



*На правах рукописи*

ЖИЛИНА ВАЛЕРИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА  
ОТ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ**

2.6.13. – Процессы и аппараты химических технологий

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена на кафедре «Нефтехимия и химическая технология» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Самойлов Наум Александрович**

Официальные оппоненты: **Ивашкина Елена Николаевна**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» /  
Отделение химической инженерии,  
профессор

**Чернышева Елена Александровна**  
кандидат химических наук, доцент  
ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина» / кафедра  
технологии переработки нефти,  
профессор

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (г. Самара)

Защита диссертации состоится «11» мая 2022 года в 16-00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 202\_ года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Бадикова Альбина Дарисовна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность темы исследования**

Дизельное топливо – один из важнейших продуктов российского экспорта в страны Европейского союза, где с 2015 г. действует стандарт Евро-6, допускающий содержание серы в моторном топливе не более 10 ppm. Основным процессом для повышения качества дизельного топлива остается процесс гидроочистки, предназначенный для удаления серусодержащих и других ухудшающих эксплуатационные характеристики топлив примесей. Гидроочистка – сложно моделируемый крупнотоннажный процесс нефтепереработки, в первую очередь, из-за десятков сераорганических соединений разной реакционной активности в составе исходного сырья. Поиск способов характеристики исходного сырья по сернистым веществам и учета их количественного изменения в ходе химического превращения является одной из базовых задач физического и математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива.

Актуальность работы заключается в комплексном, сочетающем теоретические и экспериментальные исследования, подходе к разработке математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей для использования при проектировании новых и модернизации действующих установок гидроочистки.

### **Степень разработанности темы исследования**

Два основных направления совершенствования гидроочистки дизельного топлива: интенсификация процесса и разработка высокоактивных катализаторов с применением природо- и ресурсосберегающих технологий. Исследованиями и разработкой катализаторов успешно занимаются Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Климов О.В. и др.), ФГБОУ ВО «СамГТУ» (Пимерзин А.А., Никульшин П.А.), иностранные производители (Axens, Honeywell UOP, Haldor Topsoe и т.д.). Промышленной гидроочистке посвящены работы Логинова С.А., Капустина В.М., Тараканова Г.В. и др. Математические модели процесса описаны Иванчиной Э.Д., Ивашкиной Е.Н., Vannatham P.,

Jibri B.Y. и др. Однако единство мнений отсутствует в способе описания протекающих химических превращений с помощью математических уравнений, учитывающих варьирование режимных параметров и особенности фракционного состава исходного сырья с распределением в нем сернистых примесей.

**Цель работы** – исследование процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей для получения математической модели процесса, описывающей раздельное гидрирование исходного сырья.

В ходе работы для достижения поставленной цели решался ряд теоретических, вычислительных и экспериментальных **задач**, в частности:

1. Критический анализ существующих технологий и предложенных математических моделей процесса гидроочистки дизельного топлива.

2. Экспериментальные исследования гидроочистки дизельного топлива на свежем и регенерированном отработанном Co-Mo катализаторе.

3. Изучение изменения физико-химических свойств Co-Mo катализатора в процессе его промышленной эксплуатации.

4. Разработка и верификация математической модели процесса раздельной гидроочистки двух широких фракций предварительно разделенного исходного дизельного топлива с формированием модели сырья.

5. Оценка влияния фракционного состава исходного сырья и характера распределения в нем серусодержащих примесей на расчетный проектный объем загружаемого в реакторный блок установки гидроочистки катализатора.

### **Научная новизна**

1. Разработана математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с представлением исходного сырья в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сернистых соединений рассматривается как псевдокомпонент, характеризующийся содержанием общей серы.

2. Для процесса раздельной гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции обоснован поиск оптимальной температурной границы деления.

3. Предложено уравнение, позволяющее аналитически определить позицию температурной границы деления исходного дизельного топлива для минимизации объема загружаемого в реакторный блок катализатора.

**Теоретическая значимость работы** заключается в новом подходе к моделированию процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей на основе концепции псевдокомпонентов, содержащихся в узких фракциях сырья и характеризующихся общим содержанием серы, и в обосновании минимизации объема загружаемого в реакторный блок катализатора при раздельном гидрировании двух широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья.

