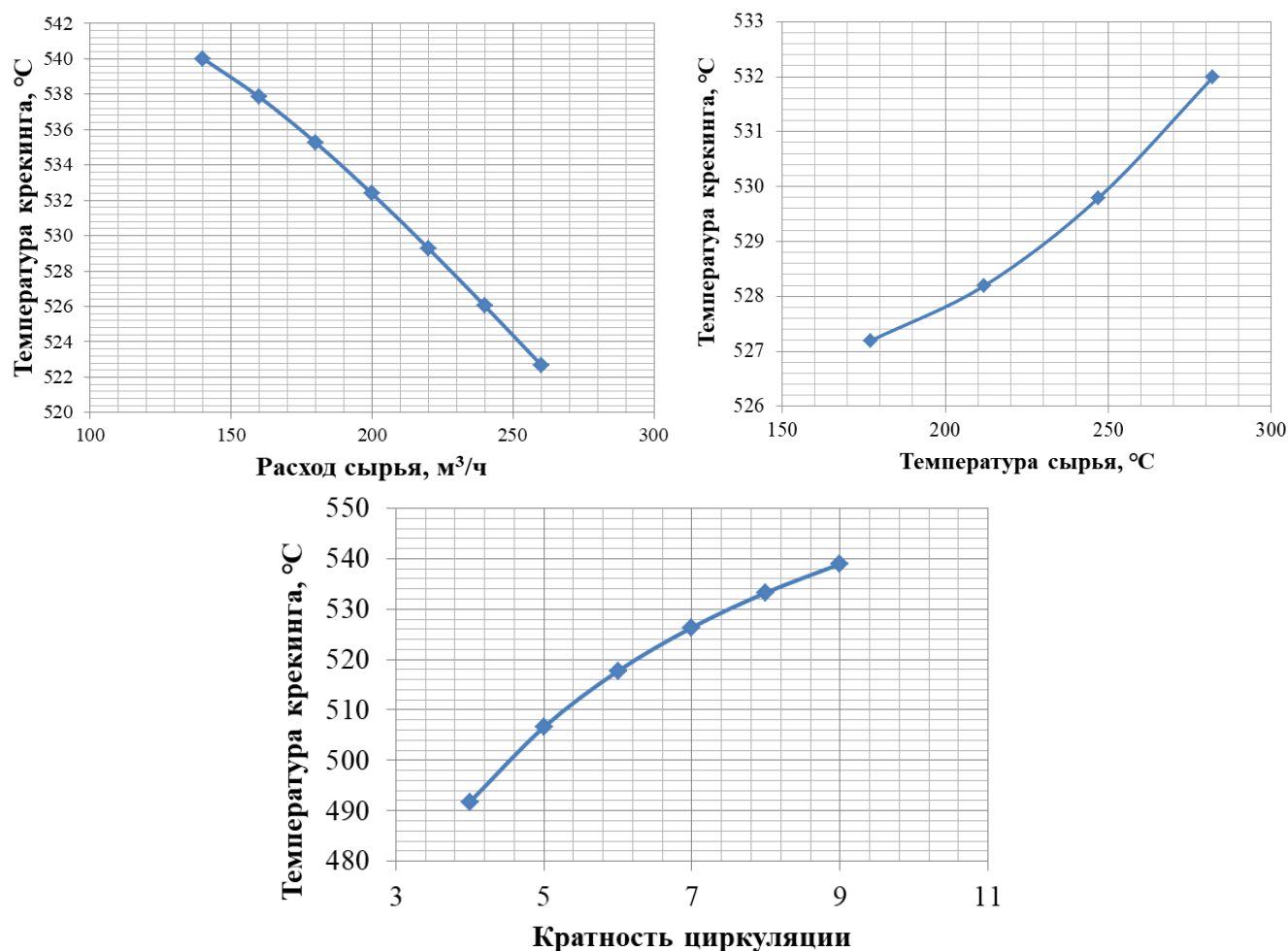


Рисунок 16 – Влияние различных технологических параметров на температуру крекинга

На рисунке 17 представлены графики зависимости выходов продуктов процесса каталитического крекинга от ключевых параметров процесса (расход сырья, температура сырья, кратность циркуляции и температура крекинга). На рисунке 18 представлены графики зависимости содержания алкилбензотиофенов в легком газойле, тиофенов в бензиновой фракции и сероводорода в газах каталитического крекинга от кратности циркуляции, расхода и температуры сырья.

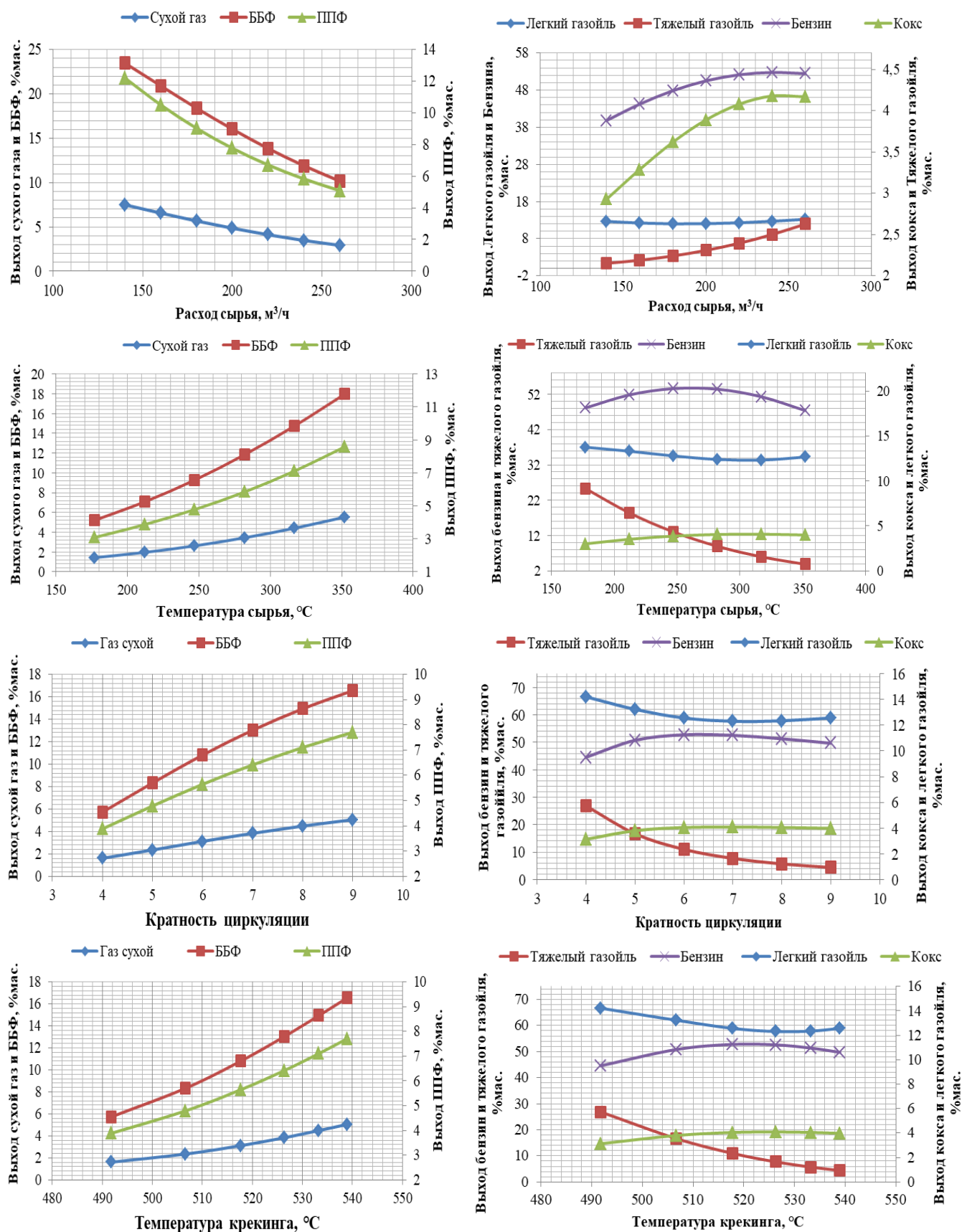


Рисунок 17 – Графики зависимости выходов продуктов каталитического крекинга от ключевых параметров процесса

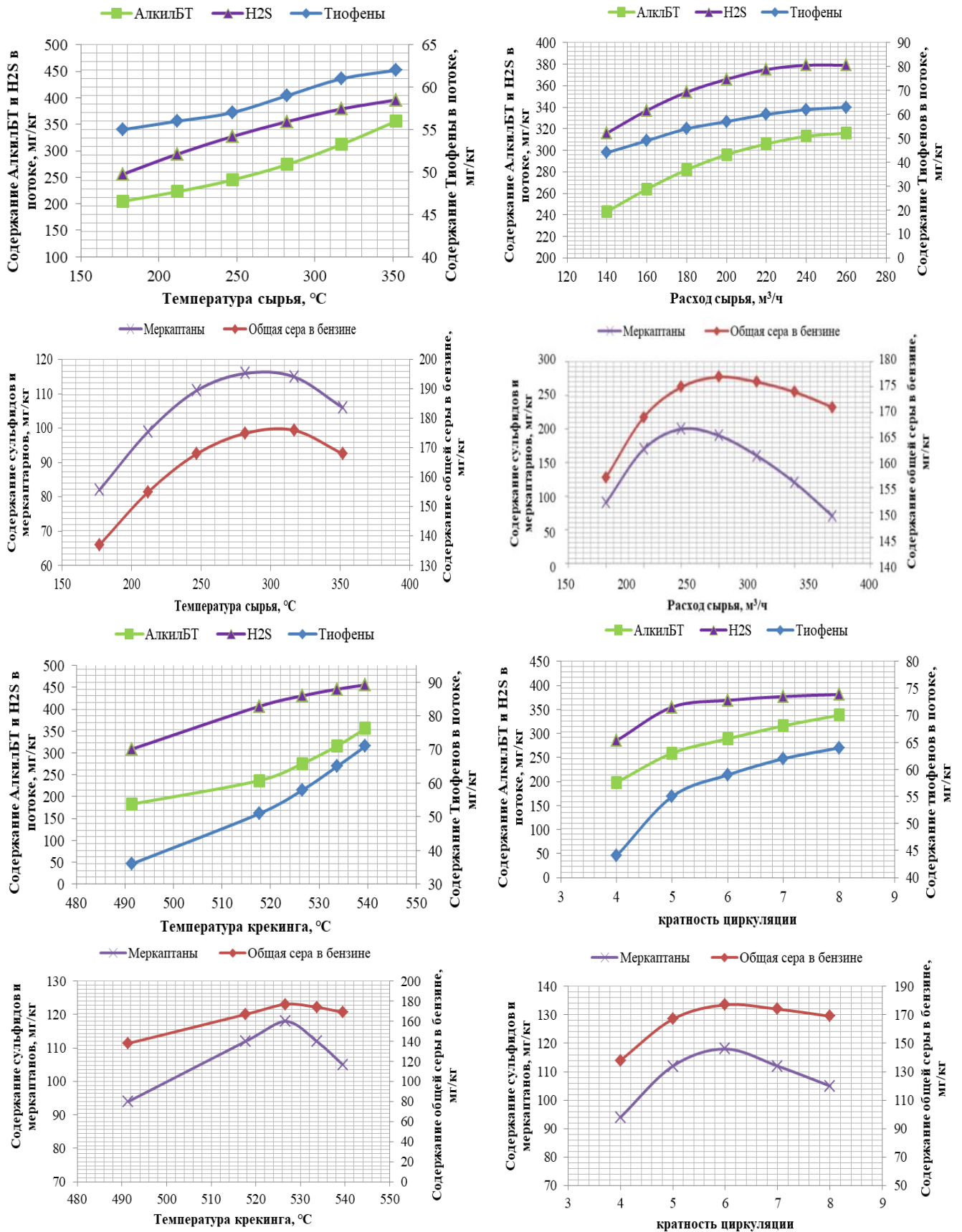


Рисунок 18 – График зависимости содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга от ключевых параметров процесса

Установлено, что при увеличении температуры сырья и кратности циркуляции (рисунок 18) происходит увеличение содержания сероводорода (на 96 мг/кг). Алкилбензотиофены и тиофены (рисунок 18) проходят через максимум и снижаются с увеличением показателя регулируемого параметра. Результаты расчетов по модели согласуются с теоретическими закономерностями превращений сернистых соединений в условиях каталитического крекинга [50,76] (Рисунок 18). 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).

В таблице 22 представлены результаты влияния температуры крекинга на содержание кокса и серы в продуктах процесса. Максимальный выход кокса наблюдается при температуре 518 °С (3,25 % мас.), с дальнейшим увеличением температуры содержание кокса снижается до 3,81 % мас. АлкилБТ в легком газойле возрастают на 140 мг/кг. Содержание сероводорода и тиофенов возрастают с увеличением температуры крекинга, содержание группы сульфидов и меркаптанов возрастает и, проходя через экстремум, начинает снижаться, что может быть связано с протеканием реакции рекомбинации.

Таблица 22 – Влияние температуры крекинга на содержание кокса и серы в продуктах каталитического крекинга

| Содержание компонента/продукта | Температура крекинга, °С |      |      |      |      |
|--------------------------------|--------------------------|------|------|------|------|
|                                | 491                      | 518  | 527  | 534  | 540  |
| Кокс, % масс                   | 3,50                     | 4,25 | 4,13 | 3,97 | 3,81 |
| Тиофены в бензине, мг/кг       | 44                       | 55   | 59   | 62   | 64   |
| АБТ в ЛГ, мг/кг                | 198                      | 259  | 289  | 316  | 338  |
| Сероводород в газах, мг/кг     | 285                      | 355  | 369  | 377  | 381  |
| Сульфиды в бензине, мг/кг      | 94                       | 120  | 118  | 112  | 105  |

Таким образом, результаты расчетов по модели согласуются с теоретическими закономерностями превращений сернистых соединений в условиях каталитического крекинга. Высокая точность разработанной модели

обеспечена комбинированным использованием численных и экспериментальных методов для определения состава нефтяного сырья и продуктов процесса, методов квантово-химического моделирования и численных методов решения систем дифференциальных уравнений. Разработанная математическая модель может быть использована для выполнения прогнозных расчетов с целью оценки влияния состава сырья не только на выход и углеводородный состав продуктов крекинга, но и для прогнозирования содержания сернистых соединений в продуктах процесса.

