

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

АРКЕНОВА САНИЯ БОЛАТОВНА

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО
СЫРЬЯ С УЧЕТОМ ФАКТОРОВ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Ивашкина Елена Николаевна

Томск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	15
1.1 Современные технологии гидроочистки тяжелых дистиллятов.....	16
1.1.1 Основные управляющие параметры процесса гидроочистки	23
1.2 Современные катализаторы гидроочистки нефтяного сырья	24
1.2.1 Дезактивация катализаторов гидропереработки	28
1.3 Современные представления о механизме химических превращений углеводородов и гетероатомных соединений в процессах гидропереработки...	33
1.3.1 Механизм превращений сераорганических соединений	33
1.3.2 Механизм превращений азоторганических соединений.....	35
1.3.3 Механизм превращений ароматических соединений	37
1.4 Подходы к формированию математических моделей процесса гидроочистки	39
1.5 Постановка цели и задач исследования	47
Выводы по главе 1	50
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1 Характеристика объекта исследования.....	51
2.2 Мониторинг работы промышленной установки гидроочистки вакуумного газойля	54
2.3 Физико-химические методы исследования сырья, продуктов и катализатора	60
2.4 Результаты экспериментальных исследований сырья, продуктов и катализатора.....	63

Выводы по главе 2.....	70
ГЛАВА 3 ПОСТРОЕНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ.....	72
3.1 Установление термодинамических параметров реакций	72
3.2 Формирование кинетической схемы превращений процесса	75
3.3 Материальный и тепловой балансы системы.....	78
3.4 Моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом дезактивации CoNiMo катализатора коксом.....	84
3.5 Определение кинетических параметров реакций процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья	87
3.6 Проверка адекватности математической модели процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья	89
Выводы по главе 3.....	92
ГЛАВА 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ РЕАКТОРА ГИДРООЧИСТКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА	94
4.1 Прогнозный расчет влияния характеристик перерабатываемого сырья и основных параметров технологического режима работы реактора на эффективность процесса гидроочистки вакуумного газойля.....	94
4.2 Прогнозный расчет накопления кокса на катализаторе гидроочистки вакуумного газойля	104
Выводы по главе 4.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	106
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ	122

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении	124
ПРИЛОЖЕНИЕ В Описание структурной схемы модуля «Установка гидроочистки вакуумного газойля» в системе имитационного моделирования..	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

По мере увеличения количества различных силовых агрегатов, работающих на энергии, выделяющейся при сгорании углеводородного топлива, а также сокращения запасов «легкой» нефти все большее значение приобретает увеличение глубины переработки нефтяного сырья, которое достигается путем вовлечения высококипящих фракций в гидрогенизационные и каталитические процессы. Одним из подобных процессов является каталитический крекинг вакуумного газойля, который позволяет получить компоненты бензинов и сжиженные углеводородные газы. В вакуумном газойле, как и иных высококипящих фракциях, получаемых в процессе вторичной переработки нефти, концентрируются металл- и гетероорганические соединения, которые являются ядами микросферических цеолитсодержащих катализаторов, а также способствуют образованию экологически вредных оксидов. В силу данных обстоятельств, такие потоки необходимо сначала подвергнуть гидроочистке, которая, таким образом, является важной стадией глубокой переработки нефти, направленной на получение светлых нефтепродуктов.

Тем не менее, поскольку в процессе гидроочистки происходит переработка тяжелого сырья, характеризующегося высокой концентрацией полиароматических соединений, используемый катализатор подвержен закоксовыванию — образованию высокоуглеродистых соединений на поверхности зерна. Следствием данного побочного процесса является снижение активности катализатора, из-за чего увеличивается остаточное содержание гетероатомных соединений в продуктовом потоке, в первую очередь, серосодержащих компонентов. На производстве снижение активности купируется постепенным повышением температуры проведения процесса, которое, однако, имеет свой предел, поскольку в области высоких температур начинают усиливаться процессы гидрокрекинга углеводородов и ослабевать целевые — гидрогенолиза гетероатомных соединений

и насыщения непредельных соединений. Поэтому, при достижении максимально возможной, согласно регламенту, температуры, производится остановка реактора с выгрузкой катализатора для его замены либо регенерации. То есть, происходит вынужденный простой многотоннажного производства, а также потеря ресурса работы дорогостоящих катализаторов, доступ к поставкам которых в настоящее время затруднен.

Математические модели, реализованные в виде программного обеспечения, являются эффективным инструментом для прогнозирования и оптимизации процессов переработки углеводородного сырья. Однако, возможности использования зарубежных цифровых решений, включая пакеты моделирования, стали ограниченными, что вызывает необходимость в создании отечественных цифровых решений на основе программно-реализованных математических моделей.

Сложность моделирования процесса гидроочистки вакуумного газойля обусловлена многокомпонентностью системы и многообразием протекающих химических реакций, при этом модель должна быть чувствительна к изменениям состава сырья. Поэтому необходимо разработать подход к формализованному описанию схемы превращений, основываясь на имеющихся экспериментальных данных и результатах вычислительных исследований, таких как квантово-химическое моделирование. Кроме того, в модели следует учитывать снижение каталитической активности в процессе гидроочистки, вызванное накоплением кокса на катализаторе.

Таким образом, создание надежной математической модели, учитывающей физико-химические закономерности превращений гетероорганических соединений нефти на поверхности CoNiMo-катализатора гидроочистки при изменении его активности, является актуальной научно-практической задачей.

Работа выполнена в рамках проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Передовые инженерные школы», согласно соглашению Минобрнауки России № 075-15-2022-1146 от 07.07.2022 № НИОКТР 124091800005-2 (ПИШ-НИР-2022-002, ПИШ-НИР-2024-002).

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время исследования процессов гидропереработки тяжелого нефтяного сырья являются актуальными направлениями в научной среде как в России, так и за рубежом. В числе ведущих российских научных учреждений, занимающихся экспериментальными и численными исследованиями в этой области, можно отметить Самарский государственный технический университет, Институт химии нефти СО РАН, РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Уфимский государственный нефтяной технический университет.

Крупные научные школы России ведут разработку новых катализаторов гидропереработки в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), ООО «НПП Нефтехим» (г. Краснодар), ООО НПФ «ОЛКАТ» (г. Санкт-Петербург), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва).

Значительного прогресса в части разработки и внедрения промышленных каталитических систем для процессов гидроочистки и гидрокрекинга нефтяного сырья достигли такие компании, как ООО «Газпромнефть – Каталитические системы», ООО «КНТ Групп», АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти».

На международном уровне значительные научные результаты в части моделирования процессов гидропереработки нефтяного сырья достигнуты такими учеными, как Г. Ф. Фромент, Х. Анчита, Ф. С. Медерос, а также отечественными исследователями как С. А. Ахметов, Н. А. Самойлов, А. Н. Загоруйко, в их работах подчеркивается важность комплексного подхода к изучению процессов гидропереработки.

Как и для иных реакционных процессов нефтепереработки, при разработке моделей гидроочистки вакуумного газойля особое внимание уделяется определению кинетических параметров реакций, а также подходам к формализации механизма превращений веществ. Также в современных моделях

данного процесса учитывается влияние термодинамических и гидродинамических факторов на степень гидроочистки углеводородного сырья.

Тем не менее, на сегодняшний день недостаточно полно исследованы закономерности процессов гидропереработки высококипящего смесового сырья, например, вакуумного газойля в смеси с газойлями термодеструктивных процессов нефтепереработки, и не предложено прогностической модели, учитывающей различную реакционную способность гетероатомных соединений, в частности, серосодержащих, а также кинетику образования коксогенных веществ. Это остается перспективным научным направлением совершенствования процессов гидроочистки нефтяного сырья.

Целью настоящей работы является повышение эффективности процесса гидроочистки при вовлечении в переработку тяжелых нефтяных фракций с применением нестационарной математической модели, описывающей тепломассообмен, термодинамику, кинетику химических превращений высококипящих углеводородов, а также изменение активности катализатора с течением времени при накоплении кокса на его поверхности.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Определение состава и свойств сырья и продуктов процесса гидроочистки вакуумного газойля, а также характеристик CoNiMo-катализатора аналитическим путем.
2. Численные исследования процесса гидроочистки вакуумного газойля, включающие мониторинг, обработку и анализ данных с промышленной установки, термодинамический анализ возможных целевых и побочных реакций.
3. Разработка формализованной схемы превращений высококипящих углеводородов и гетероатомных соединений в процессе гидроочистки.
4. Разработка и верификация кинетической модели процесса гидроочистки с учетом дезактивации катализатора в результате накопления кокса на его поверхности.

5. Выполнение прогнозных расчетов показателей процесса гидроочистки при вовлечении в переработку тяжелых нефтяных фракций с применением разработанной модели процесса при изменении основных управляющих параметров.

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

Предметом исследования выступают химические превращения высококипящих углеводородов и гетероатомных соединений, протекающие в реакторе гидроочистки вакуумного газойля.

Методология и методы исследования. Методологической основой данной работы выбрана стратегия системного анализа, а также метод математического моделирования многокомпонентных каталитических процессов. Для экспериментального определения углеводородного состава сырья и продуктов гидроочистки применялся комплекс современных методов, включая жидкостную и газовую хроматографию, стандартные методы оценки физико-химических свойств нефтяных фракций, а также квантово-химические методы для моделирования структуры молекул и термогравиметрический метод для исследования закоксованных катализаторов.

Научная новизна работы

На основе впервые установленных кинетических и термодинамических закономерностей химических превращений высококипящих углеводородов с числом атомов углерода от C_{15} до C_{40} и гетероатомных соединений, протекающих в процессе гидроочистки, разработана нестационарная математическая модель, позволяющая прогнозировать состав гидроочищенного вакуумного газойля и активность CoNiMo-катализатора при накоплении на его поверхности кокса. При этом:

1. Установлено, что с ростом температуры от 330 до 380 °С термодинамическая вероятность основных реакций снижается: энергия Гиббса гидродесульфуризации бензотиофена увеличивается на 6,55 кДж/моль, дибензотиофена – на 2,37 кДж/моль, гидродеазотирования азоторганических

соединений – на 2,18 - 9,12 кДж/моль, гидрирования ароматических углеводородов – на 4,00 - 16,18 кДж/моль. Установлено, что реакции гидрогенолиза сульфидов и бензотиофенов протекают с большей скоростью (для реакции гидрогенолиза сульфидов: $E_A = 120,10$ кДж/моль, $k_0 = 5,54 \cdot 10^9$; для реакции гидрогенолиза бензотиофенов: $E_A = 141,30$ кДж/моль, $k_0 = 1,57 \cdot 10^{11}$) по сравнению с реакциями гидрогенолиза дибензотиофенов ($E_A = 152,99$ кДж/моль, $k_0 = 1 \cdot 10^{11}$).

2. Установлено, что изменение относительной активности промышленного CoNiMo-катализатора гидроочистки вакуумного газойля под действием кокса описывается экспоненциальной зависимостью вида: $A = A_0 e^{-0,08C_{\text{кокс}}}$. Учет скорости дезактивации при моделировании обеспечивает прогнозирование материального баланса реактора гидроочистки вакуумного газойля, а также длительности межрегенерационного цикла катализатора.

3. Установлено, что в процессе гидропереработки вакуумного газойля в смеси с тяжелым газойлем коксования при массовом соотношении от 97/3 до 85/15 достигается глубина гидрообессеривания – 92 - 93 %, гидродеазотирования – 15 - 20 %, что практически не ограничивает использование тяжелого газойля коксования в качестве компонента сырья процесса каталитического крекинга, но ограничение на использование накладывает его высокая коксуемость (0,5 - 0,7 %).

Положения, выносимые на защиту:

1. Схема превращений, учитывающая различные типы сернистых соединений (сульфиды, бензотиофены и дибензотиофены) в реакциях гидрообессеривания, обеспечивает чувствительность математической модели к составу перерабатываемого сырья процесса гидроочистки.
2. Максимальная степень вовлечения тяжелого газойля коксования в процесс гидропереработки в смеси с вакуумным газойлем составляет 7 % при условиях: температура 330 °С, давление 4 МПа, расход сырья 120 м³/ч и расход водородсодержащего газа 80000 нм³/ч с содержанием водорода 95 % об.

3. Относительная активность CoNiMo катализатора гидроочистки экспоненциально снижается с 1,00 до 0,12 при накоплении на его поверхности ~ 27 % мас. кокса в диапазоне изменения температуры от 335 до 388 °С.

Теоретическая значимость работы

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

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработана и реализована нестационарная модель промышленного реактора гидроочистки вакуумного дистиллята с учетом коксообразования на поверхности катализатора. Модель позволяет исследовать влияние управляющих параметров процесса и состав перерабатываемого сырья на содержание гетероатомных и углеводородных соединений в продукте гидроочистки и на динамику отложения кокса (свидетельства о регистрации программ для ЭВМ № 2023612035, № 2023611149). Таким образом, полученные результаты исследования применимы для проведения численных исследований и оптимизационных расчетов.

Доказана эффективность вовлечения тяжелого газойля коксования в процесс гидроочистки для расширения сырьевой базы технологий глубокой переработки нефти. Показано, что максимально возможная доля вовлечения газойля коксования в процесс гидроочистки смеси с вакуумным газойлем составляет 7 %, что обеспечивает расширение ресурсов сырья технологий глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг при сохранении требований к его качеству.

Определена длительность межрегенерационного цикла CoNiMo-катализатора при переработке вакуумного газойля с содержанием серы 1,589 % мас. при давлении 4 МПа, расходе сырья 120 м³/ч и расходе водородсодержащего газа на входе 80000 нм³/ч, которая составляет около 4 лет.

Разработанная моделирующая система процесса гидроочистки вакуумного газойля используется в образовательном процессе Национального исследовательского Томского политехнического университета при реализации лабораторных работ по направлениям подготовки 18.03.01, 18.04.01, 18.06.01 «Химическая технология».

Кроме того, программно-реализованная математическая модель, легла в основу программного модуля системы технологического моделирования PROGRESS, разрабатываемой в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках федеральной программы «Передовые инженерные школы».

Личный вклад соискателя состоит в формулировке и обосновании актуальности направления проводимых исследований процесса гидроочистки вакуумного газойля, проведении экспериментальных исследований состава сырья и продуктов процесса с использованием современных методов анализа, проведении термодинамических, кинетических исследований реакций гидрогенолиза и гидрирования, а также побочных реакций поликонденсации составляющих процесс коксообразования, разработке математической модели промышленного процесса гидроочистки вакуумного газойля, проведении исследовательских и оптимизационных расчетов с использованием разработанной модели. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Аркеновой С.Б. или при ее непосредственном участии.

Степень достоверности результатов. Относительная погрешность математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля не превышает 5 %. Достоверность полученных результатов также подтверждается большим объемом обработанных экспериментальных данных, которые включают технологический режим работы установки гидроочистки вакуумного газойля,

результаты лабораторных анализов сырья, продуктов и отработанного катализатора, выполненных с применением современных аналитических методов.

Апробация работы. Результаты исследований представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: научно-технологическом симпозиуме «Каталитическая гидропереработка в нефтепереработке», «Гидропроцессы в катализе» (Новосибирск, Сочи, 2021 г., 2024 г.), международной конференции по химическим реакторам «CHEMREACTOR» (Тюмень, 2023 г.); международной научно-практической конференции «Наука и образование в современном мире: вызовы XXI века (химические науки)» (Астана, 2023 г.), всероссийской научной конференции с международным участием «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (Самара, 2023 г.), международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева (Тюмень, 2023 г.), на всероссийской конференции «Актуальные вопросы химической технологии и окружающей среды» (Чебоксары, 2022 г.), всероссийской научно-практической конференции «Новые тенденции в развитии корпоративного управления и финансов в нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаниях» (Уфа, 2020г.); международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2022 г.); международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», (Томск, 2020-2023 гг.), международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2020-2023 гг.), международной научно-практической конференции «Global science and innovations 2020: Central Asia» (Нур-Султан, 2020 г.) международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2020 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 1 статья в журнале из перечня ВАК, 2 статьи в изданиях, индексируемых базой Scopus, получено 2 авторских свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 127 страницах машинного текста, содержит 42 рисунка, 23 таблицы, библиография включает 130 наименований.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

В настоящее время все более возрастает необходимость в углублении переработки нефти, поскольку несмотря на истощение запасов легких нефтей, из-за чего в переработке все большую долю занимают высокосернистые тяжелые нефти, потребление светлых нефтепродуктов постоянно увеличивается. При этом, повышение глубины переработки напрямую связано с применением каталитических и гидрокаталитических процессов: в первую очередь процессов крекинга тяжелых фракций и очистки их от гетероатомных примесей [1-4].

С другой стороны, трендом последних лет является ужесточение экологических норм и в частности – требований к качеству моторных топлив. Так, с 2016 года все производимые и реализуемые на территории России моторные топлива должны соответствовать высшему экологическому классу 5 (содержание серы не более 10 ppm, содержание ароматических соединений в товарном бензине не более 35 % мас. при содержании бензола не более 1 % мас.) **[Ошибка! Источник ссылки не найден.]**.

Все это приводит к необходимости совершенствования существующих технологий путем модернизации производственных мощностей и оптимизации введения процессов [6]. К этому относится также разработка новых высокоэффективных каталитических систем, обеспечивающих получение нефтепродуктов, удовлетворяющих экологическим и техническим стандартам [7]. Наибольшее внимание при этом уделяется гидрокаталитическим процессам (гидрирование, гидроочистка, гидрокрекинг и др.), направленных на производство высококачественных компонентов товарных топлив [8-12].

Процесс гидроочистки направлен на удаление нежелательных компонентов из нефтяных фракций. Поскольку чаще всего гидроочистке подвергаются высококипящие и средние дистилляты, то главным образом удаляются серосодержащие соединения. Топливно-энергетический комплекс России также

находится в тренде увеличения глубины переработки вследствие истощения малосернистых нефтей и увеличения доли тяжелых нефтяных фракций в переработке, вследствие чего доля вакуумного газойля в сырье каталитических и гидрокаталитических процессов к 2035 году должна вырасти с 11,7 до 12,2 % в 2023 году [13, 14].

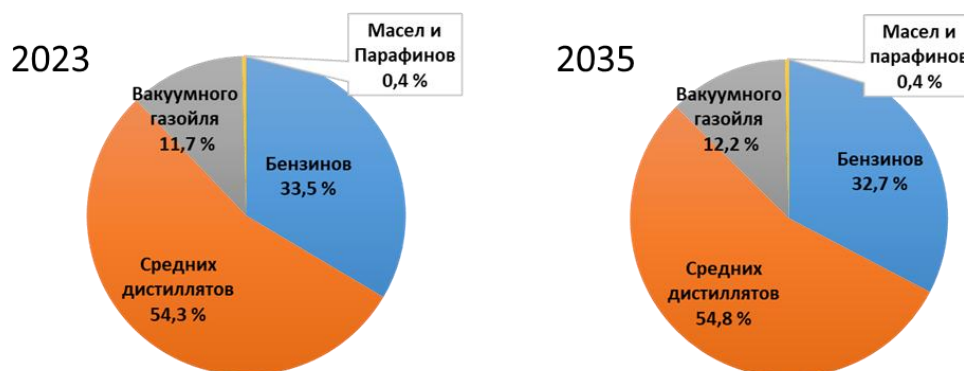


Рисунок 1 – Прогноз мощности по гидроочистке, %

1.1 Современные технологии гидроочистки тяжелых дистиллятов

В нефтеперерабатывающей промышленности процессы гидропереработки классифицируются в зависимости от глубины преобразований (таблица 1) [15].

Таблица 1 – Процессы гидропереработки

Процесс	Глубина преобразования
Гидроочистка	Нет значительных изменений
Мягкий гидрокрекинг (Гидроконверсия)	Крекинг тяжелых газойлей или остатков в менее жестких условиях, чем гидрокрекинг. Уровень конверсии составляет около 25-40%
Гидрокрекинг	Уровень конверсии составляет более 50 %

В относительно мягких условиях эксплуатации (при гидроочистке) основной целью является насыщение молекул сырья и удаление нежелательных

гетероатомов без существенного изменения диапазона температур кипения или распределения молекул по размерам. При гидрокрекинге, основной целью является максимальное превращение тяжелого сырья в низкокипящие фракции. Провести четкое различие между этими процессами сложно, так как обычно реакции присущие одному процессу протекают одновременно с целевыми реакциями в другом. При этом, катализатор, который может быть катализатором гидроочистки, может также применяться для гидрокрекинга с другим сырьем или при других рабочих параметрах [15].

В технологических схемах различных гидрогенизационных процессов много общих черт. В них можно выделить следующие общие элементы. Сырье перед нагревом в теплообменном и печном оборудовании смешивается с водородсодержащим газом (ВСГ) в тройнике смешения. После выхода из печи газосырьевая смесь направляется в реакторный блок (может состоять из одного или нескольких реакторов), в котором осуществляются все химические превращения. После выхода из реактора газопродуктовый поток охлаждается в теплообменном оборудовании и затем подвергается сепарации. При этом могут использоваться две технологии: холодная или горячая сепарации. Выделяемые в блоке сепарации ВСГ и углеводородный газ направляются на монометаноламиновую очистку от сероводорода, а жидкие углеводороды – на ректификацию [16]. При проектировании и проведении процесса большое значение имеет срок службы катализатора, поддержание его активности и селективности на протяжении максимального длительного времени. В зависимости от типа перерабатываемого сырья, срок службы катализатора может колебаться от нескольких месяцев до нескольких лет. Таким образом, срок дезактивации катализатора оказывает влияние на выбор реактора при проектировании установки [17].

Большинство реакторов для гидропроцессов представляют собой реакторы с неподвижным слоем катализатора (РНС) [18]. Предпочтительность их применения в нефтепереработке обусловлена простотой конструкции, гибкостью и удобством эксплуатации. Помимо РНС, существуют реакторы с движущимся слоем катализатора (РДС), кипящим (псевдоожиженным) слоем (РКС) и реакторы

суспендированного слоя (РСС), а также используют комбинированные конструкции, состоящие из двух или более типов [19]. Вследствие того, что реакции гидрирования происходят с выделением тепла, также могут быть использованы реакторы с квенчингом – введением холодного водорода между слоями катализатора. Также, возможно использование конструкции реактора, при которой подача сырья осуществляется на высоте примерно $2/3$ между верхним слоем катализатора и средним слоем [20]. Водород в этом случае подается в нижней части реактора в режиме противотока, что позволяет избежать ингибирования реакции сероводородом при обработке тяжелых топливных фракций.

Ранее реакторы с неподвижным слоем катализатора использовались исключительно для гидроочистки легких фракций, таких как бензин и средние дистилляты. Однако в настоящее время они также применяются для гидроочистки тяжелых фракций, таких как вакуумный газойль и тяжелые остатки. Тем не менее, если сырье содержит значительное количество металлов и других примесей (например, асфальтенов), использование реакторов с неподвижным слоем может быть затруднено из-за ожидаемо короткого срока службы катализатора [20]. Чтобы значительно увеличить продолжительность цикла используют слоистые каталитические системы [21]. Главной особенностью данной технологии является использование макропористого катализатора на входе, который позволяет дезагрегировать молекулы асфальтенов для удаления металлов, так что последующие катализаторы гидроочистки/гидрокрекинга могут работать с углеводородами с низким содержанием металлов и предшественников кокса.

Реакционная среда в реакторах гидропереработки является, как правило, трехфазной (газовая, жидкая и твердая фазы). Газовая фаза состоит в основном из водорода, газообразных продуктов реакций и частично испаренных углеводородов, жидкая фаза представлена углеводородным сырьем, а твердая – каталитическим слоем. (исключение – реакторы гидроочистки бензина, в которых вследствие полного испарения углеводородов существуют две фазы: газовая и твердая). В таком реакторе (или реактор с орошаемым слоем) потоки газообразных и жидких реагентов и продуктов движутся совместно вниз через неподвижный слой

катализатора [22]. Жидкость при этом стремится образовать тонкую пленку, обтекающую частицы катализатора, а газовая фаза движется отдельно, заполняя остальное пространство между частицами в слое (рисунок 2).

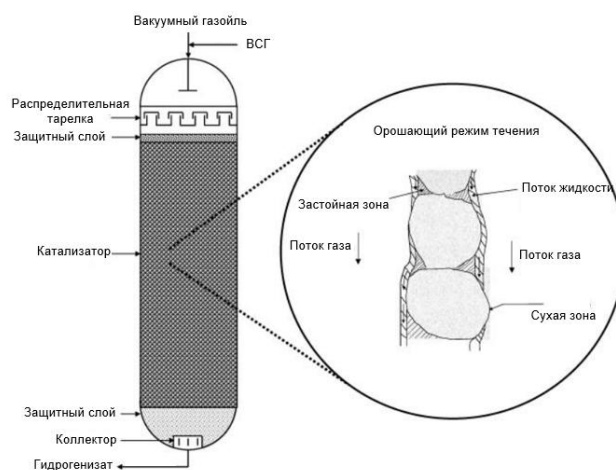


Рисунок 2 – Реактор гидропереработки с орошаемым слоем [23]

Одним из недостатков реакторов орошаемого слоя – ограниченная диффузия реагентов вглубь частиц катализатора. Это обусловлено тем, что в реактор загружается сравнительно крупный катализатор, чтобы избежать больших потерь давления.

Реакторы с кипящим, движущимся и суспензионным слоями катализатора позволяют преодолеть ограничения, связанные со сроком службы катализаторов в реакторах с неподвижным слоем. Такие технологии обеспечивают возможность замены отработанного катализатора без остановки работы; что делает их предпочтительными для переработки тяжелого сырья с высоким содержанием металлов и асфальтенов [24]. Таким образом, с учетом опыта применения реакторов различной конструкции при переработке различных типов сырья были выработаны следующие рекомендации. Гидрокрекинг в реакторах с неподвижным слое катализатора проводится для углеводородного сырья с содержанием асфальтенов от 8 до 20 % мас. и металлоорганических соединений от 10 до 100 мг/дм³. Если же концентрация асфальтенов находится в пределах от 15 до 30 % мас., а металлоорганических соединений содержится более 100 мг/дм³, рекомендуется применять гидрокрекинг в псевдооживленном слое катализатора,

при этом необходимо обеспечивать рециркуляцию сырья, а также периодическую замену части катализатора с добавлением нового. Для сверхтяжелого углеводородного сырья с асфальтенами от 20 до 40 % мас. и металлов более 100 мг/дм³ оптимально использовать реакторы суспендированного слоя с наноразмерными катализаторами, которые могут быть получены *in situ* из молибденсодержащих комплексов [25, 26].

Гидроочистка вакуумного газойля при температуре 350-500 °С не вызывает серьезных проблем и осуществляется в условиях и на оборудовании, аналогичных тем, что используются для гидроочистки дизельных топлив. При давлении 4-5 МПа, температуре 360-410 °С и объемной скорости сырья 1-1,5 ч⁻¹ достигается глубина обессеривания на уровне 89-94 %, содержание азота снижается на 20-30 %, а металлов – на 75-85 %, при этом коксуемость уменьшается на 65-70 % [27-29]. В последнее время применяют также более жесткие режимы работы установки для увеличения степени обессеривания сырья: давление процесса увеличивают до 6,9-20,7 МПа, объемная скорость сырья может быть снижена до 0,5 ч⁻¹ при увеличении температуры до 370-425 °С [30]. Параметры работы установки в первую очередь зависят от исходного и конечного содержания серы. Так, например, для получения гидрогенизата с содержанием серы не более 350 ppm из сырья с исходным содержанием серы около 1,5 % мас., при давлении процесса 4,5-5,0 МПа температура в реакторе должна быть не ниже 374 °С [31].

Гидроочистка тяжелых дистиллятов деструктивных процессов (коксования, висбрекинга) обычно осуществляется в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %. Большинство современных установок гидропереработки остаточного углеводородного сырья являются зарубежными разработками. Одним из типичных процессов гидропереработки атмосферных и вакуумных остатков в неподвижном слое является процесс Huvahl, лицензируемый группой Axens. В рамках этого процесса можно использовать как классические реакторы с неподвижным слоем (Huvahl F), так и реакторы с подвижным слоем (Huvahl M). Недавно компания IFR модифицировала процесс, внедрив «байпасный» защитный реактор (Huvahl-S) (рисунок 3) [32].

Особенностью процесса Hyvahl-S является использование двух реакторов предварительной очистки с периодической регенерацией катализатора. Когда катализатор в первом реакторе дезактивируется или возникает слишком большой перепад давления, его отключают из схемы для перезагрузки, а второй продолжает работать, что предотвращает снижение продуктивности.

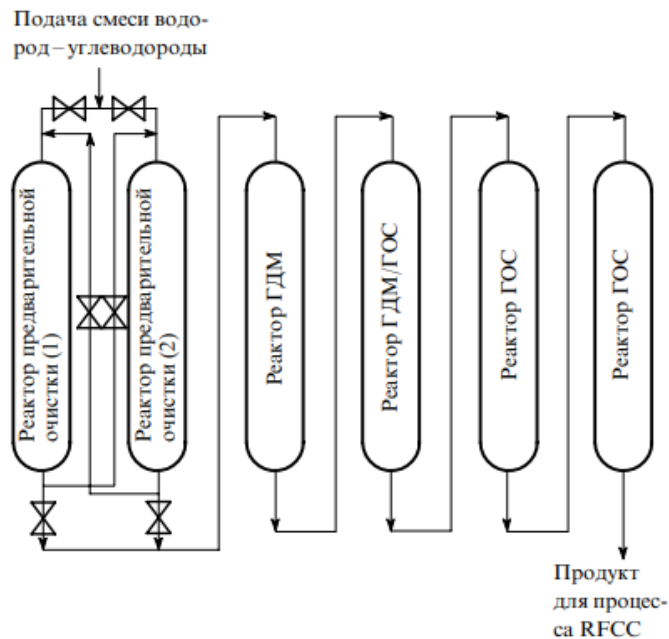


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки Hyvahl-S [32]

Реакторы с движущимся слоем работают по принципу поршневого типа и обеспечивают периодическую замену отработанного катализатора во время эксплуатации. Применение этих реакторов заключается в деметаллизации сырья перед его подачей в последующие реакторы с неподвижным слоем. К таким процессам относится HYCON, лицензируемый компанией Shell, который аналогичен Hyvahl. Однако, в случае если содержание металлоорганических примесей в сырье достаточно высоко, используется несколько реакторов гидродеметаллизации. В данном процессе потоки сырья и катализатора сонаправлены — подаются совместно в верхнюю часть реактора. Дезактивированный катализатор отводится из нижней части аппарата (рисунок 4) [33].

Технология HYCON требует использование частиц катализатора такого состава, которые могут поглощать большое количество металлов, что делает его

подходящим для переработки сырья с содержанием металлов более 500 мг/дм^3 [33]. Помимо этого предъявляется требование к работе при высоких температурах и возможности регенерации.