**Практическая значимость работы.** Обоснована перспективность процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с раздельной гидрообработкой широких фракций предварительно разделенного исходного сырья, позволяющей минимизировать объем загружаемого в реакторный блок катализатора. Предложенный принцип математического моделирования с характеристикой исходного сырья по сернистым соединениям в виде псевдокомпонентов будет использован для проектирования новых и модернизации действующих установок гидроочистки дизельного топлива ООО «НИПИ НГ «ПЕТОН». Разработаны и защищены патентами РФ способ гидроочистки дизельного топлива (RU 2691965) и каталитический реактор (RU 2674950).

**Методология и методы исследований.** Решение поставленных задач осуществлялось путем определения физико-химических свойств с помощью азотной порометрии, ИК спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, элементного анализа и экспериментального исследования кинетики гидроочистки прямогонной дизельной фракции на лабораторной установке с последующей статистической обработкой результатов эксперимента, а также путем математического моделирования для описания процесса гидроочистки дизельного топлива с решением уравнений математической модели численными методами и

последующим написанием программного кода для осуществления расчетов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Представление исходного сырья процесса гидроочистки дизельного топлива в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических веществ рассматривается как псевдокомпонент.

2. Математическая модель процесса отдельной гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей предварительно фракционированного исходного сырья.

3. Методика определения оптимальной температурной границы предварительного фракционирования исходного дизельного топлива.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных результатов основывается на применении стандартизированных и современных физико-химических методов исследования, выполнении параллельных серий экспериментов, а также подтверждается проведенной верификацией математической модели.

Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых российских журналах и были обсуждены на конференциях: V Международная научная конференция «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (Уфа, 2016); Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2017» (Уфа, 2017); Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 2017); VIII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки в современном мире» (Уфа, 2018); Международная научная конференция «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза» (Уфа, 2018); Международная научная конференция «Информационные системы и технологии: достижения и перспективы» (Сумгаит, 2018); XII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2019» (Уфа, 2019); Международная научная конференция «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Сумгаит, 2019); XXIII и XXIV Международная научно-техническая конференция «Технология-

2020» и «Технология-2021» (Северодонецк, 2020, 2021); XXXIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020); II Международная Российско-Азербайджанская научная конференция (Уфа, 2021).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликовано 30 работ, в том числе 1 статья в журнале, индексируемом в международной базе Scopus, 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в других журналах, 17 публикаций в материалах российских и международных конференций, 2 патента РФ на изобретение и 2 свидетельства РФ о регистрации программы для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 152 наименований, и приложений, изложена на 212 страницах и содержит 40 таблиц и 42 рисунка.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы.

**В первой главе** обзорно описаны химизм, технологическая специфика и катализаторы гидроочистки, дан критический анализ реакторных блоков и математических моделей гидроочистки дизельного топлива.

**Во второй главе** представлена характеристика дизельной фракции 180-320 °С, лабораторных установок, методики подготовки катализатора и экспериментальных исследований. В аналитической части использованы: азотная порометрия (Quadratorb-EVO Quantachrome), ИК спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр BOMEM MB-102), порошковая рентгеновская дифракция (Bruker D8 и многоканальный детектор LynxEye), сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп JSM-6460 LV), определение общей серы (СПЕКТРОСКАН SUL), термогравиметрический анализ (Thermoskan-2), элементный анализ (атомно-эмиссионный спектрометр Optima 4300 DV).

В третьей главе приведены результаты исследований кинетики гидроочистки прямогонной дизельной фракции 180-320 °С с содержанием общей серы  $C_{S0}=2,0851\%$  масс. до уровня менее 0,0010% масс. на лабораторной установке на образцах свежего и регенерированного отработанного после двухлетней эксплуатации на промышленной установке Co-Mo катализатора в диапазоне температур  $T$  250-350°С при объемной скорости подачи сырья  $\omega$  2 и 6 ч<sup>-1</sup> и времени контакта  $\tau$ , соответственно, 30 и 10 мин. (Таблица 1).

Таблица 1 – Результаты гидроочистки фракции 180-320 °С на образцах свежего и регенерированного Co-Mo катализатора

