

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

КОТКОВА ЕЛЕНА ПЕТРОВНА

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ
СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Томск – 2024 г

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

Научный руководитель:

Кривцова Надежда Игоревна
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Ахметов Арслан Фаритович,
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой «Технология нефти и
газа» ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический
университет»

Князев Алексей Сергеевич,
доктор химических наук,
и.о. декана химического факультета
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский государственный
университет»

Защита диссертации состоится « 12 » декабря 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.23 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43, корпус 2, 225 аудитория.



С диссертаций можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу г. Томск, ул. Белинского, 53а и на сайте: <http://dis.tpu.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 20 ____ г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета

кандидат технических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Nazarov', written over a horizontal line.

Назарова Галина Юрьевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Внимание к гидроочистке в сфере нефтепереработки непрерывно возрастает, что обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов. Спрос на средние дистилляты постоянно растет и, согласно международной оценке энергетического комплекса, продолжит оставаться самым высоким в ближайшие годы. Главной причиной такой тенденции является ускоренные темпы роста энергетики и потребления топлив, при этом гидроочистка продолжает оставаться самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов. В связи с этим, повышение эффективности и оперативного управления сложным непрерывным производственным процессом гидроочистки среднедистиллятного сырья с возможностью вовлечения легких фракций вторичных процессов переработки является одной из актуальных проблем в современных условиях.

Актуальность темы определена широкой востребованностью процесса гидроочистки и необходимостью поиска новых способов повышения его эффективности, а также решения задач оптимизации и прогнозирования. Решение совокупности этих задач может быть достигнуто на основе комплексного подхода с использованием математической модели, построенной с учетом физико-химических, термодинамических и кинетических закономерностей каталитической гидроочистки, а также вклада изменения активности катализатора на протяжении рабочего цикла.

Цель работы – повышение эффективности процесса каталитической гидроочистки среднедистиллятного сырья путем разработки и применения математической модели для прогнозирования и оптимизации в условиях нестационарности.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Установить свойства и состав сырья и продукта процесса гидроочистки.

2. Выявить закономерности влияния параметров на качество продукта на лабораторной каталитической установке.

3. Разработать формализованную схему превращений веществ в процессе гидроочистки среднестиллятного сырья на основе термодинамических параметров реакций.

4. Построить нестационарную математическую модель процесса гидроочистки среднестиллятного сырья с учетом дезактивации катализатора и провести ее верификацию по отношению к фактическим данным эксплуатации промышленного процесса.

5. Разработать научно-технические решения, направленные на повышение качества продуктов промышленного процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом режима работы установки.

6. Разработать рекомендации по расширению сырьевой базы и вовлечения легкого атмосферного газойля и бензина висбрекинга в процесс гидроочистки нефтяного сырья.

Объектом исследования является процесс гидроочистки среднестиллятного нефтяного сырья.

Предметом исследования являются физико-химические закономерности химических превращений серосодержащих соединений дистиллятных фракций нефти, протекающих в нестационарных условиях процесса гидроочистки.

Научная новизна

1. Установлено, что в процессе гидроочистки среднестиллятного сырья при $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ на никель-молибденовом катализаторе скорость гидрогенолиза сульфидов ($k = 0.3114\text{ c}^{-1}$) в 2.9 раза выше скорости реакции гидрогенолиза соединений ряда бензотиофенов ($k = 0.1090\text{ c}^{-1}$) и в 4.3 раза скорости реакций гидрогенолиза дибензотиофенов ($k = 0.0722\text{ c}^{-1}$).

2. Установлено, что максимальная степень гидроочистки сырья с плотностью $= 0.875\text{ г/см}^3$ и содержанием серы $= 0.7\text{ \% мас.}$ достигается при $T = 347\text{ }^{\circ}\text{C}$, объемной скорости подачи сырья $= 2\text{ ч}^{-1}$, кратности циркуляции ВСГ $= 350/1$.

3. Впервые установлено, что в процессе гидроочистки легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга в соотношении 3:1 степень удаления серы увеличивается на 2 % по сравнению с гидроочисткой 100 % атмосферного газойля за счет снижения вязкости сырья на 0.4 мм²/с и повышения диффузии сырья к поверхности катализатора через пленку жидкой фазы.

4. Установлено, что добавление бензина висбрекинга с долей его вовлечения до 25 % увеличивает степень гидрирования ароматических углеводородов на 15.6 % мас.

Теоретическая значимость работы состоит в уточнении и формализации термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической гидроочистки среднестиллятных фракций нефти с учетом нестационарности его протекания.

Практическая значимость

Прогностическая математическая модель процесса гидроочистки среднестиллятных фракций обеспечивает возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок гидроочистки и выработку практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса (температура, давление, расход сырья, расход ВСГ) для достижения заданного уровня показателей качества гидрогенизата, а также возможности расширения сырьевой базы путем вовлечения легкого атмосферного газойля и бензина висбрекинга.

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018660289 «Модель гидроочистки дизельного топлива с учетом реакционной способности серосодержащих соединений».

Программно-реализованная математическая модель процесса гидроочистки среднестиллятного сырья внедрена в образовательный процесс национального исследовательского Томского политехнического университета и используется при проведении лабораторных и практических, научно-исследовательских работ студентов, обучающихся по специальностям «Химическая технология» и «Химия».

Методы и методология диссертационного исследования

Стратегия системного анализа и метод математического моделирования являются методологической основой данного исследования, включают в себя уточнение и формализацию кинетических и термодинамических закономерностей химических реакций процесса каталитической гидроочистки среднестиллятного сырья.