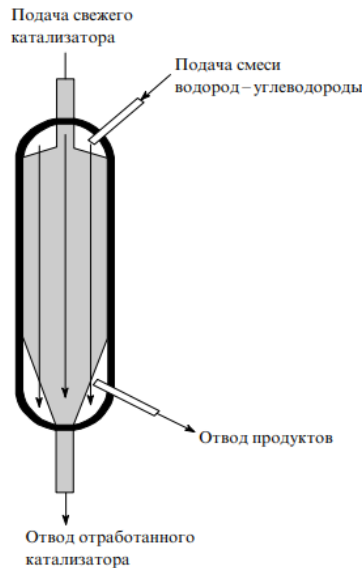


Рисунок 4 – Реактор процесса NYCON [33]

Реакторы с псевдоожиженным слоем представляют собой наиболее современные технологии гидропереработки, специально разработанные для непосредственной переработки сверхтяжелого сырья. К основным процессам такого типа относятся H-Oil, лицензируемый группой Axens (IFP), и LC-Fining, которые предлагает Chevron Lummus Global [34]. На рисунке 5 представлен реактор процесса LC-Fining.

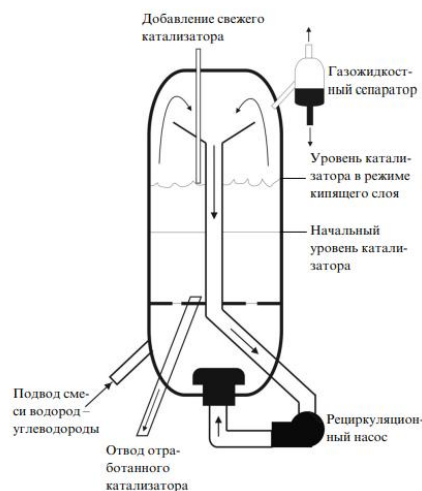


Рисунок 5 – Реактор для гидропереработки сверхтяжелого сырья в псевдоожиженном слое (LC-Fining технология) [34]

В данном реакторе сырье подается снизу вместе с водородом. Поднимаясь вверх, газосырьевая смесь смешивается с рециркулирующим сырьем и контактирует с катализатором, создавая псевдоожиженный слой в верхней части установки. Непрерывная замена катализатора позволяет использовать высокоактивные катализаторы гидроочистки и гидрокрекинга. Процесс отличается высокой гибкостью и эффективностью конверсии (до 90 % об.), продукты имеют низкое содержание серы, металлов и азота. Однако, технологии с кипящим слоем сталкиваются с проблемами значительного образования осадка и высоким расходом катализатора.

1.1.1 Основные управляющие параметры процесса гидроочистки

Основные параметры процессов гидроочистки (давление, температура, объемная скорость подачи сырья и кратность водорода к сырью) подбирают исходя из целей процесса гидропереработки, соответственно, чем тяжелее сырье, тем «жестче» должны быть условия. Типичные условия различных процессов представлены в таблице 2 [35].

Каждый из управляющих параметров оказывает различное влияние на процесс, поэтому необходимо тщательно подбирать условия работы для обеспечения эффективной эксплуатации промышленного реактора. Например, повышение температуры может вызвать ряд побочных эффектов, требующих внимательной оценки. Даже незначительное превышение допустимых температур может привести к снижению селективности и ускоренной дезактивации катализатора. В связи с этим для каждого конкретного случая установлены определенные предельные температуры. Высокие температуры в процессе гидропереработки остатков способствуют углублению гидродеметаллизации, однако одновременно ускоряют необратимую потерю активности катализатора из-за осаждения металлов. Температуры свыше 410 °С могут вызывать термический

крекинг углеводородов, что приводит к образованию значительного количества низкомолекулярных жидкостей и газов [36].

Таблица 2 – Технологические условия различных процессов гидроочистки и гидрокрекинга [35]

Процесс	T, °C	p _{H₂} , Мпа	ОСПС, ч ⁻¹	Кратность H ₂ к сырью, н.м ³ /м ³	Расход H ₂ , н.м ³ /м ³
Гидроочистка					
Бензиновая фракция	320	1-2	3-8	60	2-10
Керосин	330	2-3	2-5	80	5-15
Газойль	340	2,5-4	1,5-4	140	20-40
Вакуумный газойль	360	5-9	1-2	210	50-80
Остаток	370-410	8-13	0,2-0,5	>525	100-175
Гидрокрекинг					
Вакуумный газойль	380-430	9-20	0,5-1,5	1000-2000	150-300
Остаток	400-440	12-21	0,1-0,5	1000-2000	150-300

Высокие давления, в свою очередь, способствуют снижению образования кокса, увеличивают степень конверсии, улучшают теплопередачу и позволяют повысить объемную скорость циркуляции газа [36]. На установках гидрокрекинга важно поддерживать высокое парциальное давление водорода для гидрирования продуктов крекинга до более стабильных соединений и контроля над образованием кокса.

1.2 Современные катализаторы гидроочистки нефтяного сырья

Современные катализаторы гидропроцессов состоят из трех компонентов: кислотного, гидрирующего/дегидрирующего и связующего, который непосредственно обеспечивает механическую прочность и пористую структуру. Гидрирующую функцию в современных катализаторах выполняют оксиды кобальта, никеля, молибдена и вольфрама – зачастую применяются биметаллические и триметаллические катализаторы, реже встречаются

катализаторы, имеющие в составе все четыре оксида [37-40]. Кислотные и связующие функции выполняет оксид алюминия, алюмосиликаты или цеолиты. Иногда для развития поверхности и улучшения структуры пор, применяются добавки диоксида кремния или фосфора в небольших количествах [41-45]. С целью повышения обессеривающей активности в состав катализаторов вводят различные модификаторы, такие как ванадий, олово, железо.

Активная фаза катализатора формируется путем пропитки носителя. В результате активные металлы – чаще всего это Мо (15-20 % мас.) – распределяются в его порах. Также добавляются никелевый и/или кобальтовый промоторы (1-5 % мас.), основная функция которых заключается в повышении активности и селективности активной фазы. Перед началом проведения процесса катализатор активируют в потоке водорода и сероводорода, чтобы превратить его из оксидной формы в сульфидную форму и тем самым повысить каталитическую активность.

Оптимальным носителем в процессах гидроочистки является γ форма оксида алюминия. Частицы данного вещества имеют достаточно развитую поверхность, что позволяет достигать высокой дисперсии активных металлов. Также к его преимуществам относятся высокая механическая прочность и низкой стоимости [45]. Помимо этого, уровень кислотности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ относительно низкий, что снижает степень реакций крекинга и коксообразования.

Катализаторы гидрокрекинга имеют функциональность крекинга и гидрирования/дегидрирования. Первая обеспечивается высококислотным носителем с высокой кислотностью. Вторая – активной металлической фазой. Наиболее часто носитель катализаторов данного процесса выполнен из кристаллических цеолитов X и Y [35]. Активная же фаза состоит из благородных металлов, такими как Pd и Pt. Также возможно применение сульфидированных биметаллических комплексов на основе NiMo и NiW. Несмотря на то, что благородные металлы проявляют наилучшую гидрогенизирующую активность, помимо высокой стоимости они подвержены отравлению серо- и азоторганическими соединениями [46].

Традиционными катализаторами гидрообессеривания являются катализаторы на основе CoMo. Катализаторы NiMo лучше подходят для реакций насыщения и гидродеазотирования из-за их более высокой гидрирующей способности. Катализаторы NiW обладают высокими свойствами гидрирования, но редко используются в коммерческой практике из-за их высокой стоимости [36]. Однако в последние годы рядом ведущих мировых производителей катализаторов гидроочистки: Grace, Albemarle и Axens, предложены триметаллические системы CoNiMo, например, HR 544, HR 568, KF 905, AT 795, которые проявляют высокую активность в процессах обессеривания и деазотирования, а также характеризуются меньшим расходом водорода и могут применяться в широком диапазоне условий гидроочистки.

Катализаторы гидроочистки бывают разных размеров и форм и варьируются в зависимости от производителя. Основные формы и размеры катализаторов гидроочистки:

- цилиндрические 0,794-6,35 мм;
- трехлепестковая 1,27-2,54 мм;
- четырехлепестковая 1,27-2,54 мм;
- сферическая 1,59-6,35 мм;
- полые кольца до 6,34 мм.

Также в [47] представлена сравнительная характеристика катализаторов, использующихся при гидроочистке среднестиллятного сырья. В результате авторами было установлено, что катализатор NiMoW, представляющий собой смешанную фазовую систему, имеет более высокую активность, чем CoMoW и CoMo. Тем не менее, в очищенном газойле оставались 4,6-диметилдобензотиофен и 2,4,6-триметилдобензотиофен. Наличие данных веществ в гидрогенизате объясняется препятствованием гидродесульфуризации экранирующими метильными группами в пара- и орто- положениях.

В [48] представлены катализаторы CoMoW на носителе из оксида алюминия (III) и диоксида титана. Авторами была изучен эффект изменения соотношения содержания Mo и W в катализаторе. В результате было обнаружено, что

наибольшая каталитическая активность достигается при соотношении W к Mo равному 1,2. Авторы объясняют данное явление повышением дисперсности оксидов металлов и общим увеличением кислотности катализатора.

В [49] также представлено сравнение каталитической активности: авторы сравнивают CoNiMo с NiMo и CoMo катализаторами, все три катализатора, при этом, нанесены на основу из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Так, в результате установлено, что триметаллический катализатор имеет на 8 и 38 % большую активность в реакциях гидродесульфуризации и гидродеазотирования соответственно, чем биметаллические аналоги. Подобная повышенная активность объясняется эффектом, проявляющемся совместно от введения в систему Co и Ni, позволяющем увеличить дисперсность молибденовой фазы, и образовывать три типа активных фаз: Ni-Mo-S, Co-Mo-S и Ni-Co-Mo-S.

В работе [50] исследовано применение катализаторов на основе сульфидов Ni, Zn, Mo, и W. Авторы отмечают значительное увеличение каталитической активности в реакциях гидродесульфуризации и гидрирования данных катализаторов по сравнению с промышленным CoNiMoW, нанесенным на оксид алюминия (III). Данное явление связывается со слоистой морфологией активной фазы.

В России ситуация с катализаторами характеризуется высокой зависимостью от зарубежных поставщиков. Большинство используемых в стране катализаторов гидропереработки лицензируются у иностранных компаний, таких как Axens, Exxon Mobil, Haldor Topsoe, Chevron Lummus Global и UOP. При этом в России активно ведутся крупные научные исследования и разработки собственных катализаторов ведущими научными школами: ИК СО РАН, ООО «НПП Нефтехим», ООО НПФ «ОЛКАТ», а также ИНХС РАН имени А.В. Топчиева. Среди компаний, добившихся заметных успехов в разработке и внедрении промышленных каталитических систем для процессов гидроочистки и гидрокрекинга нефтяного сырья, можно назвать ООО «Газпромнефть – Каталитические системы», ООО «КНТ Групп» и АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» [51-58].

1.2.1 Дезактивация катализаторов гидропереработки

В зависимости от типа обслуживания и жесткости условий продолжительность межрегенерационного цикла работы катализатора обычно составляет от 6 месяцев до 4 лет. В процессе гидроочистки на поверхности катализатора происходит накопление кокса и металлов, что достаточно быстро ведет к снижению его эффективности, вызывая процесс старения катализатора. Основным признаком старения катализатора и утраты первоначальных свойств является рост содержания серы в продукте гидроочистки. В установках с неподвижным слоем дезактивация катализатора компенсируется прогрессивным повышением температуры до определенного значения, определяемого металлургическими ограничениями или качеством продукта [59].

Причинами снижения эффективности катализаторов могут быть изменение их состава вследствие накопления кокса, высокая температура процесса, потеря активных компонентов, а также недостаточная скорость удаления образующихся продуктов с поверхности катализатора при низком парциальном давлении водорода [60, 61]. Загрязнение металлами, никелем или ванадием, наблюдается в установках, работающих на таком сырье, как вакуумный газойль, атмосферные или вакуумные остатки [62].

Из литературных источников дезактивация катализатора гидроочистки тяжелой нефти включает три стадии [63, 64]:

1. быстрая потеря активности из-за осаждения кокса на поверхности катализатора, обычно в течение первых ста часов работы;
2. более медленная стадия, когда металл покрывает поверхность катализатора;
3. быстрая потеря активности из-за осаждения металла и кокса на катализаторе.

Следует отметить, что удаление гетероатомов снижает полярность углеводородных фракций, что делает их менее конкурентоспособными при

адсорбции на активных участках катализатора и, следовательно, снижает вероятность отравления катализатора.

Степень и характер дезактивации катализатора определяются свойствами исходного сырья и условиями проведения реакций, что отражается в виде S-образной кривой, показывающей изменение температуры в зависимости от времени контакта, представленной на рисунке 6.



Рисунок 6 – Кривая дезактивации катализатора [64]

Согласно рисунку 6, стадия 1 характеризуется быстрым образованием исходного кокса со значительной потерей каталитической активности, стадия 2 продолжается с постепенным накоплением металлического осадка, вызывающего дальнейшую потерю активности катализатора, и стадия 3 завершается сужением или закупоркой пор непрерывным осаждением металлов с полной потерей каталитической активности вследствие диффузионного ограничения. На начальном этапе осаждение кокса приводит к быстрому снижению активности катализатора, которое спустя несколько часов стабилизируется и переходит в псевдостабильное состояния (стадия 1). После этого происходит длительный период постепенной дезактивации, связанный с накоплением металлических отложений и продолжается до тех пор, пока не наступит резкое ухудшение характеристик катализатора, вызванное сужением пор и их закупоркой.

При каталитической гидроочистке тяжелой нефти асфальтены являются основной причиной образования кокса из-за различных реакционных механизмов.

Они также способствуют осаждению металлов за счет того, что никель и ванадий, в основном, концентрируются в асфальтенах, а затем при их гидрокрекинге металлы высвобождаются и осаждаются на поверхности катализатора. Асфальтены широко известны как чрезвычайно большие и сложные молекулы и их диффузия в порах катализатора затруднена. Асфальтены после стадии гидроочистки становятся более ароматичными, чем исходные асфальтены. Конденсация асфальтенов на поверхности катализаторов может привести к образованию кокса, содержащего небольшие анизотропные области, соответствующие развитию мезофазы [65].

Накопление кокса возрастает с увеличением предела температур кипения исходного сырья. Однако при использовании сырья с аналогичным диапазоном кипения, но с более высоким содержанием предшественников кокса, таких как ароматические и гетероциклические соединения, происходит более выраженное отравление катализатора. Около половины металлов, таких как никель и ванадий, содержащихся в тяжелых нефтяных фракциях, присутствуют в виде порфиринов. Остальные металлы присутствуют в менее характерных формах, которые включают связи с азотом, кислородом или серой внутри дефектных центров слоев асфальтенов. Из-за большой молекулярной массы порфиринов и асфальтенов диффузионные ограничения пор влияют на процессы деметаллизации, что приводит к тому, что металлы чаще всего осаждаются на внешней поверхности частиц катализатора.

Дезактивирующее влияние кокса на катализатор зависит от природы кокса, его структуры и морфологии, а также от точного расположения его осаждения на поверхности катализатора. Химические структуры коксов, образующихся в каталитических процессах, изменяются в зависимости от типа реакции, типа катализатора и условий реакции. Когда осаждение кокса происходит преимущественно на поверхности носителя, а не непосредственно на активных участках, катализатор может переносить даже 6-10 мас. % кокса без значительной потери активности.

Содержание кокса на катализаторе обычно достигает своего максимального значения в стабильном состоянии на уровне 15-25 % за очень короткий период. Анализы, проведенные авторами [66] показали, что осаждение кокса начинается на внешней поверхности катализатора и его концентрация во внутренней части катализатора увеличивается со временем процесса. При гидроочистке остатков быстрое снижение активности катализатора в первоначальное время контакта происходит за счет накопления сильно адсорбированного поверхностного кокса, который образует монослой на грануле катализатора.

Согласно [67] коксовые отложения, образующиеся при гидродесульфуризации остатков, можно классифицировать на три типа:

- отложения I типа представляют собой полициклические ароматические углеводороды структур, осажденных в течение первой части цикла при низкой температуре;
- отложения II типа представляют собой структуры асфальтенов, отложенных в начале процесса коксования;
- отложения типа III – это материал, заложенный после длительного времени реакции и высокой температуры, образующийся в результате конденсации ароматических концентратов в кластеры, а затем кристаллы, образующие мезофазу.

В тяжелом нефтяном сырье порфириновые формы ванадия и никеля являются основными металлоорганическими соединениями, которые являются основной причиной образования металлических отложений на поверхности катализатора. Для удаления ванадия и никеля чаще всего используют сульфидные катализаторы NiMo и CoMo, нанесенные на оксид алюминия. Такие катализаторы характеризуются высокой удельной поверхностью (обычно 200-300 м²/г) и приходится на поры оксида алюминия. Металлы кобальт, молибден и никель диспергированы в тонком слое внутри пористой структуры оксида алюминия, образуя активные центры для реакции. Этот тип катализаторов часто дезактивируется, и основной причиной дезактивации являются отложения

сульфидов металлов [68]. Рост отложений приводит к закупорке устьев пор, уменьшая их радиус до той же величины, что и размер металлоорганических молекул, и, таким образом, возникает эффект ограниченной диффузии в устьях пор катализатора.

Согласно [69] предпосылкой причины коксообразования также может послужить наличие азота в сырье. Катализаторы, используемые для гидроочистки тяжелых нефтяных фракций, испытывают быстрое коксообразование в результате сильной начальной адсорбции полиароматических фракций, в том числе N-содержащих ароматических соединений на поверхности.

Температура не оказывает значительного влияния на общее количество адсорбированных полициклических ароматических углеводородов или азотистых соединений. Однако повышение температуры способствует ускорению процесса адсорбции. Азот находится в коксе в адсорбированном виде, но на активном катализаторе большая часть азота может располагаться на NiMoS фазе. Азотсодержащие соединения, вероятно, не являются активными предшественниками кокса.

Активность гидродеазотирования может уменьшаться, но более вероятно, что это является результатом удаления азота его начальной адсорбцией, сочетающийся с постоянной конверсией гидродеазотирования.

В коксе может находиться сера, но, в отличие от азота, серосодержащие молекулы не адсорбируются на поверхности вследствие влияния гетероатома, поэтому на активность гидродесульфуризации начальное коксование не влияет.

По технологическим соображениям, за счет накопления на катализаторе углеродистых отложений, увеличивается сопротивление слоя катализатора, возрастает перепад давления в реакторах между входом и выходом. При значительном падении активности, которая не может быть повышена изменением параметров процесса в допустимых пределах, реакторный блок переводится на цикл регенерации катализатора. Содержание в сырье механических примесей также приводит к понижению активности катализатора, создает дополнительное

гидравлическое сопротивление в системе реакторного блока за счет загрязнения теплообменников и катализатора [70].

Снижение парциального давления водорода в циркулирующем газе и ужесточение режима процесса (повышение температуры процесса, снижение объёмной скорости) также способствует закоксовыванию катализатора.

На производстве при частичной потере активности катализатора восстановление его активных центров осуществляется за счет частичного гидрирования и десорбции с поверхности катализатора продуктов уплотнения, насыщения его поверхности водородом путем выдержки катализатора в токе водородсодержащего газа при температуре реакции. Также с целью снижения на поверхности катализатора высокомолекулярных полимерных соединений катализатор промывается растворителем (дизельным топливом).

1.3 Современные представления о механизме химических превращений углеводородов и гетероатомных соединений в процессах гидропереработки

1.3.1 Механизм превращений сераорганических соединений

Наименьшую реакционную способность к гидродесульфуризации в высококипящих фракциях нефти проявляют вещества, относящиеся к классу бензотиофенов и дибензотиофенов [71]. Вследствие этого, для обеспечения наиболее глубокой очистки сырья, необходимо применение катализаторов с высокой активностью по реакциям гидрирования, как наиболее энергетически вероятного маршрута процесса удаления серы. Так, на рисунке 7 представлены возможные результаты гидрирования бензотиофенов на поверхности зерна катализатора – возможно как получение ароматического соединения, так и предельного углеводорода.

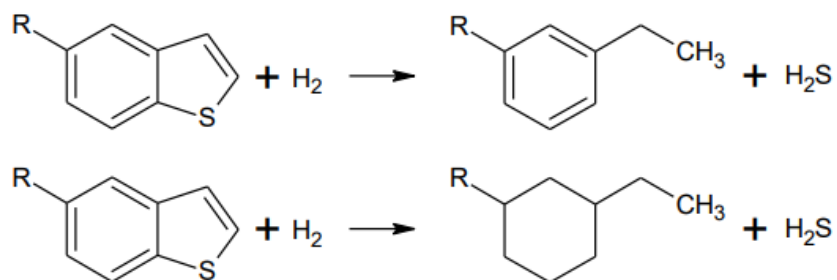


Рисунок 7 – Примеры гидрирования бензтиофенов

Для дибензтиофенов возможны реакции гидрирования, представленные на рисунке 8 [72].

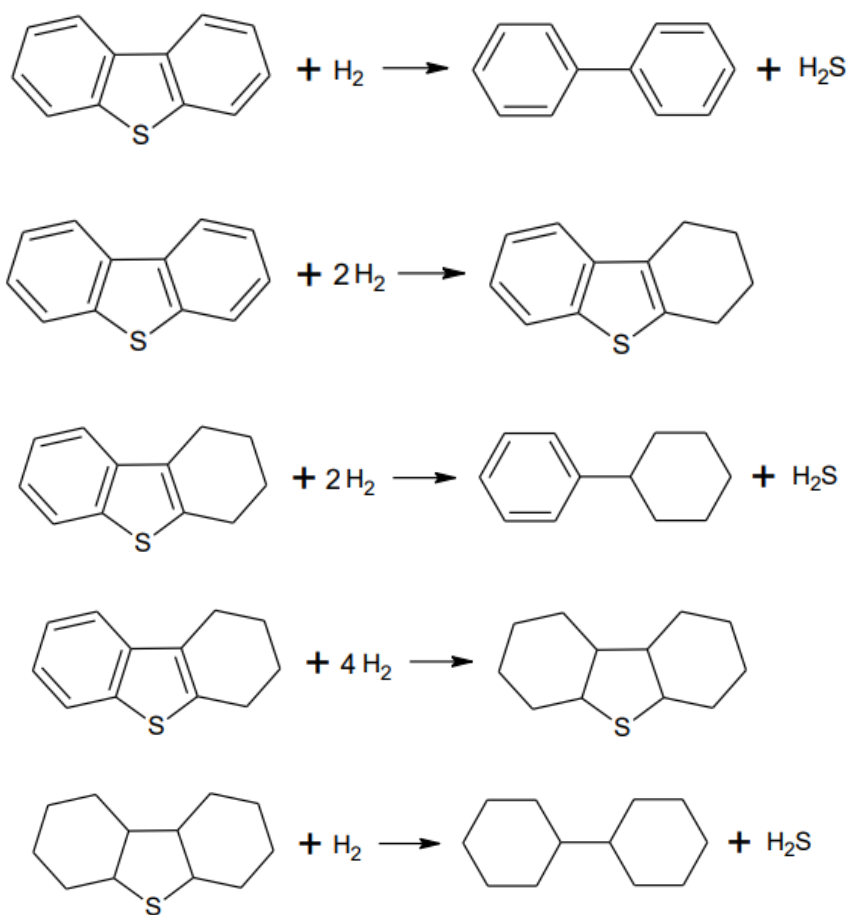


Рисунок 8 – Примеры гидрирования дибензтиофенов

Эмпирически установлено, что дибензотиофены, содержащиеся в высококипящих фракциях, зачастую имеют алкильные заместители, которые создают стерические затруднения для прямого гидрогенолиза [73]. Поэтому более энергетически выгодным является маршрут через предварительное гидрирование,

в котором значительную роль играет гидрирование ароматического кольца – на рисунке 8 этому соответствуют реакции 2 и 4.

Также: в условиях пониженных температур процесс гидрирования дибензтиофенов протекает через гидрирование, как описано выше, однако при более высоких предпочтительно прямое гидрообессеривание. При этом, катализаторы, имеющие более развитую кислотную функцию, могут способствовать изомеризации исходных соединений, что снижает стерические затруднения и повышает реакционную способность за счет индуктивных эффектов [74].

1.3.2 Механизм превращений азоторганических соединений

В высококипящих фракциях содержатся пирролы и хинолины, гидродеазотирование которых состоит из этапов гидрирования и диспропорционирования, как показано на рисунке 9, в силу чего необходимо использование катализаторов с высокой гидрирующей активностью [75-77].

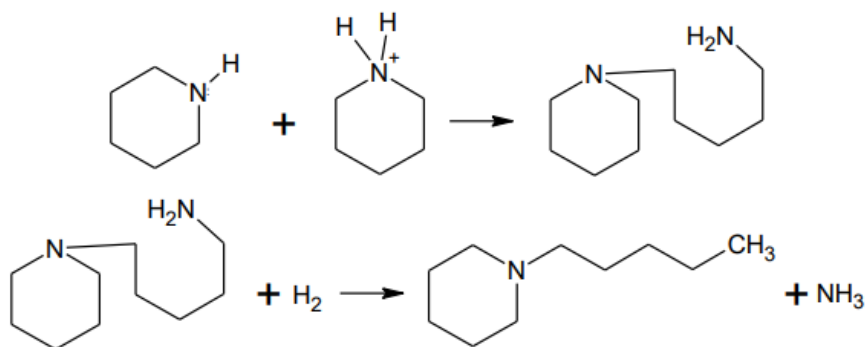


Рисунок 9 – Гидродеазотирование пиридина

Так, гидродеазотирование пиридина начинается с гидрирования ароматической группы, в результате чего образуется пиперидин. Полученное вещество, в свою очередь, подвергается дальнейшему гидрированию с раскрытием кольца, превращаясь, таким образом, в пентиламин. Наконец, происходит удаление азота, в результате чего получают пентан и аммиак.

При этом, существует также возможность реакции пентиламина и пиперидина с образованием в результате н-пентилпиперидина [78]. Возможность данного превращения подтверждается наличием на поверхности катализатора водородных катионов и сульфогидрильных групп, по механизму замещения которой происходит удаление азота [79].

Превращение хинолинов возможно двумя маршрутами, показанными на рисунке 10. Первым из них является деазотирование. Лимитирующей стадией данного процесса является раскрытие кольца в результате разрыва связи C–N, что включает перегруппировку Гофмана на бифункциональных центрах, содержащих SH-группы и ионы S^{2-} , взаимодействующие с адсорбированными соединениями [80]. Другим маршрутом является гидрирование, лимитирующей стадией которого является гидрирование о-пропиланилина.

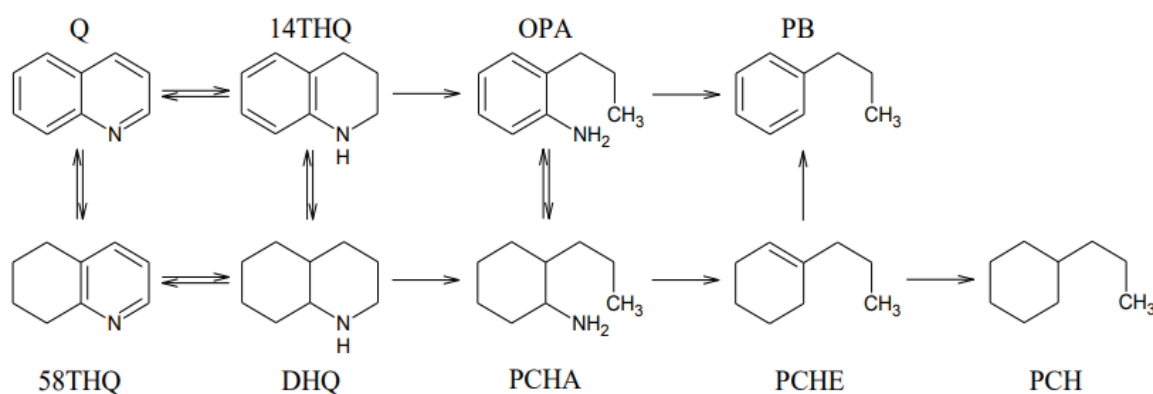


Рисунок 10 – Гидродеазотирование хинолина (Q) и декагидрохинолина (DHQ): 14THQ – 1,2,3,4-тетрагидрохиолин; PCNA – о-пропилциклогексиламин; 58THQ – 5,6,7,8-тетрагидрохиолин; PB – пропилбензол; DHQ – декагидрохиолин; PCHE – пропилциклогексен; OPA – о-пропиланилин; PCH – пропилциклогексан

Реакционная схема гидродеазотирования карбазолов показана на рисунке 11 [81]. Карбазолы являются одними из наиболее трудно деазотируемыми среди пятичленных азотсодержащих соединений; их реакционная способность снижается с увеличением числа метильных заместителей [82].

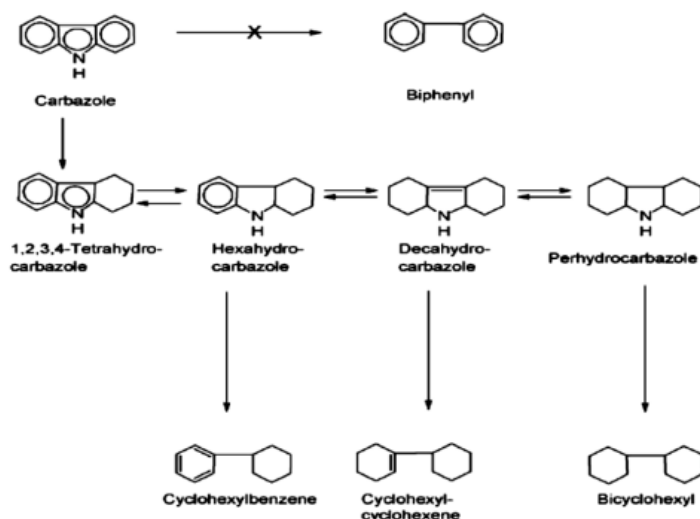


Рисунок 11 – Гидродеазотирование карбазола

В ряде работ высказывается предположение о том, что гидрирование и гидрогенолиз связей C-N протекают на разных активных центрах катализаторов [83-88]. Также снижению концентрации азотсодержащих соединений в гидрогенизате способствует увеличение температуры и давления, в также уменьшение объемной скорости подачи сырья [89]. Наиболее реакционноспособными являются основные соединения азота – при этом, их способность также наиболее чувствительна к условиям процесса: так, при увеличении отношения расхода ВСГ к расходу сырья наблюдается значение, при котором степень удаления данных веществ максимальна.

1.3.3 Механизм превращений ароматических соединений

Ароматические углеводороды в нефти представлены моно-, ди-, три- и полициклическими структурами.