№ опыта	Образец свежего катализатора				Образец регенерированного катализатора			
	Температура, °С	Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Содержание серы в гидрогенезате, % масс.	Глубина обессеривания, %	Температура, °С	Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Содержание серы в гидрогенезате, % масс.	Глубина обессеривания, %
1	249	2,000	1,5166	27,27	250	2,147	1,5314	26,56
2	275	1,967	1,3566	34,94	275	2,247	1,0266	50,77
3	300	1,900	0,8457	59,44	300	2,220	0,7665	63,24
4	300	1,980	0,7667	63,23	300	2,420	0,8100	61,15
5	301	2,040	0,7780	62,69	300	2,020	0,8181	60,77
6	303	1,860	0,7590	63,60	300	1,880	0,7990	61,68
7	299	1,900	0,7728	62,94	300	2,080	0,3685	82,33
8	301	1,980	0,7731	62,92	300	2,120	0,6536	68,66
9	325	2,027	0,3053	85,36	325	2,193	0,1229	94,11
10	350	1,987	0,0015	99,93	350	2,040	0,0017	99,92
11	250	5,380	1,7986	13,74	250	4,913	1,5016	27,99
12	275	6,200	1,4123	32,27	276	4,713	1,1966	42,61
13	300	6,180	0,8049	61,40	301	4,100	0,5020	75,93
14	300	6,260	0,6991	66,47	292	5,800	0,7866	62,28
15	301	6,200	0,6775	67,51	301	6,420	1,0027	51,91
16	300	6,100	0,6957	66,64	300	6,120	0,8103	61,14
17	300	6,080	0,6605	68,32	301	5,880	0,7531	63,88
18	300	6,180	0,6565	68,52	301	6,320	0,6966	66,59
19	325	6,140	0,0195	99,06	325	6,120	0,3650	79,86
20	350	6,067	0,0009	99,96	350	5,913	0,0003	99,98

Выполнено тестирование уравнения кинетики реакций гидродесульфуризации:

$$\frac{dc_S}{dt} = -K C_S^n, \quad (1)$$

где  $K$  – константа скорости реакции;  $n$  – порядок реакции по общей сере;  $C_S$  – концентрация серы в гидрогенизате;

с расчетом эффективной константы скорости  $K_{эф}$  и энергии активации  $E_{ак}$ :

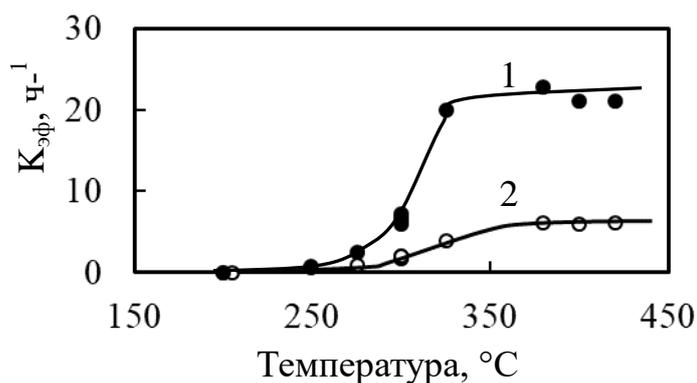
$$K_{эф} = \left[ \ln \left( \frac{c_{S0}}{c_S} \right) \right] / \tau, \quad (2)$$

$$E_{ак} = -R \cdot tg\alpha, \quad (3)$$

где  $R=8,31$  Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;  $\alpha$  – угол наклона линейной анаморфозы уравнения Аррениуса в координатах  $[\ln K] - [1/T]$ .

Обоснован учет в последующих расчетах первого порядка реакции гидродесульфуризации. Зависимость  $K_{эф}$ , значения которой лежат в пределах 1-23 ч<sup>-1</sup>, от температуры процесса (Рисунок 1) в области температур до 320-330 °С характерна для кинетической области гетерогенного катализа, осложненной при более высокой температуре внешнедиффузионным сопротивлением, поскольку  $K_{эф}$  для объемной скорости 6 ч<sup>-1</sup> примерно втрое выше, чем для 2 ч<sup>-1</sup>.

Рассчитанные на основе литературных данных по гидрообессериванию разных фракций дизельного топлива и отдельных классов сернистых соединений значения  $K_{эф}$  также находятся в пределах 1-20 ч<sup>-1</sup>, что позволяет в дальнейших расчетах различных реакторных блоков установок гидроочистки по математической модели использовать указанный диапазон значений констант скоростей для характеристики процесса.



1 – удельный расход сырья 6 ч<sup>-1</sup>; 2 – удельный расход сырья 2 ч<sup>-1</sup>

Рисунок 1 – Зависимость эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации  $K_{эф}$  от температуры на свежем катализаторе