### Выводы по главе 3

Выполненные экспериментальные исследования состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга с использованием современных методов анализа, включая жидкостную, газовую и двумерную газовую хроматографию, позволили разработать реакционную схему каталитического крекинга, учитывающую степень разветвлённости и цикличности углеводородов и сернистых соединений и создать на ее основе математическую модель процесса каталитического крекинга, чувствительную к типу перерабатываемого сырья.

Установлены термодинамические и кинетические закономерности каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений на цеолитсодержащих катализаторах крекинга, положенные в основу математического описания процесса каталитического крекинга, протекающего в лифт-реакторе. С использованием методов квантовой химии установлено, что 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. Кроме того, установлено, что реакции конденсации с участием дибензотиофенов и бензонафтотиофенов характеризуются более отрицательной величиной изменения энергии Гиббса  $-(68-277,5)$  кДж/моль, чем реакции переноса водорода с участием

таких структур  $-(6,3-171,5)$  кДж/моль. 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  $C_0$ - $C_3$ -дибезотиофенов  $-(6,3-24,7)$  кДж/моль и  $C_0$ - $C_2$ -бензотиофенов  $-(14,1-35,9)$  кДж/моль. При этом среди реакций переноса водорода с участием бензотиофенов наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции с образованием тиофенов из  $C_3$ - $C_6$ -бензотиофенов  $-(92,58-20,20)$  кДж/моль, при этом величина сопоставима с реакциями конденсации  $C_3$ - $C_6$ -алкилбензотиофенов с олефинами с образованием дибензобензотиофенов  $-(93,6-31,4)$  кДж/моль. Среди реакций с участием сернистых соединений бензиновой фракции наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции переноса водорода из меркаптанов с образованием сероводорода  $-(385,46-426,78)$  кДж/моль.

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 ( $0,36$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)) и перенос водорода с участием бензотиофенов ( $0,61$  с<sup>-1</sup>). 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<sup>-1</sup>), так как  $\sigma$ -комплекс в случае атаки тиофенового цикла является более устойчивым. Деалкилирование алкилбензотиофеновых соединений  $C_3$ - $C_6$  ( $0,01$  л/(моль·с)) в значительной степени увеличивает содержания серы в бензине, что приводит к образованию низкомолекулярных бензотиофенов ( $0,01$  л/(моль·с)) и алкилбензотиофенов ( $0,03$  л/(моль·с)).

Установленные кинетические параметры обеспечили высокую точность разработанной модели в широком изменении параметров технологического режима и состава сырья. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

показало, что абсолютная погрешность расчета по составу сернистых соединений в продуктах крекинга: сероводорода –  $1,4E-3$ , тиофенов –  $3,0E-4$ , бензотиофенов –  $1,3E-3$ , алкилбензотиофенов –  $3,0 E-4$  и дибензотиофенов –  $3,0E-4$ , относительная погрешность расчета не превышает 3 %.

Для оценки адекватности разработанной модели были проведены прогностические расчёты компонентного состава, выходов целевых продуктов и распределения в них серосодержащих соединений. Изменения выходов продуктов и сернистых компонентов в них были зафиксированы с помощью регулировки технологических параметров: кратности циркуляции, расхода сырья, температуры сырья и температуры крекинга. При увеличении температуры сырья, кратности циркуляции и температуры крекинга происходит увеличение содержания сероводорода, тифоены с бензинах растут и АлБТ в дизельных фракциях падают. С увеличением температуры крекинга выход газов увеличивается, выход дизельных фракций снижается, бензины проходят через экстремум.

Математическая модель включает 28 компонентов и 46 реакций, 16 из которых протекают с участием сернистых соединений, благодаря чему, разработанная модель обеспечивает учет структурно-группового состава сырья, реакционной способности реактантов и их влияние на углеводородный состав, и распределение сернистых соединений в продуктах крекинга и пригодна для прогнозирования выхода продуктов процесса и содержания в них сернистых соединений при вовлечении в переработку как высокоароматических, так и высоконасыщенных нефтяных фракций. С использованием математической модели возможно установить закономерности изменения содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга при переработке сырья различного состава, а также спрогнозировать содержания сернистых соединений в продуктах процесса при вовлечении в переработку высоко- и малосернистых потоков НПЗ.

## 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ ЛИФТРЕАКТОРА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОПЛИВНЫХ ФРАКЦИЙ

### 4.1 Закономерности распределения сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга при переработке сырья различного состава

При проведении прогнозных расчетов было выбрано два вида сырья (гидроочищенный вакуумный газойль – Сырье №1, негидроочищенный вакуумный газойль – Сырье №3). В таблице 23 представлены результаты экспериментальных исследований по определению состава гидроочищенного и негидроочищенного вакуумного газойля, содержание серы, в которых отличается в 12,7 раз.

Таблица 23 – Результаты экспериментальных исследований по определению состава сырья и продукта процесса гидроочистки

| Свойство                        | Гидроочищенное сырье | Негидроочищенное сырье |
|---------------------------------|----------------------|------------------------|
|                                 | Сырье №1             | Сырье №3               |
| Насыщенные УВ,<br>% мас.        | 64,7                 | 55,2                   |
| Легкие АУ, % мас.               | 10,9                 | 14,7                   |
| Средние АУ, % мас.              | 7,5                  | 8,9                    |
| Тяжелые АУ, % мас.              | 13,2                 | 18,1                   |
| Смолы 1, % мас.                 | 2,1                  | 1,8                    |
| Смолы 2, % мас.                 | 1,6                  | 1,4                    |
| Общее содержание<br>серы, мг/кг | 1260                 | 16110                  |

С использованием математической модели установлено влияние содержания группы сернистых соединений сырья процесса на распределение серы в продуктах крекинга (таблица 24).

Таблица 24 – Содержание сернистых соединений в сырье и продукте процесса гидроочистки и каталитического крекинга

| Соединение                              | Содержание, мг/кг |          |
|-----------------------------------------|-------------------|----------|
|                                         | Сырье №1          | Сырье №3 |
| Дибензотиофены                          | 40                | 440      |
| C <sub>1</sub> -дибензотиофен           | 620               | 3140     |
| C <sub>2</sub> -дибензотиофен           | 2700              | 1428     |
| C <sub>3</sub> -дибензотиофен           | 4890              | 1934     |
| Бензонафтотиофены                       | -                 | 2006     |
| Общее содержание дибензотиофенов, мг/кг | 8250              | 5727     |

С учетом экспериментально установленных различий в составе сернистых соединений гидроочищенного и негидроочищенного потоках, 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 и легком газойле возрастает на 57 и 1260 мг/кг соответственно, а уровень сероводорода в газах увеличивается на 800 мг/кг. Также обнаружено, что при увеличении содержания бензонафтотиофенов в сырье наблюдается значительное повышение уровня сероводорода в газах на 2500 мг/кг. При этом также фиксируется рост содержания серы в бензиновых фракциях и легком газойле на 149 мг/кг и 923 мг/кг соответственно.

Наибольшее влияние на уровень сероводорода в газах крекинга оказывает присутствие бензонафтотиофенов в сырье, что связано с прохождением реакций переноса водорода. На рисунке 19 показана зависимость содержания серы в продуктах крекинга при увеличении содержания 1 – дибензотиофенов, 2 – бензонафтотиофенов и 3 – бензотиофенов в сырье на 825 мг/кг.

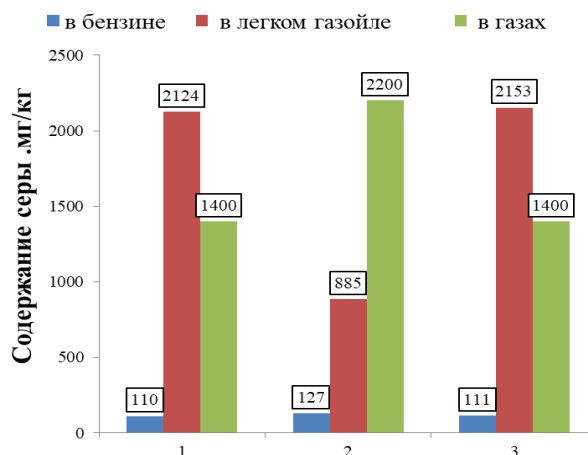


Рисунок 19 – Зависимость содержания серы в продуктах крекинга при увеличении содержания 1 – дибензотиофенов, 2 – бензофлуоренов, 3 – бензотиофенов в сырье в равных долях

Согласно производственным данным, содержание общей серы в сырье изменяется в интервале 800–6200 мг/кг в зависимости от типа перерабатываемого сырья и режима работы блока гидроочистки.

Далее учитывая возможность вовлечения негидроочищенных потоков в переработку, согласно технологическому регламенту работы установки, установлено, что при изменении содержания общей серы в сырье процесса от 800 до 6300 мг/кг содержание серы в бензине и легком газойле увеличивается на 44 и 782 мг/кг при температуре крекинга 530 °С (рисунок 20).

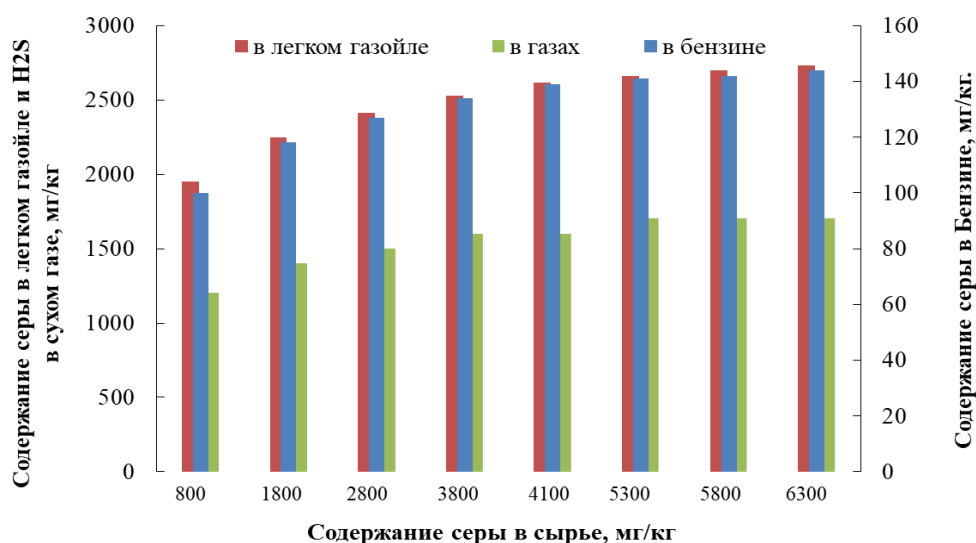


Рисунок 20 – Зависимость содержания серы в продуктах процесса от содержания общей серы в сырье каталитического крекинга

Далее с использованием математической модели установлены закономерности изменения выхода и состава бензина и легкого газойля каталитического крекинга в условиях изменения состава сырья с использованием математической модели процесса.

#### 4.2 Закономерности влияния состава сырья и температуры крекинга на выход продуктов и распределение в них сернистых соединений

На рисунке 21 представлена зависимость выхода и содержания сернистых соединений продуктах процесса каталитического крекинга при переработке двух типов сырья (таблица 23), причем негидроочищенный поток характеризуется значительно меньшим содержанием насыщенных углеводородов (на 9,5 % мас.), при этом содержание серы отличается в 12,8 раз.

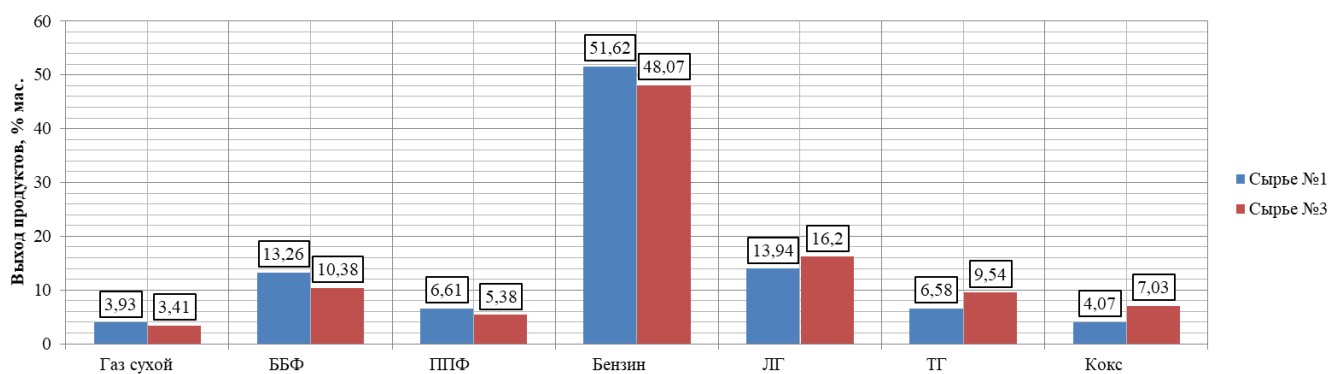


Рисунок 21 – Гистограмма выхода продуктов процесса каталитического крекинга

Установлено, что при переработке негидроочищенного сырья с содержанием насыщенных углеводородов 55,2 % мас. значительно выше коксообразование (7,28 % мас.), также выше выход тяжелых газойлей (9,95 % мас.) и ниже выход бензиновых фракций (44,64 % мас.). С применением математической модели установлено изменение выхода продуктов каталитического крекинга от температуры крекинга для двух видов сырья (рисунок 22).