Основная реакция, гидрирование ароматического кольца с образованием нафтенов, является обратимой в промышленных условиях. При этом, наименее реакционноспособны моноароматические вещества, вследствие высокой стабильности бензольной группы. В полиароматических веществах бензольные

кольца гидрируются поэтапно – по одному кольцу за раз. На рисунках 12 и 13 приведены в качестве примера метилнафталин и фенантрен [90,91]:

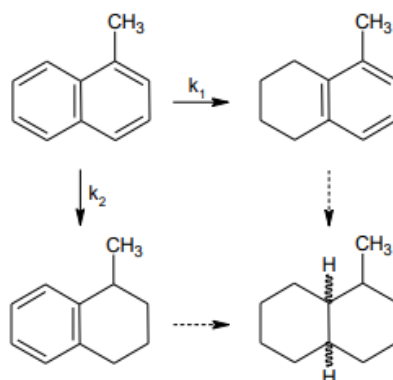


Рисунок 12 – Маршруты реакции гидрирования нафталина

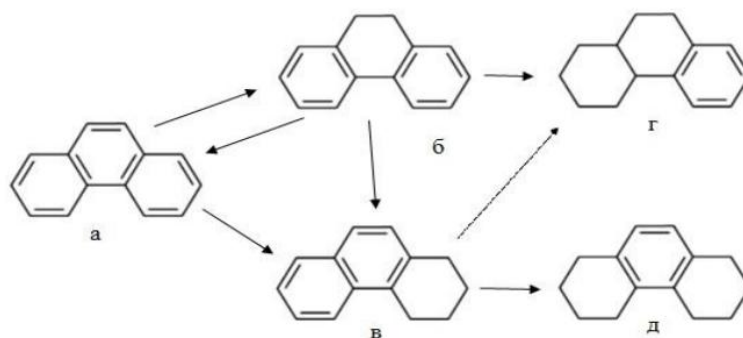


Рисунок 13 – Маршруты реакции гидрирования фенантрена и дигидрофенантрена
а – фенантрен, б – дигидрофенантрена, в – тетрагидрофенантрена, г – 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидрофенантрена, д – 1,2,3,4,4а, 9,10,10 - октагидрофенантрена

Гидрирование более конденсированных и замещенных ароматических структур также протекает ступенчато [92] (рисунок 14), что отражает сложность их превращения.

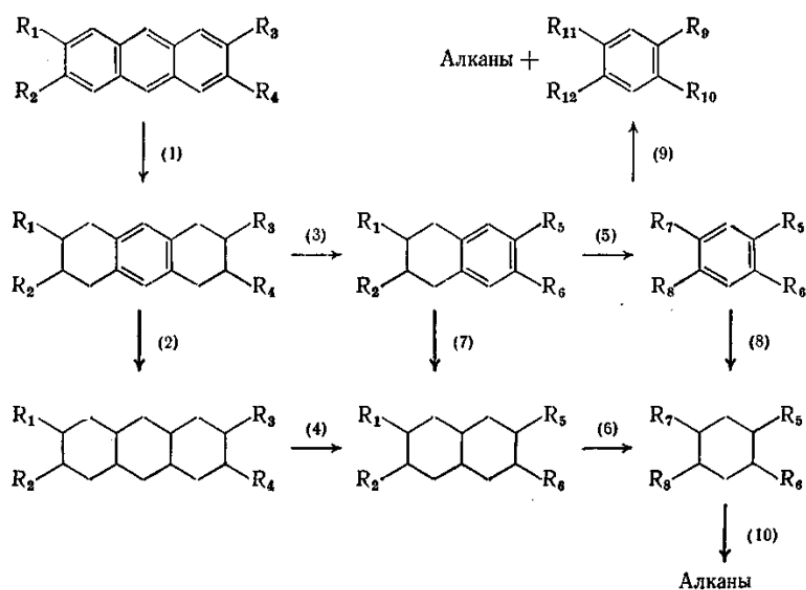


Рисунок 14 – Маршруты реакции гидрирования ароматических углеводородов

1.4 Подходы к формированию математических моделей процесса гидроочистки

Математическое моделирование процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья относится к наиболее трудно развиваемым направлениям создания цифрового инструмента прежде всего по причине отсутствия банка данных для формирования модели трехфазного каталитического процесса, в ходе которого с различной скоростью протекают сотни реакций гидродеазотирования, гидродесульфуризации, гидрирования полиароматических и ненасыщенных углеводородов и др. [93]. Поэтому разрабатываемые модели требуют той или иной формы упрощения как математического описания, так и проведения дополнительных экспериментальных исследований [94-97].

В работе [98, 99] обсуждены особенности моделирования процесса гидродесульфуризации дизельного топлива. Показано, что смысл ряда параметров, в частности констант скоростей реакций гидродесульфуризации, используемых при математическом моделировании гидроочистки дизельного топлива, не соответствует реальным закономерностям физико-химических процессов, при

этом предлагаемые численные значения этих параметров приемлемы только для описания тех конкретных процессов, в ходе исследования которых они были получены. Предложено понятие кинетической характеристики и дана модификация расчета константы скорости реакции.

Предложенный принцип математического моделирования основывается на представлении исходного сырья как совокупности узких фракций, где содержание сераорганических соединений рассматривается в виде условных псевдокомпонентов. В работе также рассмотрено влияние числа узких фракций и распределения сераорганических примесей на выбор границ деления сырья и загрузку катализатора в реакторы, что критически важно для достижения заданной глубины гидроочистки.

В работе [100] авторы представили модель гидроочистки тяжелой нефти, в которой моделируется взаимодействие отдельных веществ. Модель содержит 25591 реакцию и 17531 вещество. Соответственно, модель требует значительного объема вычислений, что нереально для реализации в промышленных масштабах. В работе [101] разработана модель молекулярного уровня для сопряженных процессов каталитического крекинга и гидроочистки бензина, разработан механизм автоматического запуска реакций. Работа основана на 96 правилах крекинга и 24 правилах гидроочистки, содержащих около 120000 реакций.

Модели [100, 101] обладают потенциалом для получения высокодетального и точного описания процесса гидроочистки. В то же время подобные модели включают в себя огромное количество параметров, значения которых трудно определить и проверить экспериментально. Для более эффективного и практичного моделирования в промышленных масштабах реагенты обычно группируются в псевдокомпоненты, основанные на молекулярных массах, температурах кипения и внутренней структуре углеводородов и других компонентов.

В работе [102] описан процесс гидроочистки с использованием пяти псевдокомпонентов: нафты, керосина, легкого газойля, тяжелого газойля и гудрона. Схема превращений процесса представлена на рисунке 15. Кинетические параметры химических реакций получены из коммерческого пакета gPROMS.

Сообщается о хорошей корреляции численных результатов с экспериментальными данными. Тем не менее у модели есть очевидный недостаток – неучет реакции гидрогенолиза, что делает невозможным прогнозирование остаточного содержания серы в продуктах. Другая модель гидроочистки дизельной фракции представлена в работе [103], где моделируются реакции гидрообессеривания, гидродеароматизации и насыщения олефинов с использованием следующих псевдокомпонентов: сера, олефины, полиядерные ароматические углеводороды, моноароматические углеводороды, нафтены, водород и сероводород.

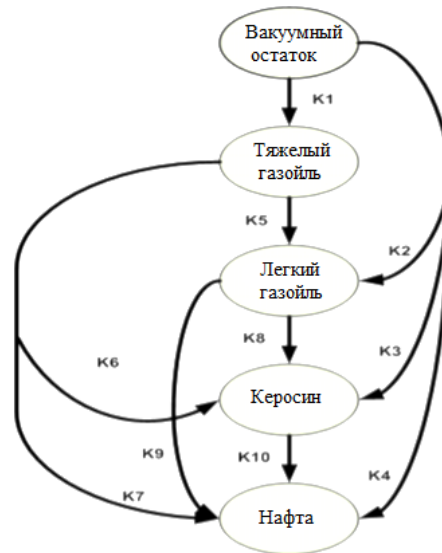


Рисунок 15 – Пути превращения вакуумного остатка в ходе реакций гидрокрекинга [102]: k_{1-10} – константы скоростей

Математическая модель представлена в следующем виде [102]:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = -k \cdot y_j^n \quad (1)$$

где y_i – массовая доля i -ой фракции в продуктах реакции, τ – время контакта $\tau = 1/\text{ОСПС}$, k – константа скорости, n – порядок реакции гидроочистки вакуумного остатка.

В работе [104] состав вакуумного газойля представлен 120 отдельными компонентами, которые сгруппированы в парафины, нафтены, моно/ди/полиароматические, соединения серы и азота с числом атомов углерода в

молекуле в пределах от C_{14} до C_{33} . Принято считать, что наиболее важными реакциями, протекающими на катализаторах гидроочистки в нормальных условиях эксплуатации, являются реакции гидрообессеривания, гидродеазотирования и насыщения ароматических колец. Парафины и нафтены относятся к инертным веществам. Кинетическая модель, разработанная на основе представленных типов реакций, выглядит следующим образом [104]:

$$r_s = \frac{k_4 K_{i,\sigma} K_{H_2,\sigma} C_i C_{H_2}}{\left(1 + \sum_i K_i C_i + \frac{K_{H_2 S, \sigma} C_{H_2 S, \sigma}}{C_{H_2}}\right)^2} + \frac{k'_4 K_{i,\tau} K_{H_2,\tau} \left(C_i C_{H_2} - \frac{C_j}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + \sum_i K_i C_i + \frac{K_{H_2 S, \sigma} C_{H_2 S, \sigma}}{C_{H_2}}\right)^2} \quad (2)$$

где r_s – скорость реакции, первый член уравнения которой относится к необратимой прямой десульфуризации, а второй – к обратимому насыщению кольца. k_4 и k'_4 – константы скоростей для двух путей реакции, σ – индекс для прямого обессеривания, τ – индекс для реакции насыщения кольца на поверхности катализатора.

$$r_{Nt} = k_5 C_{Nt}^S \quad (3)$$

где r_{Nt} – скорость реакции гидродеазотирования, k_5 – константа скорости реакции гидродеазотирования, C_{Nt}^S – концентрация азота на поверхности катализатора.

$$r_{ij} = \frac{k_{ij} K_i \left(C_i p_{H_2}^n - \frac{C_j}{K_{eq}^{ij}}\right)}{(1 + \sum_m K_m C_m)} \quad (4)$$

где r_{ij} – скорость превращения соединения i (моно/ди/полиароматические углеводороды) в j (нафтены/моно-, диароматические соединения), k_{ij} – константа скорости, K_i – константа адсорбции компонента, C_i и C_j – концентрации компонентов, $p_{H_2}^n$ – парциальное давление водорода, K_{eq}^{ij} – константа равновесия реакции гидрирования между различными группами, K_m – параметр адсорбции групп на основе числа колец, n – номер привеса, m – номер реакции.

Модель [104] также учитывает фазовую неоднородность процесса. Предполагается, что основную часть газовой фазы составляет водород. Для протекания реакций водород сначала поглощается жидкой фазой, а затем поглощается твердой фазой (каталитической поверхностью). Поглощенный

катализатором, водород реагирует с серой, азотом, моно/ди/полиароматическими соединениями. Продукты реакции, такие как сероводород, аммиак и более легкие углеводороды, затем снова превращаются (десорбируются) в газовую фазу, в то время как некоторые другие продукты превращаются только в жидкую фазу.

Авторами [105] разработана модель реактора гидроочистки нефтяных фракций со струйным слоем, кинетические параметры для которой были определены экспериментально с использованием лабораторного реактора при гидроочистке атмосферного газойля на CoMo-катализаторе (таблица 3).

Таблица 3 – Кинетические параметры, приведенные в литературе [105]

Реакция	Кинетическая модель	$k_{0,j}^a$	$E_{a,j}$ (кДж/моль)	$K_{0,i/j}^b$
Гидрообессеривание (HDS)	$\frac{k_{HDS} C_S^{1,8} C_{H_2}^{0,96}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$	$2,64 \cdot 10^{17}$	150,1	5,17
Гидродеазотирование (HDN)	$k_{HDN} C_N$	$1,55 \cdot 10^{12}$	172,28	-
Гидрирование полиаренов (HDA _{poly})	$k_{dir} C_{poly} P_{H_2} - k_{rev} C_{di}$	$2,41 \cdot 10^{10}$	156,09	9,86
Гидрирование диаренов (HDA _{di})	$k_{dir} C_{di} P_{H_2} - k_{rev} C_{mono}$	$2,85 \cdot 10^8$	131,91	66,57
Гидрирование моноаренов (HDA _{mono})	$k_{dir} C_{mono} P_{H_2} - k_{rev} C_{naph}$	11,14	54,31	438
^a Размерности единиц: для реакций HDS $[k_0] = (\text{см}^3)^{m+n} / \text{моль}^{(m+n-1)} \text{ г с}$; для реакций HDA $[k_0] = \text{см}^3 / (\text{г с})$; для реакций HDN $[k_0] = 1/\text{с}$. ^b Для реакции HDS $i = \text{H}_2\text{S}$, единица измерения $\text{см}^3/\text{моль}$, для реакций HDA $K_{0,j}$ безразмерна и берется при $T_0 = 340 \text{ }^\circ\text{C}$.				

В работе [106] описана модель реакторов с капельным слоем, используемых для гидроочистки нефтяных фракций с прямоточным и противоточными режимами работы. В данной модели азотсодержащие соединения разделены на основные и неосновные. Для сравнения обоих режимов работы использованы экспериментальные данные, полученные на изотермическом реакторе пилотной установки с прямоточным режимом работы. В качестве сырья и катализатора для моделирования использовали вакуумный газойль и коммерческий образец NiMo/Al₂O₃. Полученные кинетические параметры представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Кинетические параметры, приведенные в работе [106]

Реакция	Кинетическая модель	k_0	E_a , Дж/моль
HDS	$\frac{k_{HDS} \cdot C_S^S (C_{H_2}^S)^{0,45}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2}$ $K_{H_2S} = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right)$	$4,266 \cdot 10^9 \text{ см}^3/\text{Г с}$ $(\text{см}^3/\text{МОЛЬ})^{0,45}$ $41,770 \text{ см}^3/\text{МОЛЬ}$	131,993 2,761
HDN _{NB} (неосновные)	$k_{HDN_{NB}} (C_{N_{NB}}^S)^{1,5}$	$3,62 \cdot 10^6 \text{ 1/с}$ $(\% \text{ мас.})^{-0,5}$	164,942
HDN _B (основные)	$k_{HDN_{NB}} (C_{N_{NB}}^S)^{1,5}$ $- k_{HDN_B} (C_{N_B}^S)^{1,5}$	$3,66 \cdot 10^{11} \text{ 1/с}$ $(\% \text{ мас.})^{-0,5}$	204,341
HDA	$k_{dir} p_{H_2}^G C_A^S - k_{rev} (1 - C_A^S)$	$1,041 \cdot 10^5 \text{ 1/с МПа}$ $8,805 \cdot 10^9 \text{ 1/с}$	121,400 (прямая) 186,400 (обратная)

В статье [107] отражены результаты разработки модели двухфазного проточного реактора гидроочистки дизельного топлива. В данной работе экспериментально были установлены кинетические уравнения гидрообесеривания и гидрирования моно-, ди- и полиароматических соединений (таблица 5) с использованием стендового реактора на NiMo катализаторе.

Таблица 5 – Кинетические параметры, предоставленные в работе [107]

Реакция	Кинетическая модель ^a	Кинетические параметры
HDS	$\frac{k_{HDS} C_S^{1,6} C_{H_2}^{0,56}}{(1 + K_{H_2S} C_{H_2S}^S)^2}$	$2,5 \cdot 10^9 \exp(-19384/T)$
HDA _{poly}	$k_{dir} C_{poly} P_{H_2} - k_{rev} C_{di}$	$2,66 \cdot 10^5 \exp(-15170/T)$ (прямая) $1,0573 \cdot 10^{-5} \exp(8308/T)$ (обратная)
HDA _{di}	$k_{dir} C_{di} P_{H_2} - k_{rev} C_{mono}$	$8,50 \cdot 10^2 \exp(-12140/T)$ (прямая) $5,5660 \cdot 10^{-11} \exp(15741/T)$ (обратная)
HDA _{mono}	$k_{dir} C_{mono} P_{H_2} - k_{rev} C_{naph}$	$6,04 \cdot 10^2 \exp(-12414/T)$ (прямая) $7,4928 \cdot 10^{-17} \exp(24070/T)$ (обратная)
Для реакции HDS $K_{H_2S} = 5,0 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ Для реакции HDA $n_1 = 0,5, n_2 = 0,5, n_3 = 1,0$		

Процесс гидроочистки в работе [108] моделируется пятью реакциями: гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидродеароматизации, насыщения олефинов и гидрокрекинга. Кроме того, азотсодержащие соединения разделены на основные и неосновные, а также учтено ингибирующее влияние сероводорода на кинетику реакции (таблица 6).

Таблица 6 – Кинетическая модель гидроочистки, приведенная в работе [108]

Реакция	Кинетическое выражение
Гидродесульфуризация	$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} \cdot C_S^S (C_{H_2}^S)^{0,45}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2}$
Гидродеазотирование: Неосновные азотсодержащие	$r_{HDN_{NB}} = \frac{k_{HDN_{NB}} \cdot C_{H_2}^S (C_{NB}^S)^{1,5}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2}$

Основные азотсодержащие	r_{HDN_B} $= \frac{k_{HDN_{NB}} \cdot C_{H_2}^S (C_{N_{NB}}^S)^{1,5} - k_{HDN_B} \cdot C_{H_2}^S (C_{N_B}^S)^{1,5}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2}$
Гидродеароматизация: Полиароматические соединения	$r_{PA} = \frac{-k_{PA} \cdot C_{H_2} C_{PA} + k_{-PA} \cdot C_{DA}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2}$
Диароматические соединения	$r_{DA} = \frac{-k_{DA} \cdot C_{H_2} C_{DA} + k_{-DA} \cdot C_{MA}}{(1 + K_{H_2S} \cdot C_{H_2S}^S)^2}$

Далее в работе [109] описан процесс гидрообессеривания с учетом ингибирующего действия азотсодержащих компонентов, аммиака и сероводорода, а также с учетом различия реакционных способностей серосодержащих компонентов. А именно, серосодержащие соединения разделяют на две подгруппы: высокореактивные соединения, такие как тиолы, сульфиды и замещенные тиофены, и тугоплавкие соединения серы – дибензотиофен и его производные. Учет изменения реакционной способности гетерогенных углеводородов позволяет более точно оценить эффективность катализаторов гидроочистки. Авторами подобрана кинетика для описания процесса гидрообессеривания прямогонного газойля и его смеси с легким газойлем коксования на катализаторе CoMo. Рассмотрены четыре кинетические модели с различным пониманием реакционной способности отдельных S-содержащих соединений. Первая модель представляет собой упрощенную кинетику с учетом общего содержания серы, вторая группа включает уравнения расхода типа LHHW. Модель 3 разделяет общую серу на две подгруппы Se (легкие реакционноспособные соединения) и Sr (тугоплавкие соединения серы – дибензотиофен и его производные). В модели 4 группа Sr разделена еще на три подгруппы. Параметры кинетической скорости были оценены путем подгонки экспериментальных данных к моделям. Лучшее согласие между экспериментами и прогнозами наблюдалось по моделям 3 и 4.

Недавние успехи в применении вычислительной гидродинамики (CFD) к трехфазным системам реакторов аксиального типа продемонстрировали перспективу достижения более глубокого понимания взаимодействий между многофазной гидродинамикой и химическими реакциями. В работе [110] авторы провели обзор прогресса, достигнутого в области CFD-моделирования реакторов РДС за последние два десятилетия. В статье подробно обсуждены фундаментальная структура моделирования многофазного потока в РДС, достижения в важных определяющих моделях и применение моделей CFD.

В настоящее время проводятся исследования в области моделирования процесса окислительной регенерации отработанных катализаторов гидропроцессов. В работе [111] авторы разработали кинетическую модель процесса окислительной регенерации отработанных катализаторов Co-Mo/Al₂O₃, содержащих кокс и сульфиды металлов, образовавшиеся в процессе эксплуатации. Предложенная модель основана на данных термогравиметрических экспериментов с варьированием состава сырья и скорости подъема температуры и учитывает раздельное окисление сульфидов и двух различных форм кокса: высокореакционноспособной легкой и значительно менее активной тяжелой, содержащей также связанную органическую серу. Также была рассмотрена десорбция воды.

1.5 Постановка цели и задач исследования

Каталитическая гидроочистка относится к ключевым технологиям переработки нефти на современных нефтеперерабатывающих заводах. Он позволяет удалять такие нежелательные примеси, как сера, азот, кислород и металлы, насыщать ароматические кольца и олефины, и расщеплять высокомолекулярные соединения на более легкие. Благодаря своей гибкости гидроочистка может применяться для повышения качества различных нефтяных потоков, начиная от нефти и заканчивая вакуумными остатками. Обычно

гидроочистка выполняется как предварительный этап подготовки сырья перед последующими процессами конверсии, такими как риформинг, каталитический крекинг и гидрокрекинг. В некоторых случаях она служит завершающим этапом для получения транспортных топлив, отвечающих современным экологическим стандартам.

Обзор современной литературы показал, что на сегодняшний день существует широкий спектр конструкций реакторов для гидроочистки. Наиболее передовые технологии связаны с использованием реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора, которые позволяют перерабатывать наиболее тяжелые виды сырья без необходимости предварительной подготовки. Также широко применяются реакторы с подвижным слоем катализатора, которые особенно эффективны при деметаллизации сырья, поскольку движение катализатора, быстро теряющего в процессе активность, позволяет обеспечить его непрерывную выгрузку для регенерации. Однако наиболее распространенным типом реактора является реактор с неподвижным слоем катализатора. Широкое применение данного типа обусловлено их простотой, гибкостью и удобством в эксплуатации.

Современные катализаторы гидроочистки, как правило, являются бифункциональными. Гидрирующие компоненты на сегодняшний день чаще всего являются триметаллическими. Наиболее распространенными и освоенными в промышленности составами являются кобальт-никель-молибденовые и никель-молибден-вольфрамовые. Кислотные компоненты выполняют также и связующие функции, обеспечивая механическую прочность и пористую структуру. В подавляющем большинстве случаев в качестве носителей катализаторов гидроочистки используются оксид алюминия, алюмосиликаты или цеолиты.

Таким образом, в настоящее время накоплен значительный научный и практический опыт по усовершенствованию гидрокаталитических процессов с целью повышения эффективности облагораживания тяжелого углеводородного сырья.

Тем не менее, в обзоре литературы не представлен или в значительной степени упрощен учет различий реакционных способностей как сернистых

соединений, так и ароматических углеводородов. Образование кокса, как причина дезактивации катализатора, во многих моделях также не рассматривается, либо, напротив, представлено в виде, чрезвычайно подробном для инженерной прогностической модели, что требует определения значительного числа параметров и дополнительных экспериментальных исследований. Также, в силу особенностей перерабатываемого сырья и развития топливно-энергетического комплекса, во многих зарубежных источниках не рассматривается вопрос вовлечения более тяжелых фракций.

Цель диссертационной работы

Целью настоящей работы является повышение эффективности процесса гидроочистки при вовлечении в переработку тяжелых нефтяных фракций с применением нестационарной математической модели, учитывающей тепломассообмен, термодинамику, кинетику химических превращений высококипящих углеводородов, а также изменение активности катализатора с течением времени при накоплении кокса на его поверхности.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Определение состава и свойств сырья и продуктов процесса гидроочистки вакуумного газойля, а также характеристик CoNiMo-катализатора аналитическим путем.
2. Численные исследования процесса гидроочистки вакуумного газойля, включающие мониторинг, обработку и анализ данных с промышленной установки, термодинамический анализ целевых и побочных реакций.
3. Разработка формализованной схемы превращений высококипящих углеводородов и гетероатомных соединений в процессе гидроочистки.
4. Разработка и верификация кинетической модели процесса гидроочистки с учетом дезактивации катализатора в результате накопления кокса на его поверхности.
5. Выполнение прогнозных расчетов показателей процесса гидроочистки при вовлечении в переработку тяжелых нефтяных фракций с применением

разработанной модели процесса при изменении основных управляющих параметров.

Выводы по главе 1

1. Среди всех существующих реакторных технологий реакторы с неподвижным слоем по-прежнему остаются наиболее широко применяемыми в процессах гидроочистки благодаря своей гибкости и относительной простоте конструкции. Другие типы реакторов, такие как реакторы с подвижным слоем и реакторы с псевдоожиженным слоем, преимущественно используются для облагораживания тяжелых фракций нефти. Их ключевым преимуществом является возможность замены отработавшего катализатора без необходимости остановки процесса. Выбор конкретного типа реактора диктуется дезактивацией катализатора, которая зависит от природы исходного сырья.

2. Гидроочистка осуществляется в широком диапазоне условий эксплуатации, что позволяет адаптировать процесс в зависимости от свойств сырья и требуемого качества продукта. Интенсивность гидроочистки регулируется за счет изменения таких параметров, как давление, температура, отношение водорода к сырью и объемная скорость подачи сырья. Каждая переменная оказывает разное влияние на ход реакции и качество конечного продукта. Поэтому подбор оптимальных условий требует тщательной настройки технологического режима для обеспечения высокой эффективности процесса.

3. Для разработки адекватной модели реакторов необходимо глубокое исследование кинетических и термодинамических закономерностей, что является нетривиальной задачей в силу множества протекающих в реакторе физико-химических процессов: большое количество химических реакций на поверхности катализатора, массопереноса компонентов между газообразной и жидкой фазами, диффузии веществ внутрь частицы катализатора и его дезактивация коксом.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования является промышленная установка предварительной гидроочистки сырья каталитического крекинга, входящая в состав установки КТ-1/1. Установка КТ-1/1 представляет собой комплекс по глубокой переработке мазута, объединяющий набор следующих технологий: вакуумная перегонка мазута, гидроочистка вакуумного газойля, каталитический крекинг, абсорбция и газофракционирование. Целевым в наборе процессов установки КТ-1/1 является процесс каталитического крекинга гидроочищенного сырья, который позволяет получать такие продукты, как: пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции, сухой углеводородный газ, высокооктановый компонент автобензина (фр. н.к.-205 °С), легкий газойль (фр. 195-340 °С) и фракция свыше 340 °С, используемая в качестве компонента котельного топлива.

Установка гидроочистки вакуумного газойля предусматривает переработку прямогонного вакуумного газойля с вовлечением легкого газойля установки замедленного коксования (до 5 мас. % на сырье), легкого каталитического газойля фракция 195-340 °С (до 15 мас. % на сырье), фракции 330-360 °С, фракции 350-450 °С, тяжелого газойля с УЗК с получением гидроочищенного вакуумного газойля с содержанием серы менее 0,15 мас. % и компонента дизельного топлива с содержанием серы менее 0,03 мас. %. Переработка перечисленных фракций на установке гидроочистки вакуумного газойля в смеси с основным сырьем зависит от вариантов работы завода. Эксплуатационный режим установки нацелен на режим постоянного гидрообесеривания с целью поддержания концентрации серы в продукте – сырье каталитического крекинга.

Принципиальная схема промышленной установки гидроочистки вакуумного газойля (ГО ВГО) представлена на рисунке 16. Исходный вакуумный газойль

вместе с водородсодержащим газом (ВСГ) предварительно нагревается в печи и поступает в параллельно работающих два реактора (Р-1, Р-2) нисходящим потоком. Реактор имеет несколько слоев основного катализатора, а также верхних и нижних защитных слоев, состоящие из пустотелых инертных и активных колец и катализаторов крупного размера, необходимые для достижения устойчивого перепада давления в течение рабочего цикла и оптимального распределения жидкости. Активными компонентами катализатора являются оксиды никеля, кобальта и молибдена на алюмосиликатной матрице (таблица 7). Катализатор гидроочистки ВГО обладает высокой активностью в гидрообессеривании и гидродеазотировании, а также высокой способностью улавливания металлов, таких, как никель, мышьяк и ванадий. Выходящий из реактора поток охлаждается в теплообменнике и воздушном холодильнике и подается в сепаратор высокого давления (С-1), где ВСГ отделяется от гидрогенизата. Тепло, выходящее из реактора, используется для предварительного нагрева сырья в теплообменниках. Из сепаратора (С-1) ВСГ поступает в емкость (Е-1), где отделяется от унесенного нестабильного гидрогенизата и затем поступает на очистку. Сероводород из газового потока удаляется в адсорбере раствором метилдиэтанолamina, а газ, богатый водородом, рециркулируется в компрессор и возвращается на смешение с сырьем. Для восполнения водорода, израсходованного на реакции гидрирования, в систему постоянно вводится свежий водородсодержащий газ. Нестабильный гидрогенизат из сепаратора высокого давления поступает в сепаратор низкого давления (С-2), где происходит выделение части растворенного в гидрогенизате газа, который направляется на блок очистки газов. Разделение нестабильного гидрогенизата на бензин, дизельное топливо и гидроочищенный вакуумный дистилят осуществляется в отделении ректификации (стабилизации) гидрогенизата к колонне (К-1).

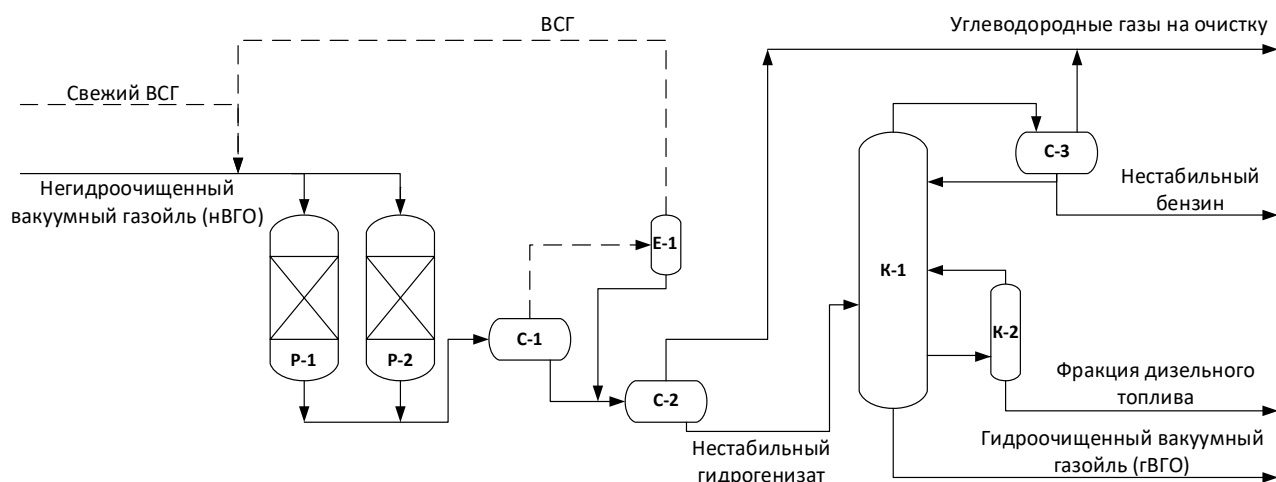


Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки вакуумного газойля С-100 КТ-1/1: Р-1 и Р-2 – реакторы; С-1 и С-2 – сепараторы высокого и низкого давления; Е-1 – емкость предварительного испарения; К-1 – стабилизационная колонна; К-2 – отпарная колонна; С-3 – рефлюксная емкость

В России действуют 8 промышленных установок гидроочистки вакуумного газойля в составе комбинированных комплексов КТ 1/1. При этом установка может включать один или несколько реакторов, работающих параллельно или последовательно, а для регулирования температуры предусмотрена подача квенча ВСГ.