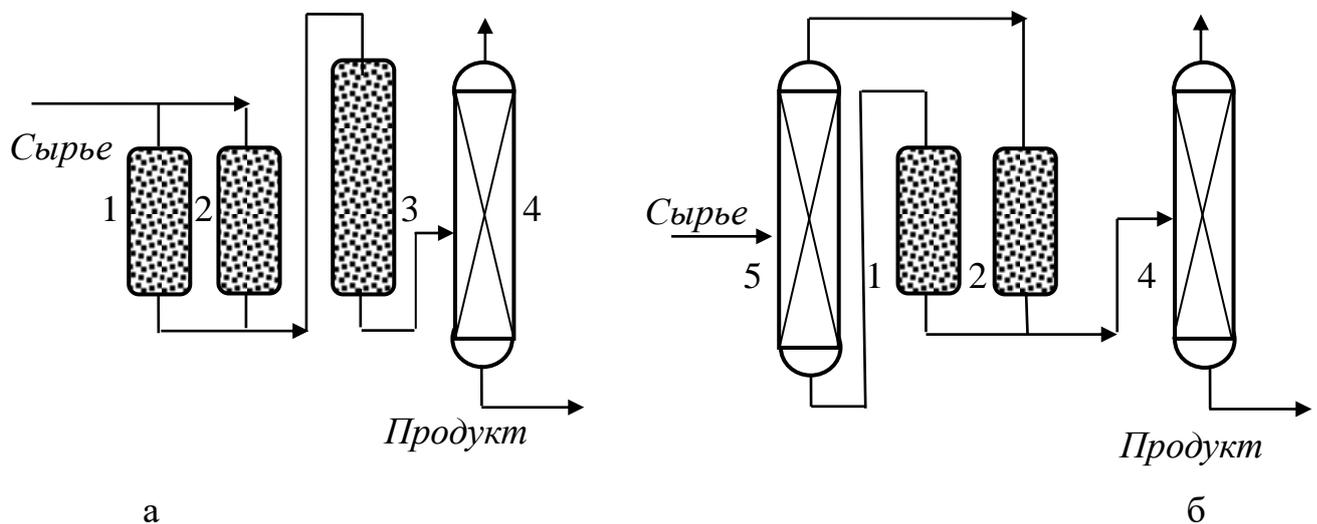
**В четвертой главе** детально обосновывается представление исходного сырья процесса гидроочистки дизельного топлива в виде  $N$  узких фракций, в каждой из которых совокупность серосодержащих примесей рассматривается как псевдокомпонент, характеризуемый содержанием общей серы и константой скорости реакции гидродесульфуризации. В качестве допущения при формировании математической модели принято, что реакция гидродесульфуризации представляет собой изотермическую реакцию первого порядка, протекающую в реакторе с гидродинамикой идеального вытеснения при постоянстве прочих параметров (расход сырья, давление, температура, расход водородсодержащего газа, активность катализатора и удельный объемный расход сырья по отношению к объему катализатора). Это позволяет достаточно корректно сопоставлять между собой результаты расчетов различных технологических схем установок гидроочистки при варьировании числа узких фракций и распределения серы между ними. Модель представляет собой следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -K_1 C_{S1} \\ \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -K_2 C_{S2} \\ \frac{dC_{Si}}{d\tau} &= -K_i C_{Si} \\ \frac{dC_{SN}}{d\tau} &= -K_N C_{SN} \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

где  $C_{Si}$  и  $K_i$  – концентрация  $i$ -го сераорганического псевдокомпонента и константа скорости  $i$ -й реакции гидродесульфуризации, соответственно.

Модель (4) позволяет рассчитать время контакта реакционной смеси с катализатором для достижения концентрации серы в гидрогенизате меньше допустимой концентрации серы и, соответственно, объем загружаемого в реактор катализатора. Верификация модели выполнена путем сопоставления результатов расчетов с литературными данными по гидроочистке дизельного топлива в трехреакторном блоке установки Рязанского НПЗ (Рисунок 2, а), эквивалентном единичному реактору, с очисткой  $136 \text{ м}^3/\text{ч}$  исходного сырья на суммарно  $56,5 \text{ т}$  катализатора при времени контакта в каждом реакторе  $0,55\text{-}0,58 \text{ ч}$ .

В Таблице 2 приведены некоторые результаты моделирования единичного реактора, в Таблице 3 – итоги верификации, показавшие, что расхождение между расчетной ( $56,1 \text{ т}$ ) и фактической ( $56,5 \text{ т}$ ) загрузкой катализатора в реакторный блок (Рисунок 2, а) составляют  $0,71\%$  отн. при хорошей корреляции времени реакции с обеспечением содержания серы в гидрогенизате  $300 \text{ ppm}$ .