На рисунке 23 представлен график зависимости выхода газов от температуры крекинга для двух видов сырья. Выходы газов для гидроочищенного сырья выше.

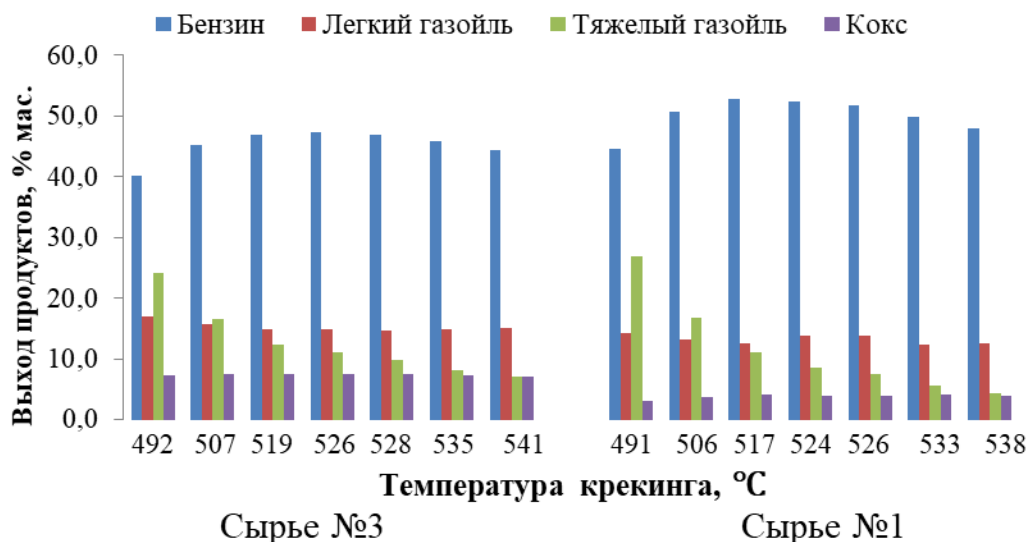


Рисунок 22 – Зависимость изменения выхода продуктов процесса от температуры крекинга

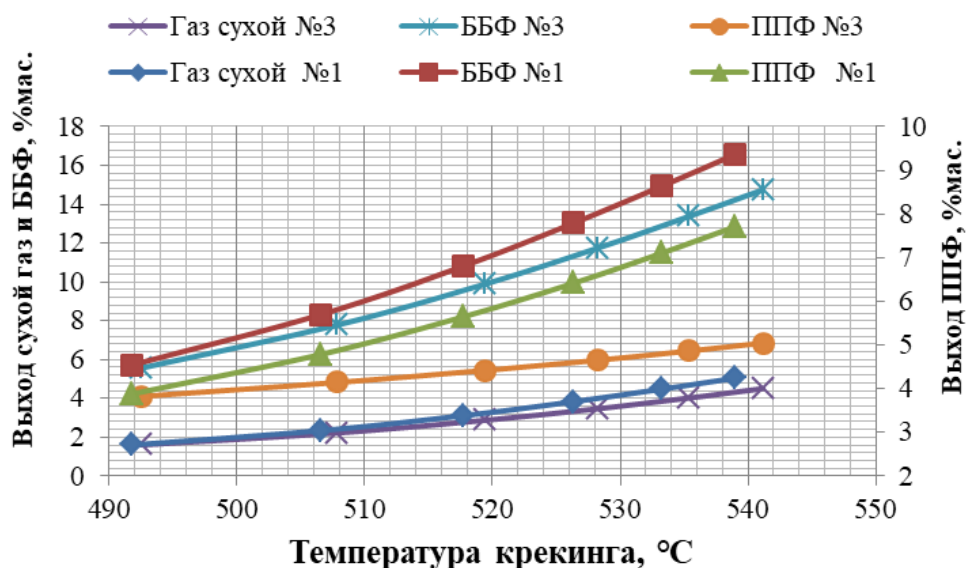


Рисунок 23 – Зависимость выхода газов от температуры крекинга

Следует отметить, что температура крекинга для негидроочищенного сырья на 1–3 °C выше, что может быть связано с большим содержанием ароматических углеводородов в его составе и интенсивным протеканием экзотермических реакций конденсации и циклизации (рисунок 22). Выход бензина для гидроочищенного сырья увеличивается на 5,5 % мас., в то время как легкий газойль для негидроочищенного сырья превышает его показатель примерно на

2,4 % мас. Вдобавок, выход кокса при использовании негидроочищенного сырья возрастает более чем на 3,2 % мас.

Тенденции в изменении содержания компонентов бензиновой фракции с ростом температуры процесса, представленные на графике с рисунка 24, построенном по результатам расчётов с использованием разрабатываемой математической модели, соответствует исследовательским данным, приведенным в работе [76].

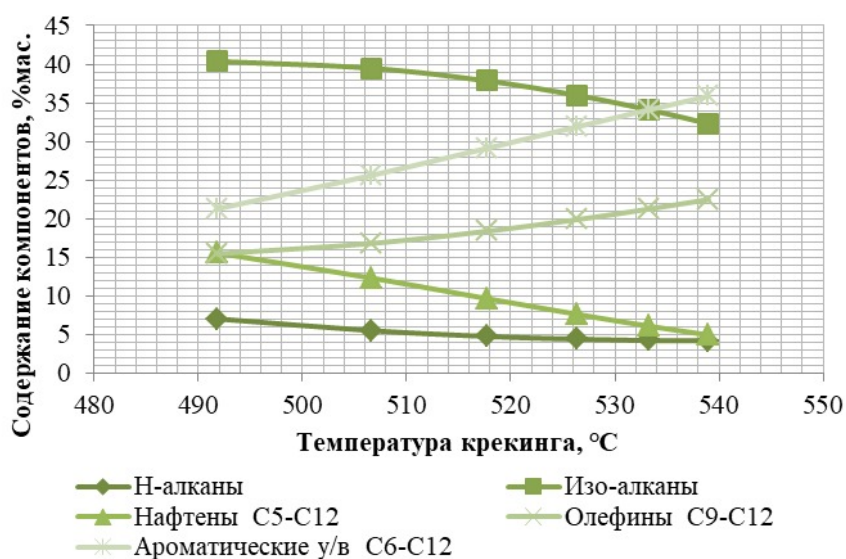


Рисунок 24 – Содержание компонентов бензиновой фракции при изменении температуры каталитического крекинга

Так, состав бензина характеризует его качество и эксплуатационные характеристики. На оси абсцисс отображается температура процесса, измеряемая в градусах Цельсия, а на оси ординат отображается содержание различных компонентов в бензиновой фракции, выраженное в массовых процентах. График может быть разделен на несколько областей, каждая из которых соответствует определенному интервалу температур. При низких температурах конверсия сырья ниже, что приводит к низкому содержанию ароматических и олефиновых углеводородов. При повышении температуры возрастает содержание ароматических углеводородов и олефинов и снижается содержание алканов (как изо-, так и нормального строения) и нафтенов вследствие протекания реакций каталитического крекинга. При этом значительное повышение температуры

может привести к образованию избыточного количества бензола, содержание которого строго регламентировано экологическими требованиями и не должно превышать 10000 мг/кг.

Установлены закономерности изменения распределения сернистых соединений и общей серы в бензине каталитического крекинга при поддержании температуры крекинга 528 °С (рисунки 25, 26). На рисунке 26 представлена зависимость содержания сернистых соединений продуктах процесса каталитического крекинга при переработке двух типов сырья (таблица 23).

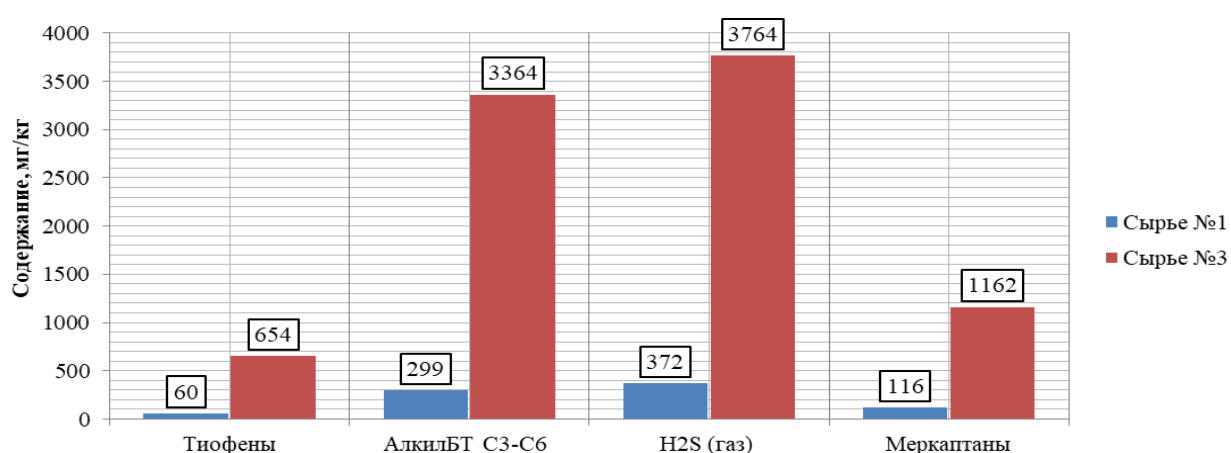


Рисунок 25 – Распределение сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга, полученных при переработке гидроочищенного и негидроочищенного сырья

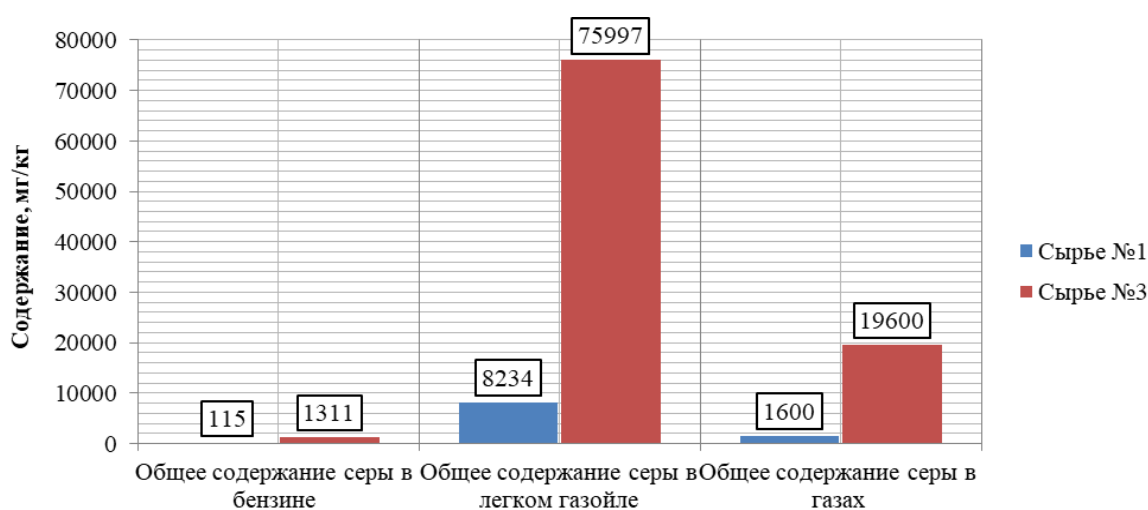


Рисунок 26 – Распределение общей серы в продуктах каталитического крекинга, полученных при переработке гидроочищенного и негидроочищенного сырья

Прогнозные расчеты показали, что при переработке негидроочищенного сырья значительно увеличивается содержание сероводорода в газах крекинга (в 10,1 раз), что связано с протеканием реакций крекинга БНТ, БТ и тиофенов в сероводород (рисунок 25). Содержание тиофенов в продуктах крекинга при переработке негидроочищенного сырья в сравнении с гидроочищенным сырьем возрастают в 10,9 раз, АлкилБТ – в 11,3 раз, меркаптанов – в 10,0 раз. Установлено, что относительно сырья прошедшего гидроочистку, в негидроочищенном сырье общее содержание серы в бензине увеличилось в 11,4 раз, в легком газойле – в 9,2 раз, а сероводород в газах крекинга возрастает в 12,3 раз. При этом содержание общей серы в бензине, полученном при переработке гидроочищенного сырья, составляет 60 мг/кг, что требует гидроочистки получаемого продукта (рисунок 26).

Далее с использованием математической модели разработаны рекомендации для увеличения выхода и снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков.

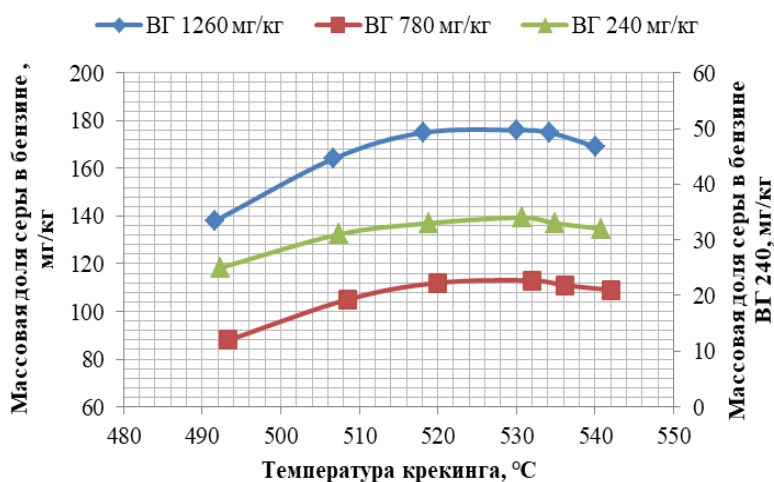
#### **4.3 Снижение содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку гидроочищенного вакуумного газойля малосернистых потоков и оптимизации технологического процесса**

С использованием усовершенствованной модели крекинга 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 (Таблицы 25, 26).