Таблица 7 – Характеристика катализаторов гидроочистки вакуумного газойля

Свойства	Никель-кобальт-молибденовый	Никель-молибденовый			Высокоактивный никель-кобальт-молибденовый
Назначение	верхний слой для защиты от накопления кокса	верхние слои для защиты от отравления Ni, V, Na, Si, As			основной слой
Плотность при рукавной загрузке, кг/м ³	не менее 595	не менее 510	не менее 510	не менее 510	не менее 605
Плотность при плотной загрузке, кг/м ³		не менее 590	не менее 590	не менее 595	не менее 710

Продолжение таблицы 7

Механическая прочность, фунт/мм	не менее 7,0	не менее 5,0	не менее 4,0	не менее 5,0	не менее 4,0
Номинальный размер, мм	6,0 x 3,0	2,4 x 2,8	1,1 x 1,3	1,1 x 1,3	1,2 x 1,4
Потери при истирании, мас. %	не более 4,0	не более 3	не более 2	не более 0,5	не более 1
Форма	кольцо	четырёхлистник			

2.2 Мониторинг работы промышленной установки гидроочистки вакуумного газойля

Анализ данных с промышленной установки гидроочистки показал, что параметры технологического режима работы установки могут изменяться в широком интервале для достижения требуемого качества и выхода гидроочищенного вакуумного газойля (таблица 8). Материальный баланс установки, а именно диапазон изменения выхода продуктов (% об.) представлены в таблице 9.

Таблица 8 – Технологический режим работы установки гидроочистки вакуумного дистиллята

Основные рабочие параметры	Диапазоны значений
Расход сырья на смешение с ВСГ, м ³ /ч	88-146
Расход ВСГ на смешение с сырьем, нм ³ /ч	65098-88820
Содержание водорода в ВСГ, % об.	85-98
Температура г/с смеси на входе в реактор, °С	335-382
Температура г/с смеси на выходе из реактора, °С	354-397
Давление на входе в реактор, кгс/см ²	40-44
Давление на выходе из реактора, кгс/см ²	39-42

Таблица 9 – Материальный баланс процесса гидроочистки вакуумного газойля

Наименование	Диапазон изменения по отбору, % об.
Поступило	
Вакуумный газойль, смешанный с ВСГ	100,0
Получено	
Углеводородный газ	0,3-1,5
Нестабильный бензин (фр. н.к.-180°С)	0,1-1,1
Дизельное топливо (фр. 180-350°С)	9,7-23,5
Гидроочищенный вакуумный дистиллят	73,1-87,8
Сероводород	1,1-2,3

В период с 03.08.2021 до 11. 08.2021 наблюдается увеличения доли выхода вакуумного дистиллята с 74,7 % до 98,2 % (рисунок 17). Далее выход гидроочищенного газойля стабилен и не понижается ниже 75 %.



Рисунок 17 – Динамика выхода гидроочищенного вакуумного газойля

Расход сырья из парка, поступающего на смешение с ВСГ, изменяется в широких пределах (рисунок 18). Наблюдается три ярко выраженных пика снижения расхода сырья в период с 22.12.2020 (103 м³/ч) - 24.12.2020 (106 м³/ч), с 31.03.2021 (88 м³/ч) – 05.04.2021 (87 м³/ч) и с 03.08.2021 (98 м³/ч) – 11.08.2021

(88 м³/ч). Уменьшение объемов сырья, поступающего на смешение, наблюдается при снижении содержания водорода в ВСГ (рисунок 19).



Рисунок 18 – Динамика расхода сырья в процессе гидроочистки



Рисунок 19 – Изменения содержание водорода в ВСГ

В этих же промежутках времени наблюдается увеличение соотношения ВСГ/сырье, что должно увеличить степень обессеривания: в первый период до 739, во второй – 901 и в третий – 867 (рисунок 20).

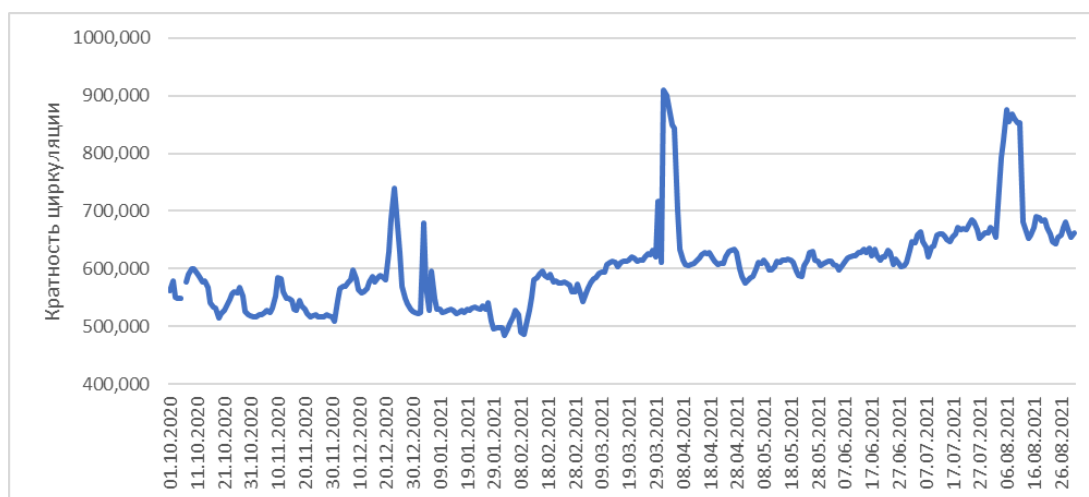


Рисунок 20 – Кратность циркуляции ВСГ/сырье

На рисунке 21 представлена динамика изменения температур на входе и на выходе из реактора, которая имеет небольшие флуктуации. Процесс гидроочистки происходит с экзотермическим эффектом на выходе из реактора, поскольку основные реакции идут с выделением тепла. Перепад температур в ходе процесса не превышает 26°C (рисунок 22). При этом наблюдается рост температуры газосырьевой смеси, входящей в реактор, который направлен на компенсацию дезактивации катализатора и поддержания нужной степени гидрообессеривания.

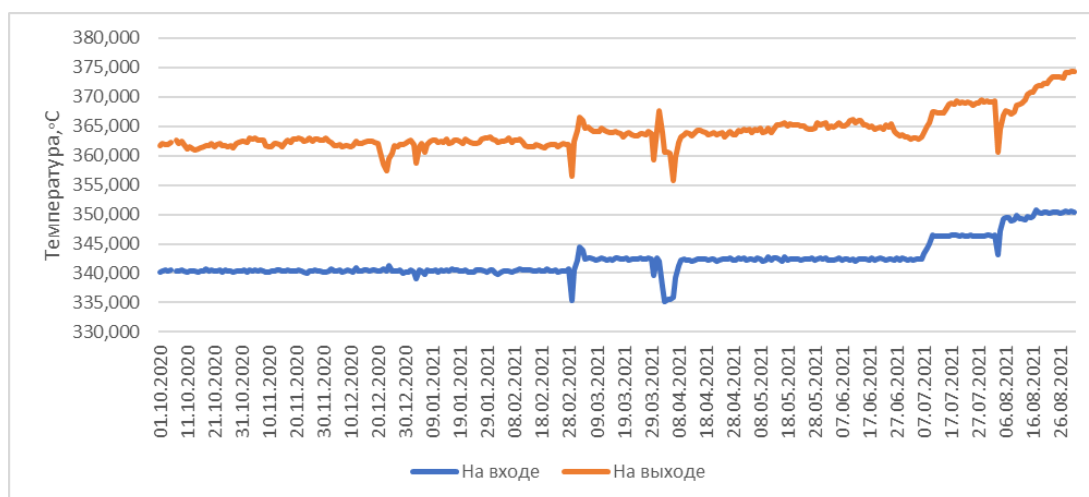


Рисунок 21 – Динамика температур смеси на входе и на выходе из реактора



Рисунок 22 – Перепад температур между входом и выходом реактора

Давление на входе в реактор (рисунок 23) меняется в небольшом диапазоне 40-42 кгс/см². Перепад давления составляет 1,0-1,4 кгс/см². Наименьшее значение давления наблюдается 04.04.2021.

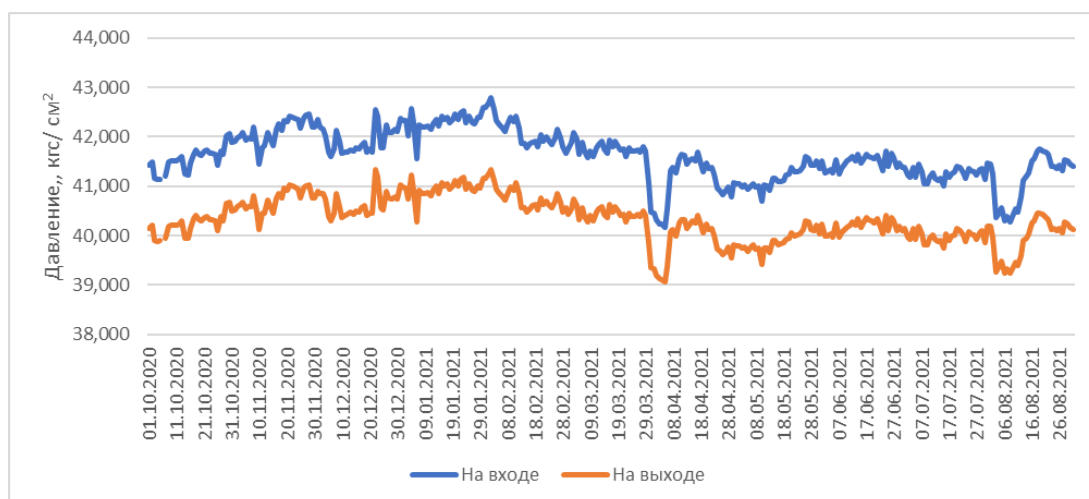


Рисунок 23 – Динамика давления в реакторе

Таким образом, за рассматриваемый период работы установки гидроочистки было установлено, что расход сырья постепенно был снижен примерно до 112 м³/ч, в то время как расход ВСГ наоборот был повышен. В это время было низкое содержание водорода в ВСГ, что повлекло уменьшение расхода сырья и увеличение кратности циркуляции. Другой причиной таких перепадов служит изменение состава сырья, т.к. во второй промежуток рассматриваемого времени были дополнительные потоки газойля коксования и фракции 195-340 °С, а в третий – было убрано вовлечение более легкой фракции в процесс. Изменения

наблюдались и в материальном балансе. Выход гидроочищенного вакуумного газойля снижался на 4-6 % в первый промежуток времени, а во второй доля целевого продукта увеличилась на 14-20 %. Температура и давления не потерпели особых изменений в этот промежуток времени.

На очистку направляют газойлевый дистиллят, разбавляемый фракцией 330-360 °С и имеющий температуру начала кипения 200-281 °С и конца кипения 518-551 °С (таблица 10). Фракционный состав вакуумного газойля имеет небольшие колебания и почти не изменяется в рассматриваемом временном промежутке.

Степень обессеривания вакуумного газойля изменяется в пределах 91-95 % (рисунок 24). Содержание серы в вакуумном газойле, поступающего на процесс гидроочистки практически не меняется во всем временном промежутке (1,5-1,7 % мас.).

Таблица 10 – Основные физико-химические показатели вакуумного дистиллята до и после гидроочистки

Показатели	Вакуумный дистиллят	Гидроочищенный вакуумный дистиллят
Коксуемость, %	0,03-0,27	0,01-0,21
Массовая доля азота, %	0,064-0,153	0,049-0,086
Массовая доля серы, %	1,440-1,890	0,080-0,150
Плотность при 20 °С, кг/м ³	890-911	879-905
Т _{нк}	200-281	297-344
10%	234-328	299-408
50%	377-425	372-428
90%	442-508	470-507
95%	490-533	480-531
Т _{кк}	518-551	516-546
Показатель преломления при 20 °С		1,4900-1,5000



Рисунок 24 – Динамика содержания серы в вакуумном дистилляте

Изменения содержания азота в вакуумном газойле до и после гидроочистки, представлены на рисунке 25. Содержание азота в вакуумном дистилляте снижается в среднем на 22 %.

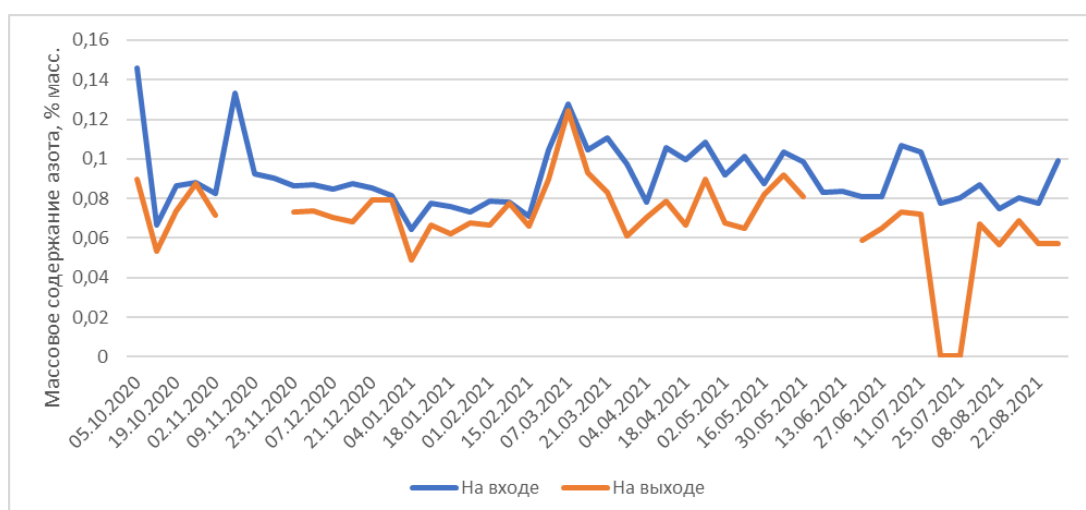


Рисунок 25 – Динамика содержания азота в вакуумном дистилляте

2.3 Физико-химические методы исследования сырья, продуктов и катализатора

Для проведения экспериментальных исследований по установлению состава и физико-химических показателей сырья и продуктов процесса гидроочистки

вакуумного газойля, а также свойств катализаторов гидроочистки использованы следующие методы:

1. Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии Хроматограф «Градиент-М» для определения группового химического состава тяжелых нефтяных фракций с температурой кипения выше 300 °С с детектированием по теплопроводности. Позволяет разделить нефтепродукты на группы, соответствующие основным группам соединений, содержащихся в нефти, а именно насыщенных углеводородов, легкой ароматики, средней ароматики, тяжелой ароматики, бензольных и спирто-бензольных смол. Легкая средняя и тяжелая ароматика содержат преимущественно моно-, ди- и триароматические углеводороды. В качестве неподвижной фазы использован силикагель с размером частиц 63-100 мкм в колонке малого размера (300·1,2 мм), температуру в реакторе для окисления компонентов, элюированных после колонки, поддерживали на уровне 650 °С.

2. Метод криоскопии в бензоле для определения молекулярной массы сырья и продуктов процесса гидроочистки с применением лабораторного оборудования КРИОН-1 (точность температурных измерений составляет 0,001 °С, показатель точности $\pm 9\%$). Принцип действия установки КРИОН-1 основан на измерении депрессии температуры – разницы температур кристаллизации чистого растворителя и раствора испытуемого вещества, которая затем используется для расчета молекулярной массы испытуемого вещества. Бензол предварительно осушен CaCl_2 .

3. Метод определения динамической вязкости и плотности жидкостей с использованием вискозиметра Штабингера SVM3000 (Anton Paar) ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94) [112]. Данный метод испытаний охватывает и определяет процедуру одновременного измерения как динамической вязкости, так и плотности жидких нефтепродуктов. Кинематическая вязкость определяется путем деления динамической вязкости на плотность, полученную при той же температуре испытания. Пределы допускаемой относительной погрешности измерения вязкости – $\pm 0,35\%$, плотности – $\pm 0,5 \text{ кг/м}^3$, температуры – $\pm 0,02 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектromетрии ГОСТ Р 51947-2002 [113] для определения массовой доли серы в сырье и продуктах процесса гидроочистки (анализатор серы «СПЕКТРОСКАН SL» (рабочий диапазон концентраций серы 0,0007-5,0 %, нижний предел обнаружения серы 0,0005 %)).

5. Метод определения показателя преломления ГОСТ 18995.2-2022 [114] с применением рефрактометра Atago NAR-3T для измерения показателя преломления углеводородных фракций оптическим методом (диапазон измерения показателя преломления 1,3-1,7 nD, точность измерений $\pm 0,0001$ nD, температура 5-50 °C, точность измерений $\pm 0,2$ °C).

6. Метод газожидкостной хроматографии с применением хроматографа «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором для анализа сернистых соединений в вакуумном газойле, допускаемое значение средне квадратичного отклонения не более 6%; линейное повышение температуры осуществляется от 50 до 290 °C, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. Для анализа используется капиллярная колонка размера 300·25 мм; неподвижная фаза CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяется путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с модельными серосодержащими соединениями (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи) [115 - 117].

7. Метод определения углеводородного состава бензина гидроочистки ГОСТ 32507-2013 [118] с применением газового хроматографа «ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000» с пламенно-ионизационным детектором, программное обеспечение «Хроматэк Аналитик», капиллярная колонка ДВ-1, 100·0,25·0,5.

8. Термогравиметрический анализ для определения изменения массы и тепловых эффектов катализатора с использованием анализатора STA 449 F3 Jupiter, диапазон температур до 1500 °C, калориметрическая точность/воспроизводимость $\pm 2\%$.

9. Двумерная газовая хроматография для определения углеводородного состава образцов вакуумного газойля с распределением по числу атомов углерода

в молекулах углеводов. Углеводородный состав анализировали на приборе GCMS Agilent 7890B с пламенно-ионизационным детектором. Первая колонка: неполярная колонка для работы при повышенных температурах VF-5htUltiMetal, неподвижная фаза – (5 % фенил)-метилполисилоксан. Параметры колонки: длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,1 мкм. Вторая колонка: колонка средней полярности DB-17HT, неподвижной фазой которой является (50 % фенил)-метилполисилоксан. Параметры колонки: длина 5 м, внутренний диаметр 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,15 мкм. Измерение проводили в режиме программирования температуры в диапазоне от 40 °C до 340 °C со скоростью нагрева 3 °C в минуту, скорость потока поддерживали 0,9 и 35 мл/мин соответственно.

2.4 Результаты экспериментальных исследований сырья, продуктов и катализатора

Результаты проведенных лабораторных исследований физико-химических свойств и группового состава вакуумного дистиллята в процессе гидроочистки представлены в таблицах 11 и 12 [119].

Согласно полученным результатам, вакуумный газойль характеризуется высоким содержанием серы – 1,589-1,797 % мас., плотность находится в диапазоне 891,3-908,5 кг/м³, показатель преломления – 1,5006-1,5114. В результате гидрооблагораживания содержание серы в вакуумном газойле снизилось на 90-95 %, кроме того, в связи с насыщением смол и полиароматических углеводов водородом наблюдаются снижения значений показателя преломления, плотности и вязкости.

Установлено, что вакуумный газойль имеет следующий состав: 59,5-61,4 % мас. приходится на насыщенные углеводороды, общее содержание ароматических углеводородов составляет 32-35,6 % мас., из которых большая часть

приходится на полициклические структуры (15,9-17,5 % мас.), общее содержание смолистых компонентов варьируется в пределах от 4,8 до 6,5 % мас.

Как видно из приведенных данных в таблице 12 групповой углеводородный состав изменяется в сторону увеличения содержания насыщенных углеводородов и снижения содержания полиароматических углеводородов и смол. Наблюдается значительный сдвиг в сторону моноароматических «легких» соединений, что обусловлено более низкой активностью гидрирования моноароматических соединений по сравнению с полициклическими «тяжелыми» ароматическими соединениями.

Таблица 11 – Физико-химические свойства вакуумного газойля в процессе гидроочистки

Образец	Содержание серы, % мас.	Дин. вязкость при 50 °С, мПа·с	Кин. вязкость при 50 °С, мм ² /с	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Средняя мол. масса, г/моль	Показатель преломления при 20 °С
Вакуумный газойль						
нВГО 06.01	1,589	14,4	16,4	897	307	1,5006
нВГО 09.01	1,610	14,2	16,1	897	306	1,5006
нВГО 12.01	1,608	14,3	16,3	897	306	1,5006
нВГО 20.09	1,797	14,5	16,4	906	311	1,5104
нВГО 23.09	1,794	15,6	17,8	891	305	1,5094
нВГО 08.03	1,784	14,5	16,3	908	342	1,5110
нВГО 10.03	1,775	14,5	16,3	908	349	1,5112
нВГО 14.03	1,794	14,6	16,4	908	345	1,5114
Гидроочищенный вакуумный газойль						
гВГО 06.01	0,126	17,1	19,8	882	345	1,4935
гВГО 09.01	0,124	16,9	19,5	885	331	1,4947
гВГО 12.01	0,125	17,0	19,7	884	353	1,4933

Продолжение таблицы 11

гВГО 20.09	0,121	19,9	22,9	889	376	1,4982
гВГО 23.09	0,121	19,8	22,7	889	358	1,4990
гВГО 08.03	0,121	18,9	21,7	892	377	1,4992
гВГО 10.03	0,121	18,8	21,6	891	364	1,5002
гВГО 14.03	0,124	18,7	21,5	891	378	1,5000

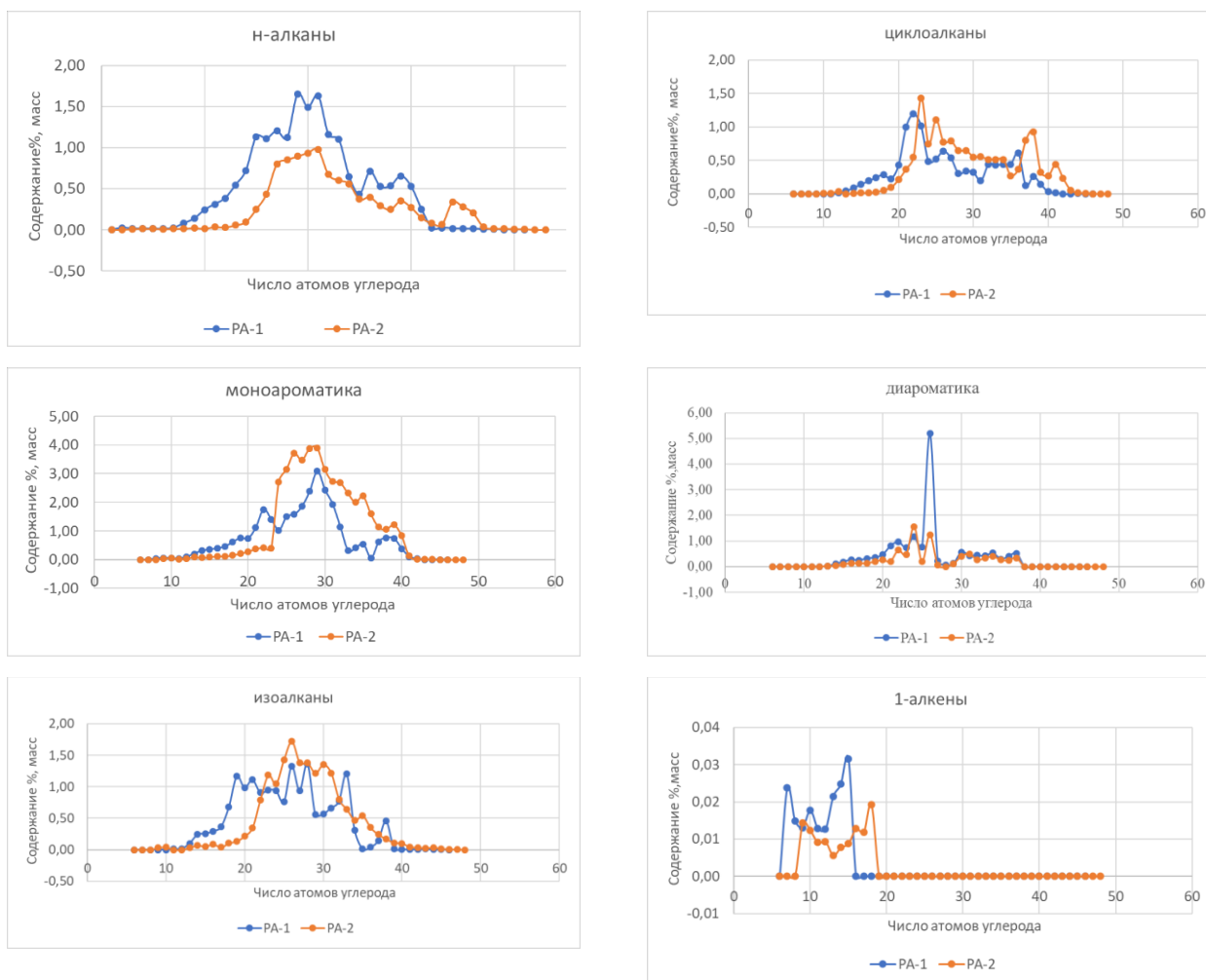
Таблица 12 – Групповой состав вакуумного дистиллята в процессе гидроочистки

Образец	Групповой состав, % мас.					
	ПУ	ЛАУ	САУ	ТАУ	БС	СБС
Вакуумный газойль						
нВГО 06.01	58,3	12,1	7,9	17,6	1,7	2,4
нВГО 09.01	62,8	10,9	8	16	1,2	1,0
нВГО 12.01	56,6	10,6	6,5	23,7	0,9	1,6
нВГО 20.09	54,8	10,2	7,5	22,2	2,3	2,9
нВГО 23.09	56,8	11,6	6,8	20,1	2,5	2,2
нВГО 08.03	61,4	11,2	4,3	18,5	2,4	2,1
нВГО 10.03	59,5	12,1	6,6	18	2,4	1,4
нВГО 14.03	57,3	12,1	7,7	18,4	2,1	2,4
Гидроочищенный вакуумный газойль						
гВГО 06.01	68,4	16,8	5,1	8,3	0,4	1,1
гВГО 09.01	68,5	16,4	4,9	8,6	0,8	0,8
гВГО 12.01	72,2	14,9	4,4	6,8	1,2	0,5
гВГО 20.09	69,7	16,2	4,9	7,4	0,6	1,2
гВГО 23.09	68,7	15,9	5,2	8,1	1,8	0,3
гВГО 08.03	69,2	16,7	3,9	8,0	0,9	1,3
гВГО 10.03	67,0	19,0	4,5	7,2	1,0	1,3
гВГО 14.03	67,8	16,0	5,9	7,5	1,0	1,8

На рисунке 26 представлены результаты распределения углеводородов по числу атомов углерода в образцах методом комплексной двумерной газовой хроматографии в негидроочищенном и гидроочищенном вакуумном газойле (РА-1 и РА-2 соответственно).

В результате установлено, что в негидроочищенном вакуумном газойле число атомов углерода в н-алканах находится в диапазоне от 12 до 37, для изоалканов данное значение составляет от 12 до 39. Для циклоалканов длина цепи составляет от 13 до 41, тогда как для алкенов – от 18 до 43. Количество атомов углерода в триароматических углеводородах варьируется от 17 до 39.

В гидроочищенном вакуумном газойле характерная длина цепи в н-алканах находится в диапазоне от 17 до 43, в изоалканах – от 18 до 41, в циклоалканах – от 6 до 32, в алкенах – от 8 до 35, в триароматических соединениях – от 20 до 38.



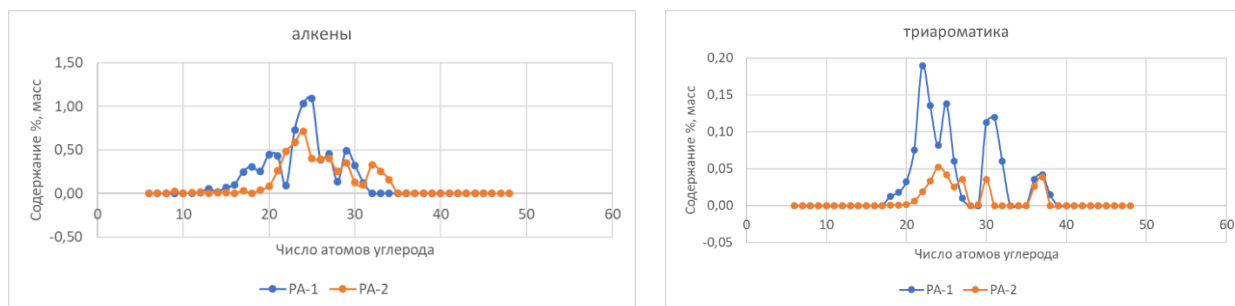


Рисунок 26 – Распределение углеводородов по числу атомов углерода в молекуле в образцах гидроочищенного и негидроочищенного вакуумного газойля

Согласно результатам хроматографического исследования исходное сырье содержит следовые количества гомологов бензотиофена – C_1 -БТ (метилбензотиофены), C_2 -БТ, C_3 -БТ, C_4 -БТ и группу C_{5-6} -БТ, которые все элюируются вместе, и гомологи дибензотиофена – C_1 -ДБТ, C_2 -ДБТ и группы C_{3-4} -ДБТ, которые также элюируются вместе. Поскольку общее содержание серы является суммой детектируемых индивидуальных компонентов серы, разницу по содержанию общей серы в образце и идентифицируемой можно отнести к сульфидам и дисульфидам. Тиофены в вакуумном газойле не были обнаружены (таблица 13). После процесса гидроочистки остаточное содержание серы в вакуумном газойле представлено только гомологами дибензотиофена, при этом степень удаления дибензотиофена снижается с увеличением размеров алкильных заместителей.