- 1, 2, 3 – реакторы, 4 – стабилизатор, 5 – ректификационная колонна  
**а** – реакторный блок с последовательной подачей потоков в реакторы;  
**б** – реакторный блок с отдельной гидрообработкой предварительно фракционированного на легкую и тяжелую фракции сырья

Рисунок 2 – Компоновка реакторного блока

Согласно расчетам при углублении гидродесульфуризации до 10 ppm по двум схемам (Рисунок 2) для типовой схемы последовательного гидрирования сырья (Рисунок 2, а) потребуется четырехкратное увеличения загрузки катализатора в реакторы с 56,5 до 227,1 т, тогда как при реконструкции по схеме отдельного гидрирования предварительно фракционируемого сырья (Рисунок 2, б) загрузка катализатора увеличится лишь с 56,1 до 103,0 т.

Таблица 2 – Результаты моделирования единичного реактора

Время, ч	Содержание серы, ppm	Время, ч	Содержание серы, ppm
0	10019,53	1,5	211,77
0,5	588,29	4,5	10,41
1,0	352,01		

Таблица 3 – Сравнение расчетных и фактических данных при моделировании реакторного блока гидроочистки с учетом 16 псевдокомпонентов

Параметры	Промышленный блок (Рисунок 2, а) (по данным Логинова С.А.)		Расчетный блок
	Р-1 и Р-2	Р-3	Один реактор
Расход сырья, м <sup>3</sup> /ч	68 и 68	136	136
Концентрация серы, ppm: – на входе в реактор – на выходе из реактора	10500-12500 500 и 810	655 300	10000 300
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	1,75-1,80	1,75-1,80	2
Время реакции, ч	0,55-0,58	0,55-0,58	1,1
Загрузка катализатора, т	12,5 и 12,6	31,4	56,1

Выполнены также расчеты двухреакторных схем с отдельным гидрированием предварительно фракционированного дизельного топлива при числе характеризующих исходное сырье узких фракций и соответствующих им псевдокомпонентов 16, 8 и 4. Было исследовано 8 гипотетических вариантов распределения общей серы по псевдокомпонентам (Таблица 4), отражающих антибатные распределения (варианты 1 и 2), линейно возрастающее с переменной амплитудой колебаний (формально – переменное, вариант 3), нелинейные

с экстремумом типа максимум (варианты 4-6), нелинейное с экстремумом типа минимум (вариант 7), нелинейное возрастающее (вариант 8). Рассмотренные варианты модельного сырья по распределению сераорганических компонентов в дизельном топливе в большинстве случаев соответствуют реальным прямогонным дизельным фракциям российских нефтей (варианты 1, 4-8). Линейно убывающее содержание серы в сырье по мере утяжеления фракции (вариант 2) и сырье с переменной амплитудой содержания серы (вариант 3) маловероятны и рассматривались для доказательства независимости полученных закономерностей отдельной гидроочистки предварительно фракционированного дизельного топлива от характера распределения серы в сырье.

Таблица 4 – Характеристика модельного сырья по распределению общей серы в псевдокомпонентах

Номер варианта сырья	Формула для расчета концентрации общей серы в i-м псевдокомпоненте	Характер распределения	Диапазон концентраций серы, ppm	Средняя концентрация серы, ppm
1	$S=2000*i$	линейное	2000-32000	17000
2	$S=2000*(17-i)$	линейное	2000-32000	17000
3	$S=2000+(-1)^{i+1}*1500*i$	переменное	1000-52500	16250
4	$S=2000+720*G_i-8,2*G_i^2+0,009*G_i^3$	нелинейное	1000-18625	12841
5	$S=5000+800*G_i-8*G_i^2$	нелинейное	5000-25000	18281
6	$S=15000+300*G_i-4*G_i^2$	нелинейное	5000-20625	16328
7	$S=15000-100*G_i+3*G_i^2$	нелинейное	14180-35000	20645
8	$S=15000-300*G_i+3*G_i^2$	нелинейное	7500-15000	10020

Выполнено по 25 вариантам расчета двухреакторного блока установки гидроочистки для каждого из 8 вариантов модельного сырья (Таблица 5).