В исследовании использованы методы квантовой химии для расчета термодинамических параметров реакций, методы математической статистики для оценки адекватности математической модели. Для определения физико-химических свойств и состава сырья и продуктов использованы стандартные методы испытаний (ГОСТ 32139 - 2019, ГОСТ 33-2016, ГОСТ 3900-2022, ГОСТ 57036-2016, ГОСТ 2070 - 82), методы газовой и жидкостной хроматографии, в том числе с хромато-масс-спектрометрическим детектированием.

Положения, выносимые на защиту

1. Предложенный формализованный механизм химических превращений веществ в процессе каталитической гидроочистки среднестиллятного сырья достоверно описывает реакции гидрогенолиза и гидрирования и обеспечивает высокий прогностический потенциал разработанной математической модели в отношении глубины гидрообессеривания различного вида смесового сырья.

2. Разработанная математическая модель, основанная на термодинамических и кинетических закономерностях протекания реакций гидроочистки, учитывает групповой состав сырья и активность катализатора и позволяет исследовать влияние технологических параметров на качество гидрогенизата.

3. Разработанная математическая модель позволяет проводить расчеты для смесового сырья при расширении сырьевой базы процесса гидроочистки за счет вовлечения в процесс легкого атмосферного газойля и бензина висбрекинга.

Степень достоверности результатов. Результаты, представленные в работе, являются достоверными, поскольку получены и подтверждены на

основании значительного объема экспериментальных данных в широком интервале значений, включающих в себя технологические режимы работы промышленных установок, лабораторные данные о составе сырья и продуктов, характеристики катализатора. Доверительные интервалы для расчетных параметров сопоставимы с доверительными интервалами соответствующих лабораторных методов испытаний.

Определение физико-химических свойств сырья и продуктов процесса каталитической гидроочистки проводили с применением надежного современного оборудования и методов анализа.

Апробация результатов

Результаты исследований представлены и обсуждены на следующих научных конференциях и конкурсах: XXIII Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2019 г.); XXI Международной научно-практической конференции имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2020 г.); IV Scientific-Technological Symposium (г. Новосибирск, 2021 г.).

Публикации. По материалам исследования опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК; 3 статьи в журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science, получено Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований; определении термодинамических, кинетических, физико-химических закономерностей реакций процесса гидроочистки среднестиллятных фракций; проведении лабораторных экспериментов; обобщении теоретических и экспериментальных знаний о процессе; формулировка основных положений и выводов диссертационной работы проведены совместно с научным руководителем; проведении оптимизационных и прогностических расчетов; формировании рекомендаций по оптимальным режимам работы реактора гидроочистки с учетом

нестационарности процесса. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 32 рисунка, 30 таблиц, 2 приложения, библиография включает 88 наименований.

Степень разработанности

В настоящее время накоплен значительный опыт по совершенствованию каталитических процессов гидроочистки нефтяного сырья с применением математических моделей. Большой вклад в изучение особенностей процесса гидроочистки дизельного топлива внесли ученые Самарского государственного технического университета (А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, П.А. Никульшин, П.С. Солманов, Н.М. Максимов), Волгоградский государственного технического университета (А.А. Тишкин, Ю.Л. Зотов), Уфимского государственного нефтяного технического университета (В.А. Жилина). Исследованиями и разработкой катализаторов гидроочистки среднестиллятного сырья успешно занимаются Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (О.В. Климов, П.В. Александров, Г.А. Бухтиярова, В.Н. Кашкин, А.С. Носков), иностранные производители (Axens, Honeywell UOP, Haldor Topsoe и т.д.). Промышленному процессу гидроочистки посвящены работы ученых Логинова С.А., Капустина В.М., Тараканова Г.В. и др.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе сделан обзор научно-технических достижений, определены актуальные нерешенные проблемы, существующие на текущий момент, в направлении повышения эффективности процесса каталитической гидроочистки. Отражено современное состояние и перспективы развития процесса гидроочистки среднестиллятного сырья, включая результаты научно-технических

достижений в области разработки и модернизации технологий и катализаторов, улучшения качества целевых продуктов, обратимой и необратимой дезактивации катализаторов. Показаны различные подходы, сложности и особенности математического моделирования и оптимизации процессов глубокой переработки нефтяного сырья, выявлены актуальные и нерешенные задачи.

Во второй главе представлена характеристика объекта исследования, описаны методы проведения анализа состава сырья и продуктов каталитической гидроочистки, дана методологическая основа диссертационного исследования.

Объектом данного исследования является – процесс гидроочистки среднедистиллятного сырья. Предмет исследования – физико-химические закономерности превращений серосодержащих соединений дистиллятных фракций нефти, протекающих в нестационарных условиях процесса гидроочистки.

Сырьем процесса является дизельное топливо, легкий атмосферный газойль и смесь легкого атмосферного газойля с бензином висбрекинга. Физико-химические характеристики сырья процесса представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики сырья процесса

Наименование показателей	Дизельное топливо	Легкий атмосферный газойль	Бензин висбрекинга
Плотность, г/см ³	0.858	0.875	0.730
Фракционный состав			
н.к.	242	230	40
50 %	287	350	115
к.к.	340	380	185
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	5.22	20.08	0.63
Содержание серы, % мас.	1.4	0.7	0.6
Содержание олефиновых углеводородов, % мас.	2.7	1.5	9.3
Содержание насыщенных углеводородов, % мас.	70.6	58.4	60.6
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	26.1	31.5	28.6
Смолы, % мас.	0.6	8.6	1.5

В качестве исходных данных были взяты данные процесса гидроочистки, полученные на лабораторной каталитической установке, а также данные состава сырья и гидрогенизата промышленной установки гидроочистки Л-24/10, технологические параметры процесса гидроочистки среднестиллятного сырья.