Таблица 13 – Результаты анализа сернистых соединений в вакуумном газойле до и после процесса гидроочистки

Соединение	Содержание, % мас.				
	Вакуумный газойль				
	нВГО 06.01	нВГО09.01	нВГО12.01	нВГО20.09	нВГО23.09
Сульфиды	0,635	0,499	0,492	0,514	0,551
БТ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C_1 -БТ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C_2 -БТ	0,000	0,001	0,001	0,007	0,001
C_3 -БТ	0,003	0,014	0,011	0,043	0,011

Продолжение таблицы 13

C ₄ -БТ	0,023	0,058	0,043	0,142	0,040
C ₅₊₆ -БТ	0,073	0,168	0,119	0,256	0,101
Сумма БТ	0,099	0,242	0,174	0,448	0,153
ДБТ	0,018	0,049	0,047	0,082	0,048
C ₁ -ДБТ	0,159	0,261	0,240	0,269	0,245
C ₂ -ДБТ	0,370	0,364	0,339	0,325	0,389
C ₃₊₄ -ДБТ	0,305	0,195	0,313	0,156	0,405
Сумма ДБТ	0,853	0,869	0,941	0,834	1,089
Всего*	1,589	1,610	1,608	1,797	1,794
Гидроочищенный вакуумный газойль					
	гВГО 06.01	гВГО 09.01	гВГО 12.01	гВГО 20.09	гВГО 23.09
Сумма БТ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ДБТ	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
C ₁ -ДБТ	0,002	0,004	0,004	0,018	0,010
C ₂ -ДБТ	0,014	0,030	0,026	0,019	0,043
C ₃₊₄ -ДБТ	0,026	0,037	0,037	0,029	0,029
Сумма ДБТ	0,042	0,072	0,067	0,067	0,081
Всего*	0,126	0,124	0,125	0,121	0,121
* по результатам энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии					

В таблице 14 приведены результаты исследования основных физико-химических показателей продуктов гидроочистки: дизельного топлива и нестабильного бензина. Установлено, что содержание серы в дизельном топливе находится в пределах 0,017-0,023 % мас., в нестабильном бензине – 0,150-0,294 % мас.

Результаты исследования группового состава нестабильного бензина процесса гидроочистки представлены в таблице 15.

Таблица 14 – Физико-химические свойства продуктов процесса гидроочистки

Дизельное топливо гидроочистки (фр. 180-350 °С)					
Образец	Содержание серы, % мас.	Дин. вязкость при 20 °С, мПа·с	Кин. вязкость при 20 °С, мм ² /с	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Средняя мол. масса, г/моль
ДТ20.09	0,018	4,380	5,115	856,3	168
ДТ23.09	0,017	4,401	5,124	858,8	187
ДТ08.03	0,023	4,814	5,478	878,9	195
ДТ10.03	0,021	4,504	5,166	871,8	173
ДТ14.03	0,023	4,626	5,306	871,8	186
Нестабильный бензин гидроочистки (фракция н.к.-180°С)					
НБ20.09	0,182	0,520	0,707	735,2	99
НБ23.09	0,150	0,526	0,717	734,3	105
НБ08.03	0,294	0,542	0,734	738	88
НБ10.03	0,252	0,532	0,721	738,2	90
НБ14.03	0,224	0,540	0,730	739,6	99

Таблица 15 – Групповой состав нестабильного бензина процесса гидроочистки

Образец	Н-парафины, %мас.	Изо-парафины, %мас.	Олефины, %мас	Нафтенy, %мас.	Ароматическ ие углеводороды, %мас.
НБ23.09	20,76	25,57	1,72	38,76	11,56
НБ08.03	22,14	25,28	1,61	39,41	9,87

На рисунке 27 представлены результаты термического анализа промышленного катализатора, с межрегенерационным периодом около 3 лет. На термограмме можно наблюдать, что масса образца снизилась на 26 %, что

свидетельствует о выгорании компонентов кокса, осевших на катализаторе. Результаты термогравиметрии свидетельствуют о том, что кокс характеризуется рыхлой аморфной структурой (С/Н от 0,2 до 1,5), что соответствует типу кокса коронен.

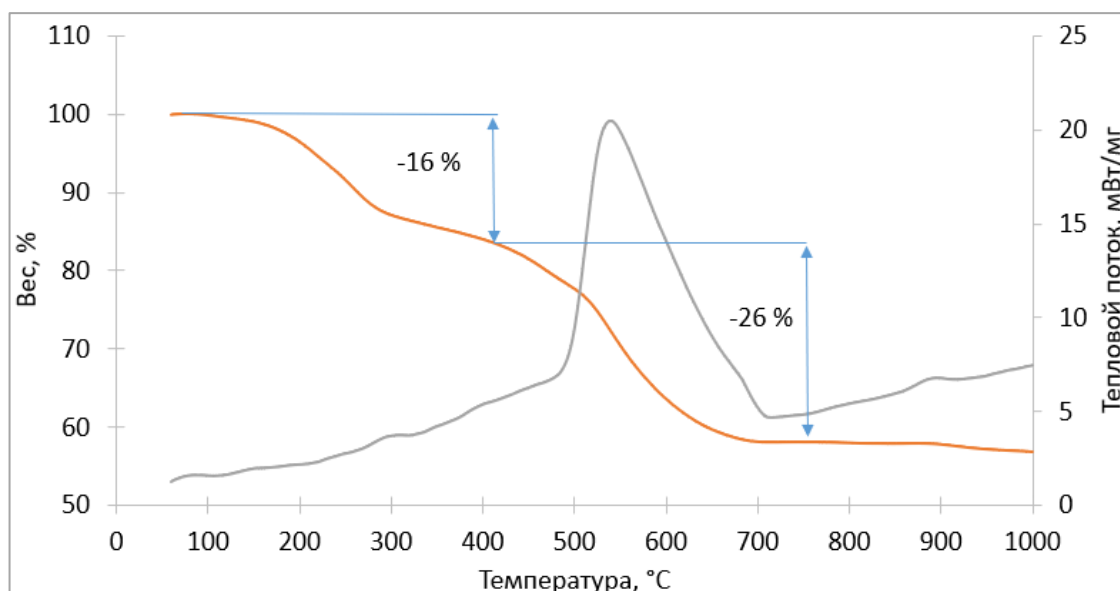


Рисунок 27 – Термограмма испытания образца закоксованного катализатора гидроочистки

Выводы по главе 2

1. Проведена серия экспериментов для формирования набора исходных данных для моделирования. Выполненные экспериментальные исследования позволили установить основные физико-химические свойства и состав сырья и продуктов процесса гидроочистки вакуумного газойля. Установлено, что групповой состав вакуумного газойля изменяется в широком диапазоне. Содержание дибензотиофенов и полиароматических углеводородов в вакуумном газойле составляют около 50 % от общего содержания серы и ароматических соединений. В гидроочищенном вакуумном газойле остаточное содержание серы представлено трудногидрируемыми гомологами дибензотиофенов. Установлено, что содержание полиароматических структур в вакуумном газойле значительно

снижается, при этом содержание моноароматических углеводородов растёт, что связано с их разной реакционной способностью.

2. Проведен мониторинг работы промышленной установки. Анализ данных показал, что параметры технологического режима работы установки могут изменяться в широком интервале для достижения требуемого качества и соотношения продуктов гидроочистки.

3. Проведены исследования катализатора гидроочистки термогравиметрическим методом, которые позволили определить содержание кокса на отработанном катализаторе и определить соотношение C/H, отвечающие структуре коронена.

ГЛАВА 3 ПОСТРОЕНИЕ ГЕТЕРОФАЗНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

3.1 Установление термодинамических параметров реакций

Исследование молекулярных систем и химических реакций проводилось с помощью программного пакета GAUSSIAN, использующий современную теорию электронного строения молекул. Теоретическим приближением служили модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)), базис 3-21G [120, 121].

Термодинамические параметры реакций рассчитаны по закону Гесса (изменение энтальпии, изменение энергии Гиббса и изменение энтропии). Результаты квантово-химических расчетов термодинамических параметров реакций представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Результаты расчета термодинамических параметров реакций гидроочистки вакуумного газойля (при давлении 4 МПа)

Компонент	Реакция с участием компонента	Температура, К	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	ΔG , кДж/моль
Алкиларилсульфид	$C_{15}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_{10}H_{14} + H_2S + C_5H_{12}$	603	-107,45	50,51	-137,42
		623	-108,54	49,10	-138,55
		653	-109,81	47,78	-140,16
	$C_{28}H_{50}S + 2H_2 \rightarrow C_{14}H_{22} + H_2S + C_{14}H_{30}$	603	-102,45	49,57	-130,83
		623	-103,35	47,90	-131,32
		653	-104,58	46,27	-133,24
Бензотиофен	$C_{15}H_{20}S + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + H_2S$	603	-190,06	-123,55	-116,79
		623	-190,97	-125,45	-112,82
		653	-191,55	-126,46	-110,24
	$C_{28}H_{46}S + 3H_2 \rightarrow C_{28}H_{50} + H_2S$	623	-188,78	-127,51	-109,34
	$C_{40}H_{70}S + 3H_2 \rightarrow C_{40}H_{74} + H_2S$	623	-190,80	-125,58	-112,56
Дибензотиофен	$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$	603	-54,30	-46,55	-26,70
		623	-54,96	-47,63	-25,29
		653	-55,38	-48,29	-24,33
	$C_{28}H_{40}S + 2H_2 \rightarrow C_{28}H_{42} + H_2S$	623	-69,84	-37,87	-46,25
	$C_{40}H_{64}S + 2H_2 \rightarrow C_{40}H_{66} + H_2S$	623	-71,28	-45,15	-43,15

Продолжение таблицы 16

Азотсодержащие моноароматические углеводороды	$C_{15}H_{25}N + 5H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + NH_3$	603	-324,27	-359,06	-111,35
		623	-325,84	-347,77	-109,18
		653	-326,71	-349,10	-102,23
	$C_{28}H_{51}N + 5H_2 \rightarrow C_{28}H_{58} + NH_3$	623	-329,49	-317,38	-131,77
	$C_{40}H_{75}N + 5H_2 \rightarrow C_{40}H_{82} + NH_3$	623	-329,61	-315,98	-132,75
Азотсодержащие диароматические углеводороды	$C_{15}H_{21}N + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + NH_3$	603	-151,80	-126,30	-76,91
		623	-152,71	-128,20	-72,85
		653	-153,29	-129,22	-70,21
	$C_{15}H_{19}N + 4H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + NH_3$	623	-215,95	-218,63	-79,74
	$C_{28}H_{45}N + 4H_2 \rightarrow C_{28}H_{50} + NH_3$	623	-214,33	-226,75	-73,07
	$C_{40}H_{69}N + 4H_2 \rightarrow C_{40}H_{74} + NH_3$	623	-215,89	-223,70	-76,52
Азотсодержащие полиароматические углеводороды	$C_{15}H_{15}N + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + NH_3$	603	-31,86	-42,85	-6,45
		623	-32,47	-43,84	-5,16
		653	-32,86	-44,46	-4,27
	$C_{15}H_{13}N + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + NH_3$	623	-136,28	-131,99	-54,05
	$C_{28}H_{39}N + 3H_2 \rightarrow C_{28}H_{42} + NH_3$	623	-129,03	-121,52	-53,32
	$C_{40}H_{63}N + 3H_2 \rightarrow C_{40}H_{66} + NH_3$	623	-129,03	-121,52	-53,32
Полициклические ароматические углеводороды	$C_{15}H_{12} + H_2 \rightarrow C_{15}H_{14}$	603	-82,97	-86,50	-31,67
		623	-83,02	-86,59	-29,08
		653	-83,04	-86,62	-27,35
	$C_{28}H_{38} + H_2 \rightarrow C_{28}H_{40}$	623	-69,28	-96,17	-9,36
	$C_{40}H_{62} + H_2 \rightarrow C_{40}H_{64}$	623	-69,46	-96,78	-9,16
Дициклические ароматические углеводороды	$C_{15}H_{18} + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{22}$	603	-147,33	-209,67	-22,99
		623	-153,43	-201,46	-27,92
		653	-153,78	-201,96	-23,92
	$C_{28}H_{44} + 2H_2 \rightarrow C_{28}H_{48}$	623	-142,27	-220,32	-5,01
	$C_{40}H_{68} + 2H_2 \rightarrow C_{40}H_{72}$	623	-143,87	-205,72	-15,70
Моноциклические ароматические углеводороды	$C_{15}H_{24} + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{30}$	603	-239,75	-329,05	-44,62
		623	-240,64	-330,11	-34,98
		653	-241,18	-330,85	-28,44
	$C_{28}H_{50} + 3H_2 \rightarrow C_{28}H_{56}$	623	-215,67	-292,62	-33,37
	$C_{40}H_{74} + 3H_2 \rightarrow C_{40}H_{80}$	623	-245,71	-314,95	-49,50
Нафтенy	$C_{15}H_{30} + H_2 \rightarrow C_{15}H_{32}$	603	-49,19	-57,54	-15,07
		623	-49,33	-51,99	-16,93
		653	-49,41	-52,13	-15,89
	$C_{28}H_{56} + H_2 \rightarrow C_{28}H_{58}$	623	-76,16	-50,05	-44,98
	$C_{40}H_{80} + H_2 \rightarrow C_{40}H_{82}$	623	-49,36	-32,29	-29,25
Кокс	$12C_{10}H_8 \rightarrow 18H_2 + 5C_{24}H_{12}$	623	77,60	566,19	-275,14
	$C_{29}H_{15} + C_{15}H_{11} \rightarrow 3H_2 + C_{44}H_{20}$	623	19,09	75,58	-56,67
	$3C_{12}H_{10} \rightarrow 3H_2 + 2C_{18}H_{12}$	623	48,06	191,29	-71,11
	$C_{18}H_{12} + C_6H_6 \rightarrow 3H_2 + C_{24}H_{12}$	623	-0,26	115,82	-72,42
ΔH – изменение энтальпии, ΔS – изменение энтропии, ΔG – изменение энергии Гиббса					

Результаты расчета показали, что наиболее термодинамически вероятными реакциями в процессе гидроочистки вакуумного газойля являются реакции гидрогенолиза более простых соединений - азотсодержащих моноароматических соединений ($\Delta G = -132,75 \div -102,23$ кДж/моль) и алкиларилсульфида ($\Delta G = -140,16 \div -130,83$ кДж/моль).

Также было изучено влияние температуры и состава соединений одного структурного типа на изменение термодинамических свойств молекул и, таким образом, на термодинамические параметры реакций. В ходе анализа результатов расчета выявлено, что повышение температуры приводит к снижению доли вероятности протекания реакции гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидродеароматизации.

Повышение температуры на 50 К способствует снижению вероятности протекания реакции гидродесульфуризации бензотиофена на 6,55 кДж/моль и дибензотиофена на 2,37 кДж/моль. Причем при усложнении структуры серосодержащего соединения реакция гидродесульфуризации протекает труднее – наблюдается увеличение отрицательных значений энергии Гиббса.

Термодинамическая вероятность протекания реакций гидродеазотирования снижается на 2,18-9,12 кДж/моль при увеличении температуры процесса на 50 К. Для реакций с участием нафтенов влияние температуры незначительно.

Изменение температуры на 50 К способствует снижению вероятности протекания реакций с участием ароматических углеводородов. При температуре 653 К изменение энергии Гиббса реакций гидрирования ароматических углеводородов различной структурной сложности находятся в диапазоне - 23,92 - - 28,44 кДж/моль.

Для бензотиофена вне зависимости от сложности соединения вероятность гидрогенолиза находится на одном уровне. По сравнению с дибензотиофеном превращение бензотиофена наиболее вероятно.

Среди азотсодержащих соединений в вакуумном газойле наиболее вероятен гидрогенолиз моноароматических азотистых соединений. Сложность структуры полиароматических азотсодержащих соединений незначительно влияет на

изменение энергии Гиббса реакции гидродеазотирования. Среди ароматических углеводородов наибольшей вероятностью гидрирования обладают моноциклические ароматические соединений [122].

3.2 Формирование кинетической схемы превращений процесса

Уровень детализации химических превращений при кинетическом описании выбран в зависимости от требуемой предсказательной силы модели, а именно: прогнозирование состава вакуумного газойля, остаточное содержание азотистых и сернистых соединений, содержание кокса на катализаторе, который обеспечивает чувствительность модели к составу перерабатываемого сырья и определен набором экспериментальных и численных данных. Формализованная схема учитывает протекание следующих реакций: гидрообессеривание (k_1 - k_3), гидродеазотирование (k_8), гидрирование ароматических углеводородов (k_4 - k_6) и смол (k_7), а также реакции, приводящие в коксообразованию (k_9 , k_{10}), что обеспечивает прогнозирование количества кокса на поверхности катализатора (рисунок 28).

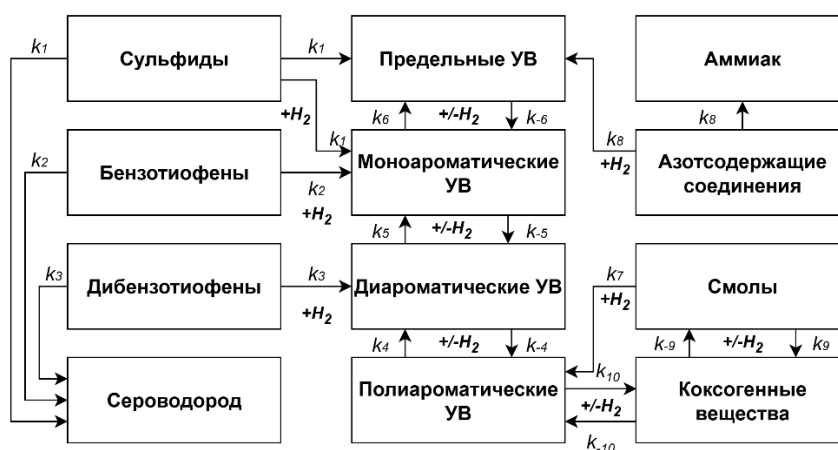
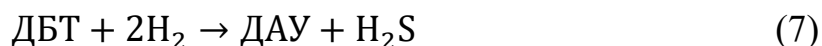
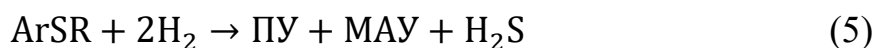


Рисунок 28 – Формализованная схема превращений процесса гидроочистки вакуумного газойля

Процесс гидрообессеривания моделируется с участием трех псевдокомпонентов: сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов и определяется по следующим трем реакциям [123]:



где ArSR – акиларилсульфид, как представитель сульфидного ряда; БТ – бензотиофен; ДБТ – дибензотиофен; МАУ – моноароматические углеводороды; ДАУ – диароматические углеводороды; ПУ – предельный углеводород; H_2 – водород; H_2S – сероводород. Гидрообессеривание серосодержащих компонентов может происходить путем прямого гидрогенолиза связи C–S и последовательных стадий гидрирования. В настоящей работе анализ ограничен прямой гидродесульфурацией.

Для выражения скорости реакции гидрообессеривания используется кинетическое уравнение Лэнгмюра-Хиншельвуда, с учетом ингибирующей способности сероводорода [124]:

$$r_s = \frac{k_s (C_S^S)^{n_1} (C_{\text{H}_2}^S)^{n_2}}{(1 + K_{\text{H}_2\text{S}} C_{\text{H}_2\text{S}}^S)^2} \quad (8)$$

где n_1 – порядок реакции по концентрации серы в гидрогенизате, а n_2 – порядок реакции по водороду, принимаемый фиксированным и равным 0,45, степень знаменателя принята равной 2, поскольку предполагается, что диссоциативная адсорбция сероводорода протекает на двух активных центрах катализатора [105,125].

Константа равновесия адсорбции сероводорода вычисляется по правилу Вант-Гоффа:

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT}\right) \quad (9)$$

где $\Delta H_{\text{ads}} = 2760 \text{ Дж/моль}$ и $K_0 = 41800 \text{ см}^3/\text{моль}$ [106].

Процесс гидрирование ароматических соединений моделируются через насыщение полиароматических соединений по ступенчатому механизму: от триароматических соединений к диароматическим и моноароматическим. Конечные продукты нафтеновые соединения:





Совокупность реакций гидродеароматизации моделируется следующим образом:

$$r_{\text{ПАУ}} = -k_4(C_{\text{ПАУ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S) + k_{-4}(C_{\text{ДАУ}}^S) - k_{10}(C_{\text{ПАУ}}^S)^2 + k_{-10}C_{\text{КОКС}} \quad (13)$$

$$r_{\text{ДАУ}} = k_3(C_{\text{ДБТ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S) + k_4(C_{\text{ПАУ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S) - k_{-4}(C_{\text{ДАУ}}^S) - k_5(C_{\text{ДАУ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S)^2 + k_{-5}(C_{\text{МАУ}}^S) \quad (14)$$

$$r_{\text{МАУ}} = k_1(C_{\text{ArSR}}^S)(C_{\text{H}_2}^S) + k_2(C_{\text{БТ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S) + k_5(C_{\text{ДАУ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S)^2 - k_{-5}(C_{\text{МАУ}}^S) - k_6(C_{\text{МАУ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S)^3 + k_{-6}(C_{\text{ПУ}}^S) \quad (15)$$

Для представления реакции насыщения смолистых соединений используется следующее уравнение:



Скорость реакции выражается следующим образом:

$$r_{\text{СМОЛЫ}} = -k_7(C_{\text{СМОЛЫ}}^S)(C_{\text{H}_2}^S)^4 + k_{-9}C_{\text{КОКС}} - k_9(C_{\text{СМОЛЫ}}^S)^2 \quad (17)$$

Процесс гидродеазотирования моделируется с участием би- и трициклических азотсодержащих соединений и смоделированы по следующей схеме превращения:



где ArN – хинолин и акридин, как представители азотсодержащих соединений; NH₃ – аммиак.

Скорость реакции выражается как:

$$r_{\text{N}} = k_8(C_{\text{N}}^S)(C_{\text{H}_2}^S)^{1,5} \quad (19)$$

В модели кокс образуется вследствие поликонденсации ароматических углеводородов и смол. Скорость реакции коксообразования выражается как:

$$r_{\text{КОКС}} = k_9(C_{\text{СМОЛЫ}}^S)^2 - k_{-9}C_{\text{КОКС}} + k_{10}(C_{\text{ПАУ}}^S)^2 - k_{-10}C_{\text{КОКС}} \quad (20)$$

3.3 Материальный и тепловой балансы системы

Моделирование кинетики реакций основано на решении системы дифференциальных уравнений с учетом наличия трех фаз: газообразной, жидкой и твердой. Предполагается, что газовая и жидкая фазы движутся вниз по реактору с двумя различными постоянными скоростями (определяемыми массовыми расходами на входе), а частицы катализатора (твердая фаза) остаются неподвижными. Предполагается, что газ находится в контакте только с жидкой фазой. Расчеты изменения концентраций веществ по высоте слоя катализатора представлены в модели как расчеты концентраций с течением времени на координатной плоскости, одна из осей – длина активной части реактора, другая – время.

Общий массоперенос определяется линейными уравнениями (21)-(23) и рассчитываются на основе двухпленочной теории [106,126]. Уравнение баланса массы газообразных веществ имеет вид:

$$u_G \frac{\partial p_i}{\partial l} = -R \cdot T_G \cdot k_i^L a_L \left(\frac{p_i}{H_i} - C_i^L \right) \quad (21)$$

где p_i – парциальные давления газового компонента, МПа; u_G – скорость газовой фазы, м/с; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; T – температура процесса, К; l – координата вдоль реактора, м; C_i^L – концентрация газов, растворенных в жидких углеводородах, моль/м³. Равновесные значения концентраций растворенных газов определяются законом Генри (p_i/H_i), где H_i является постоянной Генри. Скорость растворения считается пропорциональной разности мгновенной концентрации и равновесного значения. Интенсивность поглощения определяется коэффициентами ($k_i^L a_L$).

Уравнение баланса массы в жидкой фазе имеет вид:

$$u_L \frac{\partial C_i^L}{\partial l} = k_i^L a_L \left(\frac{p_i}{H_i} - C_i^L \right) - k_i^S a_S (C_i^L - C_i^S) \quad (22)$$

где C_i^L – концентрация компонентов в жидкой фазе, моль/м³; C_i^S – концентрации компонентов, поглощенных катализатором, моль/м³; u_L – скорость жидкой фазы,

м/с. Произведение $(k_i^S a_s)$ определяет массоперенос между жидкой и твердой фазами.

Химические реакции протекают в твердой фазе:

$$\frac{\partial C_i^S}{\partial t} = k_i^S a_s (\bar{C}_i^L - C_i^S) + \sum W_i \quad (23)$$

где t – время, с; $\bar{C}_i^L$ – средняя концентрация компонентов в жидкой фазе, моль/м³; $\sum W_i$ – сумма скоростей химических реакций.

В качестве граничных условий для численного интегрирования уравнений (21)-(23) используются парциальные давления и концентрации газожидкостной смеси на входе в реактор. Массовые доли X_i^L , измеренные экспериментально, пересчитаны в молярные концентрации, $C_i^L = \frac{\rho_L}{M_L} X_i^L$. Одной из функций входной инертной части реактора является насыщение жидких углеводородов водородом, что означает, что входное значение растворенного водорода определяется величиной $\frac{p_{H_2}}{H_{H_2}}$. Таким образом работа реактора определяется скоростью реакций и скоростью адсорбции компонентов жидкой и твердой фазами.

Коэффициенты массообмена газ-жидкость и жидкость-твердое тело определяются с помощью ниже представленных уравнений [106,127]:

$$\frac{k_i^L a_L}{D_i^L} = 7 \left(\frac{G_L}{\mu_L} \right)^{0,4} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/2} \quad (24)$$

$$\frac{k_i^S}{D_i^L a_s} = 1,8 \left(\frac{G_L}{a_s \mu_L} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_i^L} \right)^{1/3}, \quad a_s = \frac{6}{d_p} (1 - \epsilon) \quad (25)$$

где G_L – массовый расход сырья, кг·м⁻²·с⁻¹; μ_L – коэффициент вязкости, мПа·с; D_i^L – молекулярная диффузия растворенного вещества i в жидкости, м²/с; a_s – удельная площадь поверхности раздела жидкость–твердое тело, м⁻¹; d_p – эквивалентный диаметр частиц, см; ϵ – доля пустот в слое катализатора.

Плотность сырья ρ_L в технологических условиях может быть определена с помощью корреляции Стэндинга-Каца [128]. Отклоняясь от международной системы единиц СИ, приведено уравнение в оригинальном виде:

$$\rho(p, T) = \rho_0 + \Delta \rho_p - \Delta \rho_T \quad (26)$$

где ρ_0 – плотность при стандартных условиях (15,6 °C; 101,3 кПа) в lb/ft³ (1 lb/ft³ = 16,018 кг/м³).

Изменения плотности в зависимости от давления и температуры определяются следующими уравнениями [124]:

$$\Delta\rho_p = \left[0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425 \cdot \rho_0}\right] \cdot \left[\frac{p}{1000}\right] - 0,01 \cdot \left[0,299 + 263 \cdot 10^{-0,0603 \cdot \rho_0}\right] \cdot \left[\frac{p}{1000}\right]^2 \quad (27)$$

$$\Delta\rho_T = \left[0,0133 + 152,4 \cdot (\rho_0 + \Delta\rho_p)^{-2,45}\right] \cdot [T - 520] - \left[8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,764 \cdot (\rho_0 + \Delta\rho_p)}\right] \cdot [T - 520]^2 \quad (28)$$

где p – давление, psi; T – температура, °R.

Уравнения материального баланса основаны на предположении о том, что газо-жидкостное равновесие может быть описано законом Генри. Коэффициент Генри H_i может быть получен из коэффициентов растворимости λ_i [124, 125]:

$$H_i = \frac{v_N}{\lambda_i \cdot \rho_L} \quad (29)$$

где $v_N = \frac{RT_N}{p_N} = 2,43 \cdot 10^4 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}}$ молярный объем газа при стандартных условиях

$T_N = 293\text{K}$ и $p_N = 10^5\text{Па}$; ρ_L – плотность жидкости в технологических условиях.

В литературе [124, 125] приведены следующие корреляции для растворимости водорода и сероводорода в углеводородных смесях:

$$\lambda_{H_2} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot \frac{T}{\rho_{20}} + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot \frac{1}{\rho_{20}^2} \quad (30)$$

с константами:

$$a_0 = -0,559729; a_1 = -0,42947 \cdot 10^{-3}; a_2 = 3,07539 \cdot 10^{-3}; a_3 = 1,94593 \cdot 10^{-6}; a_4 = 0,835783 \quad (31)$$

где T – температура, °C, ρ_{20} – плотность при 20 °C, г/см³.

Растворимость сероводорода может быть определена как:

$$\lambda_{H_2S} = \exp(3,3670 - 0,008470 \cdot T) \quad (32)$$

Зависимость динамической вязкости жидкости μ_L от температуры может быть описана уравнением Фогеля [129]. Недостатком использования этой

корреляции является то, что она не может быть применена к углеводородной смеси неизвестного состава до тех пор, пока экспериментально не будут определены три параметра.

Используя плотность нефти в качестве параметра, корреляция Гласо [128], показывает хорошую сходимость с измеренными значениями. Исходя из плотности API, в ходе решения уравнения вязкость выражается в мПа·с [124]:

$$\mu = 3,141 \cdot 10^{10} \cdot (T - 460)^{-3,444} \cdot [\log_{10}(API)]^{10,313 \cdot [\log_{10}(T-460)] - 36,447} \quad (33)$$

где T – температура, °R.

Молекулярная диффузия D_i^L растворенного вещества i в жидкости, может быть оценена с помощью корреляции Тун-Калуса [129]:

$$D_i^L = 8,93 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{v_L^{0,267}}{v_i^{0,433}} \cdot \frac{T}{\mu_L} \quad (34)$$

где T – температура, К; μ_L – вязкость, мПа·с.

Молярный объем растворенного вещества v_i или жидкого растворителя v_L при нормальной температуре кипения можно оценить следующим образом [124]:

$$v = 0,285 \cdot v_c^{1,048} \quad (35)$$

Для жидких компонентов эта характеристика может быть получена с помощью корреляции Рирази-Добера [128]:

$$v_c^m = 7,5214 \cdot 10^{-3} \cdot T_{MeABP}^{0,2896} \cdot d_{15,6}^{-0,7666} \quad (36)$$

где T_{MeABP} – средняя температура кипения, °R; $d_{15,6}$ – относительная плотность при 15,6 °C.

Линейные скорости фаз рассчитываются по массовому расходу и по объемной доли фаз:

$$u_L = \frac{G_L}{\varepsilon_L \cdot \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (37)$$

$$u_G = \frac{G_G}{\varepsilon_G \cdot \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (38)$$

Объемные доли фаз определяются следующими уравнениями:

$$\varepsilon_L = 1 - \varepsilon_p(1 - \varepsilon)(G_L/G_L + G_G) \quad (39)$$

$$\varepsilon_G = 1 - \varepsilon_p(1 - \varepsilon)(G_G/G_L + G_G) \quad (40)$$

где u_j – скорость j -фазы, м/с; G_j – массовый расход j -фазы, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; D – диаметр реактора, м; ϵ – доля пустот в слое катализатора; ϵ_j – объемная доля j -фазы; ϵ_p – порозность частиц.

Гидропереработка нефтяных фракций – является экзотермическим процессом. Поскольку кинетика процесса зависит от температуры то важно учитывать изменение данного параметра. Изменение по длине реактора происходит вследствие протекания реакций на поверхности катализатора, которые являются экзотермическими. При этом в ходе процесса образуется и накапливается кокс, который снижает активность катализатора.