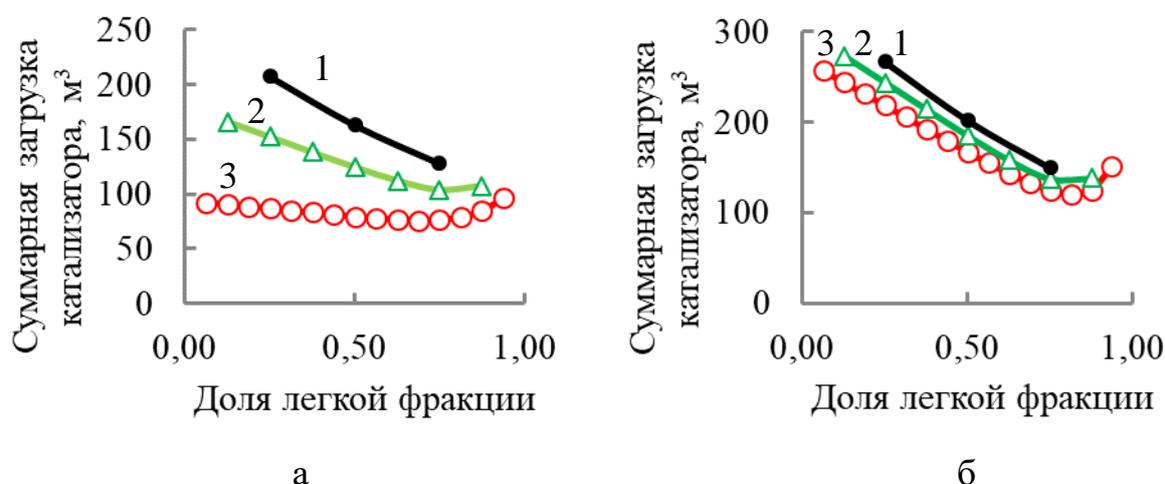
Анализ данных Таблицы 5 для рассмотренных вариантов распределения общей серы показал, что при учете 16 узких фракций в исходном сырье граница деления, обеспечивающая минимизацию загрузки катализатора в оба реактора смещается с позиции 13/14 на позицию 14/15 по мере увеличения концентрации сераорганики в широкой тяжелой фракции с 32000 до 52500 ppm.

Таблица 5 – Сводные данные по зависимости суммарной загрузки катализатора в два реактора для разных вариантов распределения общей серы в сырье

Количество узких фракций в сырье	Распределение узких фракций по реакторам Р-1 и Р-2	Суммарная загрузка катализатора в Р-1 и Р-2, м <sup>3</sup> , при вариантах распределения общей серы в сырье							
		Вариант №1	Вариант №2	Вариант №3	Вариант №4	Вариант №5	Вариант №6	Вариант №7	Вариант №8
16	1/2...16	504,8	247,0	375,8	184,6	331,8	332,0	514,0	434,6
	1, 2/3...16	479,8	239,8	358,6	181,4	318,8	319,0	488,8	414,6
	1...3/4...16	454,6	232,4	343,2	177,8	305,6	305,8	463,0	394,0
	1...4/5...16	429,4	224,6	324,4	174,2	292,2	292,2	437,2	373,0
	1...5/6...16	404,0	216,6	310,6	170,4	278,8	278,6	411,2	351,8
	1...6/7...16	378,8	208,4	289,4	166,6	265,4	265,0	385,2	330,2
	1...7/8...16	353,8	200,2	278,6	162,8	252,2	251,4	359,6	308,8
	1...8/9...16	329,2	192,0	254,6	159,2	239,2	238,0	334,2	287,4
	1...9/10...16	305,4	184,0	249,0	156,0	226,8	225,0	309,8	266,4
	1...10/11...16	283,0	176,4	221,4	153,6	215,2	212,8	286,6	246,6
	1...11/12...16	263,0	170,0	226,0	152,4	205,2	202,0	265,8	228,6
	1...12/13...16	247,0	165,0	194,6	153,2	198,0	193,8	249,4	214,0
	1...13/14...16	238,7	163,2	224,0	157,8	195,8	190,0	240,8	206,0
	1...14/15, 16	247,0	168,0	192,4	169,0	203,4	196,0	249,4	212,2
	1...15/16	299,0	188,0	316,4	192,6	234,8	225,6	302,4	256,0
8	1/2...8	537,8	335,6	535,6	332,2	413,0	402,4	545,8	470,2
	1, 2/3...8	479,8	307,6	477,8	304,2	373,8	364,8	487,2	421,8
	1...3/4...8	422,2	279,0	420,4	276,2	334,8	326,6	428,2	372,4
	1...4/5...8	365,8	250,6	364,4	249,0	296,6	289,4	370,4	323,0
	1...5/6...8	313,4	224,0	312,2	224,4	261,8	254,8	316,6	276,2
	1...6/7...8	273,0	203,8	272,0	207,4	235,8	228,4	275,2	239,4
	1...7/8	274,2	205,8	273,0	215,0	240,0	230,6	276,0	238,4
4	1/2...4	527,4	399,0	525,2	414,8	459,6	443,4	533,8	466,4
	1, 2/3...4	399,8	314,8	398,4	325,6	356,8	344,8	404,0	355,8
	1...3/4	297,4	246,4	296,4	255,6	275,4	265,8	299,2	263,0