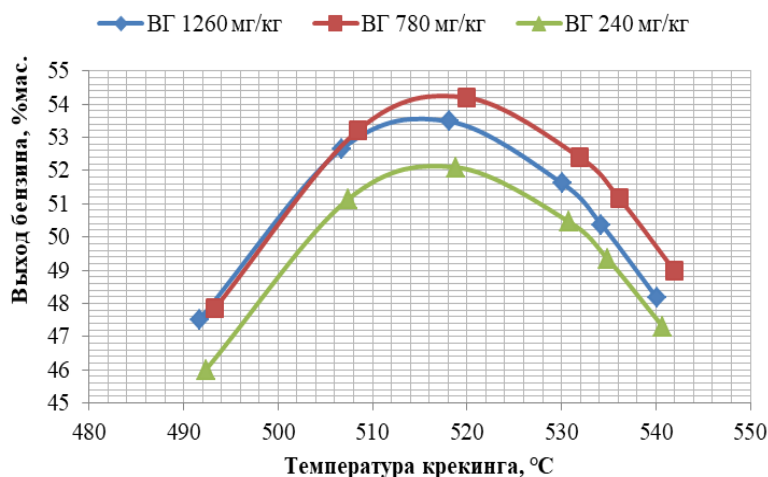
Таблица 25 – Физико-химические свойства и углеводородный состав вакуумного газойля

| Наименование                                 | №1     | №2     | №3     |
|----------------------------------------------|--------|--------|--------|
| Содержание серы, мг/кг                       | 1260   | 780    | 240    |
| Насыщенные углеводороды, % мас.              | 64,7   | 67,3   | 61,2   |
| Легкая 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 <sup>3</sup>       | 0,8823 | 0,8899 | 0,9002 |
| Молекулярная масса сырья, г/моль             | 345    | 342    | 382    |

На рисунке 27 представлена зависимость содержания общей серы (а) и выхода (б) бензина каталитического крекинга при переработке вакуумного газойля с различным содержанием углеводородов и сернистых соединений.



(а)



(б)

Рисунок 27 – Зависимость содержания общей серы (а) и выхода (б) бензина каталитического крекинга при переработке вакуумного газойля с различным содержанием углеводородов и сернистых соединений

Согласно прогнозным расчетам (рисунок 27), 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.

В таблице 26 представлены физико-химические свойства и углеводородный состав трех видов вовлекаемых малосернистых нефтепродуктов (остаток гидрокрекинга, гач дистиллятный и гач остаточный). Гач является побочным продуктом при производстве технических масел и представляет собой смесь твердых углеводородов.

Таблица 26 – Физико-химические свойства и углеводородный состав малосернистых потоков

| Наименование                                 | Остаток гидрокрекинга | Гач дистиллятный | 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                                        | 2,4                   | 0,2              | 2,7            |
| Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>       | 0,8864                | 0,8845           | 0,8913         |
| Молекулярная масса сырья, г/моль             | 408,1                 | 766,4            | 709,7          |

На рисунке 28 представлена блок-схема установок НПЗ. Красным выделены потоки, которые возможно вовлекать в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков.

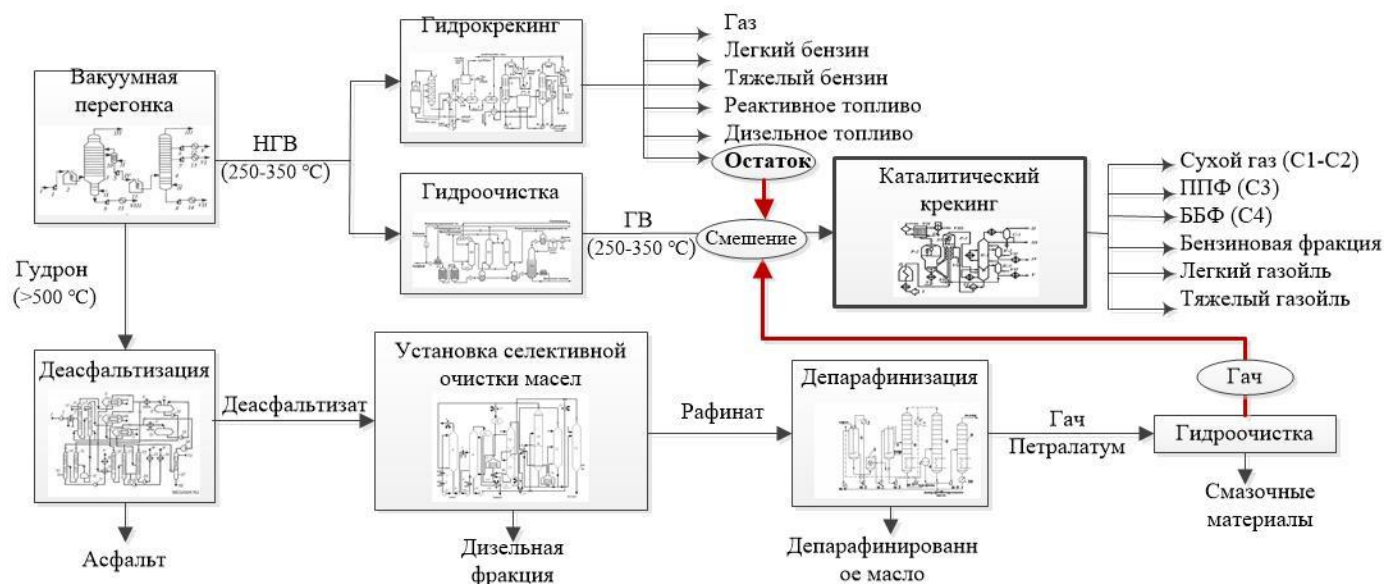


Рисунок 28 – Блок-схема вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков

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.

Выполнена оценка влияния вовлечения низкосернистых остатков в переработку гидроочищенного вакуумного сырья. На рисунке 29 (а) представлена гистограмма, демонстрирующая изменение содержания серы в бензинах крекинга с увеличением доли малосернистого потока (остатка гидрокрекинга и гача) до 30 % мас. Прогнозные расчеты указывают на то, что вовлечение в переработку вакуумного газойля с различным уровнем содержания сернистых соединений, до 30 % мас. остатка гидрокрекинга или гача дистиллятного, приводит к схожим изменениям уровня серы в бензине, составляющим 51 мг/кг, 36 мг/кг и 13 мг/кг соответственно для сырья с содержанием серы 1260, 780 и 240 мг/кг. При 30% содержание в смесевом сырье гача дистиллятного возможно достичь минимальное содержание общей серы в бензине. Полная таблица представлена в Приложении В (Таблица В.1).

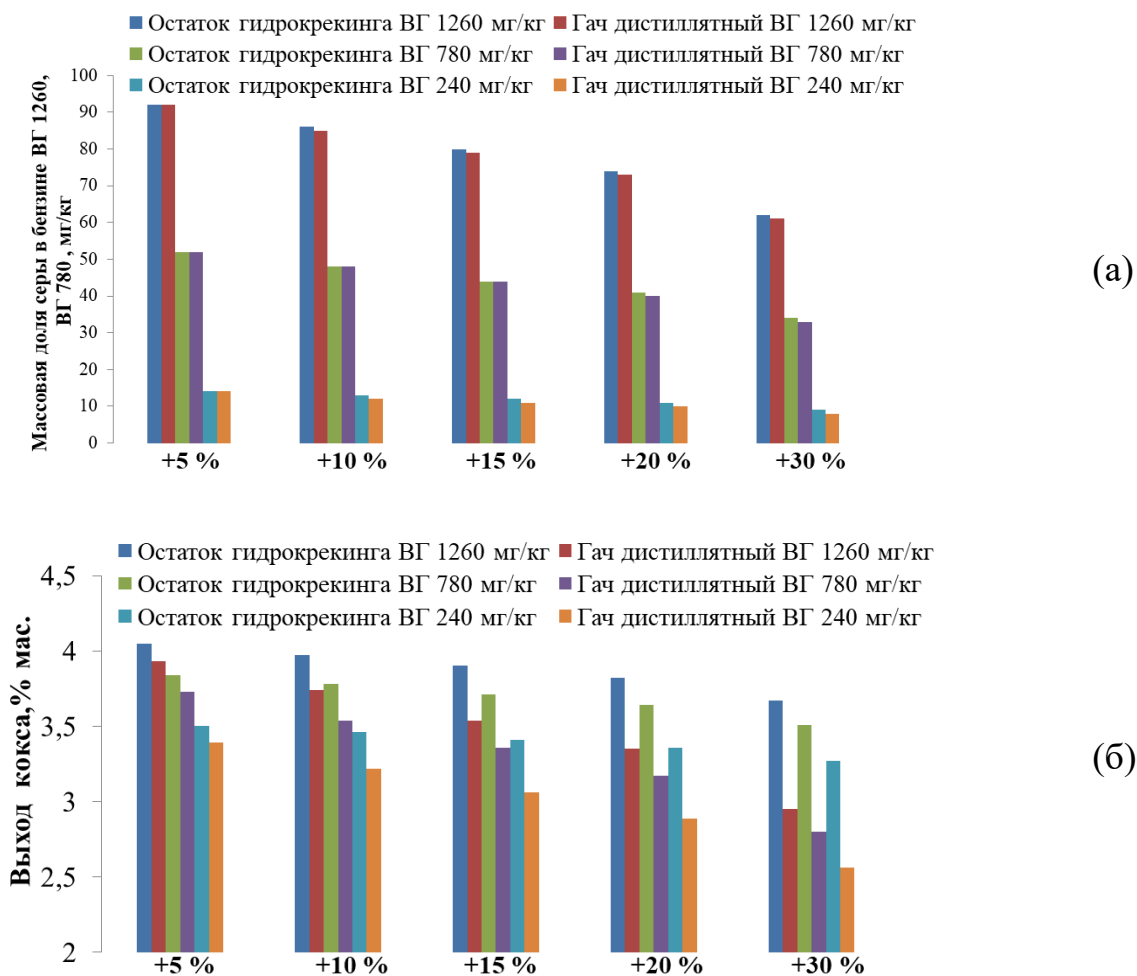
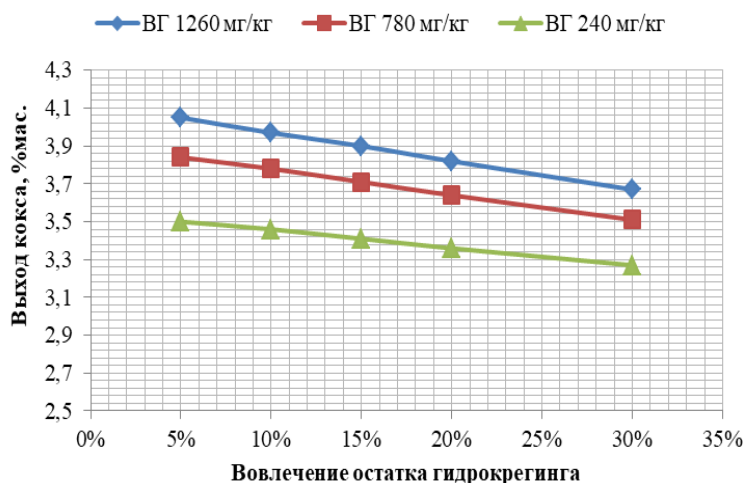


Рисунок 29 – Зависимость содержания общей серы в бензине (а) и кокса (б) каталитического крекинга при вовлечении в переработку вакуумного газойля остатка гидрокрекинга и гача дистиллятного

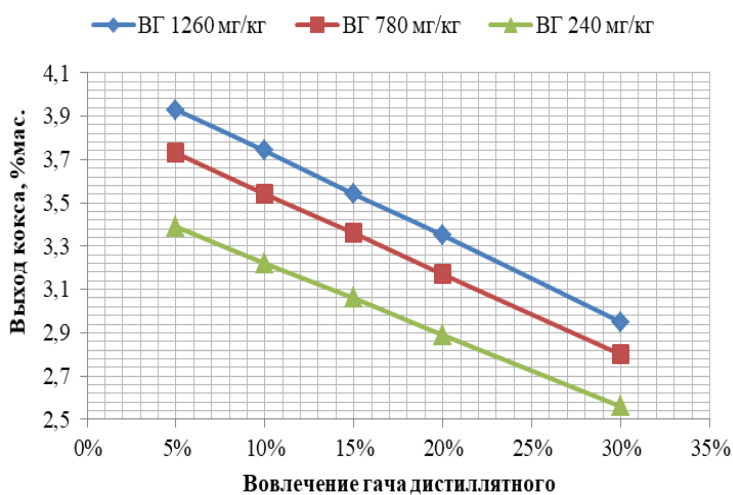
Вместе с тем, увеличение содержания насыщенных углеводородов в сырье на 10,4 % мас., на 9,6 % мас. и на 11,5 % мас., за счет вовлечения высокопарафинистого потока, обеспечивает снижение выхода кокса (Рисунок 29 (б)) на 1,18 % мас., на 2,12 % мас., и на 1,0 % мас. (для сырья №1, 2 и 3 соответственно), что приводит к нарушению теплового режима работы установки. Для поддержания температурного режима рекомендуется увеличение расхода шлама с учетом состава и количества вовлекаемого потока.

На рисунке 30 представлен график зависимости выхода кокса от вовлечения малосернистых потоков. С увеличением содержание в сырье малосернистых потоков выход кокса снижается для каждого вида вакуумного газойля, что является неблагоприятным с точки зрения оптимизации теплового режима

процесса. При этом повышение доли насыщенных углеводородов в сырье за счет добавления высокопарафинистого потока способствует снижению образования кокса.



(а)



(б)

Рисунок 30 – График зависимости выхода кокса от вовлечения в переработку вакуумного газойля малосернистых потоков (а – Остаток гидрокрекинга, б – гач дистилятный) от 5 до 30 %

Влияние содержания кокса на катализаторе на температуру регенерации показано на рисунке 31.