Промышленная установка гидроочистки Л-24/10 работает на никель-молибденовом катализаторе, характеристика которого представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики никель-молибденового катализатора процесса гидроочистки

Параметр	Значение
Диаметр частиц катализатора, мм	1.2 – 2.5
Состав, %: NiO/MoO ₃	3.5/17.0
Площадь поверхности, м ² /г	210

Основной метод исследования – метод математического моделирования. В работе также применялись методы квантовой химии, лабораторные методы определения физико-химических свойств и состава сырья и продуктов, методы математической статистики для оценки адекватности модели и расчета доверительных интервалов. В качестве лабораторных методов определения физико-химических свойств и состава сырья и продуктов использовали стандартные методы количественного химического анализа.

Третья глава посвящена описанию лабораторных экспериментов гидроочистки среднестиллятных фракций нефти для получения исходных данных с целью построения и апробации математической модели. Процесс гидроочистки проводился в проточном реакторе на предварительно сульфидированном никель-молибденовом катализаторе. Данные, полученные на лабораторной каталитической установке, были использованы для нахождения констант скоростей реакций.

Технологические параметры проведения процесса гидроочистки дизельной фракции указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Технологические параметры гидроочистки дизельной фракции

Технологический параметр	Величина показателя		
Температура, °С	340	360	380
Давление, МПа	3.5	3.5	3.5
Соотношение водород/сырье	300/1	300/1	300/1
Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	2	2	2

Результаты исследования влияния времени проведения процесса гидроочистки на степень превращения углеводородов дизельной фракции представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Состав продукта гидроочистки в зависимости от времени процесса при T=380 °С

Время контакта, с	Содержание, % мас.				ОУВ
	Концентрация серы	НУВ	АУВ	Смолы	
0	1.400	70.6	26.1	0.6	2.7
8	0.094	70.8	25.8	0.7	2.7
16	0.079	77.2	19.2	0.8	2.8
24	0.070	78.7	17.6	0.9	2.8
32	0.060	79.8	16.4	1.1	2.7

Результаты определения массового содержания серы в сернистых соединениях и их гомологах в сырье и продуктах гидроочистки, полученных в условиях различных температур, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Изменение содержания серы в различных сернистых соединениях в зависимости от температуры процесса

Соединение	Содержание, % мас.			
	Сера в исходном сырье	340 °С	360 °С	380 °С
Сульфиды	0.22	0.01	0.01	<0.01
Бензотиофены, в том числе:	0.96	0.06	0.06	0.06
С2-БТ	0.22	0.01	0.02	0.02
С3-БТ	0.38	0.03	0.02	0.02
С4-БТ	0.35	0.02	0.01	0.01

Дибензотиофены, в том числе:	0.22	0.02	0.03	0.02
С1-ДБТ	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
С2-ДБТ	0.01	<0.01	0.01	<0.01
Суммарно	1.40	0.09	0.10	0.08

БТ-бензотиофены;

ДБТ-дибензотиофены

Исходная фракция содержит широкий набор сернистых соединений, включающих сульфиды, ди- и бензотиофены, их гомологи и изомеры. После обессеривания набор соединений более ограниченный, преимущественно это гомологи ди- и бензотиофенов. При повышении температуры процесса гидроочистки степень удаления всех представленных соединений увеличивается, общее удаление сернистых соединений при $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает 93.4 %. В целом, гидроочистка приводит к снижению количества ароматических углеводородов в 1.2 раза, происходит значительное увеличение доли насыщенных углеводородов на 9.7 % мас.

Продукты, полученные после обессеривания, содержат в своем составе ограниченный набор соединений, в основном гомологи бензо- и дибензотиофенов (табл.5). В исходной фракции на долю БТ приходилось 68.6 % мас. серы, ДБТ < 15.8 % мас. серы. В продуктах гидроочистки доля дибензотиофеновой серы увеличивается до 23.3 % мас., в то время как доля бензотиофеновой серы снижается до 58.8 % мас.

Содержание нормальных парафиновых углеводородов в исходной дизельной фракции и гидрогенизате представлено соединениями С9-С20 и С9-С23, соответственно, с преобладанием в обеих фракциях углеводородов С13-С16.

Определенный методом газовой хромато-масс-спектрометрии углеводородный состав прямогонной и гидроочищенной дизельных фракций представлен в таблице 6.

Таблица 6 – Углеводородный состав дизельных фракций ($T = 340^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырьё} = 350/1$, $P = 3.5 \text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 2 \text{ ч}^{-1}$)

Содержание углеводородов, % мас.	Прямогонная ДФ	Гидроочищенная ДФ
Парафиновые, в том числе:	46.89	46.19
нормального строения	26.54	24.70
изомерного строения	20.35	21.49
Нафthenовые, в том числе:	23.70	33.60
алкилциклопентаны	2.63	3.49
алкилциклогексаны	6.24	6.90
декалин и алкилдекалины	1.24	4.49
остальные	13.59	18.72
Ароматические, в том числе:	26.1	16.40
моно-	8.97	13.99
би-	16.24	2.41
три-	0.89	0.00
Смолы	0.6	0.8

Анализ качественного и количественного изменения ароматических соединений в исходной и гидроочищенной дизельных фракциях показал, что ароматические соединения представлены моно-, би- и три- ароматическими углеводородами, причем содержание моноароматических в процессе гидроочистки увеличивается, содержание биароматических - уменьшается, содержание триароматических углеводородов в гидроочищенной фракции вовсе отсутствует.

Для оценки возможности расширения сырьевой базы процесса был проведен лабораторный эксперимент по ГО АГ при различных значениях технологических параметров. Результаты процесса гидроочистки атмосферного газойля при различных технологических параметрах представлены в таблицах 7, 8 и 9.