Уравнение теплового баланса газовой фазы:

$$\frac{\partial T_G}{\partial l} = - \frac{h_{GL} a_L (T_G - T_L)}{u_G \rho_G c_{pG}} \quad (41)$$

где ρ_G – плотность газовой фазы в условиях процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$; c_{pG} – удельная теплоемкость газовой фазы, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; u_G – скорость газовой фазы, м/с; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$; T_G – температура газовой фазы, К; l – координата вдоль реактора, м. Произведение $h_{GL} a_L$ выражает теплоперенос между газом и жидкостью.

Уравнение теплового баланса жидкой фазы:

$$\frac{\partial T_L}{\partial l} = \frac{h_{GL} a_L (T_G - T_L) - h_{LS} a_S (T_L - T_S)}{u_L \rho_L c_{pL}} \quad (42)$$

где ρ_L – плотность жидкой фазы в условиях процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$; c_{pL} – удельная теплоемкость жидкой фазы, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; u_L – скорость жидкой фазы, м/с; T_L – температура жидкой фазы, К; l – координата вдоль реактора, м. Произведение $h_{LS} a_S$ выражает теплоперенос между жидкостью и твердой фазой.

Уравнение теплового баланса твердой фазы:

$$\frac{\partial T_S}{\partial t} = \frac{h_{LS} a_S (T_L - T_S) + \rho_b \sum W_i (-\Delta H_i)}{(1 - \epsilon) \rho_S c_{pS}} \quad (43)$$

где ρ_S – плотность твердой фазы в условиях процесса, $\text{кг}/\text{м}^3$; c_{pS} – удельная теплоемкость твердой фазы, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; T_S – температура твердой фазы, К; z –

координата вдоль реактора, м.; t – время, с; ΔH_R – энтальпия реакции, Дж/моль, ϵ – доля пустот в слое катализатора.

Коэффициенты теплопереноса газ-жидкость и жидкость-твердое тело определяются с помощью ниже представленных уравнений [130]:

$$h_{GL} = \frac{c_{pG} k_i^L \mu_L}{\left(\frac{c_{pG} \mu_L}{\kappa_L}\right)^{2/3} \rho_G D_i^L} \quad (44)$$

$$h_{LS} = \frac{c_{pL} k_i^S \mu_L}{\left(\frac{c_{pL} \mu_L}{\kappa_L}\right)^{2/3} \rho_L D_i^L} \quad (45)$$

где G_L – массовый расход сырья, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; μ_L – коэффициент вязкости, $\text{мПа} \cdot \text{с}$; D_i^L – молекулярная диффузия растворенного вещества i в жидкости, $\text{м}^2/\text{с}$; a_s – удельная площадь поверхности раздела жидкость–твердое тело, м^{-1} ; d_p – эквивалентный диаметр частиц, м; ϵ – доля пустот в слое катализатора; κ_L – теплопроводность жидкой фазы, $\text{Дж}/\text{с} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$; C_{pj} – удельная теплоемкость j -фазы, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Расчет плотности газовой фазы проводится с помощью уравнения Пенга-Робинсона:

$$\rho_G = \frac{P \cdot M}{Z \cdot R \cdot T} \quad (46)$$

где M – молекулярная масса, Z – коэффициент сжимаемости газа.

Коэффициент сжимаемости газа Z находится через решение кубического уравнения:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A + 2B - 3B^2) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (47)$$

где A и B – функции от ацентрического фактора и критических температуры и давления.

Начальные условия модели:

Для $t = 0$, при $z = 0$

$$p_i^G = p_{i,0}^G, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$$

$$C_i^L = C_{i,0}^L, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{ArSR}, \text{БТ}, \text{ДБТ}, \text{N}, \text{МАУ}, \text{ДАУ}, \text{ПАУ}, \text{Смолы}$$

$$C_i^S = 0, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{ArSR}, \text{БТ}, \text{ДБТ}, \text{N}, \text{МАУ}, \text{ДАУ}, \text{ПАУ}, \text{Смолы}$$

$$T_G = T_L = T_S = T_0$$

Для $t = 0$, при $0 < z < \text{Length reactor}$

$$p_i^G = 0, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$$

$$C_i^L = 0, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{ArSR}, \text{БТ}, \text{ДБТ}, \text{N}, \text{МАУ}, \text{ДАУ}, \text{ПАУ}, \text{Смолы}$$

$$C_i^S = 0, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{ArSR}, \text{БТ}, \text{ДБТ}, \text{N}, \text{МАУ}, \text{ДАУ}, \text{ПАУ}, \text{Смолы}$$

$$T_G = T_L = T_S = T_0$$

Граничные условия модели:

Для $t > 0$, при $z = 0$

$$p_i^G = p_{i,0}^G, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3$$

$$C_i^L = C_{i,0}^L, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{ArSR}, \text{БТ}, \text{ДБТ}, \text{N}, \text{МАУ}, \text{ДАУ}, \text{ПАУ}, \text{Смолы}$$

$$C_i^S = 0, i = \text{H}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{NH}_3, \text{ArSR}, \text{БТ}, \text{ДБТ}, \text{N}, \text{МАУ}, \text{ДАУ}, \text{ПАУ}, \text{Смолы}$$

$$T_G = T_L = T_S = T_0$$

3.4 Моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом дезактивации CoNiMo катализатора коксом

В процессе эксплуатации катализатор теряет свою активность в следствие побочных процессов коксообразования. Предшественниками сложных поликонденсированных структур выступают полиароматические углеводороды и смолы, содержащиеся в сырье. Образующийся кокс оседает на поверхности катализатора и блокирует его активные центры. Для поддержания заданной степени гидрооблагораживания сырья в реакторе постепенно повышают температуру, компенсируя снижение активности катализатора (рисунок 29).

Установлено, что в течение исследуемого периода работы установки средняя температура газо-сырьевой смеси увеличилась на 40 °C (таблица 17).

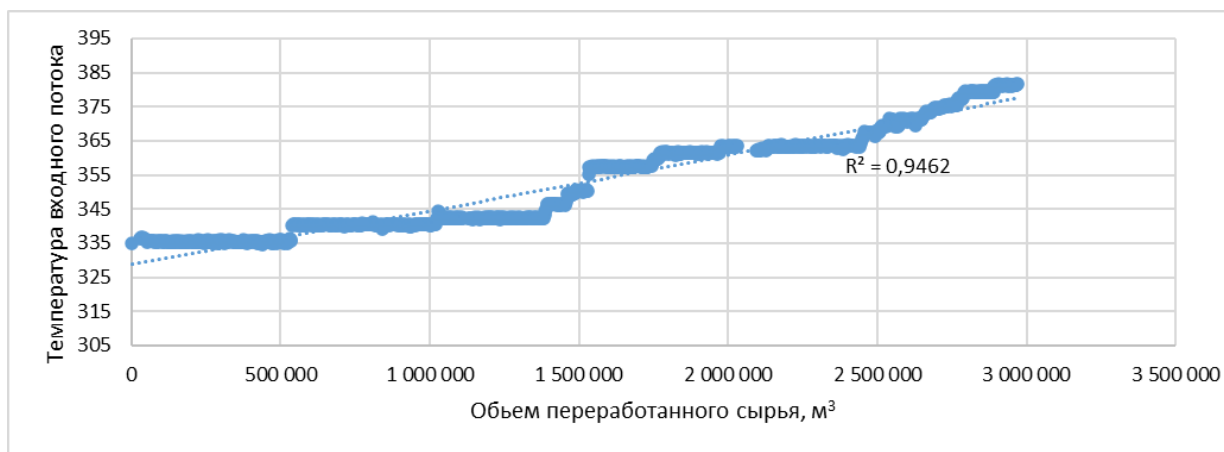


Рисунок 29 – Изменение температуры входного потока в течение межрегенерационного цикла катализатора

Стоит отметить рост гидравлического сопротивления в реакторе, связанный с накоплением кокса на поверхности катализатора и потери прочностных характеристик.

Таблица 17 – Параметры работы реактора гидроочистки вакуумного газойля

Год	Кратность циркуляции ВСГ, нм³/м³	Температура входного потока, °C	Давление входного потока, кгс/см²	Перепад давлений, кгс/см²
2019	565	335	41,6	1,1
2020	531	340	42,1	1,4
2021	715	349	41,1	1,2
2022	611	363	42,7	1,5
2023	784	375	43,1	1,5

Деактивация катализатора оказывает воздействие и на материальный баланс установки, причиной этому является потеря селективности, в следствие накопление никеля и ванадия в порах, и повышение температуры процесса, что увеличивает скорость реакции крекинга (таблица 18).

Таблица 18 – Средний выход продуктов реактора гидроочистки

Год	Углеводородные газы, %	Нестабильный бензин, %	Дизельная фракция, %	Гидроочищенный вакуумный газойль, %	Сероводород, %
2019	0,53	0,17	16,17	81,58	1,31
2020	0,65	0,61	15,67	81,73	1,38
2021	0,68	0,85	15,98	80,74	1,59
2022	0,86	1,11	14,78	82,21	1,67
2023	1,23	1,76	16,15	79,14	1,61

За время работы установки увеличилась доля получаемых углеводородных газов и бензиновой фракции на 0,7 % и 1,59 % соответственно.

По температурной зависимости можно судить об изменении относительной активности катализатора в любой момент времени:

$$A \approx \frac{\Delta T_{max} - \Delta T}{\Delta T_{max}} \quad (48)$$

где ΔT – перепад температуры в реакторе гидроочистки, компенсирующий снижение активности катализатора в текущий момент времени; ΔT_{max} – максимально возможный перепад температуры в реакторе гидроочистки, компенсирующий снижение активности катализатора (на конец межрегенерационного периода).

На рисунке 30 представлена динамика изменения относительной активности катализатора гидроочистки, в которой наблюдается потеря относительной активности катализатора до 0,12.

Таким образом, анализ экспериментальных данных и их статическая обработка позволили установить функциональную зависимость изменения активности катализатора гидроочистки от концентрации кокса на поверхности катализатора:

$$A = A_0 \cdot e^{-0,08C_{\text{кокс}}} \quad (49)$$

где $C_{\text{кокс}}$ – концентрация кокса на катализаторе, % мас.

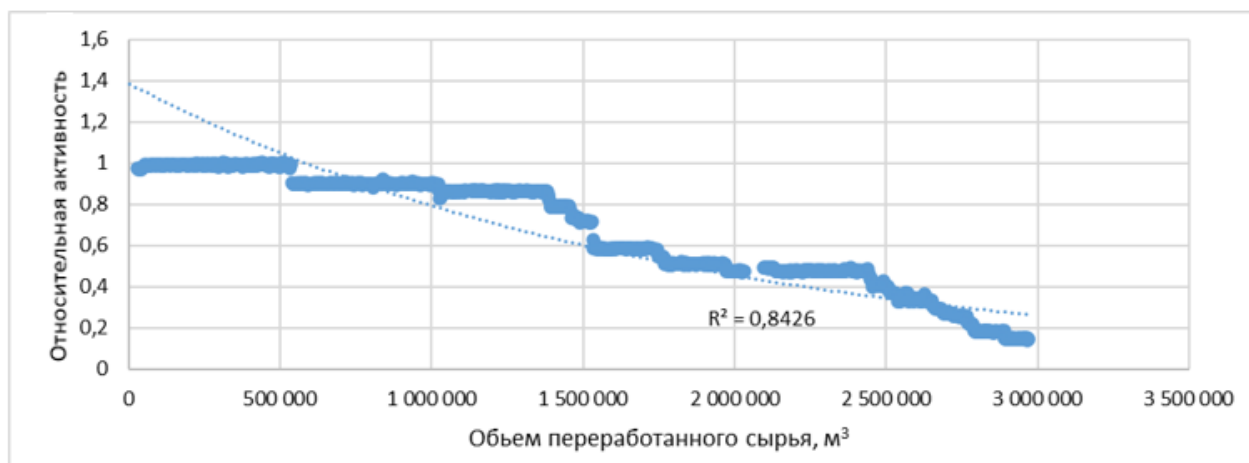


Рисунок 30 – Изменение относительной активности в течение межрегенерационного цикла катализатора

В модели кокс образуется в результате химической реакции, накапливается на его поверхности и не переходит в жидкую фазу в отличие от других компонентов.

3.5 Определение кинетических параметров реакций процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья

Для определения энергий активации и предэкспоненциальных множителей реакций гидрогенолиза и гидрирования решена обратная кинетическая задача на основе имеющихся экспериментальных данных образцов вакуумного газойля (таблицы 11–13), при этом значения из литературных источников были взяты в качестве первого приближения [105-109]. Решение обратной кинетической задачи подразумевает подбор таких значений кинетических параметров, которые обеспечивают минимальное отклонение расчетных и экспериментальных значений. Кинетические параметры реакций, определенные на основе экспериментальных данных о составе сырья и продуктов промышленного реактора гидроочистки, приведены в таблице 19.

Оценка кинетических параметров математической модели была проведена с использованием генетического алгоритма. В качестве критерия оптимизации принимается групповой состав продукта. Задача поиска сводится в минимизации функции:

$$f = \frac{\sum (x_{\text{расч}} - x_{\text{эксп}})^2}{n_{\text{комп}}} \quad (50)$$

Таблица 19 – Кинетические параметры процесса гидроочистки вакуумного газойля

Реакция	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель
Гидродесульфуризация алкиларилсульфида	120,10	$5,54 \cdot 10^9$
Гидродесульфуризация бензотиофена	141,30	$1,57 \cdot 10^{11}$
Гидродесульфуризация дибензотиофена	152,99	$1,00 \cdot 10^{11}$
Гидрирование полициклических ароматических углеводородов	126,39	$3,38 \cdot 10^9$
Гидрирование бициклических ароматических углеводородов	98,39	$1,78 \cdot 10^7$
Гидрирование моноциклических ароматических углеводородов	103,10	$3,17 \cdot 10^7$
Гидрирование азотистых соединений	164,94	$4,94 \cdot 10^{11}$
Гидрирование смол	129,39	$1,78 \cdot 10^6$
Коксообразование	204,20	$1,93 \cdot 10^{-3}$

Константа скорости k_i для каждой реакции определяется в зависимости от температуры процесса по длине реактора в соответствии с уравнением Аррениуса с учетом активности катализатора:

$$k_i = A \cdot k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (51)$$

где A – относительная активность катализатора; k_0 – предэкспоненциальный множитель для i -ой реакции; E_a – энергия активации i -ой реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), T – температура, К.

3.6 Проверка адекватности математической модели процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья

При использовании вышеуказанных значений констант скоростей реакций процесса гидроочистки вакуумного газойля в уравнении (51) погрешность расчетов содержания псевдокомпонентов в гидроочищенном вакуумном газойле составила менее 5 % (таблица 20).

Таблица 20 – Результаты верификации математической модели (расчет состава гидргенизата)

№ численного эксперимента	Соединение	Выходные концентрации, % мас.		Относительная погрешность расчетов, %
		эксперимент	расчет	
1	ДБТ	0,126	0,123	2,4
	Азот	0,048	0,049	1,0
	ПУ	68,4	67,6	1,2
	МАУ	16,8	17,1	1,8
	ДАУ	5,1	4,9	3,9
	ПАУ	8,3	8,7	4,8
	АУ (общее)	30,2	30,7	1,7
2	ДБТ	0,124	0,121	2,4
	Азот	0,048	0,049	1,0
	ПУ	68,5	69,7	1,7
	МАУ	16,4	16,8	2,4
	ДАУ	4,9	4,8	2,0
	ПАУ	8,6	8,2	4,6
	АУ (общее)	29,9	29,8	0,3

Продолжение таблицы 20

3	ДБТ	0,126	0,128	1,6
	Азот	0,066	0,067	0,4
	ПУ	72,2	71,2	1,4
	МАУ	14,9	15,7	5,4
	ДАУ	4,4	4,3	2,3
	ПАУ	6,8	6,5	4,4
	АУ (общее)	26,1	26,5	1,5
4	ДБТ	0,121	0,124	2,5
	Азот	0,060	0,061	2,8
	ПУ	69,7	68,5	1,7
	МАУ	16,2	15,9	1,9
	ДАУ	4,9	5,0	2,0
	ПАУ	7,4	7,7	4,1
	АУ (общее)	28,5	28,6	0,4
5	ДБТ	0,121	0,123	1,6
	Азот	0,060	0,060	0,0
	ПУ	68,7	69,4	1,0
	МАУ	15,9	16,4	3,1
	ДАУ	5,2	4,9	5,6
	ПАУ	8,1	7,7	4,9
	АУ (общее)	29,2	29,0	0,7

Для численных экспериментов выбраны следующие наборы фактических данных с промышленной установки:

1. Набор 1: сырье 1 (образец нВГО 06.01, состав представлен в табл. 11-13); расход сырья 125 м³/ч, расход газа 74991 нм³/ч, температура 340,0 °С, давление 4 МПа, содержание Н₂ в ВСГ 93 %;
2. Набор 2: сырье 2 (образец нВГО 09.01, состав представлен в табл. 11-13); расход сырья 135 м³/ч, расход газа 71760 нм³/ч, температура 340,5 °С, давление 4 МПа, содержание Н₂ в ВСГ 94 %;
3. Набор 3: сырье 3 (образец нВГО 12.01, состав представлен в табл. 11-13); расход сырья 135 м³/ч, расход газа 71468 нм³/ч, температура 340,5 °С, давление 4 МПа, , содержание Н₂ в ВСГ 95 %;

4. Набор 4: сырье 4 (образец нВГО 20.09, состав представлен в табл. 11-13); расход сырья 119 м³/ч, расход газа 81871 нм³/ч, температура 351,0 °С, давление 4 МПа, содержание Н₂ в ВСГ 93 %;
5. Набор 5: сырье 5 (образец нВГО 23.09, состав представлен в табл. 11-13); расход сырья 120 м³/ч, расход газа 78451 нм³/ч, температура 351,0 °С, давление 4 МПа, содержание Н₂ в ВСГ 94 %.

Для проверки адекватности было проведено сравнение с заводскими данными полученных результатов расчета температуры на выходе. Результаты тех же 5 точек приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты верификация математической модели (расчет выходной температуры из реактора)

№ численного эксперимента	Заводские значения, °С	Расчетные значения, °С	Относительная погрешность, %
1	361	352	2,4
2	362	352	2,9
3	362	352	2,8
4	376	358	4,7
5	374	357	4,5

На основании полученных результатов, а именно погрешность расчета по основным показателям не превышает 5 %, что позволяет сделать вывод о том, что разработанная математическая модель адекватно описывает промышленный процесс гидроочистки нефтяного сырья и может быть использована для проведения численных исследований и оптимизационных расчетов.

Представленная модель может быть использована как составная часть модуля «Установка гидроочистки вакуумного газойля» в системе имитационного моделирования. Схема и описание модуля представлено в Приложении В.

Выводы по главе 3

1. Наиболее термодинамически вероятными реакциями в процессе гидроочистки вакуумного газойля при температуре 350°C и давлении 4 МПа являются реакции гидрогенолиза более простых соединений –азотсодержащих моноароматических соединений и алкиларилсульфида. Установлено изменение реакционной способности высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений в реакциях гидроочистки в интервале температур 330–380 °С. Определено, что термодинамическая вероятность реакций гидродесульфуризации, гидродеазотирования и гидродеароматизации при увеличении температуры снижается.

2. На основе полученных численных и экспериментальных результатов разработана формализованная схема превращений высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля. Разделение серосодержащих углеводородов в схеме превращений повышает адекватность модели. Такое разделение отражает низкую реакционную способность дибензотиофенов, которые трудно поддаются гидроочистке.

3. Установлены закономерности изменения активности катализатора гидроочистки в зависимости от температуры. Расчеты показали, что активность катализатора находится в обратной экспоненциальной зависимости от концентрации кокса.

4. Установлены кинетические закономерности превращений гетероатомных соединений и углеводородов в процессе гидроочистки вакуумного газойля. Реакции гидрогенолиза сульфидов, бензотиофенов, гидрирование полиароматических углеводородов протекают с наибольшей скоростью. Более низкими скоростями характеризуются реакция гидрогенолиза дибензотиофенов, азотистых соединений, поликонденсация ароматических углеводородов и смол.

5. Разработана трехфазная математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом коксообразования на поверхности катализатора.

Относительная погрешность расчетов таких показателей как содержание серы, азота, предельных и ароматических углеводородов не превышает 5 %. Модель является адекватной и может быть использована для прогнозных и оптимизационных расчетов процесса.

ГЛАВА 4 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАБОТЫ РЕАКТОРА ГИДРООЧИСТКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

4.1 Прогнозный расчет влияния характеристик перерабатываемого сырья и основных параметров технологического режима работы реактора на эффективность процесса гидроочистки вакуумного газойля

Проведена оценка изменения концентрации серы в продукте при варьировании концентрации серосодержащих соединений, что подтверждает чувствительность математической модели к изменению состава сырья, в частности сернистых соединений (рисунки 31-33).

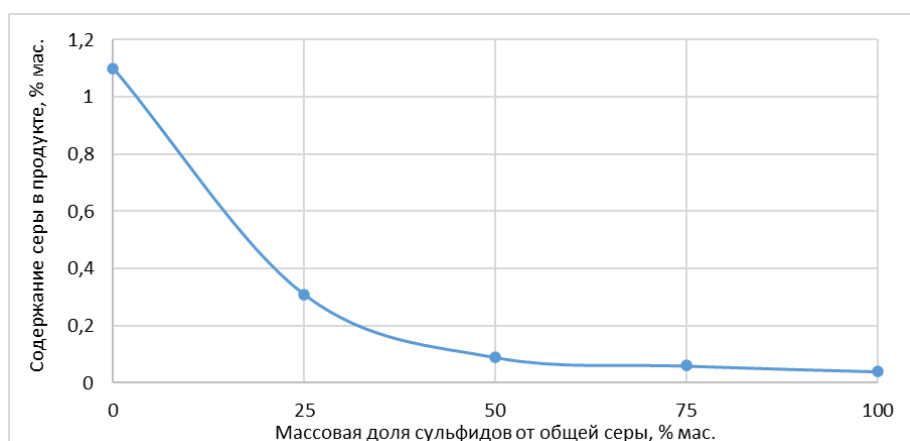


Рисунок 31 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от концентрации сульфидов в сырье ($T - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} - 120\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} - 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСТ – 95 %)

Увеличение доли сульфидов (рисунок 31) приводит к снижению остаточной серы, для бензо- и дибензотиофенов наоборот наблюдается обратная зависимость в связи с их низкой реакционной способностью к гидрированию (рисунок 32, 33).

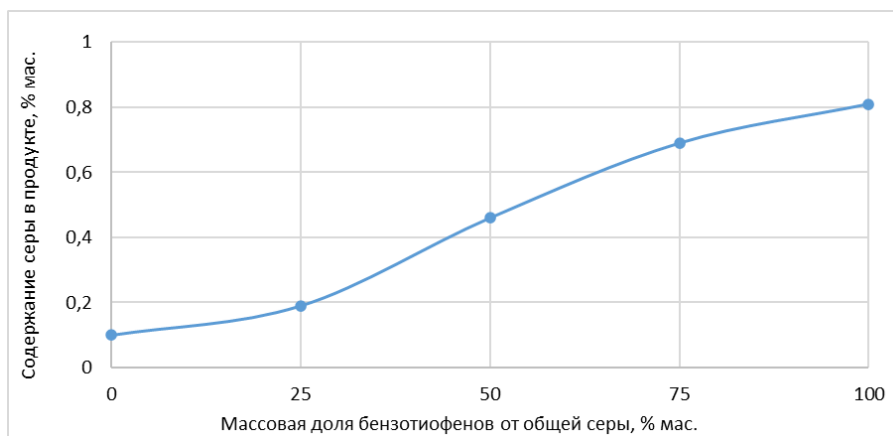


Рисунок 32 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от концентрации бензотиофенов в сырье ($T - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} - 120\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} - 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

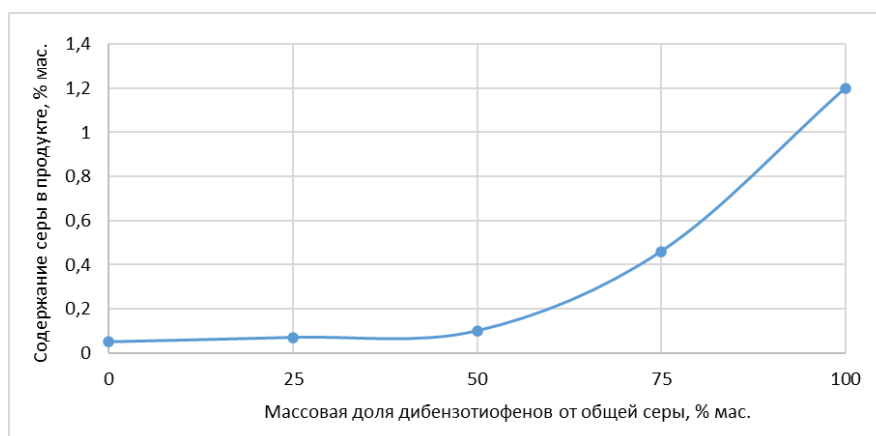


Рисунок 33 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от концентрации дибензотиофенов в сырье ($T - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} - 120\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} - 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

Проведена оценка влияния температуры на качество продукта и содержание примесей. Согласно расчетным данным (рисунки 34 – 36), увеличение температуры в реакторе с 340 до 380 $^{\circ}\text{C}$ приводит к значительному снижению содержания серы в продукте. При изменении концентрации серы в исходном сырье от 1 до 1,9 % массовая доля серы в продукте составляет 0,068 - 0,142 % при 340 $^{\circ}\text{C}$ и снижается до 0 - 0,065 % при температуре 380 $^{\circ}\text{C}$ (рисунок 34). Такая тенденция обусловлена повышением скорости реакции десульфуризации. Сырье с большей исходной сернистостью требует более высоких температур для достижения низкого уровня остаточной серы в продукте. Так, для сырья с содержанием серы 1 % мас. при

температуре 350 °С удается достичь уровня остаточной серы менее 0,053 % мас., в то время как для сырья с содержанием серы 1,9 % мас. при температуре 350 °С содержание серы в продукте остается около 0,123 % мас.

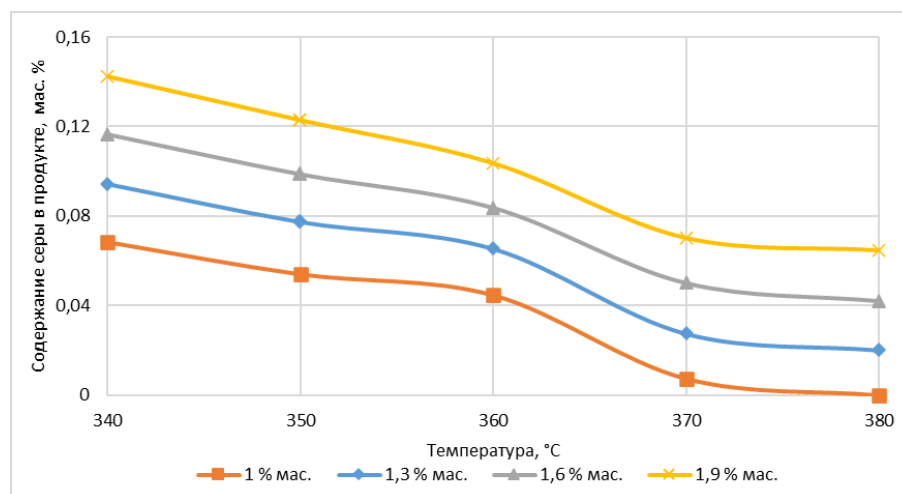


Рисунок 34 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от температуры при разном исходном содержании серы (Т – 340–380 °С, р – 4 МПа, Q сырья – 120 м³/ч, Q водорода – 80000 нм³/ч, содержание Н₂ в ВСГ – 95 %)

Содержание азота в сырье варьируется в диапазоне 0,060–0,120 % мас. и снижается при увеличении температуры процесса гидроочистки. Как показано на рисунке 35, повышение температуры с 340 °С до 380 °С приводит к снижению массовой доли азота в продукте до 0,038–0,073 % мас., что объясняется ускорением реакций гидродеазотирования.

Одним из факторов, влияющих на скорость и степень удаления азота, является исходная концентрация азота в сырье. Чем выше исходное содержание азота, тем больше остаточная концентрация азота в продукте при одинаковой температуре. Так, при температуре 350 °С содержание азота в продукте для сырья с 0,060 % мас. составляет около 0,044 % мас., в то время как для сырья с 0,120 % мас. оно достигает 0,089 % мас. Это связано с тем, что при высоких концентрациях не все азотсодержащие соединения успевают прореагировать в ходе гидроочистки, а также с наличием веществ с низкой реакционной способностью в отношении гидрогенолиза.

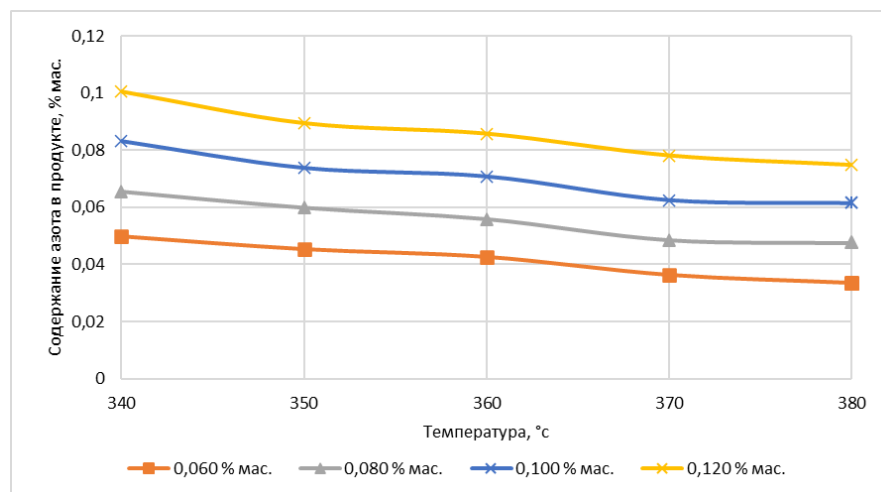


Рисунок 35 – Зависимость содержания азота в гидрогенизате от температуры при разном исходном содержании азота (T – 340–380 °C, p – 4 МПа, Q сырья – 120 м³/ч, Q водорода – 80000 нм³/ч, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

Результаты, представленные на рисунке 36, показывают снижение массовой доли ароматических углеводородов в продукте при увеличении температуры с 340 до 380 °C. Для сырья с концентрацией аренов 35–45 % массовая доля этих соединений в продукте уменьшается на 9,2–16,3 % за счет протекания реакций насыщения ароматических углеводородов до нафтеновых соединений.