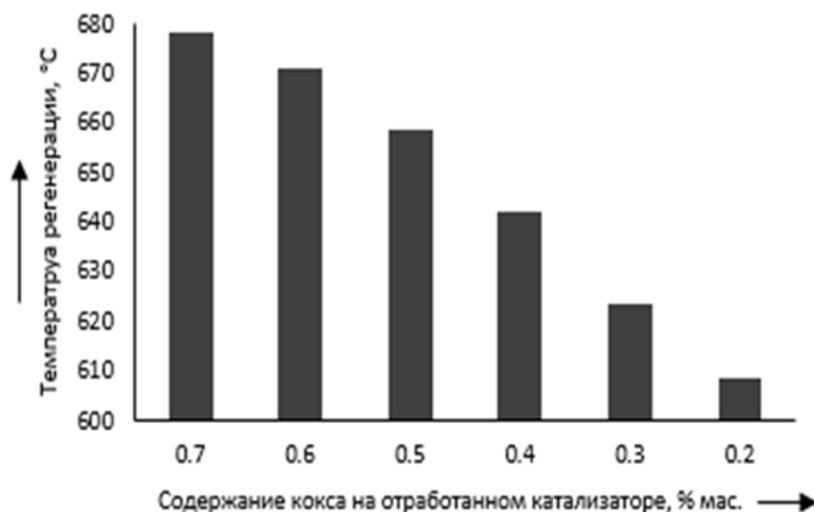


Рисунок 31 – Зависимость температуры регенерации от содержания кокса на отработанном катализаторе

Температура, опускающаяся ниже 640 °С, наблюдается при содержании кокса на отработанном катализаторе менее 4 % мас., что вызывает нарушение теплового режима работы установки. Для обеспечения стабильности температурного режима рекомендуется увеличение расхода шлама, принимая во внимание состав и объем задействуемого потока.

Влияние расхода шлама на выход кокса представлен на рисунке 32 и в таблице 27.

Таблица 27 – Влияние расхода шлама на выход и содержание кокса в смеси

| Содержание шлама, м <sup>3</sup> /ч | ВГ 240 мг/кг   |                     | ВГ 780 мг/кг   |                     | ВГ 1260 мг/кг  |                     |
|-------------------------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
|                                     | Выход кокса, % | Содержание кокса, % | Выход кокса, % | Содержание кокса, % | Выход кокса, % | Содержание кокса, % |
| 0                                   | 3,5            | 0,5                 | 3,51           | 0,5                 | 2,95           | 0,42                |
| 5                                   | 3,66           | 0,52                | 3,67           | 0,52                | 3,11           | 0,44                |
| 10                                  | 3,82           | 0,55                | 3,83           | 0,55                | 3,27           | 0,47                |
| 15                                  | 3,98           | 0,57                | 3,99           | 0,57                | 3,42           | 0,49                |
| 20                                  | 4,13           | 0,59                | 4,14           | 0,59                | 3,58           | 0,51                |
| 25                                  | 4,28           | 0,61                | 4,29           | 0,61                | 3,73           | 0,53                |

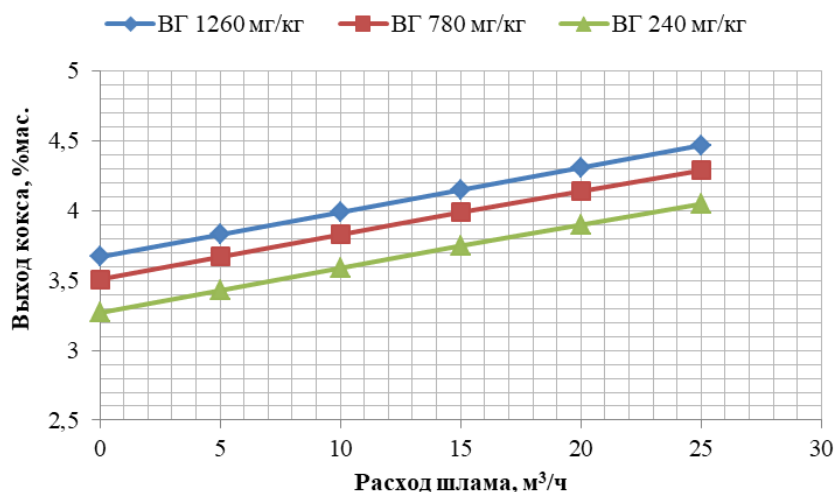


Рисунок 32 – График зависимости выхода кокса от расхода шлама

Установлено, что при переработке малосернистого сырья (240 мг/кг), вовлечение в переработку вакуумного газойля 20,0 % остатка гидрокрекинга обеспечит снижение содержания 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 28 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 28 – Рекомендуемый технологический режим работы реактора каталитического крекинга при переработке низкосернистого сырья (ОГК – остаток гидрокрекинга)

| Сырье         | Массовый расход, т/ч | Массовый расход шлама, м <sup>3</sup> /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.

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. Было подобрано оптимальное содержание вовлекаемого малосернистого потока, при этом удалось снизить 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 20 м<sup>3</sup>/ч. Снижение содержания серы в бензине уменьшился в 2 раза. Массовый расход увеличился на 30,2 т/ч. Выход бензина снизился на 3,4 % мас.

#### Выводы по главе 4

С использованием разработанной математической модели процесса каталитического крекинга установлены закономерности изменения состава и распределения сернистых соединений в продуктах процесса при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья с содержанием серы 1260 и 16110 мг/кг при различных температурах процесса.

С учетом экспериментально установленных различий в составе сернистых соединений гидроочищенного и негидроочищенного потоках, определено влияние содержания алкилбензотиофенов, бензотиофенов и бензонафтотиофенов, 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 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 влияние увеличение бензонафтотилофенов в сырье процесса до 9900 мг/кг, что связано с протеканием реакций переноса водорода.

Разработаны рекомендации для увеличения выхода и снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга за счет вовлечения в переработку гидроочищенного вакуумного газойля малосернистых потоков в соответствии с загрузкой промышленных установок. 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. 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 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 содержания общей серы в бензине с 22 до 11 мг/кг. Для поддержания теплового режима работы реакторно-регенераторного блока рекомендуется увеличение расхода шлама до 20 м<sup>3</sup>/ч, выход бензиновой фракции составит 52,4 % мас.

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.

Установлено, что поддержание условий процесса каталитического превращения в лифт-реакторе расход сырья 220–265 м<sup>3</sup>/ч, расход шлама 10–25 м<sup>3</sup>/ч, кратность циркуляции катализатора 6–7 ткат/тсырья, температура крекинга 522–530 °С, при вовлечении в переработку гидроочищенного вакуумного газойля 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 с 117 до 51–11 мг/кг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена нестабильность показателей качества гидроочищенного вакуумного газойля, направляемого на установку каталитического крекинга, что связано с неоптимальными режимами работы блока гидроочистки вследствие дефицита водорода на НПЗ. Содержание общей серы в потоке гидроочищенного вакуумного газойля может достигать 6200 мг/кг, при этом содержание серы в бензине каталитического крекинга составляет более 60 мг/кг, что подчеркивает необходимость контроля за содержанием серы и распределением углеводородов в процессе каталитического крекинга и вызывает потребности в оптимизации состава сырья и режимов работы установок каталитического крекинга или последующей гидроочистки продуктов крекинга.

Результаты экспериментальных исследований образцов позволили выявить различия в качественном и количественном составе сырья каталитического крекинга. Установлено, присутствие бензотиофенов и бензонафтофенов 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. Содержание алкилдибензотиофенов в негидроочищенном сырье в 4,5–5,8 раз выше и содержание бензонафтофенов в 20 раз больше, чем в гидроочищенном потоке. 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.

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  $C_4$ -бензонафтофенов, учитывающая распределение углеводородов по длине цепи, степень разветвленности и цикличности углеводородов и сернистых соединений.

С использованием методов квантово-химического моделирования установлены термодинамические закономерности каталитического крекинга углеводородов и сернистых соединений. Выбранный уровень теории (wb97xd, 6-31G (d,p)) обеспечил высокую адекватность расчетов термодинамических параметров 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  $-(78,5-94,1)$  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 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. Среди реакций с участием сернистых соединений бензиновой фракции наибольшей термодинамической вероятностью характеризуются реакции переноса водорода из меркаптанов с образованием сероводорода  $-(385,46-426,78)$  кДж/моль.

Разработана и программно-реализована математическая модель процесса каталитического крекинга, содержащая 28 компонентов и 46 реакций, обеспечивающая учет структурно-группового состава сырья, реакционной способности реактантов и их влияние на углеводородный состав, и распределение сернистых соединений в продуктах крекинга. С использованием математической модели установлены закономерности влияния состава сырья и температуры крекинга на распределение сернистых соединений и общей серы в продуктах процесса. Созданная математическая модель обеспечивает чувствительность к

типу сернистых соединений (дибензотиофены, бензонафтоотиофены и бензотиофены) и обеспечивает прогнозирование выхода продуктов процесса и содержание в них сернистых соединений при вовлечении в переработку как высокоароматических, так и высоконасыщенных нефтяных фракций.

Установлено, что в процессе каталитического крекинга среди реакций с участием серосодержащих соединений наибольшей скоростью характеризуются реакции: перенос водорода и конденсации с участием бензонафтоотиофена ( $0,25$  и  $1,31$  л/(моль·с), конденсация дибензотиофенов ( $0,36$  л<sup>2</sup>/(моль<sup>2</sup>·с)) и перенос водорода с участием бензотиофенов ( $0,61$  с<sup>-1</sup>). 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<sup>-1</sup>), так как  $\sigma$ -комплекс в случае атаки тиофенового цикла является более устойчивым. Деалкилирование алкилбензотиофеновых соединений  $C_3-C_6$  ( $0,01$  л/(моль·с)) в значительной степени увеличивает содержания серы в бензине, что приводит к образованию низкомолекулярных бензотиофенов ( $0,01$  л/(моль·с)) и алкилбензотиофенов ( $0,03$  л/(моль·с)).

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  $15$  м<sup>3</sup>/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.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Правительство российской федерации распоряжение от 9 июня 2020 г. № 1523-р Москва. [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/w4sigFOiDjGVDYT4IgsApssm6mZRb7wx.pdf>.
2. Россия нарастит мощности глубокой переработки нефти на 76% к концу 2027 года – эксперты. [Электронный ресурс]. – 2020. – Режим доступа: <http://rcc.ru/article/rossiya-narastit-moschnosti-glubokoy-pererabotki-nefti-na-76-k-koncu-2027-goda-eksperty-77091>.
3. Глотов, А.П. Обессеривающие добавки к катализаторам крекинга нефтяного сырья: диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук: 02.00.13 / Глотов Александр Павлович. – М., 2016. – 150 с.
4. Chuzlov, V. A., Nazarova, G. Yu., Ivanchina, E. D. Increasing the economic efficiency of gasoline production: Reducing the quality giveaway and simulation of catalytic cracking and compounding / V. A. Chuzlov // Fuel Processing Technology. – 2019. – V. 196. – 2019. – P. 13.
5. Ивашкина, Е.И., Кокшаров, А.Г., Иванчина, Э.Д., Чузлов, В.А., Назарова, Г.Ю., Чернякова, Е.С., Долганов, И.М. Инженерные модели процессов нефтепереработки: повышение эффективности многостадийного производства бензинов / Е.И. Ивашкина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 4. – С. 195–208.
6. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту: ТР ТС 013/2011: утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 18.10.11 №826: введ. в действие с 18.10.11. – [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: [https://eec.eaeunion.org/upload/medialibrary/4ae/P\\_826\\_1.pdf](https://eec.eaeunion.org/upload/medialibrary/4ae/P_826_1.pdf).
7. Mahé, L., Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., Bertoncini, F. Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in

regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts / L. Mahé // Bertoncini Journal of Chromatography A. – 2011. – V. 3. – №21. – P. 534–544.

8. Задегбейджи, Р. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. Яз. 3-го изд; под ред. О.Ф. Глаголева / Р. Задегбейджи. – СПб.: ЦОП «Профессия». – 2014. – 384 с.

9. Магеррамов, А. М., Ахмедова, Р.А., Ахмедова, Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка, Учебник для высших учебных заведений / А. М.Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку: Издательство «Баки Университети», 2009. – 660 с.

10. Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Г.Шуйт. Химия каталитических процессов / Пер. В.В. Лунина. – М: Мир. – 1981. – 550 с.

11. Karim, M. A., Mohammed, H.A., Areff, A. Effect of operating conditions on hydrodesulfurization of vacuum gas oil / M. A. Karim // Diyala Journal of Engineering Sciences. – 2008. – P. 19–31.

12. Draženovic, D., Jednacak, K., Sertic Bionda, K. The impact of FCC feed hydrotreatment on the yields and quality of cracking products / D. Draženovic // Utjecaj hidroobrade FCC. – 2005. – V. 44. – № 5. – P. 337–352.

13. Dicho, S. Stratiev, Ivelina, K. Shishkova, Dimitar, S. Dobrev. Fluid catalytic cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality / S. Dicho // Fuel Processing Technology. – 2012. – 94.– P. 16–25.

14. Способ переработки тяжелого углеводородного сырья. [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <https://patents.google.com/patent/RU2534986C1/ru>.

15. Mizutani, H., Korai, Y., Mochida, I. Behavior of sulfur species present in atmospheric residue in fluid catalytic cracking / H. Mizutani // Fuel. – 2007. – P. 2898–2905.

16. Кузнецова, Т.А., Раскулова, Т.В. Очистка бензина каталитического крекинга от сернистых соединений / Т.А. Кузнецова, Т.В. Раскулова // Химия и химическая технология. – 2019. – 48–51 с.