Таблица 7 – Результаты гидроочистки легкого атмосферного газойля при различной объемной скорости подачи сырья ($T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2/\text{сырьё} = 350/1$, $P = 3.5\text{ МПа}$)

Содержание, % мас.	Исходный атмосферный газойль	ОСПС, ч ⁻¹		
		2	3	5
Сера	0.7	0.055	0.054	0.058
Ароматические УВ	31.5	26.4	29.0	30.3
Насыщенные УВ	58.4	61.0	59.0	58.4
Олефиновые УВ	1.53	1.24	1.32	1.34
Смолы	8.6	11.4	10.7	10.0
Степень удаления серы, %	-	92.2	92.2	91.7

Анализ результатов процесса гидроочистки показал, что при скорости подачи сырья в пределах 5 ч⁻¹ степень гидроочистки легкого атмосферного газойля составила 91.7 %, при снижении ОСПС до 3 ч⁻¹ степень гидроочистки увеличивается до 92.2 % и остается на том же уровне при ОСПС равной 2 ч⁻¹. Увеличение степени гидроочистки атмосферного газойля при снижении ОСПС объясняется повышением времени контакта сырья с катализатором и более полным протеканием реакций гидрирования серосодержащих соединений. Также отмечается уменьшение содержания ароматических углеводородов на 5.1 %, и увеличение содержания насыщенных углеводородов на 3.1 %.

Таблица 8 – Результаты гидроочистки легкого атмосферного газойля при различном соотношении $\text{H}_2/\text{сырьё}$ ($T = 340^{\circ}\text{C}$, ОСПС = 2 ч⁻¹, $P = 3.5\text{ МПа}$)

Содержание, % мас.	Исходный атмосферный газойль	$\text{H}_2/\text{сырьё}$			
		200/1	350/1	400/1	500/1
Сера	0.7	0.065	0.054	0.061	0.058
Ароматические УВ	31.5	30.7	30.3	30.2	29.9
Насыщенные УВ	58.4	58.4	58.4	58.4	58.4
Олефиновые УВ	1.53	1.35	1.24	1.24	1.23
Смолы	8.6	9.6	10.1	10.2	10.5
Степень удаления серы, %	-	90.8	92.2	91.3	91.7

Анализ результатов процесса гидроочистки атмосферного газойля при различном соотношении водорода к сырью показал, что при повышении соотношения H_2 /сырьё с 200/1 до 350/1 степень гидрообессеривания увеличивается на 1.4 % и при соотношении 350/1 достигает максимального значения равного 92.2 %. Дальнейшее увеличение количества водородсодержащего газа, подаваемого на единицу сырья, не приводит к улучшению результатов гидрообессеривания. При соотношении 400/1 наблюдается увеличение серы в продукте на 0.007 % мас. в сравнении с результатами полученными при соотношении 350/1, при дальнейшем увеличении до 500/1 содержание серы снижается, но не достигает минимального значения, полученного при соотношении 350/1. Содержание ароматических углеводородов в продукте в сравнении с сырьём уменьшается на 3.8 %, содержание олефиновых углеводородов заметно снижается на 19 % при соотношении 350/1.

Таблица 9 – Результаты гидроочистки легкого атмосферного газойля при различной температуре процесса (ОСПС = 2 ч⁻¹, H_2 /сырьё = 350/1, P = 3.5МПа)

Содержание, % мас.	Исходный атмосферный газойль	Температура, °С			
		340	360	380	400
Сера	0.7	0.061	0.059	0.059	0.048
Ароматические УВ	31.5	28.4	26.9	25.4	33.3
Насыщенные УВ	58.4	63.3	63.7	65.0	58.1
Олефиновые УФ	1.53	1.24	1.21	1.21	1.20
Смолы	8.6	7.1	8.2	8.4	7.4
Степень удаления серы, %	-	91.3	91.5	91.6	93.2

Анализ полученных результатов при повышении температуры процесса гидроочистки показал, что степень удаления серы из исходного сырья (легкого атмосферного газойля) изменяется от 91.3 до 93.2 % и достигает максимального значения при 400 °С. В интервале температур от 340 до 360 °С наблюдают снижение доли ароматических углеводородов и повышение доли насыщенных углеводородов. При повышении температуры от 360 °С до 400 °С равновесие реакций гидрирования ароматических соединений смещено в сторону исходных

компонентов, что приводит к снижению количества насыщенных углеводородов и увеличению продуктов уплотнения (кокса). Оптимальной температурой процесса выбрана температура 340 °С, поскольку дальнейшее ее увеличение не оказывает значительного влияния на состав гидрогенизата и степень удаления серы.

Таким образом, гидроочистку легкого атмосферного газойля необходимо проводить при следующих технологических параметрах: $ОСПС = 2 \text{ ч}^{-1}$, соотношение $H_2/\text{сырьё} = 350/1$, $T = 340 \text{ °С}$, $P = 3.5 \text{ МПа}$.

Исследование процесса гидроочистки легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга проводилось с целью оценки возможности расширения сырьевой базы процесса гидроочистки.

Результаты гидроочистки смеси легкого атмосферного газойля с бензином висбрекинга при экспериментально выбранных выше технологических параметрах приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты гидроочистки смеси легкого атмосферного газойля (АГ) и бензина висбрекинга (БВ)

Смесь фр-ий	Содержание в исходной смеси, % мас.				Содержание в гидрогенизате, % мас.				Степень го %
	Серы	НУВ	АУВ	ОУВ	Серы	НУВ	АУВ	ОУВ	
1	0.70	63.9	36.1	1.53	0.06	64.8	35.2	1.24	91.3
2	0.67	65.7	34.3	2.62	0.05	67.3	32.7	1.97	92.5
3	0.67	68.1	31.9	4.81	0.05	70.9	29.1	3.51	93.3
4	0.62	70.7	29.3	7.00	0.04	71.5	28.2	4.90	93.3

*смесь фракций: 1: 100% АГ;

2: 95% АГ + 5% БВ;

3: 85% АГ + 15% БВ;

4: 75% АГ + 25 % БВ.