При разделении сырья на 8 и 4 узких фракций расчет процесса становится менее чувствительным и для всех вариантов границей деления является температурная граница между шестой и седьмой узкими фракциями и третьей и четвертой узкими фракциями, соответственно. Необходимо также отметить, что при сопоставлении результатов оптимизации с делением сырья на 4, 8 и 16 узких

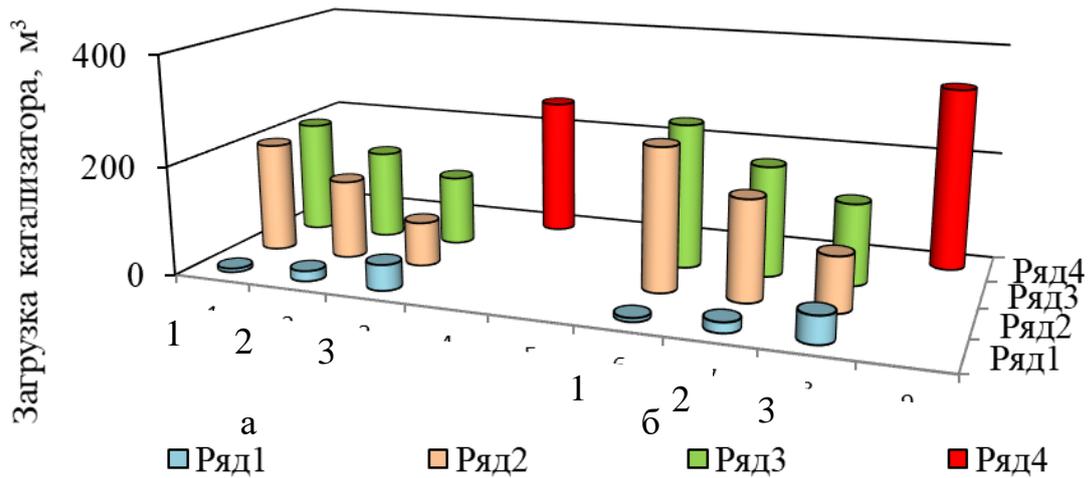
фракций расхождения между результатами расчета в значительной мере определяются функцией распределения общей серы по узким фракциям (Рисунок 3): в сырье №4 соотношение содержания общей серы в крайних легкогидрируемых и трудногидрируемых фракциях составляет 1:18,6, а в сырье №7 – 1:2,5, поэтому объем загружаемого в реакторы катализатора для сырья №4 более чувствителен к уменьшению числа узких фракций в исходном сырье с 16 до 4.



1 – для 4 узких фракций псевдокомпонентов, 2 – для 8 узких фракций псевдокомпонентов, 3 – для 16 узких фракций псевдокомпонентов;  
**а** – сырье №4, **б** – сырье №7

Рисунок 3 – Зависимость суммарной загрузки катализатора от доли легкой фракции в сырье

Для 200 рассчитанных вариантов гидроочистки с отдельным гидрированием исходного сырья, предварительно фракционированного на легкую и тяжелую широкие фракции (Рисунок 2, б), суммарная загрузка катализатора в оба реактора всегда в 1,5-2 раза меньше, чем для типовых схем гидроочистки, эквивалентных единичному реактору (Рисунок 4).



1 – (1)/(2,3,4), 2 – (1,2)/(3,4), 3 – (1,2,3)/(4);  
 ряд 1 – P-1, ряд 2 – P-2, ряд 3 – (P-1+P-2), ряд 4 – единичный реактор;  
 а – сырье №1, б – сырье №4

Рисунок 4 – Загрузка катализатора в реакторы при различной границе деления широких фракций сырья по реакторам P-1 и P-2

Критерием оптимизации работы реакторного блока Rs может служить минимальная загрузка катализатора, тогда оптимальное распределение легкой и тяжелой широких фракций дизельного топлива может быть определено через расчет минимального объема суммарно загружаемого в оба реактора катализатора  $G_{ksum}$  по уравнению:

$$Rs = G_{ksum} = \sum_{i=1}^{i=Z} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{Si}}{C_{Siend}}}{R1_{F/C} K_i} + \sum_{i=Z+1}^{i=N} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{Si}}{C_{Siend}}}{R2_{F/C} K_i} = \min, \quad (5)$$