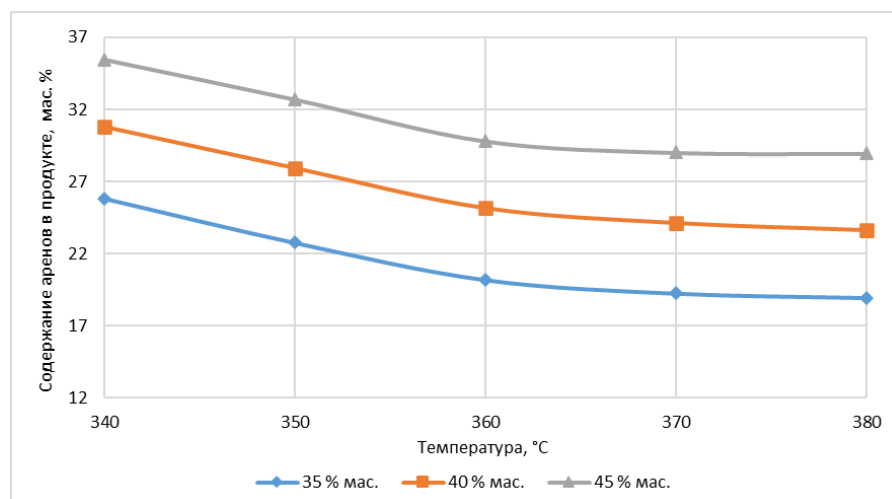


Рисунок 36 – Зависимость содержания аренов в гидрогенизате от температуры при разном исходном содержании аренов (T – 340–380 °C, p – 4 МПа, Q сырья – 120 м³/ч, Q водорода – 80000 нм³/ч, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

Таким образом, полученные зависимости позволяют прогнозировать температурный режим работы реактора для достижения требуемой степени

обессеривания. Однако стоит учитывать, что при температуре свыше 400 °С увеличивается выход побочных продуктов за счет интенсификации реакций гидрокрекинга и коксообразования.

На рисунках 37-39 представлены результаты расчетов содержания серы, азота и ароматических углеводородов в продукте от расхода сырья.

Увеличение расхода сырья напрямую приводит к повышению содержания серы в конечном продукте. При расходе 100 м³/ч до 150 м³/ч степень очистки снижается на 3-6 % по сере в силу снижения времени контакты сырья и катализатора.

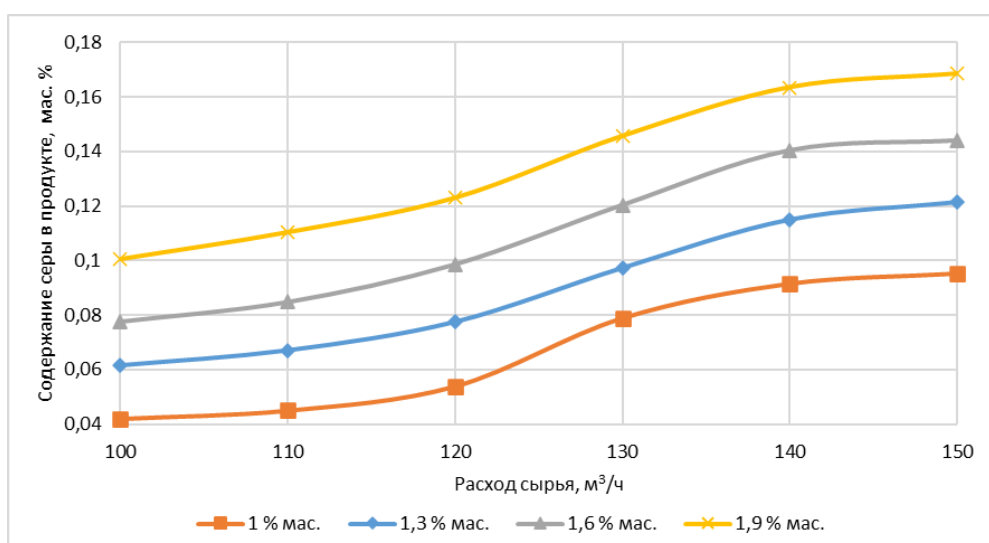


Рисунок 37 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от расхода сырья при разном исходном содержании серы ($T - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} - 110\text{--}150\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} - 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСТ – 95 %)

На рисунке 38 представлена зависимость содержания азота в продукте от расхода сырья при различных концентрациях азота в сырье. Линии, соответствующие значениям концентрации азота 0,06, 0,08, 0,1 и 0,12 % мас., имеют схожие тренды: остаточное содержание азота в продукте увеличивается с ростом расхода сырья. Вместе с тем, чем выше исходное содержание азота в сырье, тем больше его содержание в конечном продукте при одинаковых условиях. Так при увеличении расхода сырья со 100 м³/ч до 150 м³/ч степень очистки снижается, на 18-23 % по азоту.

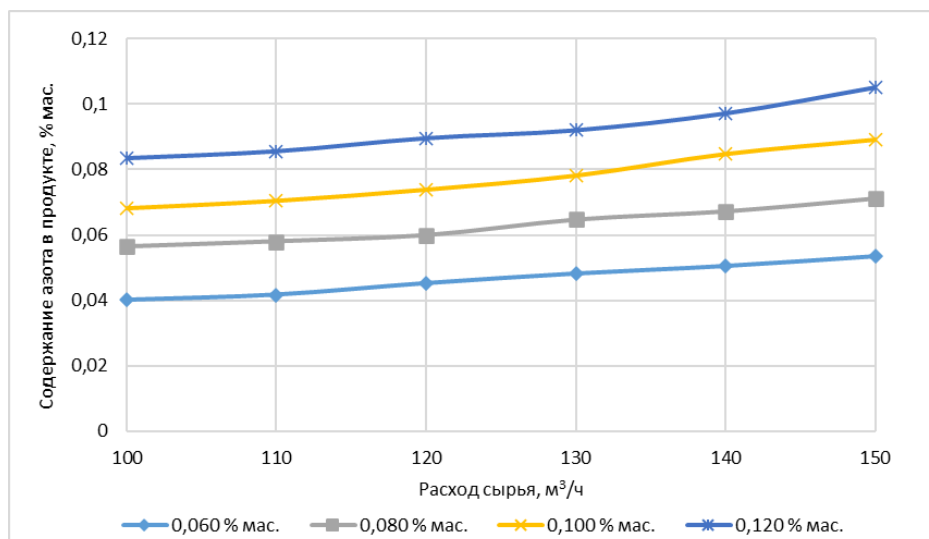


Рисунок 38 – Зависимость содержания азота в гидрогенизате от расхода сырья при разном исходном содержании азота ($T - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} - 100\text{--}150\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} - 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

Расчеты по модели демонстрируют, что при исходной концентрации аренов в сырье 35 % мас. их остаточное содержание в продукте составляет около 19 % мас. при расходе сырья 100 м³/ч. С ростом расхода до 150 м³/ч их концентрация в продукте повышается до 26 % мас. Для сырья с концентрацией аренов 45 % мас., содержание аренов в продукте возрастает с 30 % при расходе 100 м³/ч до 36,5 % при 150 м³/ч (рисунок 39).

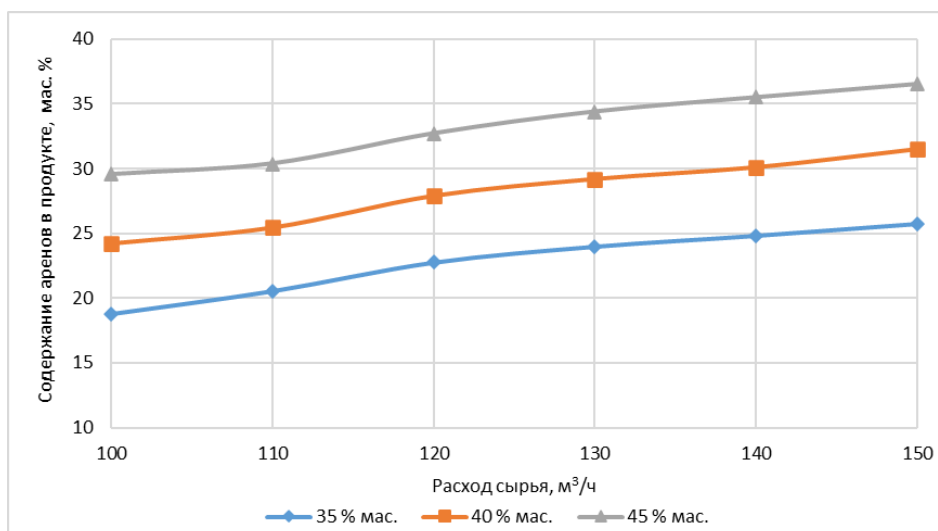


Рисунок 39 – Зависимость содержания аренов в гидрогенизате от расхода сырья при разном исходном содержании аренов ($T - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} - 100\text{--}150\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} - 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

Таким образом, при исследовании влияния расхода сырья на содержание серы, азота и ароматических углеводородов в продукте установлено, что увеличение расхода сырья со $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ до $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ приводит к снижению скорости реакции гидрогенолиза, что связано с малым временем контакта сырья с катализатором. Вместе с тем, расход сырья определяет производительность установки. Математическая модель позволяет определить оптимальные условия с точки зрения температурного режима для данной производительности промышленной установки.

Поскольку водород является основным реагентом в реакциях гидрогенолиза, повышение расхода ВСГ и его чистоты увеличивает глубину гидроочистки. Исходя из полученных значений увеличение расхода ВСГ до $90000 \text{ нм}^3/\text{ч}$ способствует снижению массовой доли серы в продукте до 0,082 и 0,11 % мас. (рисунок 40).

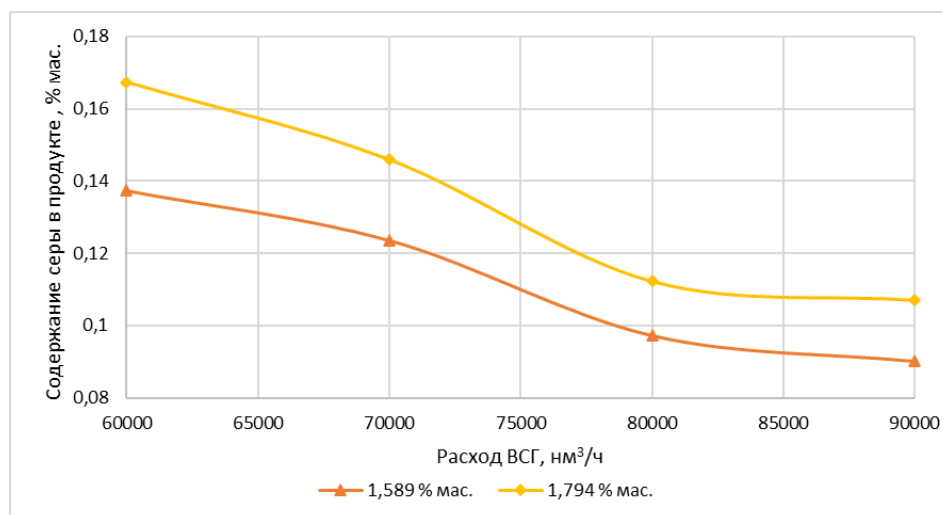


Рисунок 40 – Зависимость содержания серы в продукте от расхода ВСГ при разном исходном содержании серы ($T - 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p - 4 \text{ МПа}$, $Q \text{ сырья} - 120 \text{ м}^3/\text{ч}$, $Q \text{ водорода} - 70000\text{--}90000 \text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСГ – 95 %)

Повышение процентного содержания водорода в водородсодержащем газе способствует увеличению степени конверсии серосодержащих соединений (рисунок 41).

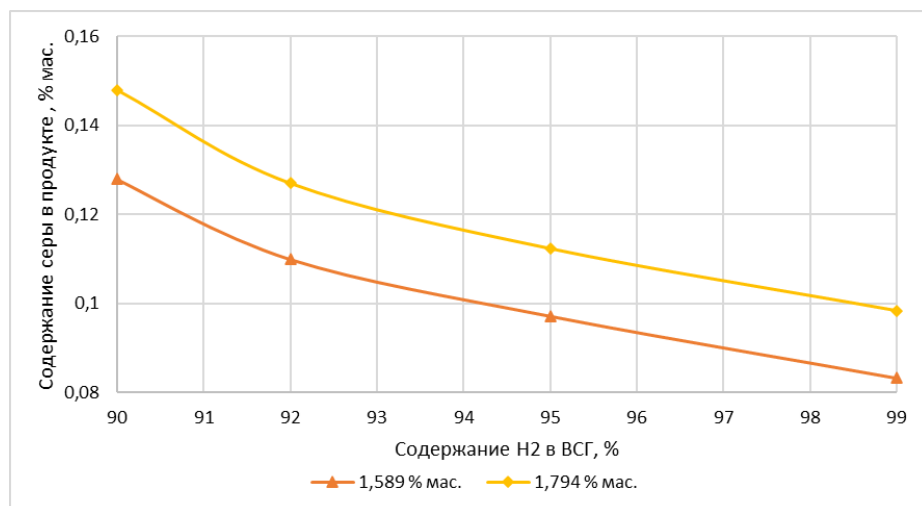


Рисунок 41 – Зависимость содержания серы в продукте от концентрации водорода в водородсодержащем газе при разном исходном содержании серы ($T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 4\text{ МПа}$, $Q\text{ сырья} = 120\text{ м}^3/\text{ч}$, $Q\text{ водорода} = 80000\text{ нм}^3/\text{ч}$, содержание H_2 в ВСГ – 90-99 %)

Исходя из приведенных выше зависимостей содержания серы в продукте от различных параметров, можно сделать следующие выводы касательно оптимального ведения процесса на разном типе сырья.

Для фракций с содержанием серы 1,6 % мас. и ниже значения рабочих параметров может меняться во всем диапазоне допустимых значений. Однако при переработке сырья с содержанием серы 1,7-1,9 % мас. для достижения необходимой степени десульфуризации процесс следует вести при температуре не ниже $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, расходе сырья не выше $130\text{ м}^3/\text{ч}$, расходе ВСГ не ниже $70000\text{ нм}^3/\text{ч}$.

Как было сказано выше, в гидроочистку может вовлекаться тяжелый газойль коксования. Поэтому помимо прогнозов содержания гетероатомных соединений в продукте важной задачей также является оценка максимальной степени вовлечения данных высококипящих фракций с целью расширения сырьевого пула процесса для увеличения глубины переработки в целом.

Для определения предельной степени вовлечения газойля коксования в процесс были проведены расчеты с использованием разработанной модели (таблица 22).

Таблица 22 – Результаты прогнозных расчетов по модели показателей процесса гидроочистки вакуумного газойля (ВГО) в смеси с тяжелым газойлем коксования (ТГК)

Соотношени е ВГО + ТГК	Содержани е серы в сырьевой смеси, % мас.	Содержани е азота в сырьевой смеси, % мас.	Содержание серы/азота в гидрогенизате, % мас.	
			В «мягких» условиях, соответствующи х началу цикла работы катализатора	В «жестких» условиях, соответствующи х концу цикла работы катализатора
ВГО: S = 1,589 % мас., N = 0,064 % мас.; ТГК: S = 1,23 % мас., N = 0,306 % мас.				
97 % ВГО + 3 % ТГК	1,578	0,071	0,118 / 0,057	0,123 / 0,060
95 % ВГО + 5 % ТГК	1,572	0,075	0,118 / 0,061	0,123 / 0,062
93 % ВГО + 7 % ТГК	1,565	0,080	0,117 / 0,064	0,122 / 0,067
91 % ВГО + 9 % ТГК	1,559	0,084	0,117 / 0,068	0,122 / 0,070
89 % ВГО + 11 % ТГК	1,553	0,088	0,116 / 0,071	0,121 / 0,075
87 % ВГО + 13 % ТГК	1,548	0,092	0,116 / 0,074	0,120 / 0,080
85 % ВГО + 15 % ТГК	1,542	0,095	0,115 / 0,078	0,120 / 0,083
ВГО: S = 1,794 % мас., N = 0,084 % мас.; ТГК: S = 1,36 % мас., N = 0,486 % мас.				
97 % ВГО + 3 % ТГК	1,784	0,095	0,135 / 0,079	0,147 / 0,083
95 % ВГО + 5 % ТГК	1,776	0,103	0,135 / 0,082	0,147 / 0,087
93 % ВГО + 7 % ТГК	1,768	0,110	0,134 / 0,087	0,146 / 0,092
91 % ВГО + 9 % ТГК	1,760	0,117	0,134 / 0,091	0,145/ 0,100
89 % ВГО + 11 % ТГК	1,753	0,123	0,133 / 0,099	0,145 / 0,105
87 % ВГО + 13 % ТГК	1,746	0,130	0,131 / 0,105	0,144/ 0,111
85 % ВГО + 15 % ТГК	1,740	0,136	0,131 / 0,110	0,144 / 0,117

Согласно проведенным расчетам по модели, в относительно «мягком» и «жестком» режимах работы установки несмотря на вовлечение даже значительной доли ТГК, значения концентраций серы и азота в продукте не выходят за ограничения. Степень вовлечения ТГК, однако ограничивается требованием к коксуемости сырья каталитического крекинга, следующего за гидроочисткой, которое не должно превышать 0,3 %. Коксуемость сырья, в свою очередь, определяется содержанием смол. Согласно экспериментальным данным, концентрация смол в исходном вакуумном газойле составляет 4,1-5,1 % при коксуемости 0,13-0,15 %; в тяжелом газойле коксования – 10,8-14,0 % при коксуемости 0,5-0,7 %; в гидроочищенном вакуумном газойле – 1,5-2,5 при коксуемости 0,03-0,05 %.

Содержание смол и коксуемость смесового сырья изменяются в диапазоне, таблица 23.

Таблица 23 – Содержание смол и коксуемость смесей ВГО с ТГК

Соотношение ВГО + ТГК	Содержание смол в гидрогенизате, % мас.	Коксуемость, %
97 % ВГО + 3 % ТГК	3,9	0,13
95 % ВГО + 5 % ТГК	5,1	0,20
93 % ВГО + 7 % ТГК	6,5	0,28
91 % ВГО + 9 % ТГК	7,1	0,31
89 % ВГО + 11 % ТГК	7,9	0,36
87 % ВГО + 13 % ТГК	9,3	0,44
85 % ВГО + 15 % ТГК	11,0	0,53

В результате проведенных расчетов было установлено, что максимально возможная доля вовлечения газойля коксования в процесс гидроочистки смеси с вакуумным газойлем составляет 7 %, что обеспечивает расширение ресурсов сырья технологий глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг, при сохранении требований к его качеству.

4.2 Прогнозный расчет накопления кокса на катализаторе гидроочистки вакуумного газойля

Проведен прогнозный расчет по оценке изменения относительной активности CoNiMo-катализатора в процессе гидроочистки (рисунок 42). При проведении прогнозных расчетов предельное допустимое значение остаточного содержания серы в гидрогенизате составило 0,15 % мас., что соответствует нормам, предъявляемым к гидроочищенному вакуумному газойлю на производстве. Снижение активности катализатора в ходе его эксплуатации компенсируется повышением температуры процесса гидроочистки.

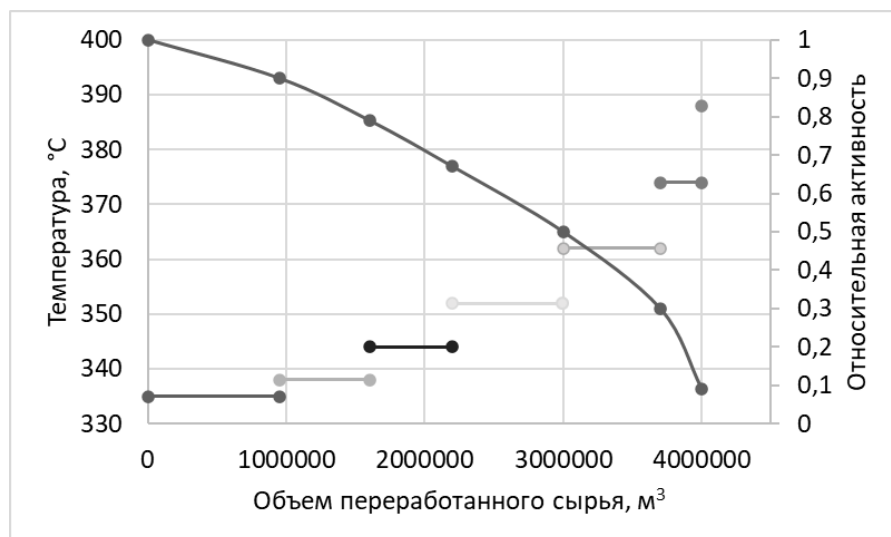


Рисунок 42 – Изменение относительной активности катализатора гидроочистки

Расчеты по модели показали, что при переработке 4 млн.м³ вакуумного газойля (ПУ = 58,3 % мас., МАУ = 12,1 % мас., ДАУ = 7,9 % мас., ПАУ = 17,6 % мас., смол = 4,1 % мас., содержание серы = 1,589 % мас.) в промышленном каталитическом реакторе (давление – 4 МПа, расход сырья – 120 м³/ч, расход ВСГ – 80000 нм³/ч) относительная активность CoNiMo-катализатора снижается на 90 %, и срок его эксплуатации составляет около 4 лет. При этом температура процесса увеличивается с 335 °C до 388 °C. Это соответствует изменению относительной активности катализатора от 1,0 (0 % мас. кокса) до 0,12 (~27 % мас. кокса).

Выводы по главе 4

1. С применением разработанной математической модели выполнены прогнозные расчеты. Приведены установленные зависимости глубины гидроочистки от рабочих параметров процесса и состава перерабатываемого сырья. На основе данных зависимостей были сформулированы прогнозы. Базовыми условиями являются следующие значения рабочих параметров: температура – 350 °С, давление – 4 МПа, расход сырья – 120 м³/ч, расход ВСГ – 80000 нм³/ч, содержание водорода в ВСГ – 95 % об.

2. Установлено, что повышение температуры процесса интенсифицирует реакции гидрогенолиза и гидрирования. Так, увеличение температуры на 40°С снижает суммарное содержание ароматических соединений в гидроочищенном вакуумном газойле примерно на 16 %, сернистых соединений на 33-67 %, азотистых соединений на 15 %.

3. При увеличении расхода сырья со 100 м³/ч до 150 м³/ч глубина десульфурации снижается на 3-6 %, конверсия азотистых соединений снижается на 8-11 %, насыщение ароматики на 13-20 %, что связано с коротким временем контакта сырья и катализатора.

4. Максимально возможная доля вовлечения газойля коксования в процесс гидроочистки смеси с вакуумным газойлем составляет 7 %, что обеспечивает расширение ресурсов сырья технологий глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг, при сохранении требований к его качеству.

5. При переработке 4 млн.м³ вакуумного газойля в промышленном каталитическом реакторе относительная активность CoNiMo-катализатора снижается на 90 %, и срок его эксплуатации составляет около 4 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определенные аналитическим путем состав и свойства сырья и продуктов промышленного процесса гидроочистки вакуумного газойля, а также выполненный анализ параметров работы промышленной установки позволили сформировать набор достоверных данных для построения нестационарной математической модели.

Нестационарная математическая модель процесса гидроочистки, описывающая физико-химические закономерности превращений высококипящих углеводородов с числом атомов углерода от C_{15} до C_{40} и гетероатомных соединений нефти, обладает высоким прогностическим потенциалом в отношении степени удаления соединений серы и азота, и скорости дезактивации катализатора CoNiMo-катализатора.

Разработанная математическая модель пригодна для прогнозирования длительности межрегенерационного цикла, в течение которого обеспечивается необходимая степень гидроочистки нефтяного сырья. Так, при переработке 4,2 млн.м³ вакуумного газойля (содержание предельных углеводородов – 58,3 % мас., легких ароматических углеводородов – 12,1 % мас., средних ароматических углеводородов – 7,9 % мас., тяжелых ароматических углеводородов – 17,6 % мас., смол – 4,1 % мас., содержание серы – 1,589 % мас.) активность CoNiMo-катализатора снижается на 90 %, и срок его эксплуатации составляет около 4 лет.

Установлены термодинамические и кинетические закономерности превращений гетероатомных соединений и высокомолекулярных углеводородов C_{15} – C_{40} в процессе гидроочистки вакуумного газойля. Высокой термодинамической вероятностью характеризуются реакции гидрогенолиза азотсодержащих моноароматических соединений ($\Delta G = -132,75$ кДж/моль) и алкиларилсульфида ($\Delta G = -140,16$ кДж/моль), при этом изменение энергии Гиббса возрастает при усложнении структуры азот- и серосодержащих соединений и

повышении температуры процесса. Среди ароматических углеводородов наибольшей вероятностью гидрирования обладают моноциклические соединения ($\Delta G = -34,98$ кДж/моль). Скорость реакции гидрогенолиза сульфидов ($k = 0,47 \text{ (м}^3)^{0,45}/\text{моль}^{0,45} \cdot \text{с}$) и бензотиофенов ($k = 0,22 \text{ (м}^3)^{0,45}/\text{моль}^{0,45} \cdot \text{с}$) выше по сравнению с реакциями гидрогенолиза дибензотиофенов ($k = 0,015 \text{ (м}^3)^{0,45}/\text{моль}^{0,45} \cdot \text{с}$) при $T = 350$ °С.

Коксогенные соединения на поверхности отработанного CoNiMo-катализатора гидроочистки характеризуются соотношением C/H от 0,2 до 1,5, что отвечает структуре коронена. Относительная активность катализатора при этом экспоненциально зависит от концентрации кокса и описывается уравнением вида: $A = A_0 e^{-0,08 C_{\text{кокс}}}$.

Выбранный уровень формализации обеспечивает необходимую точность расчетов (погрешность не превышает 5 %), а разработанная кинетическая модель остается чувствительной к составу перерабатываемого сырья и в качестве исходных данных использует доступный для заводских лабораторий набор экспериментальных данных о составе и свойствах сырья.

Увеличение содержания серы в вакуумном газойле на 0,9 % мас. приводит к росту остаточного количества сернистых соединений на 0,07 % мас., увеличение содержания азотистых соединений на 0,06 % мас. – к повышению их концентрации в продукте на 0,05 % мас. Повышение расхода ВСГ в реактор гидроочистки с 60000 до 90000 $\text{м}^3/\text{ч}$ и увеличение его чистоты с 90 до 99 % способствует снижению конверсии серы на 3-3,5 % и 2,8 %, соответственно. Повышение температуры с 340 до 380 °С способствует снижению содержания аренов на 9,2-16,3 % мас., а также увеличению глубины очистки по сере на 4,1-6,8 %, по азоту – на 18,1-21,9 %.

Максимально возможная доля вовлечения газойля коксования в процесс гидроочистки в смеси с вакуумным газойлем составляет 7 %, что обеспечивает расширение ресурсов сырья технологий глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг при сохранении требований к его качеству.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. A modeling study of the effect of reactor configuration on the cycle length of heavy oil fixed-bed hydroprocessing / A. Alvarez, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquín // *Fuel*. – 2011. – Vol. 90, № 12. – P.3551–3560.
2. Ancheyta J. Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining / J. Ancheyta – New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, 2011, – 528 p.
3. Azarpour A. Performance Analysis and Modeling of Catalytic Trickle-Bed Reactors: A Comprehensive Review / A. Azarpour, N. Rezaei, S. Zendehboudi // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – Vol.103. – P. 1–41.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие для вузов / С.А. Ахметов – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
5. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту: № ТР ТС 013/2011. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/902307833> (дата обращения: 10.04.2025).
6. Капустин В.М. Современная российская нефтепереработка: итоги и перспективы / В.М. Капустин, Е.А. Чернышева // *Энергетическая политика*. – 2019. – №1. – С. 46–53.
7. Развитие катализаторов гидропроцессов нефтепереработки / Л.Г. Пинаева, О.В. Климов, М.О. Казаков, А.С. Носков // *Катализ в промышленности*. – 2020. – Т. 20, № 5. – С. 391–406.
8. A review of recent advances in catalytic hydrocracking of heavy residues / R. Sahu, B.J Song, J.S Im [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015–Vol.27. – P.12–24.
9. Speight J.G. New approaches to hydroprocessing / J.G. Speight // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol.98, № 1-2. – P.55–60.

10. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives / G. Bellussi, G. Rispoli, A. Landoni, [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol.308. – P.189–200.

11. Kinetics toward mechanism and real operation for ultra-deep hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of diesel / Y. Yin, W. Chen, G. Wu, [et al.] // *AIChE Journal*. – 2021. – Vol. 67, № 7. – P. e17188

12. Hydrotreating of heavy gas oil using CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by equilibrium deposition filtration / F.Y.A. El Kady, M.G. Abd El Wahed, S. Shaban, A.O. Abo El Naga // *Fuel*. – 2010. – Vol.89, №11 – P. 3193–3206.

13. Правительство российской федерации распоряжение от 9 июня 2020 г. № 1523-р – Москва. – 2020. – 93 с. – URL: <http://static.government.ru/media/files/w4sigFOiDjGVDYT4IgsApssm6mZRb7wx.pdf> (дата обращения: 10.04.2025).

14. Канделаки Т.Л. Нефтепереработка, газопереработка и нефтехимия в РФ / Т.Л. Канделаки // Пресс-служба ИнфоТЭК-КОНСАЛТ. – 2024. – 922 с.

15. Anderson J.R. Catalysis: science and technology. Volume 11 / J. R. Anderson, M. Boudart. – Springer Science & Business Media, 2012. – 312 p.

16. Ancheyta J. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds / J. Ancheyta, M.S. Rana, E. Furimsky // *Tutorial. Catal. Today*. – 2005. – Vol.109, №1. – P.3–15.

17. Sie S.T. Consequences of catalyst deactivation for process design and operation / S. T. Sie // *Appl. Catal. A Gen.* – 2001. – Vol.212, №1-2. – P.129–151.

18. Hydrodesulfurization and hydrodemetallization of different origin vacuum residues: New modeling approach / C. Ferreira, M. Tayakout-Fayolle, I. Guibard, F. Lemos // *Fuel* – 2014. – Vol.129. – P.267–77.

19. Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing / E. Furimsky // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – Vol.171, №2 – P.177–206.

20. Анчита Х. Переработка тяжелой нефти. Реакторы и моделирование процессов / Х. Анчита: под ред. О.Ф. Глаголевой, В.А. Винокурова. – Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2015. – 592 с.