Добавление бензина висбрекинга положительно сказывается на результатах процесса гидроочистки.

В случае добавления бензиновой фракции к АГ в количестве 5 % мас. в гидрогенизате снижается содержание ароматических углеводородов на 2.46 % мас. при значительном снижении серы с 0.06 до 0.05 %. В смеси с 15 % мас. бензиновой фракцией степень удаления серы из исходной смеси изменяется от 91.3 %, при гидроочистке чистого атмосферного газойля, до 93.3% при ГО

смесового сырья. Повышение содержания бензиновой фракции до 25% не сказывается на увеличении степени гидроочистки по сравнению с разбавлением 15 %, при этом позволяет перерабатывать больший объем бензина висбрекинга.

При гидроочистке атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга в количестве 25 % мас., по сравнению с гидроочисткой чистого атмосферного газойля, степень удаления серы увеличивается на 2 %. Степень гидрирования ароматических углеводородов возрастает на 15.6 % мас.

Четвертая глава посвящена разработке и построению нестационарной математической модели каталитической гидроочистки, способной учитывать непрерывное изменение состава сырья и активности катализатора. В 4 главе также рассмотрено влияние технологических параметров процесса гидроочистки среднестиллятных фракций на качество гидрогенизата с использованием математической модели и сформированы рекомендации по оптимальным режимам с учетом нестационарности процесса.

Был выполнен расчет термодинамических параметров для следующих групп реакций: реакции бенз- и дибензтиофенов, реакции сульфидов, олефинов, ароматических УВ.

Проанализировав результаты термодинамических расчетов, сделан вывод о том, что реакции всех групп представленных соединений являются термодинамически вероятными.

На основе результатов термодинамического анализа реакций и полученных экспериментальных данных состава сырья и получаемого продукта, учитывая механизм реакций на катализаторе, составлена схема трансформации углеводородов, и направления протекания реакций в процессе гидроочистки среднестиллятных фракций (рисунок 1).

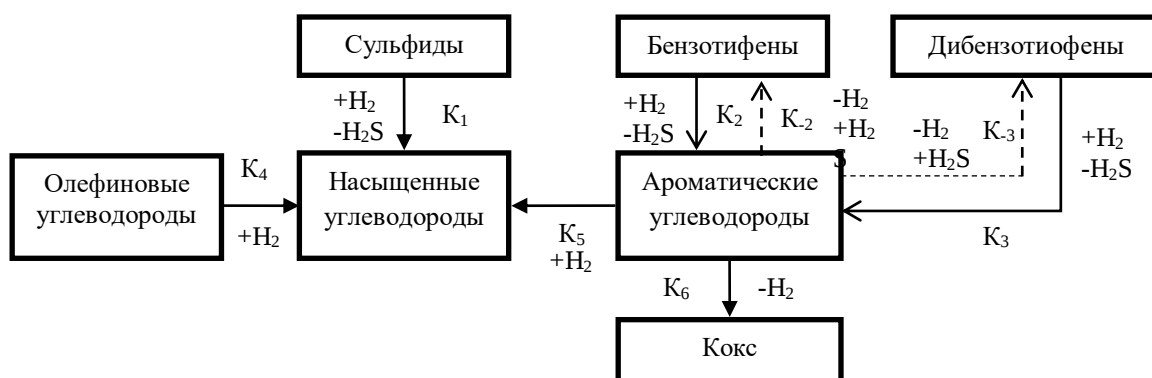


Рисунок 1 – Формализованная схема трансформации углеводородов в процессе гидроочистки

На основании разработанной схемы превращений углеводородов составлена кинетическая модель процесса гидроочистки среднестиллятных фракций.

Таблица 11 – Уравнения скоростей реакций в процессе гидроочистки

№ реакции согласно формализанной схеме	Реакции	Уравнение скорости реакции*
1	Гидрогенолиз сульфидов	$W_1 = k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v$
2	Гидрогенолиз бензотиофенов	$W_2 = k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v$
	Дегидрирование бензотиофенов	$W_{-2} = k_{-2} C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
3	Гидрогенолиз дибензотиофенов	$W_3 = k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v$
	Дегидрирование дибензотиофенов	$W_{-3} = k_{-3} C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
4	Гидрирование олефиновых углеводородов	$W_4 = k_4 C_{\text{ОУВ}} C_{\text{H}_2}^v$
5	Гидрирование ароматических углеводородов	$W_5 = k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v$
6	Дегидрирование ароматических углеводородов	$W_6 = k_6 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v$

где $W_{1...6}$ – скорости прямых химических реакций, % мас./с;

$W_{-2,-3}$ – скорости обратных химических реакций, % мас./с;

$k_{1...6}$ – константы скоростей прямых химических реакций, с^{-1} ;

$k_{-2,-3}$ – константы скоростей обратных химических реакций, с^{-1} ;

v – стехиометрический коэффициент.

Для соответствия модели реальному промышленному процессу необходимо учитывать дезактивацию катализатора. Исследование изменения активности катализатора проведены по данным мониторинга установки Л-24-10. Результаты расчета активности катализатора представлены на рисунке 2.