17. Wang, G., Wen, Y., Fan, J., Xu, Ch., Gao, J. Reactive Characteristics and Adsorption Heat of Ni/ZnO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Adsorbent by Reactive Adsorption Desulfurization / G. Wang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V.50. – P. 12449–12459.
18. Xu, W. Q., Xiong, C. Q., Zhou, G. L., Zhou, H. J. Removal of sulfur from FCC gasoline by using Ni/ZnO as adsorbent / W. Xu // *Acta Petrol. Sin.* – 2008. – V. 24. – P. 739–743.
19. Время открытий: прорывные технологии нефтепереработки создаются в Сибири. Журнал «НГС (Нефть и Газ Сибири)». – № 3. – 44. – 2021 г.
20. Доронин, В.П. Перспективные каталитические системы для процессов нефтепереработки. / В.П. Доронин, П.В. Липин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.В. Короткова, В.И. Горденко // *Катализ в промышленности*. – 2014. – № 5. – С. 6.
21. Патент US 6482315, 19.11.2002, Gasoline sulfur reduction in fluid catalytic cracking, Roberie T. G., Kumar R., Ziebarth M. S., Cheng W.-C., Zhao X., Bhore N., W.R. Grace & Co.-Conn.
22. Грузе, В.А., Стивенс, Д.Р. Технология переработки нефти / В.А. Грузе, Д.Р. Стивенс. – Ленинград: Химия, 1964. – 607 с.
23. Andersson, P.-O.F., Pirjamali, M., Jaras, S.G., Boutonnet-Kizling, M. Cracking catalyst additives for sulfur removal from FCC gasoline / P.-O.F. Andersson // *Catalysis Today*. – 1999. – V. 53. – P. 565–573.
24. Myrstad, T., Engan, H., Seljestokken, B., Rytter, E. Sulphur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/Mg(Al)O FCC additive / T. Myrstad // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – V. 187. – № 2. – P. 207–212.
25. Siddiqui, M. A. B., Ahmed, S., Aitani, A. M., Dean, C. F. Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives / M. A. B. Siddiqui // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 303. – № 1. – P. 116–120.
26. Siddiqui, M. A. B., Aitani, A. M. FCC Gasoline Sulfur Reduction by Additives: A Review / M. A. B. Siddiqui // *Petroleum Science and Technology*. – 2007. – V. 25. – № 3. – P. 299–313.

27. Патент US6036847, 14.03.2000, Compositions for catalytic cracking to make reduced sulfur content gasoline, Ziebarth M., Amiridis M., Harding R., Wormbecher R. F., W. R. Grace & Co.-Conn.
28. Karthikeyani, A.V., Anantharaman, N., Prabhu, K.M., Kumaresan, L., Alex Pulikottil, C., Ramakumar, S.S.V. In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives / A.V. Karthikeyani // International journal of hydrogen energy. – 2017. – № 42. – P. 26529–26544.
29. Can, F., Travert, A., Ruaux, V., Gilson, J.-P., Maugé, F., Hub, R., Wormsbecher, R.F. FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites / F. Can // Journal of Catalysis. – 2007. – № 249. – P. 79–92.
30. Can, F., Travert, A., Ruaux, V., Gilson, J. P., Maugé, F., Hu, R., Wormsbecher, R. F. FCC gasoline sulfur reduction additives: Mechanism and active sites / F. Can // Journal of Catalysis. – 2007. – V. 249. – № 1. – P. 79–92.
31. Потапенко, О. В., Доронин, В.П., Сорокина, Т.П. ВЛИЯНИЕ [Н] – донорной активности углеводородов на превращения тиофеновых соединений в условиях каталитического крекинга / О. В. Потапенко // Нефтехимия. – 2012. – №1. – С.60–65.
32. Бобкова, Т.В. , Потапенко, О.В. , Дмитриев, К.И. , Юртаева, А.С. , Ковеза, В.А. Роль оксида ванадия в добавках к катализатору крекинга для снижения выбросов оксидов серы в газах регенерации. Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии: тезисы докладов VII Всероссийской научной молодёжной школы-конференции, 16-18 мая 2023 г., Омск / Т.В.Бобкова // ИК СО РАН. – 2023. – С. 43.
33. Сугаюпов, Р.Э., Амирханов, К.Ш. Исследование влияние вредных металлов на процессы каталитического крекинга / Р.Э. Сугаюпов // Журнал «Вопросы науки и образования». – 2019. – С.25–32.
34. Потапенко, О.В., Доронин, В.П., Сорокина, Т.П., Ликхолобов, В.А. Реакция межмолекулярного переноса водорода как ключевые стадии в процессе каталитического крекинга: достижения и перспективы / О.В. Потапенко // Успехи химии, ИОХ РАН. – 2023. – №2. – С. 1–31.

35. Gao, H., Gang, G., Li, R., Xu, C., Gao, J. Study on the catalytic cracking of heavy oil by proper cut for higher conversion and desirable products / H. Gao // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26. – P. 1880–1891.
36. Pinheiro, I. C., Fernandes, J. L., Domingues, L., Chambel, L. J. J., Graça, I., Oliveira, N. M. C., Cequeira, H. S., Ribeiro, F. R. Fluid catalytic cracking (FCC) process modeling, simulation, and control / C.I.C. Pinheiro // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – V. 51. – P. 1–29.
37. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник. – 3-е изд., испр. и доп. / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: Лань, 2014. – 896 с.
38. Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., Diehl, F. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: A review / S. Brunet // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2005. – V. 143. – № 172.
39. Gatte, R., Harding, R., Albro, T., Chin, D., Wormsbecher, R. F. Influence of catalyst on sulfur distribution in FCC gasoline / R. Gatte // *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Fuel. Chem.* – 1992. – V. 37. – № 1. – P. 33.
40. Martin, R. L., Grant, J. A. Determination of Thiophenic Compounds by Types in Petroleum Samples / R.L. Martin // *Anal. Chem.* – 1965. – № 37. – V. 6. – P. 649.
41. Kreucher, W. M. Clean fuels and clean cars: Will they match? / W. M. Kreucher // *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem.* – 1994. – V. 39. – № 4. – P. 507.
42. Behbehani, H., Andari, M. K. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using gc-fid-scd method / H. Behbehani // *Petroleum Science and Technology*. – 2000. – V. 18. – № 2. – P. 51–61.
43. Nour, Sh. El., Egypt, J. G. S. Feedstock Evaluation / Sh. El. Nour, J. G. S. Egypt / Sh. El. Nour // *Handbook of Refinery Desulfurization* CRC Press. – 2015. – P. 63–82.
44. Баканев, И. А. Разработка каталитической системы гидрооблагораживания вакуумного газойля: Диссертация на соискание учёной

степени кандидата технических наук: 05.17.07 / Баканев Иван Алексеевич. – М., 2021. – 218 с.

45. Zhu, X., Shi, Q., Zhang, Y., Pan, N., Xu, C., Chung, K. H., et al. Characterization of nitrogen compounds in coker heavy gas oil and its subfractions by liquid chromatographic separation followed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / X. Zhu // *Energy Fuels*. – 2011. – V. 25. – № 1. – P. 281–287.

46. Занозина, И.И., Бабинцева, М.В., Занозин, И.Ю. Комплексный мониторинг нефтяного сырья с определением сера-, хлор- и азотсодержащих соединений / И.И. Занозина // 7-й международный форум «Топливо-энергетический комплекс России». – СПб.: Горный университет. – 2007. – С. 103–105.

47. Qin, X., Ye, L., Murad, A., Liu, J., Ying, Q., Long, J., Yu, W., Xie, J., Hou, L., Pu, X., Han, X., Zhao, J., Sun, H., Ling, H. Reaction network and molecular distribution of sulfides in gasoline and diesel of FCC process / X. Qin // *Fuel*. – 2022. – V. 319. – P. 123567.

48. Choi, K.H., Sano, Y., Korai, Y. An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil / K.H. Choi // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2004. – № 53. – P. 275–283.

49. Kaufmann, T.G., Kaldor, A., Stuntz, G.F. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels / T.G. Kaufmann // *Catal. Today*. – 2000. – № 62. – P. 77–90.

50. Потапенко, О.В. Термические и каталитические превращения сераорганических соединений в процессе крекинга нефтяного сырья: диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук: 05.17.07 / Потапенко Олег Владимирович. – Омск, 2012. – 140 с.

51. Vallaa, J.A., Lappasb, A.A., Vasalosa, I.A., Kuehlerc, C.W., Gudded, N.J. Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline / J.A. Vallaa // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – № 276. – P. 75–87.

52. PubChem. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
53. Al-Bogami, S. A. Catalytic Conversion of Benzothiophene Over a H-ZSM5 Catalyst. Reactivity and a Kinetic Model / S. A. Al-Bogami // Electronic Thesis and Dissertation Repository. – 2013. – P. 1146.
54. Valla, J.A., Lappas, A.A., Vasalos, I.A. On the mechanism and kinetics of alkylthiophenes during the fcc process / J.A. Valla // Applied Catalysis A: General. – 2004. – P. 61–70.
55. Yue, X., Shuai, Z., Xianglan, B. Role of hydrogen transfer during catalytic copyrolysis of lignin and tetralin over HZSM-5 and HY zeolite catalysts / X. Yue // ACS Sustainable Chem Eng. – 2016. – V. 4. – № 8. – P. 4237–50.
56. Leflaive, P., Lemberon, J.L., Perot, G., Mirgain, C., Carriat, J.Y., Colin, J.M. On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline – Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions / P. Leflaive // Applied Catalysis A: General. – 2002. – P. 201–215.
57. Corma, A., Martínez, C., Ketley, G., Blair, G. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking / A. Corma // Applied Catalysis A: General. – 2001. – № 208. – P. 135–152.
58. Wormsbecher, R. Catalytic Reduction of Sulfur in Fluid Catalytic Cracking [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pire-ecci.ucsb.edu/pire-ecci-old/summerschool/papers/Wormsbecher.pdf>.
59. Иовик, Ю.А., Гончаров, А.В., Кривцов, Е.Б., Головкин, А.К. Кинетические закономерности образования производных тиафена в процессе крекинга вакуумного газойля и гудрона/ Ю.А. Иовик, А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов, А.К. Головкин // Сборник тезисов докладов международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций». – Томск. – 2019.
60. Valla, J.A., Lappas, A.A., Vasalos, I.A. Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics / J.A. Valla // Applied Catalysis A: General. – 2006. – P. 90–101.

61. Liu, P., Shi, Q., Pan, N., Zhang, Y., Chung, K. H., Zhao, S., Xu, Ch. Distribution of Sulfides and Thiophenic Compounds in VGO Subfractions: Characterized by Positive-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry / P. Liu // *Energy and fuels*. – 2011. – P. 3014–3020.
62. Пашенко, В.М., Ванцов, В.И., Ванцов, М.В. Способ определения содержания серы в нефтепродуктах / В.М. Пашенко, В.И. Ванцов, М.В. Ванцов // *Вестник ФГБОУ ВПО РГТУ*. – 2013. – № 1 (17). – С. 89–93.
63. Проливая свет на двумерную жидкостную хроматографию. The fanalytical scientist 3-7 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.agilent.com/cs/library/articlereprints/public/5991-5363RU.pdf>
64. Nowak, J.A., Weberb, R.J., Goldstein, A.H. Quantification of isomerically summed hydrocarbon contributions to crude oil by carbon number, double bond equivalent, and aromaticity using gas chromatography with tunable vacuum ultraviolet ionization / J.A. Nowak // *Analist*. – 2018. – P.1396–1405.
65. Zhiyong, W., Yebing, M., Raza, M., Jizhen, Zh., Yuan, F., Sixu, W., Yong, Q., Liang, Y., Xingcai, L. Surrogate fuels for RP-3 kerosene formulated by emulating molecular structures, functional groups, physical and chemical properties / W. Zhiyong // *Combustion and Flame*. – 2019. – V. 208. – P. 388–401.
66. Deese, R.D., Morris, R.E., Metz, A.E., Myers, K.M., Johnson, K., Loegel, T.N. Characterization of Organic Nitrogen Compounds and Their Impact on the Stability of Marginally Stable Diesel Fuels / R.D. Deese // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 7. – P. 6659–6669.
67. Chakravarthy, R., Acharya, C., Savalia, A., Naik, G. N., Das, A. K., Saravanan, Ch., Verma, A., Gudas, K.B. Property Prediction of Diesel Fuel Based on the Composition Analysis Data by two-Dimensional Gas Chromatography / R. Chakravarthy // *Energy Fuels*. – 2018. – № 32. – P. 3760–3774.
68. Alam, M.S., Zeraati-Rezaei, S., Liang, Zh., Stark, Ch., Xu, H., MacKenzie, A. R., Harrison, R.M. Mapping and quantifying isomer sets of hydrocarbons ( $\geq C_{12}$ ) in diesel exhaust, lubricating oil and diesel fuel samples using GC  $\times$  GC-ToF-MS / M.S. Alam // *Atmos. Meas. Tech*. – 2018. – V. 11.– P. 3047–3058.

69. Sudol, P.E., Gough, D.V., Prebihalo, S.E., Synovec, R.E. Impact of data bin size on the classification of diesel fuels using comprehensive two-dimensional gas chromatography with principal component analysis / P.E. Sudol // *Talanta*. – 2020. – V. 206. – P. 120239.

70. Дик, П.П. NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля. обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: диссертация канд.химич.наук: 02.00.15 / Дик Павел Петрович. –Новосибирск, 2016. – 136 с.

71. Dutriez, T., Courtiade, M., Thiébaut, D., Dulot, H., Hennion, M.-C.e. Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography / T. Dutriez // *Fuel*. – 2010. – V. 89. – P. 2338–2345.

72. Wenga, N., Wanb, Sh., Wang, H., Zhanga, Sh., Zhua, G., Liuc, J., Caia, D., Yang, Y., Weng, N. Insight into unresolved complex mixtures of aromatic hydrocarbons in heavy oil via two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry analysis / N. Wenga // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1398. – P. 94–107.

73. Franchina, F.A., Machado, M.E., Tranchida, P.Q., Zini, C.A., Caramão, E.B., Mondello, L. Determination of aromatic sulphur compounds in heavy gas oil by using (low-)flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry / F.A. Franchina // *Journal of Chromatography A*. – 2015. – V. 1387. – P. 86–94.