21. A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of Kuwaiti atmospheric residue / A. Marafi, S. Fukase, M. Al-Marri, A. Stanislaus // *Energy Fuels*. – 2003. – Vol.17, №3. – P.661–668.
22. Highpressure trickle-bed reactors / M.H. Al-Dahhan, F. Larachi, M.P. Dudukovic, A. Laurent // *Ind. Eng. Chem. Res.* –1997. – Vol.36, № 8 – P. 3292–3314.
23. Mederos F.S. Steady-state and dynamic reactor models for hydrotreatment of fractions: A review / F.S. Mederos, I. Elizalde, J. Ancheyta // *Catal. Rev. Sci. Eng.* – 2009. – Vol.51, № 4 – P.485–607.
24. Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude / S. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 253, № 4 – P. 125–134.
25. Khadzhiev S.N. Nanoheterogeneous catalysis: A new sector of nanotechnologies in chemistry and petroleum chemistry (A review) / S.N. Khadzhiev // *Petrol. Chem.* – 2011. – Vol. 51, №1 – P. 1–15.
26. Khadzhiev S.N. Synthesis and properties of nanosized systems as efficient catalysts for hydroconversion of heavy petroleum feedstock / S.N. Khadzhiev, Kh.M. Kadiev, M.Kh. Kadieva // *Petrol. Chem.* – 2014. – Vol. 54. – P. 323–346.
27. Капустин В.М. Химия и технология переработки нефти / В.М. Капустин, М.Г. Рудин. – М.: Химия. 2013, – 496 с.
28. Плешакова Н.А. Гидроочистка вакуумных дистиллятов. Катализаторы Новокуйбышевского ЗК / Н. А. Плешакова, Н. А. Шейкина, В. А. Тыщенко, Л. В. Наумова // *Химия и технология топлив и масел*. – 2003. – № 3(517). – С. 22–23.
29. Плешакова Н.А. Катализатор ГР-24М для гидроочистки тяжелого вакуумного дистиллята / Н. А. Плешакова, А. Н. Логинова, Т. Н. Шабалина [и др.] // *Химия и технология топлив и масел*. – 2003. – № 3(517). – С. 24–25.
30. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel / C. Song // *Catalysis today*. – 2003. – Vol. 86, №. 1-4. – С. 211–263.

31. Stratiev D.S. Fluid catalytic cracking feed hydrotreatment and its severity impact on product yields and quality / D. S. Stratiev, I. K. Shishkova, D. S. Dobrev // Fuel Processing Technology. – 2012. – Vol. 94, №. 1. – P. 16–25.

32. THERMIDOR: A new model for combined simulation of operations and optimization of catalysts in residues hydroprocessing units / H. Toulhoat, D. Hudebine, P. Raybaud, D. Guillaume, S. Kressmann // Catalysis Today. – 2005. – Vol.109, № 1–4. – P.135–153.

33. The shell residue hydroconversion process: development and achievements / B. Scheffer, M.A. van Koten, K.W. Röbschläger, F.C. de Boks // Catal. Today. – 1998. – Vol. 43, №3– 4. – P.217– 224.

34. Meyers R.A. Handbook of Petroleum Refining Processes / R.A. Meyers – Third Edition. – New York: McGraw-Hill, 2004. – 900 p.

35. Robinson P.R. Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals / P.R. Robinson, G.E. Dolbear // Practical Advances in Petroleum Processing. / C.S Hsu, P.R. Robinson (eds) –New York: Springer, 2006. – P. 177–218.

36. Анчита Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт: под ред. О.Ф. Глаголевой. – Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2013. – 384 с.

37. Ward J.W. Hydrocracking processes and catalysts / J.W. Ward // Fuel Processing Technology. – 1993. – Vol. 35, №. 1-2. – P. 55–85.

38. Weber T. Transition metal sulphides: chemistry and catalysis / T. Weber, R. Prins, R. A. van Santen. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. – 364 p.

39. Testing and characterisation of Pt/ASA for deep HDS reactions / H. R. Reinhoudt, R. Troost, S. Van Schalkwijk, [et al.] // Fuel processing technology. – 1999. – Vol. 61, № 1-2. – P. 117–131.

40. Hydrocracking of heavy vacuum gas oil with a Pt/H-beta- Al_2O_3 catalyst: effect of zeolite crystal size in the nanoscale range / M.V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, [et al.] // Industrial & engineering chemistry research. – 2003. – Vol. 42, № 12. – P. 2773–2782.

41. Hydrocracking of 1-methylnaphthalene decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts / A. Ishihara, T. Itoh, H. Nasu, [et al.] // Fuel processing technology. – 2013. – Vol.116. – P.222–227.
42. Wang D. Hierarchical, core-shell meso-ZSM-5-mesoporous aluminosilicate-supported Pt nanoparticles for bifunctional hydrocracking / D. Wang, L. Xu, P. Wu // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2, № 37. – P. 15535–15545.
43. Hydrocracking of vacuum gas oil in the presence of catalysts NiMo/Al₂O₃-amorphous aluminosilicates and NiW/Al₂O₃-amorphous aluminosilicates / V.Yu. Pereyma, P. P. Dik, O.V. Klimov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 88, № 12. – P. 1969–1975.
44. A comparison between β -and USY-zeolite-based hydrocracking catalysts / A. Hassan, S. Ahmed, M.A. Ali, H. Hamid, T. Inui // Applied Catalysis A: General. – 2001. – V. 220, № 1-2. – P. 59–68.
45. Mochida I. Current progress in catalysts and catalysis for hydrotreating / I. Mochida, K-H. Choi // Practical advances in petroleum processing. – 2006. – Vol.1. – P.257–296.
46. Maxwell I.E. Zeolite catalysis in hydroprocessing technology / I. E. Maxwell // Catalysis Today. – 1987. – Vol. 1, № 4. – P. 385–413
47. Study for the production of ultra-low sulfur gas oils on a highly loaded NiMoW catalyst / Ch. Yin, H. Liu, L. Zhao, [et al.] // Catal. Today. – 2016. – Vol. 259. – P. 409–416.
48. Effect of partial Mo substitution by W on HDS activity using sulfide CoMoW/Al₂O₃-TiO₂ catalysts / R. Obeso-Estrellaa, J.L.G. Fierro, J.N. Díaz de León, [et al.] // Fuel. – 2018. – Vol. 233. – P. 644–657.
49. CoNiMo/Al₂O₃ catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil / O.V. Klimov, K.A. Nadeina, P.P. Dik, [et al.] // Catal. Today. – 2016. – Vol. 271. – P. 56–63.
50. A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates / Y. Chen, L. Wang, Y. Zhang, [et al.] // Appl. Catal. A. – 2014. – Vol. 474. – P. 69–77.

51. Патент RU2734919C1 Российская Федерация, МПК B01J 23/883 (2020.05); B01J 23/847 (2020.05); B01J 21/02 (2020.05); B01J 21/04 (2020.05). Катализатор защитного слоя, способ его приготовления и использования; № 2019145162: заявл. 30.12.2019: опубл. 26.10.2020 / А.А. Пимерезин, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина [и др.]. – 8 с.

52. Патент RU2747527C1 Российская Федерация, МПК C10G 35/10 (2006.01), B01J 23/656 (2006.01), B01J 38/00 (2006.01). Способ каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора; № 2020136028: заявл. 28.10.2020: опубл. 06.05.2021/ М.А. Лебедской-Тамбиев, Д.А. Калабин, А.Д. Ермоленко [и др.]. – 13 с.

53. Патент RU2669199C1 Российская Федерация, МПК B01J 37/03 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01), C01F 7/34 (2006.01), B01J 23/42 (2006.01). Способ приготовления катализатора изомеризации парафинов на основе байеритного оксида алюминия: № 2017126908: заявл. 26.07.2017: опубл. 09.10.2018/ П.Н. Боруцкий, Е.Г. Козлова, Б.В. Красий [и др.]. – 6 с.

54. Разработка промышленной технологии производства зимнего дизельного топлива при последовательном совмещении процессов депарафинизации на катализаторе СГК -1 и гидрообессеривания на катализаторе КГУ-950 / И.П. Афанасьев, С.З. Алексеев, А.В. Ишмурзин [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – № 4. – С.3–6.

55. Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. – URL: <http://www.ips.ac.ru/index.php> (дата обращения: 27.03.2024).

56. Патент RU2813488C1 Российская Федерация, МПК B01J 23/28 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01), B01J 23/882 (2006.01), B01J 23/883 (2006.01), B01J 27/19 (2006.01). Способ гидропереработки вакуумного газойля: № 2023103647: заявл. 17.02.2023: опубл. 12.02.2024 / А.И. Лысиков, И.А. Шаманаева, Е.Е. Воробьева [и др.]. – 14 с.

57. Патент RU2694370C2 Российская Федерация, МПК B01J 23/888 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01), B01J 23/883 (2006.01), B01J 37/02 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01). Катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля и способ его приготовления: № 2017142658: заявл. 06.12.2017: опубл. 12.07.2019 / Н.Н. Томина, А.А. Пимерезин, А.В. Можяев [и др.]. – 11 с.

58. Патент RU2691069C1 Российская Федерация, МПК B01J 32/00 (2006.01), B01J 35/04 (2006.01), B01J 21/04 (2006.01), B01J 37/02 (2006.01), B01J 23/88 (2006.01), C10G 45/08 (2006.01), C10G 45/12 (2006.01). Способ получения катализатора деме­таллизации нефтяных фракций: № 2018146842: заявл. 27.12.2018: опубл. 10.06.2019 / Р.Э. Болдушевский, Н.Я. Виноградова, А.И. Гусева [и др.]. – 10 с.

59. Хавкин В.А. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив / В.А. Хавкин, Е.А. Чернышева, Л.А. Гуляева. – Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2013. – 264 с.

60. Aging of Co(Ni)MoP/Al₂O₃ catalysts in working state / B. Guichard, M. Roy-Auberger, E. Devers, [et. al.] // Catal. Today. – 2008 – Vol.130. – P. 97–108.

61. Deactivation of Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts during a one-year commercial run / Y. Yokoyama, N. Ishikawa, K. Nakanishi, [et. al.] // Catal. Today. – 1996. – Vol.29. – P.261–266.

62. Furimsky E. Catalyst deactivation / E. Furimsky // Catalyst for Upgrading Heavy Petroleum Feed. – 2007. – P. 141-216.

63. Marafi A. Kinetics and Modeling of Petroleum Residues Hydroprocessing / A. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky // Catal. Rev. Sci. and Eng. – 2010. – Vol. 52. – P. 204–324.

64. Multicatalyst System Testing Methodology for Upgrading Residual Oils / A. Marafi, F. Maruyama, A.M. Sanislaus, E. Kam // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47, № 3. – P. 724–741.

65. Modeling of hydrotreating catalyst deactivation for heavy oil hydrocarbons / E. Rodriguez, G. Felix, J. Ancheyta, F. Trejo // Fuel. – 2018. – Vol. 225. – P. 118–133.

66. Tamm P.W. Effects of feed metals on catalyst aging in hydroprocessing residuum / P.W. Tamm, H.F. Harnsberger, A.G. Bridge // *Ind Eng Chem Process Des Dev.* – 1981. – Vol.20. – P.262–273.

67. Beuther H. The mechanism of coke formation on catalysts / H. Beuther, O.A. Larson, A.J. Perrotta // *Studies in Surface Science and Catalysis.* – 1980. – Vol. 6. – P.271–282.

68. Oyekunle L.O. Modelling of hydrodesulfurization catalysts. I. Influence of catalyst pore structures on the rate of demetallization / L.O. Oyekunle, O.B. Ikpekri, A. Jaiyeola // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, № 21. – P. 6647–6653.

69. Wiwel P. Initial coking and deactivation of hydrotreating catalysts by real feeds / P. Wiwel, P. Zeuthen, A.C. Jacobsen // *Fuel.* – 1991. – Vol.225. – P.118–133.

70. Effect of reactor configuration on performance of vacuum gas oil (VGO) hydrotreater: Modelling studies / R.C. Patil, P. Patra, A. Gupta, A. Das // *Computers and Chemical Engineering.* – 2017. – Vol.104. – P.89–106.

71. Александров П.В. Процессы гидроочистки дизельных дистиллятов и вакуумного газойля на CoMo- и NiMo-катализаторах и их оптимизация с использованием метода математического моделирования: дис. канд. техн. наук: 05.17.08 / Александров Павел Васильевич. - Томск, 2017. – 129 с.

72. Ирисова К.Н. Проблемы производства малосернистых дизельных топлив / К.Н. Ирисова, Е.Л., Талисман, В.К. Смирнов // *Хим. Технол. Топл. Масел.* – 2003. – № 1–2. – С. 21–24.

73. Шифлет У.К. Совершенствование катализаторов для производства сверхмалосернистых топлив / У.К. Шифлет, Л.Д. Кренцке // *Нефтегаз. Технол.* – 2002. – № 3. – С. 105–106.

74. Sulfided Mo and CoMo supported on zeolite as hydrodesulfurization catalysts: transformation of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / F. Bataille, J.L. Lemberton, G. Perot, [et al.] // *Appl. Catal. A.* – 2001. – Vol. 220. – P. 191–205.

75. Покровская С.В. Химия нефти и газа. Часть 1. / С.В. Покровская. – Новополюцк: ИПК УО ПГУ, 2003. – 47 с.

76. Effect of fluorine and boron modification on the HDS, HDN and HDA activity of hydrotreating catalysts / L. Ding, Z. Zhang, Y. Zheng, [et al.] // *Appl. Catal. A.* – 2006. – Vol. 301, № 2. – P. 241–250.
77. Furimsky E. Hydrodenitrogenation of Petroleum / E. Furimsky, F.E. Massoth // *Catal. Rev.: Sci. Eng.* – 2005. – Vol. 47. – P.297–489.
78. Wang H. On the Formation of Pentylpiperidine in the Hydrodenitrogenation of Pyridine / H. Wang, R. Prins // *Catal. Lett.* – 2008. – Vol. 126. – P. 1–9.
79. Raghuveer C.S. Pyridine hydrodenitrogenation kinetics over a sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst / C.S. Raghuveer, J.W. Thybaut, G.B. Marin // *Fuel.* – 2016. – Vol. 171. – P. 253–262.
80. Ring opening of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and decahydroquinoline on MoS₂/ γ -Al₂O₃ и Ni–MoS₂/ γ -Al₂O₃ / O.Y. Gutiérrez, A. Hrabar, J. Hein, [et al.] // *J. Catal.* – 2012. – Vol. 295. – P. 155– 168.
81. Abu I.I. Hydrodenitrogenation of carbazole over a series of bulk NiMoP catalysts / I.I. Abu, K.J. Smith // *Catal. Today.* – 2007. – Vol. 125. – P. 248–255.
82. Zeuthen P. Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment / P. Zeuthen, K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst // *Catal. Today.* – 2001. – Vol. 65. – P. 307–314.
83. Pille R. Kinetic study of the hydrodenitrogenation of pyridine and piperidine on A NiMo catalyst / R. Pille, G. Froment // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – Vol. 106. – P. 403–413.
84. Jian M. Preparation of uniformly dispersed MoP/Al₂O₃ / M. Jian, R. Prins // *Bull. Soc. Chim. Belg.* – 1995. – Vol. 104, № 4–5. – P. 225–230.
85. Jian M. Kinetic modelling of HDN reaction over (Ni)Mo(P)/Al₂O₃ / M. Jian, R. Prins // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1997. – Vol. 106. – P. 415–420.
86. Jian M. Existence of different catalytic sites in HDN catalysts / M. Jian, R. Prins // *Catal. Today.* – 1996. – Vol. 30. – P. 127–134.
87. Jian M. Reaction Kinetics of the hydrodenitrogenation of decahydroquinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts / M. Jian, R. Prins // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1996. – Vol. 101. – P. 87–96.

88. Jian M. Kinetics of the Hydrodenitrogenation of ortho-Propylaniline over NiMo(P)/Al₂O₃ / M. Jian, F. Kapteijn, R. Prins // J. Catal. – 1997. – Vol. 168. – P. 491–500.
89. Wei Q. Hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen-containing compounds in coker gas oil / Q. Wei, S.-C. Wen, Y.-S. Zhou // Fuel Process. Technol. – 2015. – Vol. 129. – P. 76–84.
90. Elazarifia N. Hydroprocessing of dibenzothiophene, 1-methylnaphthalene and quinoline over sulfided NiMo-hydroxyapatite-supported catalysts / N. Elazarifia, M.A. Chaouia, A.E. Ouassoulia // Catal. Today. – 2004. – Vol. 98. – P. 161–170.
91. Schachtl E. Impact of Ni promotion on the hydrogenation pathways of phenanthrene on MoS₂/γ-Al₂O₃ / E. Schachtl, J.S. Yoo, O.Y. Gutiérrez // J. Catal. – 2017. – Vol. 352. – P. 171–181.
92. Казакова Л.И. Физико-химические основы производства нефтяных масел / Л.И. Казакова, С.Э. Крейн. – М.: Химия, 1978. – 320 с.
93. Chehadeh D. Recent progress in hydrotreating kinetics and modeling of heavy oil and residue: A review / D. Chehadeh, X. Ma, H. Al Bazzaz // Fuel. – 2023. – Vol. 334. – P. 126404.
94. Ancheyta J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum (1st ed.) / J. Ancheyta. – CRC Press, 2013. – 561 p.
95. Increasing the economic efficiency of gasoline production: reducing the quality giveaway and simulation of catalytic cracking and compounding / V. Chuzlov, G. Nazarova, E. Ivanchina, [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2019. – Vol. 196. – P. 106139.
96. A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition / G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 217. – P. 106720.
97. Загоруйко А. Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов: учебно-методическое пособие / А. Н. Загоруйко. – Новосибирск: НГУ, 2015. – 64 с.

98. Самойлов Н. А. Некоторые гносеологические проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива / Н. А. Самойлов // *Industrial Processes and Technologies*. – 2022. – Т.2, № 2(4). – С. 50–63.

99. Жилина В.А. Математическое моделирование процесса раздельной гидроочистки предварительно фракционированного дизельного топлива / В.А. Жилина, Н.А. Самойлов // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело*. – 2021. – №. 1. – С. 146–172.

100. Molecular-level heavy petroleum hydrotreating modeling and comparison with high-resolution mass spectrometry / D. Guan, Z. Chen, X. Chen, [et al] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 297. – P. 120792.

101. Recent advances in the unsupported catalysts for the hydrodesulfurization of fuel / E. Wang, F. Yang, M. Song, [et al.] // *Fuel Proc Tech*. – 2022. – Vol. 235. – P. 107386.

102. Esmaeel S.A. 5-Lumps kinetic modeling, simulation and optimization for hydrotreating of atmospheric crude oil residue / S.A. Esmaeel, S.A. Gheni, A.T. Jarullah // *Applied Petrochemical Research*. – 2016. – Vol. 6. – P. 117-133.

103. Yadav A. Modeling of three-phase radial flow reactor for diesel hydrotreating / A. Yadav, S. Roy, T. Aijaz // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 257. – P. 117713.

104. A carbon-number lump based model for simulation of industrial hydrotreaters: Vacuum gas oil (VGO) / B.K. Srinivas, K.K. Pant, K.G. Santosh, [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – Vol. 358. – P. 504–519.

105. Mederos F. S. Dynamic Modeling and Simulation of Hydrotreating of Gas Oil Obtained from Heavy Crude Oil / F. S. Mederos; J. Ancheyta, I. Elizalde // *Appl. Catal. A*. – 2012. – Vol. 425. – P.13–27.

106. Mederos F.S. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations / F.S. Mederos, J. Ancheyta // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol.332. – P. 8–21.

107. Chowdhury R. Trickle-Bed Reactor Model for Desulfurization and Dearomatization Diesel / R. Chowdhury, E. Pedernera, R. Reimert // *AIChE J.* – 2002. – Vol.48. – P. 126–135.
108. Effect of reactor configuration on performance of vacuum gas oil (VGO) hydrotreater: Modelling studies / R. C. Patil, P. Patra, A. Gupta, A. Das // *Computers and Chemical Engineering.* – 2017. – Vol. 104. – P. 89–106.
109. Deep hydrodesulfurization of gas oils with high sulfur content: Experiment and kinetic modelling / P.V. Aleksandrov, S.I. Reshetnikov, G.A. Bukhtiyarova, A.S. Noskov // *Chemical Engineering Journal.* – 2022. – Vol. 446. – P.137059.
110. Three-phase trickle-bed reactor model for industrial hydrotreating processes: CFD and experimental verification / A.T.P. Neto, T.C.R.L. Fernandes, H.B.S. Junior, [et al.] // *Fuel Processing Technology.* – 2020. – Vol. 208. – P.106496.
111. Kinetic model for oxidative regeneration of spent hydroprocessing catalysts based on multiply forms of surface coke and sulfur / O. B. Abdulla, S. V. Zazhigalov, A. V. Elyshev, A. N. Zagoruiko // *Chemical Engineering Science.* – 2025. – V.310. – P. 121534.
112. ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94). Нефтепродукты прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М.: Стандартинформ, 2008. – 20 с.
113. ГОСТ Р 51947 -2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М.: Стандартинформ, 2002. – 7 с.
114. ГОСТ 18995.2-2022. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления. – М.: ФГБУ «РСТ», 2022. – 8 с.
115. Direct sulfur containing compounds analysis in petroleum via (+) ESI FT-ICR MS using HBF₄ as ionization promoter / X. Chen, H. Li, L. Zhang, [et al.] // *Fuel.* – 2020. – Vol. 278. – P. 118334.
116. Reactivities of Various Alkyl Dibenzothiophenes in Oxidative Desulfurization of Middle Distillate with Cumene Hydroperoxide / A-S. Muhieddine, A-S. Tahani, A-M. Rawan, [et al.] // *Energy Fuels.* – 2017. – Vol. 31. – P. 7464–7470.

117. Comprehensive GC $\times$ GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review / C. Lorentza, D. Laurentia, J.L. Zotinb, C. Geanteta // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 292. – P. 26–37.

118. ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2014. – 31 с.

119. Аркенова С.Б. Прогнозирование работы промышленной установки гидроочистки вакуумного дистиллята с применением математической модели / С.Б. Аркенова, Е.Н. Ивашкина, Е.Ф. Гриценко // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2025. – Т. 336, № 3. – С. 183–192.

120. Полещук О.Х. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул / О.Х. Полещук, Д.М. Кижнер – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.

121. Thermodynamic analysis of catalytic cracking reactions as the first stage in the development of mathematical description / G. Nazarova, E. Ivanchina, E. Ivashkina, [et al.] // *Procedia Chemistry*. – 2015. – Vol. 15. – P. 342-349.

122. Математическое моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля / А.М. Воробьев, Н.С. Белинская, Д.А. Афанасьева, [и др.] // *Катализ в промышленности*. – 2022. – № 5. – P. 40–52.

123. Mathematical modelling of hydrotreating of Kazakhstan and west Siberian vacuum gas oil mixtures / A. Vorobev, E.N. Ivashkina, S.B. Arkenova, T.A. Kaliyev // *J Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.* – 2025. – Vol.47, № 2. – P.58.

124. Korsten H. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors / H. Korsten, U. Hoffmann // *AIChE J.* – 1996. – Vol. 42, № 5. – P. 1350– 1360.

125. Mederos F.S. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors / F.S. Mederos, M. A. Rodrigues, J. Ancheyta, E. Arce // *Energy Fuels*. – 2006. – Vol. 20. – P. 936–945.

126. Hofmann H. Hydrodynamics, Transport Phenomena, and Mathematical Models in Trickle-Bed Reactors / H. Hofmann // Int. Chem. Eng. – 1977. – Vol.17, № 1. – C. 19–28.
127. Goto S. Trickle-bed Reactor Performance: I. Holdup and Mass Transfer Effects / S. Goto, J. M. Smith. // AIChE J. – 1975. – Vol. 21. – P. 706–713
128. Ahmed T. H. Hydrocarbon Phase Behavior / T. H. Ahmed. – Houston: Gulf Publishing, 1989. – 424 p.
129. Poling B.E. The Properties of Gases & Liquids / B.E. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O’Connell. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 803 p.
130. Carberry J. J. Chemical and catalytic reaction engineering / J. J. Carberry. – Courier Corporation, 2001. – 643 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2023611149

Расчет показателей гидроочистки тяжелого нефтяного сырья

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

Авторы: *Самойлов Евгений Романович (RU), Ивашкина Елена Николаевна (RU), Белинская Наталия Сергеевна (RU), Аркенова Сания Болатовна (RU), Калиев Толеубек Арыстанбекович (KZ)*

Заявка № **2022686500**
Дата поступления **29 декабря 2022 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **17 января 2023 г.**



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b95076c4e180294a0f8d24145e5c7
Получен **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023612035

**Расчет остаточного содержания гетероатомных
компонентов в продукте гидроочистки вакуумного
газоля**

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

Авторы: *Аркенова Сания Болатовна (RU), Ивашкина Елена
Николаевна (RU), Белинская Наталья Сергеевна (RU)*



Заявка № 2022686538

Дата поступления 29 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программы для ЭВМ 27 января 2023 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 009b93079c 4e180294e0bd324145ebc7
Владимир Зубов Юрий Сергеевич
Действителен с 14.01.2022 по 26.09.2023

Ю.С. Зубов

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт о внедрении



УТВЕРЖДАЮ

Директор ИШПР ТПУ

Боев А.С.

« » 2025 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

**результатов научно-исследовательской работы в образовательный процесс
Национального исследовательского Томского политехнического университета**

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов научно-исследовательской работы инженера, ассистента ОХИ ИШПР ТПУ Аркеновой С.Б. в образовательный процесс подготовки бакалавров, магистров и аспирантов по направлению «Химическая технология».

В рамках образовательной программы магистратуры «Химическая инженерия» с использованием разработанной Аркеновой С.Б. математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля реализуются лабораторные работы и практические занятия по дисциплинам: «Современные химические технологии», «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 гидроочистки вакуумного газойля обеспечивает:

- обучение бакалавров, магистрантов и аспирантов технологическим основам процесса гидроочистки вакуумного газойля с использованием цифрового двойника технологии;
- получение навыков прогнозирования работы промышленного реактора гидроочистки с использованием математической модели;
- получение навыков проведения численных исследований по влиянию состава сырья и технологических параметров на показатели процесса с учетом дезактивации катализатора.

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

Короткова Е.И.

На рисунке В.1 представлена структурная схема модуля «Установка гидроочистки вакуумного газойля».

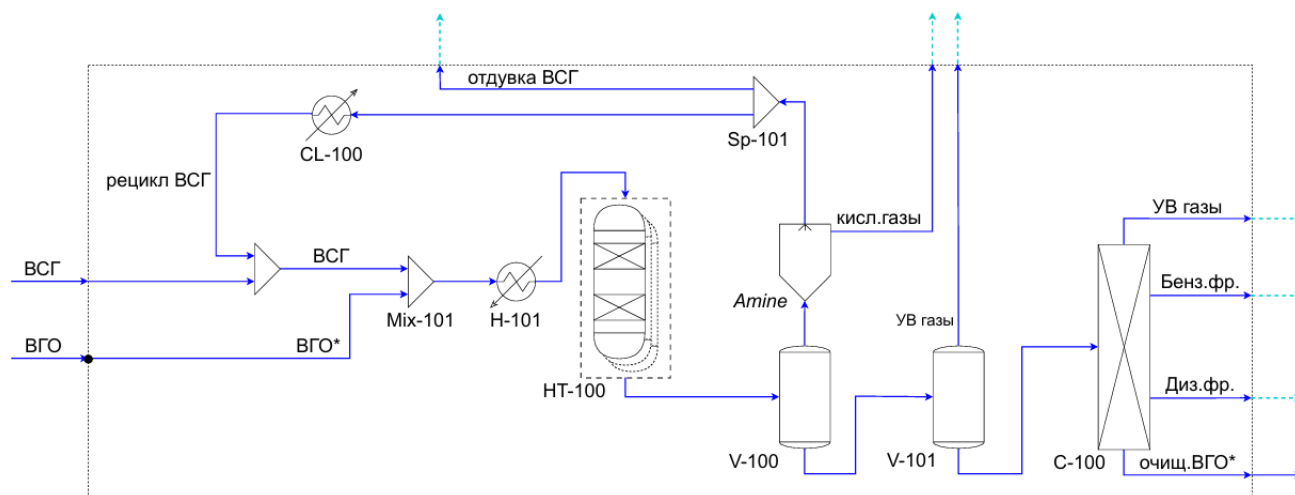


Рисунок В.1 – Структурная схема установки гидроочистки вакуумного газойля

Как и другие модули каталитических и гидрокаталитических процессов в разрабатываемой системе моделирования ХТП, данный модуль также имеет сложную структуру. Таким образом, модель установки ГО ВГО инкапсулирована в подсхему, отделенную от основной структурной схемы, на которой пользователь строит весь проект в целом.

Решение об инкапсуляции реакционных процессов переработки нефтяных фракций продиктовано использованием т.н., lump-компонентов, уникальных для каждой модели процесса, а потому доступ к ним иных модулей нежелателен.

Таким образом, на общей структурной схеме входными потоками для модуля ГО ВГО является материальный поток, представляющий ВГО, состав которого выражен в виде псевдокомпонентов, которые представляют собой нефтяные фракции с узкими пределами выкипания. Данный поток имеет отображение на

подсхеме, в виде потока, выраженного в lmp-компонентах – на рисунке обозначен как «ВГО*».

Входными данными потока являются: фракционный состав, вязкость при двух разных температурах, плотность при 15,6 или 20 °С, средняя молекулярная масса. Также для уточнения состава ВГО необходимо ввести дополнительные параметры: содержание общей серы (или распределение серосодержащих соединений на сульфиды, бензотиофены и дибензотиофены), содержание общего азота, групповой состав (предельные углеводороды, моно-, би- и полиароматические соединения, смолы). Также вводятся рабочие условия: температура, давление и расход ВГО.

Подпитывающий свежий ВСГ состоит из чистых компонентов – то есть, его состав выражен конкретными химическими соединениями. Поэтому для его отображения на подсхеме не требуются преобразования, аналогичные потоку ВГО. Поток ВСГ на подсхеме смешивается с рецикловым ВСГ, а затем – с ВГО. Для описания потока газа вводятся состав, температура, давление и расход ВСГ.

Дальнейший нагрев смеси ВСГ и ВГО в трубчатых печах моделируется с помощью стандартного модуля «Нагреватель», присутствующего в системе.

Нагретая сырьевая смесь далее поступает в реактор, обозначенный на схеме НТ-100, модель которого представлена в настоящей работе. Для описания реактора вводятся значения длины и его диаметра, и параметры, относящиеся к характеристике загруженного катализатора: эквивалентный диаметр зерна, порозность частиц, масса катализатора, насыпная и истинная плотность.

Гидроочищенный ВГО, выходящий из реактора, последовательно проходит этапы выделения кислых и углеводородных газов.

Отделение кислых газов представлено моделью двухфазного сепаратора, который, как и модель нагревателя, также является стандартным модулем системы. Выделенный поток газа направляется на аминовую очистку, которая моделируется упрощенно, с помощью модуля «Делитель компонентов»: данный модуль удаляет из потока указанные пользователем компоненты, пользуясь простыми арифметическими действиями, нежели моделями абсорбции. Часть получаемого

таким образом ВСГ отправляется на рецикл, тогда как другая отдувается, то есть, выводится за пределы подсхемы. Кислые газы также выводятся за пределы подсхемы.

Отделение углеводородных газов также моделируется с помощью двухфазного сепаратора, жидкий поток из которого направляется на разделение в ректификационную колонну. В настоящей подсхеме для последней используется упрощенная модель, также являющаяся стандартным модулем системы.