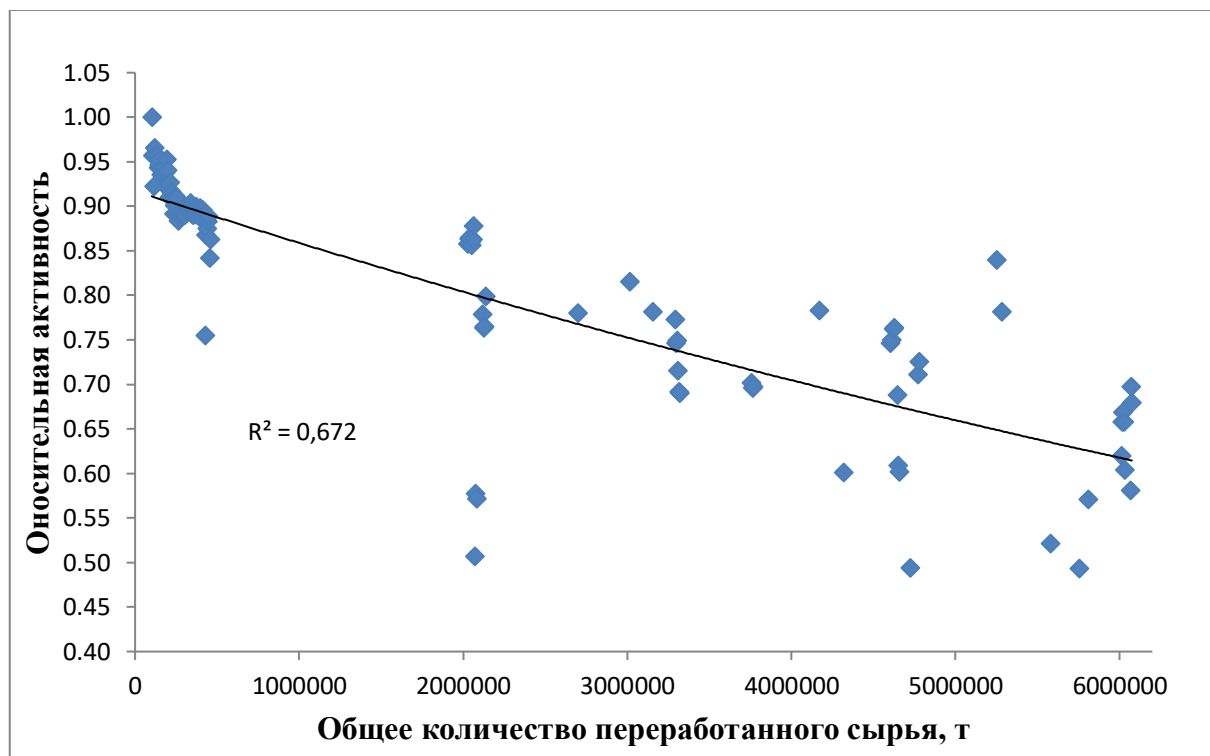


Рисунок 2 – Изменение активности катализатора в течение срока службы

Наблюдается закономерное снижение активности катализатора при увеличении массы переработанного сырья. За 3.5 года переработано более 6 т.т. сырья, со снижением активности катализатора более 30 % от первоначальной.

Полученные результаты расчета изменения активности катализатора в зависимости от объема переработанного сырья представляют собой экспоненциальную функциональную зависимость, которая соответствует уравнению:

$$A = 0,917 \cdot e^{-7E-0X}$$

где A – относительная активность; X – масса переработанного сырья за весь период.

Полученная функциональная зависимость вошла в кинетическую математическую модель процесса гидроочистки среднестиллятных фракций и стала основой нестационарности процесса.

Разработанная математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового баланса, выражающую изменение концентраций реагентов и температуры во времени контакта, представлена в таблице 12.

Таблица 12 – Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций

Компонент	Изменение концентрации компонента от времени*
Сульфиды	$\frac{dC_{\text{Сульфиды}}}{dt} = -A \cdot W_1$
Бензотиофены	$\frac{dC_{\text{БТ}}}{dt} = -A \cdot W_2 + A \cdot W_{-2}$
Дибензотиофены	$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -A \cdot W_3 + A \cdot W_{-3}$
Насыщенные углеводороды	$\frac{dC_{\text{НУВ}}}{dt} = A \cdot W_4 + A \cdot W_1 - A \cdot W_5$
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_{\text{АУВ}}}{dt} = A \cdot W_2 + A \cdot W_3 + A \cdot W_5 - A \cdot W_6 - A \cdot W_{-2} - A \cdot W_{-3}$
Олефиновые углеводороды	$\frac{dC_{\text{ОУВ}}}{dt} = -A \cdot W_4$
Водород	$\frac{dC_{\text{Водород}}}{dt} = -A \cdot W_1 - A \cdot W_2 - A \cdot W_3 - A \cdot W_4 + A \cdot W_5 - A \cdot W_6 - A \cdot W_{-2} - A \cdot W_{-3}$
Сероводород	$\frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} = A \cdot W_1 + A \cdot W_2 - A \cdot W_{-2} + A \cdot W_3 - A \cdot W_{-3}$
Кокс	$\frac{dC_{\text{Кокс}}}{dt} = A \cdot W_6$
Тепловой баланс	$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{\text{см}}} \cdot \sum_{i=1}^p (Q_i \cdot W_i)$
Начальные условия	$t = 0; dC_i = C_{i,0}; T = T_0$

* $W_{1...6}$ – скорости прямых химических реакций, моль/ч.; $W_{-2,-3}$ – скорости обратных химических реакций, моль/с.; $C_{\text{Сульфиды}}, C_{\text{БТ}}, C_{\text{ДБТ}}, C_{\text{НУВ}}, C_{\text{АУВ}}, C_{\text{Олефины}}, C_{\text{Водород}}, C_{\text{H}_2\text{S}}, C_{\text{Кокс}}$ – концентрации компонентов, участвующих в процессе гидроочистки, моль/л.; t – время реакции, с.; Q_i – тепловой эффект химической реакции, Дж.; C_p – теплоемкость сырья, Дж/К.; ρ – плотность смеси, г/м³; A – относительная активность катализатора.