74. HuiTong, W., Na, W., Shui Chang, ZH., Guang You, ZHU, Jian Ping CH., Cai Yun, W. Identification of petroleum aromatic fraction by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / W. HuiTong // *Chinese Sci Bull July*. – 2010. – V. 55. – № 19. – P. 18–27.

75. Dutrieza, T., Courtiadea, M., Thiébautb, D., Dulot, H., Bertoncini, F., Vial, J., Hennion, M-C. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils / T. Dutrieza // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – V. 1216. – P. 2905–2912.

76. Хаджиев, С.Н. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах / Под ред. С. Н. Хаджиева. – М.: Химия, 1982. – 280 с.
77. Соколова, В. И. Жидкостная хроматография нефтепродуктов [Текст] / В. И. Соколова, М. А. Колбин. – Москва: Химия, 1984. – 140 с.
78. Абрютина, Н. Н. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Н. Н. Абрютина, В. В. Абушаева, О. А. Арефьев [и др.]; под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темянка, Л. И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
79. Chen, X., Li, H., Zhang, L., Shi, Q., Zhao, S., Xu, C. Direct sulfur-containing compounds analysis in petroleum via (+) ESI FT-ICR MS using HBF<sub>4</sub> as ionization promoter / X. Chen // Fuel. – 2020. – V. 278. – P. 118334.
80. Muhieddine, A-S., Tahani, A-S., Rawan, A-M., Rashed, B., Xiaoliang, M. Reactivities of Various Alkyl Dibenzothiophenes in Oxidative Desulfurization of Middle Distillate with Cumene Hydroperoxide / A-S. Muhieddine // Energy Fuels. – 2017. – V. 31. – P. 7464–7470.
81. Lorentza, C., Laurentia, D., Zotinb, J.L., Geanteta, C. Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review / C. Lorentza // Catalysis Today. – 2017. – V. 292. – P. 26–37.
82. Патрикеев, Г.А. Структурный подход при изучении физических свойств жидких н-алканов и полиметиленов / Г.А. Патрикеев // ДАН СССР. – 1975. – Т. 221. – № 1. – С. 134–137.
83. Стал, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Стал. – Издательство: Мир. М., 1971. – 947 с.
84. Ding, X., Xuefei, D., Houyu, Z., Hao, R., Dongyuan, L., Zehua, Y., Naiyou, S. Wenye, G. Adsorption and dehydrogenation of C<sub>2</sub>-C<sub>6n</sub>-alkanes over a Pt catalyst: a theoretical study on the size effects of alkane molecules and Pt substrates / X. Ding // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – V.22. – №38. – P. 21835-21843.
85. Jajko, G., Kozyra, P., Strzempek, M., Indyka, P., Zając, M., Witkowski, S., Piskorz, W. Structural Studies of Aluminated form of Zeolites–EXAFS and XRD

Experiment, STEM Micrography, and DFT Modelling / G. Jajko // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – №12. – P. 3566.

86. Swisher, J.A., Hansen, N., Maesen, T., Keil, F. J., Smit, B., Bell, A. T. Theoretical Simulation of n-Alkane Cracking on Zeolites / J.A. Swisher // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – V. 114. – № 22. – P. 10229–10239.

87. Давидова, Е. И. Расчет колебательного спектра молекулы тиюфена / Е. И. Давидова // *Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии*. – 1987. – № 3. – С. 187–191.

88. Назарова Г.Ю., Ивашкина Е.Н., Нафо Б.Д., Мальцев В.В., Шафран Т.А. Прогнозирование показателей процесса каталитического крекинга при совместной переработке вакуумного газойля и низкомаржинальных потоков нефтепереработки / Назарова Г.Ю. // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2024. – Том 335. – № 4. – С. 172–184.

89. Pelissari, D. C., Alvares-Castro, H. C., Vergel, J. L. G., Mori, M. Numerical investigation of influence of treatment of the coke component on hydrodynamic and catalytic cracking reactions in an industrial riser / D.C. Pelissari // *Advanced Powder Technology*. – 2018. – V. 29. – P. 2568–2581.

90. Назарова, Г.Ю. Повышение эффективности процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята в лифт-реакторе с применением метода математического моделирования: дис. на соискания ученой степени канд.тех.наук: 02.00.13 / Назарова Галина Юрьевна. – Томск. 2019. – 192 с.

## Приложение А

(обязательное)

Таблица А.1 – Состав и свойства сырья процесса каталитического крекинга

| Состав/свойство                                         | Сырье №1 | Сырье №2 |
|---------------------------------------------------------|----------|----------|
| Насыщенные углеводороды, % мас.                         | 64,4     | 64,3     |
| Легкая ароматика, % мас.                                | 10,9     | 10,8     |
| Би и полиароматика, % мас.                              | 20,7     | 21,1     |
| Смолы, % мас.                                           | 3,7      | 3,9      |
| Содержание серы, мг/кг                                  | 1260     | 1257     |
| Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>                  | 0,8823   | 0,8878   |
| Молекулярная масса сырья, г/моль                        | 345      | 353      |
| Тнк, °С                                                 | 300      | 303      |
| 10%                                                     | 348      | 343      |
| 50%                                                     | 410      | 413      |
| 90%                                                     | 490      | 492      |
| 95%                                                     | 507      | 512      |
| Ткк                                                     | 535      | 537      |
| Дибензотиофены, мг/кг                                   | 40       | 40       |
| Алкилдибензотиофены, мг/кг                              | 8210     | 8230     |
| С <sub>4</sub> -дибензотиофены-бензонафтотиофены, мг/кг | 0        | 0        |

Таблица А.2 – Параметры технологического режима работы лифт-реактора

| Параметр режима                                   | Сырье №1 | Сырье №2 |
|---------------------------------------------------|----------|----------|
| Объемный расход сырья, м <sup>3</sup> /ч,         | 225,72   | 240,00   |
| Температура сырья, °С                             | 301,54   | 294,26   |
| Давление сырья в Р-201, кгс/см <sup>2</sup>       | 7,27     | 7,40     |
| Расход пускового пара в лифт-реактор, т/ч         | 0,01     | 0,00     |
| Расход пара для газ-лифта в лифт-реактор, т/ч     | 5,50     | 5,50     |
| Расход пара на форсунку А                         | 0,60     | 0,60     |
| Расход пара на форсунку В                         | 0,60     | 0,60     |
| Расход пара на форсунку С                         | 0,60     | 0,60     |
| Расход пара на форсунку D                         | 0,60     | 0,60     |
| Температура пара, °С                              | 324,21   | 331,66   |
| Кратность циркуляции катализатора                 | 7,39     | 7,73     |
| Температура плотной фазы Р-202, °С                | 663,18   | 664,09   |
| Температура крекинга, °С                          | 527,99   | 528,00   |
| Давление, кгс/см <sup>2</sup>                     | 1,48     | 1,52     |
| Давление водяного пара, кгс/см <sup>2</sup>       | 11,31    | 11,56    |
| давление в зоне подачи сырья, кгс/см <sup>2</sup> | 1,48     | 1,48     |

Таблица А.3 – Материальный баланс процесса

| <b>Выход/ расход</b>             | <b>Сырье №1</b> | <b>Сырье №2</b> |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| Выход: Сухой газ, % мас.         | 3,90            | 4,61            |
| ББф, % мас.                      | 13,45           | 13,15           |
| ППф, % мас.                      | 6,47            | 6,17            |
| Бензин, % мас.                   | 52,14           | 52,46           |
| Легкий газойль, % мас.           | 13,64           | 13,52           |
| Тяжелый газойль, % мас.          | 6,49            | 6,21            |
| Кокс, % мас.                     | 3,91            | 3,88            |
| Массовый расход: сухой газ, кг/ч | 6671,80         | 7869,78         |
| ББф, кг/ч                        | 23005,60        | 22427,80        |
| ППф, кг/ч                        | 11063,00        | 10516,30        |
| Бензин, кг/ч                     | 89145,80        | 89486,70        |
| Легкий газойль, кг/ч             | 23321,90        | 23054,40        |
| Тяжелый газойль, кг/ч            | 11098,60        | 10592,80        |
| Кокс, кг/ч                       | 6679,30         | 6618,94         |

Таблица А.4 – Состав продуктов

| <b>Легкий газойль</b>                               |       |
|-----------------------------------------------------|-------|
| Н-алканы, % мас.                                    | 9,03  |
| И-алканы, % мас.                                    | 0,00  |
| Циклоалканы, % мас.                                 | 0,68  |
| Ароматические углеводороды, % мас.                  | 90,28 |
| Бензотиофены C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub> , мг/кг | 1400  |
| Бензотиофены C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> , мг/кг | 100   |
| Дибензотиофены, мг/кг                               | 12200 |
| <b>Состав бензиновой фракции</b>                    |       |
| Парафины, % мас.                                    | 3,51  |
| Изопарафины, % мас.                                 | 34,27 |
| Нафтены, % мас.                                     | 9,14  |
| Олефины, % мас.                                     | 18,77 |
| Ароматические углеводороды, % мас.                  | 34,26 |
| Тиофены C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub> , мг/кг      | 100   |
| Бензотиофены C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub> , мг/кг | -     |
| <b>Газы крекинга</b>                                |       |
| Сероводород, мг/кг                                  | 1500  |
| Водород в газе, % мас.                              | 0,13  |
| <b>Тяжелый газойль</b>                              |       |
| Насыщенные УВ, % мас.                               | 15,8  |
| Ароматика, % мас.                                   | 79,4  |
| Смолы, % мас.                                       | 4,8   |
| Содержание серы в тяжелом газойле, мг/кг            | 7400  |

**Приложение Б**  
(обязательное)

Таблица Б.1– Выражения для скоростей реакций процесса каталитического крекинга

| №               | Название реакций                                                                                                                | Уравнение скоростей реакций                          |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Крекинг алканов |                                                                                                                                 |                                                      |
| 1               | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>     | $\vec{W}_1 = \vec{k}_1 C_{\text{алканы C21-C40}}$    |
| 2               | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>      | $\vec{W}_2 = \vec{k}_2 C_{\text{алканы C21-C40}}$    |
| 3               | Алканы C <sub>21</sub> -C <sub>40</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> +Изоалканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>     | $\vec{W}_3 = \vec{k}_3 C_{\text{алканы C21-C40}}$    |
| 4               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>      | $\vec{W}_4 = \vec{k}_4 C_{\text{алканы C13-C20}}$    |
| 5               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>     | $\vec{W}_5 = \vec{k}_5 C_{\text{алканы C13-C20}}$    |
| 6               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>   | $\vec{W}_6 = \vec{k}_6 C_{\text{алканы C13-C20}}$    |
| 7               | Алканы C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>    | $\vec{W}_7 = \vec{k}_7 C_{\text{алканы C13-C20}}$    |
| 8               | н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>     | $\vec{W}_8 = \vec{k}_8 C_{\text{Налк C9-C12}}$       |
| 9               | н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → ББФ + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                         | $\vec{W}_9 = \vec{k}_9 C_{\text{Налк C9-C12}}$       |
| 10              | н-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>   | $\vec{W}_{10} = \vec{k}_{10} C_{\text{Налк C9-C12}}$ |
| 11              | изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> | $\vec{W}_{11} = \vec{k}_{11} C_{\text{Иалк C9-C12}}$ |
| 12              | изо-алканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> → ББФ + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                       | $\vec{W}_{12} = \vec{k}_{12} C_{\text{Иалк C9-C12}}$ |
| 13              | н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> → ППФ + Газ                                                                             | $\vec{W}_{13} = \vec{k}_{13} C_{\text{Налк C5-C8}}$  |
| 14              | Смолы → ПАУ C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub> + ППФ + H <sub>2</sub>                                                             | $\vec{W}_{14} = \vec{k}_{14} C_{\text{СМ}}$          |
| 15              | C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub> -Тиофены → Сероводород + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                  | $\vec{W}_{15} = \vec{k}_{15} C_{\text{Т}}$           |
| 16              | изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> → ББФ + Газ                                                                           | $\vec{W}_{16} = \vec{k}_{16} C_{\text{Иалк C5-C8}}$  |
| 17              | изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> → 2*ББФ                                                                               | $\vec{W}_{17} = \vec{k}_{17} C_{\text{Иалк C5-C8}}$  |
| 18              | Алкены C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> → 2*Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                              | $\vec{W}_{18} = \vec{k}_{18} C_{\text{Ол C13-C20}}$  |
| 19              | Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → Газ +ППФ                                                                               | $\vec{W}_{19} = \vec{k}_{19} C_{\text{Ол C5-C12}}$   |
| 20              | Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → 2*ППФ                                                                                  | $\vec{W}_{20} = \vec{k}_{20} C_{\text{Ол C5-C12}}$   |
| 21              | Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → 2*ББФ                                                                                  | $\vec{W}_{21} = \vec{k}_{21} C_{\text{Ол C5-C12}}$   |

## Продолжение таблицы Б.1

| Деалкилирование                                   |                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                             |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 22                                                | МАУ C <sub>21</sub> -C <sub>34</sub> → Алкены C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> + МАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>                                                                                                     | $\vec{W}_{22} = \vec{k}_{22} C_{\text{МАУ}C_{21}-C_{34}}$                                   |
| 23                                                | МАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> → Алкены C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> + МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>                                                                                                      | $\vec{W}_{23} = \vec{k}_{23} C_{\text{МАУ}C_{12}-C_{20}}$                                   |
| 24                                                | ПАУ C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub> → Алкены C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub> + ПАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>                                                                                                     | $\vec{W}_{24} = \vec{k}_{24} C_{\text{ПАУ}C_{21}-C_{38}}$                                   |
| 27                                                | Циклоалканы C <sub>16</sub> -C <sub>46</sub> → Циклоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>13</sub> -C <sub>20</sub>                                                                                      | $\vec{W}_{27} = \vec{k}_{27} C_{\text{ЦА}C_{16}-C_{46}}$                                    |
| 35                                                | C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -алкилбензотиофены → C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub> бензотиофены + алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                                                                  | $\vec{W}_{35} = \vec{k}_{35} C_{\text{АБТ}C_5-C_6}$                                         |
| Перенос водорода                                  |                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                             |
| 29                                                | Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → Циклоалкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + Изоалкан C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub>                                                  | $\vec{W}_{29} = \vec{k}_{29} \cdot C_{\text{Ол}C_5-C_{12}} \cdot C_{\text{Ол}C_5-C_{12}}$   |
| 30                                                | Циклоалкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → изоалканы C <sub>9</sub> -C <sub>12</sub> + МАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>                                                   | $\vec{W}_{30} = \vec{k}_{30} C_{\text{Ол}C_5-C_{12}} \cdot C_{\text{ЦА}C_5-C_{12}}$         |
| 31                                                | Бензонафтотиофены + циклоалканы C <sub>16</sub> -C <sub>46</sub> → 2ПАУ C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub> + МАУ C <sub>21</sub> -C <sub>34</sub> + H <sub>2</sub> S                                                        | $\vec{W}_{31} = \vec{k}_{31} C_{\text{ЦА}C_{16}-C_{46}} \cdot C_{\text{БНТ}}$               |
| 34                                                | C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub> -дибензотиофены + Циклоалканы C <sub>16</sub> -C <sub>46</sub> → МАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> + C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -алкилбензотиофены                                  | $\vec{W}_{34} = \vec{k}_{34} C_{\text{ДБТ}C_0-C_3} \cdot C_{\text{ЦА}C_{16}-C_{46}}$        |
| 36                                                | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub> бензотиофены + Циклоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> + Сероводород + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                    | $\vec{W}_{36} = \vec{k}_{36} C_{C_0-C_3 \text{ БТ}} \cdot C_{\text{ЦА}C_5-C_{12}}$          |
| 37                                                | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub> бензотиофены + Циклоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub> тиофены + алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>         | $\vec{W}_{37} = \vec{k}_{37} C_{C_0-C_3 \text{ БТ}} \cdot C_{\text{ЦА}C_5-C_{12}}$          |
| 38                                                | C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub> тиофены + Циклоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → Сероводород + МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>                                         | $\vec{W}_{38} = \vec{k}_{38} C_{\text{Т}} \cdot C_{\text{ЦА}C_5-C_{12}}$                    |
| 40                                                | C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub> -дибензотиофены + Циклоалканы C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> → C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub> бензотиофены + алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> + МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> | $\vec{W}_{40} = \vec{k}_{40} C_{C_0-C_3 \text{ ДибТ}} \cdot C_{\text{ЦА}C_6-C_{12}}$        |
| 45                                                | C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -алкилбензотиофены + ЦА C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → Меркаптаны-Сульфиды + МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub>                                                                        | $\vec{W}_{45} = \vec{k}_{45} C_{\text{АБТ}} \cdot C_{\text{ЦА}C_5-C_{12}}$                  |
| 46                                                | Меркаптаны-Сульфиды + ЦА C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → 2 МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> S                                                                                                       | $\vec{W}_{46} = \vec{k}_{46} C_{\text{RSH}} \cdot C_{\text{ЦА}C_5-C_{12}}$                  |
| Рекомбинация/Циклизация/Алкилирование/Конденсация |                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                             |
| 25                                                | ПАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> + ПАУ C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub> → Смолы + 6H <sub>2</sub>                                                                                                                     | $\vec{W}_{25} = \vec{k}_{25} C_{\text{ПАУ}C_{12}-C_{20}} \cdot C_{\text{ПАУ}C_{21}-C_{38}}$ |
| 26                                                | Смолы + МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> → Кокс + 3H <sub>2</sub>                                                                                                                                                      | $\vec{W}_{26} = \vec{k}_{26} C_{\text{СМ}} \cdot C_{\text{МАУ}C_6-C_{12}}$                  |
| 28                                                | МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> + МАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> → ПАУ C <sub>21</sub> -C <sub>38</sub>                                                                                                         | $\vec{W}_{28} = \vec{k}_{28} C_{\text{МАУ}C_6-C_{12}} \cdot C_{\text{МАУ}C_{12}-C_{20}}$    |
| 32                                                | 3*бензонафтотиофены + Смолы → сер.Кокс + 6H <sub>2</sub>                                                                                                                                                                  | $\vec{W}_{32} = \vec{k}_{32} \cdot C_{\text{БНТ}} \cdot C_{\text{СМ}}$                      |
| 33                                                | 3*C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub> -дибензотиофены → кокс + 6H <sub>2</sub>                                                                                                                                                 | $\vec{W}_{33} = \vec{k}_{33} C_{\text{ДБТ}C_0-C_3}^3$                                       |
| 39                                                | C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub> тиофены + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub> бензотиофены + 3H <sub>2</sub>                                                                           | $\vec{W}_{39} = \vec{k}_{39} C_{\text{Т}} \cdot C_{\text{Ол}C_5-C_{12}}$                    |
| 41                                                | C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -алкилбензотиофены → C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub> -дибензотиофены + 3H <sub>2</sub>                                                                                                      | $\vec{W}_{41} = \vec{k}_{41} C_{\text{АБТ}C_5-C_6}$                                         |
| 42                                                | Сероводород + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub> тиофены + 2H <sub>2</sub>                                                                                                           | $\vec{W}_{42} = \vec{k}_{42} C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot C_{\text{Ол}C_5-C_{12}}$          |
| 43                                                | 2МАУ C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> → ПАУ C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub> + 3*H <sub>2</sub>                                                                                                                            | $\vec{W}_{43} = \vec{k}_{43} C_{\text{МАУ}C_6-C_{12}}$                                      |
| 44                                                | Тиофены + Алкены C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub> → C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> -алкилбензотиофены + 3*H <sub>2</sub>                                                                                                   | $\vec{W}_{44} = \vec{k}_{44} C_{\text{Т}} \cdot C_{\text{алкены}C_5-C_{12}}$                |

## Приложение В

(обязательное)

Таблица В.1 – Результаты расчета вовлечения малосернистых потоков в вакуумный газойль

| Наименование                | -           | Остаток гидрокрекинга |        |         |        |        | Гачи дистиллятные |        |        |        |        |
|-----------------------------|-------------|-----------------------|--------|---------|--------|--------|-------------------|--------|--------|--------|--------|
|                             | №1          |                       |        |         |        |        |                   |        |        |        |        |
|                             | без добавок | 5%                    | 10%    | 15%     | 20%    | 30%    | 5%                | 10%    | 15%    | 20%    | 30%    |
| Массовый расход сырья, кг/ч | 152734      | 152779                | 152825 | 152870  | 152915 | 153005 | 152758            | 152783 | 152807 | 152831 | 152880 |
| Бензин, кг/ч                | 291867      | 288916                | 286028 | 283250  | 280527 | 275337 | 287897            | 284089 | 280380 | 276818 | 270106 |
| температура                 | 527,09      | 527,43                | 527,77 | 528,103 | 528,42 | 529,04 | 527,46            | 527,82 | 528,17 | 528,52 | 529,25 |
| Общее сод. серы в бензине   | 113         | 92                    | 86     | 80      | 74     | 62     | 92                | 85     | 79     | 73     | 61     |
| Общее сод. серы в ЛГ        | 0,872       | 0,7331                | 0,7042 | 0,6742  | 0,6431 | 0,5767 | 0,7355            | 0,709  | 0,6814 | 0,6524 | 0,59   |
| Общ/сод. серы в сухом газе  | 1           | 0,82                  | 0,77   | 0,72    | 0,67   | 0,57   | 0,82              | 0,77   | 0,72   | 0,67   | 0,57   |
| Общее сод. серы в газах     | 0,16        | 0,13                  | 0,13   | 0,12    | 0,11   | 0,09   | 0,13              | 0,13   | 0,12   | 0,11   | 0,09   |
|                             | №2          |                       |        |         |        |        |                   |        |        |        |        |
| Массовый расход сырья, кг/ч | 154408      | 154370                | 154331 | 154293  | 154254 | 154177 | 154349            | 154289 | 154230 | 154170 | 154051 |
| Бензин, кг/ч                | 290787      | 288057                | 285270 | 282588  | 279953 | 274923 | 287054            | 283359 | 279757 | 276241 | 269603 |
| температура                 | 528,95      | 529,25                | 529,48 | 529,7   | 529,91 | 530,33 | 529,28            | 529,52 | 529,77 | 530    | 530,46 |
| Общее сод. серы в бензине   | 70          | 52                    | 48     | 44      | 41     | 34     | 52                | 48     | 44     | 40     | 33     |
| Общее сод. серы в ЛГ        | 0,5932      | 0,4506                | 0,4294 | 0,4076  | 0,3849 | 0,3371 | 0,4522            | 0,4325 | 0,412  | 0,3906 | 0,3448 |
| Общ/сод. серы в сухом газе  | 0,64        | 0,48                  | 0,44   | 0,41    | 0,38   | 0,32   | 0,47              | 0,44   | 0,41   | 0,38   | 0,31   |
| Общее сод. серы в газах     | 0,1         | 0,08                  | 0,07   | 0,07    | 0,06   | 0,05   | 0,08              | 0,07   | 0,07   | 0,06   | 0,05   |
|                             | №3          |                       |        |         |        |        |                   |        |        |        |        |
| Массовый расход сырья, кг/ч | 158378      | 157344                | 157192 | 157040  | 156888 | 156584 | 157323            | 157150 | 156977 | 156804 | 156459 |
| Бензин, кг/ч                | 309695      | 304164                | 300271 | 296526  | 292865 | 285946 | 303069            | 298141 | 293470 | 288880 | 280292 |
| температура                 | 527,68      | 527,96                | 528,29 | 528,6   | 528,91 | 529,5  | 527,99            | 528,34 | 528,68 | 529,01 | 529,64 |
| Общее сод. серы в бензине   | 22          | 14                    | 13     | 12      | 11     | 9      | 14                | 12     | 11     | 10     | 8      |
| Общее сод. серы в ЛГ        | 0,1591      | 0,1012                | 0,0964 | 0,0914  | 0,0862 | 0,0752 | 0,1012            | 0,0964 | 0,0915 | 0,0863 | 0,075  |
| Общ/сод. серы в сухом газе  | 0,2         | 0,12                  | 0,11   | 0,1     | 0,1    | 0,08   | 0,12              | 0,11   | 0,1    | 0,09   | 0,08   |
| Общее сод. серы в газах     | 0,03        | 0,02                  | 0,02   | 0,02    | 0,02   | 0,01   | 0,02              | 0,02   | 0,02   | 0,02   | 0,01   |

## Приложение Г

(справочное)

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020664773

**Расчет выхода и состава стабильного бензина и  
олефинсодержащего газа каталитического крекинга**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет» (RU)*

Авторы: *Назарова Галина Юрьевна (RU), Ивашкина Елена  
Николаевна (RU), Орешина Александра Александровна (RU)*



Заявка № 2020663369

Дата поступления 03 ноября 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 18 ноября 2020 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Измаилов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019660286

Расчет показателей процесса каталитического крекинга с  
учетом дезактивации катализатора коксом и тяжелыми  
металлами

Правообладатель: *Назарова Галина Юрьевна (RU)*

Авторы: *Назарова Галина Юрьевна (RU), Ивашкина Елена  
Николаевна (RU), Орешина Александра Александровна (RU)*



Заявка № 2019619235

Дата поступления 19 июля 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 05 августа 2019 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019660242

**Прогнозирование выхода целевых продуктов  
каталитического крекинга вакуумного газойля из смеси  
казахстанской и западно-сибирской нефти**

Правообладатель: *Назарова Галина Юрьевна (RU)*Авторы: *Назарова Галина Юрьевна (RU), Ивашкина Елена  
Николаевна (RU), Орешина Александра Александровна (RU)*

Заявка № 2019619236

Дата поступления 19 июля 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 августа 2019 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020664497

Расчет групп углеводородов вакуумного газойля, показателя преломления и молекулярной массы на основании данных о фракционном составе и плотности

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Назарова Галина Юрьевна (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Орешина Александра Александровна (RU)*

Заявка № 2020663398

Дата поступления 03 ноября 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 13 ноября 2020 г.



Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

**Приложение Д**  
(справочное)  
Акт о внедрении

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИИИПР ТПУ

Боев А.С.

2024 г.

**АКТ О ВНЕДРЕНИИ**

**математической модели процесса каталитического крекинга с учетом химических превращений серосодержащих соединений  
в образовательный процесс Национального исследовательского Томского  
политехнического университета**

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов научно-исследовательской работы доцента ОХИ ИИПР ТПУ Назаровой Г.Ю. и аспиранта Орешиной А.А. в образовательный процесс подготовки по бакалавров, магистров и аспирантов направлению «Химическая технология».

В рамках образовательной программы магистратуры «Химическая инженерия» с использованием разработанной авторами математической модели процесса каталитического крекинга реализуются лабораторные работы и практические занятия по дисциплинам: «Современные химические технологии», а также «Научно-исследовательская работа в семестре». Разработанная математическая модель используется при реализации дисциплин «Учебно-исследовательская работа студентов» и «Технология переработки нефти и газа» образовательной программы бакалавров «Технология нефтегазопереработки и нефтегазохимии». В рамках образовательной программы аспирантов 2.6.12 «Химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ» разработка применяется в дисциплине «Научно-исследовательская деятельность».

Использование математической модели процесса каталитического крекинга обеспечивает:

- обучение бакалавров, магистрантов и аспирантов технологическим основам процесса каталитического крекинга с использованием цифрового двойника технологии;
- получение навыков прогнозирования работы промышленного реактора каталитического крекинга с использованием математической модели;
- получение навыков проведения численных исследований по влиянию состава сырья и технологических параметров на выход, состав и показатели качества продуктов каталитического крекинга с учетом химических превращений серосодержащих соединений.

Заведующий кафедрой - руководитель  
отделения на правах кафедры (ОХИ, ИИПР), д.х.н.

Короткова Е.И.