При создании кинетической модели приняты следующие допущения:

- уравнения скоростей реакций описываются законом действующих масс,
- все рассматриваемые реакции протекают в кинетической области,
- порядок реакции первый.

Таблица 13 – Значения констант скоростей реакций процесса гидроочистки дизельного топлива при $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$

Обозначение константы скорости	Реакция	Значение константы скорости, c^{-1}
k_1	<i>Сульфиды</i> + $\text{H}_2 \rightarrow \text{HУВ} + \text{H}_2\text{S}$	0.311
k_2	$\text{БТ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{АУВ} + \text{H}_2\text{S}$	0.109
k_{-2}	$\text{АУВ} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{БТ} + \text{H}_2$	0.021
k_3	$\text{ДБТ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{АУВ} + \text{H}_2\text{S}$	0.072
k_{-3}	$\text{АУВ} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ДБТ} + \text{H}_2$	0.005
k_4	$\text{ОУВ} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HУВ}$	0.093
k_5	$\text{HУВ} - \text{H}_2 \rightarrow \text{АУВ}$	0.099
k_6	$\text{АУВ} - \text{H}_2 \rightarrow \text{Кокс}$	0.001

Верификация разработанной математической модели проведена на промышленных данных мониторинга с установки гидроочистки Л-24/10. Для этого проведены расчеты с использованием модели, осуществлена оценка полученных результатов и проведено сравнение с промышленными данными.

Проверка модели на адекватность осуществлялась по общему содержанию серы на выходе с установки и изменению температуры.

Основными технологическими параметрами установки выбраны следующие: расход и плотность сырья, содержание серы в сырье, температура процесса, расход ВСГ и содержание водорода в ВСГ.

Согласно проведенным расчетам относительная погрешность расчетов не превышает 10 %, абсолютная погрешность не превышает 0.2. Таким образом, модель считается адекватной и пригодной для проведения дальнейших исследований.

С использованием разработанной нестационарной математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива проведены исследования содержания серы в продукте в зависимости от технологических параметров, а именно: расхода водородсодержащего газа, концентрации водорода в ВСГ, температуры процесса, расхода сырья на содержание серы в дизельном топливе.

Расчеты проведены при следующих постоянных параметрах: содержание серы в сырье 1.4 % мас, плотность сырья 0.858 т/м³, расход сырья 312.2 м³/ч, T = 333.4 °C, расход ВСГ 83595.8 м³/ч, давление 8.84 МПа.

При увеличении расхода сырья от 273.5 до 321.5 м³/ч содержание серы в гидрогенизате увеличивается с 0.8 ppm до 1.5 ppm, степень обессеривания снижается, так как уменьшается время контакта сырья с катализатором.

С повышением температуры от 331 до 344.4 °C увеличивается интенсивность реакции гидрообессеривания, гидрирования непредельных углеводородов, гидрогенизации нафтеннов, содержание серы снижается в 2 раза (от 1.46 до 0.82 ppm).

При увеличении расхода ВСГ с 77547.2 до 88989.5 м³/ч содержание серы в продукте снижается от 2.42 до 0.74 ppm.

Повышение процентного содержания водорода в ВСГ способствует увеличению глубины гидроочистки, а также увеличивает срок службы катализатора и уменьшает образование отложений кокса на катализаторе. При увеличении содержания водорода в ВСГ на 11.2 % (от 79.4 до 90.6%) количество серы снижается в 3 раза (от 2.63 до 0.82 ppm).

Для оценки возможности расширения сырьевой базы промышленного процесса проведена апробация модели на другом сырье – атмосферном газойле с добавлением бензина висбрекинга. Наблюдается сходимость экспериментальных и лабораторных данных. Сделан вывод о возможности использования модели при оптимизации промышленного процесса на другом типе сырья. Максимальная степень гидроочистки равная 92,2 % достигается при значениях проведения промышленного процесса, T=340 °C, ОСПС=2 ч⁻¹; кратность циркуляции ВСГ = 350/1.

В заключении по результатам выполненного исследования сформулированы основные выводы, даны рекомендации по режимам процесса гидроочистки среднестиллятных фракций.

Основные результаты и выводы

Основными результатами работы являются следующие:

1. Выполненный термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе гидроочистки среднестиллятных фракций, позволил обосновать формализованную схему превращения веществ в условиях процесса с учетом реакций гидрогенолиза сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов; гидрирования олефинов и ароматических углеводородов; дегидрирования бензотиофенов и дибензотиофенов, насыщенных и ароматических углеводородов. Средняя энергия Гиббса реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений в ряду сульфиды, бензотиофены, дибензотиофены равна -146.8; -71.4; -37.8 кДж/моль, соответственно, что свидетельствует о снижении реакционной способности в указанном ряду.

2. Разработана математическая модель процесса гидроочистки, в основе которой лежат кинетические закономерности целевых и побочных реакций, в том числе дезактивации катализатора под действием отложения кокса. Установлено, что активность катализатора гидроочистки линейно зависит от массы переработанного сырья. Относительная погрешность расчетов не превышает 10 %, абсолютная погрешность составила не более 0.2.

3. Разработанный алгоритм математической модели позволяет рассчитывать рекомендуемые технологические параметры процесса (температура, объемная скорость подачи сырья, расход ВСГ, содержание водорода в ВСГ) в условиях нестационарности процесса (состав сырья, активность катализатора). С применением математической модели даны рекомендации по проведению процесса для промышленной установки гидроочистки дизельной фракции с плотностью сырья 0.858 г/см³ и содержанием серы 1.4 % мас.: $T = 344^{\circ}\text{C}$; расход сырья 300 м³/ч; расход ВСГ 81000 (КЦВСГ 270) при содержании H_2 в ВСГ не менее 87 %. Такой режим позволяет достичь содержания серы в продукте 1.6 ppm,

поддерживая технологические параметры на максимально возможном низком уровне.

С использованием разработанной математической модели процесса гидроочистки установлено, что:

- При увеличении расхода сырья от 273.5 до 321.5 м³/ч содержание серы в гидрогенизате увеличивается от 0.8 ppm до 1.5 ppm;
- С повышением температуры от 331 до 344.4 °С содержание серы снижается почти в 2 раза с 1.46 до 0.82 ppm;
- При повышении расхода ВСГ от 77547.2 до 88989.5 м³/ч содержание серы в продукте снижается от 2.42 до 0.74 ppm;
- При увеличении содержания водорода в ВСГ 11.2 % (с 79.4 до 90.6%) количество серы снижается в 3 раза от 2.63 до 0.82 ppm;

Показана возможность вовлечения в процесс гидроочистки легкого атмосферного газойля и легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга и установлено, что добавка бензина висбрекинга в количестве 25 % об. позволяет увеличить степень гидрообессеривания на 2%.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в изданиях, индексируемых в международных базах Scopus, Web of Science

1. Frantsina E.V., Krivtsova N.I., Belinskaya N.S., **Kotkova E.P.** Thermodynamic analysis of the reactions of sulphur containing compounds in the process of diesel fractions hydrodesulphurization on the base of quantum-chemical calculations [Electronic resorces] // Petroleum and Coal. - 2019 - Vol. 61 - №. 1. - p. 74-80.

2. Krivtsova N.I., Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., **Kotkova E.P.** Influence of technological parameters and hydrogen-containing gas consumption on the efficiency of middle distillates hydrodesulphurization process // Petroleum Science and Technology. - 2019 - Vol. 37 - №. 2. - p. 181-189.

3. Krivtsova N.I., Frantsina E.V., Beshagina E.V., Puchkova A.A., Chiblis N.V., **Kotkova E.P.** Hydrotreating of light atmospheric gas oil and its mixture with gasoline // Petroleum and Coal. – 2019. - Vol. 61 - №. 6. - p. 1568-1574.

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК:

4. Кривцова Н.И., Францина Е.В., Белинская Н.С., Иванчина Э. Д., **Коткова Е.П.** Влияние технологических условий и расхода водородсодержащего газа на эффективность процесса гидроочистки среднестиллятных фракций // Технологии нефти и газа. - 2018 - №. 6 (119). - С. 8-12.

5. Францина Е.В., Кривцова Н.И., Белинская Н.С., **Коткова Е.П.** Термодинамический анализ реакций превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельного топлива на основе квантово-химических расчетов // Технологии нефти и газа. 2019. № 1 (120). С.18-22.

6. Ивашкина Е.Н., Чузлов В.А., Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кривцова Н.И., **Коткова Е.П.** Интеллектуальная гидроочистка // Neftegas.ru. – 2020 - №. 9. – р. 38.

Прочие публикации

7. **Е.П. Коткова**, Н.И. Кривцова, Е.В. Францина. Совершенствование математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива путем учета дезактивации катализатора // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К. В. Радугина, 8-12 Апреля 2019. - 2019 - Т. 2. - С. 335-337.

8. **Kotkova E.P.** Study of the influence of catalyst activity on the reaction rate during hydrotreating of diesel fractions using mathematical modeling // Journal of Economics and Social Sciences. – 2019. – № 14.

9. **Е.П. Коткова**, Н.И. Кривцова, Е.В. Францина. Влияние добавки бензина при гидроочистке легкого атмосферного газойля // XXI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся

химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга, 21-24 сентября 2020. - 2020. - С. 375-376.

10. Krivtcova N.I., Ivanchina E.D., **Kotcova E.P.** Mathematical modeling of the hydrotreating process using bi-functional catalysts // Catalytic hydroprocessing in oil refining (STS-HydroCat – 2021): IV Scientific-Technological Symposium, Abstracts [Electronic resource]. - 2021 – p. 85-86.

11. Krivtcova N.I., **Kotkova E.P.** Joint hydrotreating of diesel fraction with gasoline // Catalytic hydroprocessing in oil refining (STS-HydroCat – 2021): IV Scientific-Technological Symposium, Abstracts [Electronic resource]. - 2021 – p-140-141.

12. Татаурщиков А.А., **Коткова Е.П.** Нестационарная модель процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом дезактивации катализатора // Проблемы геологии и освоения недр, труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А.Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина. - 2017. - С. 335-337.

13. Krivtcova N.I., Tataurshikov A.A., **Kotkova E.P.** Modelling of the kinetics of sulfure compounds in desulfurization processes based on industry data of plant // MATEC Web of Conferences. - 2016.

Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ

14. Кривцова Н.И., Францина Е.В., Татаурщиков А.А., Иванчина Э.Д., **Коткова Е.П.**, Белинская Н.С. Модель гидроочистки дизельного топлива с учетом реакционной способности серосодержащих соединений // Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2018617783 от 23.07.2018.

Учебное пособие

15. **Коткова Е.П.**, Иванчина Э.Д., Кривцова Н.И. Современные тенденции развития в нефтепереработке: учебное пособие. Томский политехнический университет // Изд-во Томского политехнического университета. - 2021. – 97 с.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность научным руководителям, к.т.н., доценту Кривцовой Надежде Игоревне и д.т.н., профессору Иванчиной Эмили Дмитриевне.