где Z – число узких фракций в сырье первого реактора, формирующих легкую широкую фракцию;  $G_{Fi}$  – расход i-й узкой фракции м³/ч;  $C_{Si}$  – начальная концентрация общей серы (i-го псевдокомпонента) в i-й узкой фракции перед гидроочисткой, ppm;  $C_{Siend}$  – конечная концентрация общей серы (i-го псевдокомпонента) в i-й узкой фракции после гидроочистки, ppm;  $K_i$  – эффективная константа скорости реакции гидродесульфурезации i-го псевдокомпонента в i-й узкой фракции, ч<sup>-1</sup>;  $R1_{F/C}$  и  $R2_{F/C}$  – соответственно удельная объемная производительность катализатора в первом и втором реакторах, м³ сырья/м³ катализатора.

Уравнение (5) универсально: при последовательном изменении  $Z$  от 1 до  $N-1$  рассчитывается реакторный блок с отдельной гидрообработкой предварительно фракционированного исходного сырья, при  $Z=N$  рассчитывается загрузка катализатора в единственный реактор или эквивалентный ему типовой реакторный блок с последовательной или параллельной подачей сырья в реакторы.

В Таблице 6 приведен коэффициент снижения затрат на катализатор КСЗ по загрузке катализатора  $Z_k$  для рассчитанных оптимальных вариантов при отдельном гидрировании предварительно фракционированного исходного сырья  $Z_{K(гpc)}$  по сравнению с типовой схемой  $Z_{K(тc)}$  ( $КСЗ=Z_{K(тc)}/Z_{K(гpc)}$ ). Отдельное гидрирование позволяет снизить затраты на катализатор в 1,5-2 раза по сравнению с гидроочисткой всего сырья в одном реакторе или эквивалентном ему реакторном блоке.

Таблица 6 – Коэффициент снижения затрат на катализатор при переходе от типовой схемы гидроочистки к схеме с отдельным гидрированием предварительно оптимально фракционированного сырья

Число узких фракций в сырье	Коэффициент снижения затрат на катализатор для варианта модельного сырья							
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
16	2,21	1,55	2,03	1,22	1,76	1,81	2,36	2,20
8	1,94	1,24	1,44	0,89*	1,46	1,51	1,95	1,89
4	1,78	1,03*	1,32	0,73*	1,25	1,29	1,80	1,72
*Заниженный результат в силу специфики расчета: базовая типовая схема рассматривалась по 16 узким фракциям с наименьшей загрузкой катализатора								

Рассмотрена также возможность компаундирования широких фракций после гидроочистки с различной глубиной обессеривания.

Кроме того, обоснована возможность увеличения производительности установки гидроочистки на 80-90% при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья, а также показано, что при реконструкции проточного двухреакторного блока на блок с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья можно определить такую температурную границу деления, при которой обеспечивается

одинаковая загрузка катализатора в реакторы.

**В пятой главе** проанализированы результаты исследований физико-химических свойств образцов свежего и отработанного после двухлетней эксплуатации Со-Мо катализатора. Зауглероживание катализатора привело к увеличению его насыпной плотности на 19,1%, что позволяет допустить близкое к 19% содержание кокса разного вида.

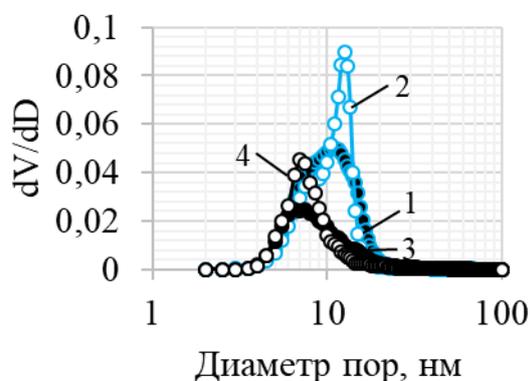
Численные характеристики пористой структуры образцов катализатора, определенные методом БЭТ (Рисунок 5), приведены в Таблице 7. С учётом изменения массы все параметры уменьшаются приблизительно на 40%. Снижение объёма пор и удельной поверхности свидетельствует об отложении и заполнении коксом внутреннего пространства пор исходного катализатора с постепенным выводом из процесса как самих пор, так и находящегося в них активного компонента.

Изменение текстуры также подтверждаются ИК-спектрами (Рисунок 6), результатами элементного анализа (Таблица 8), электронными микрофотографиями (Рисунок 7) и рентгенограммами (Рисунок 8), свидетельствующими о существенных изменениях как состава, так и структуры катализатора.

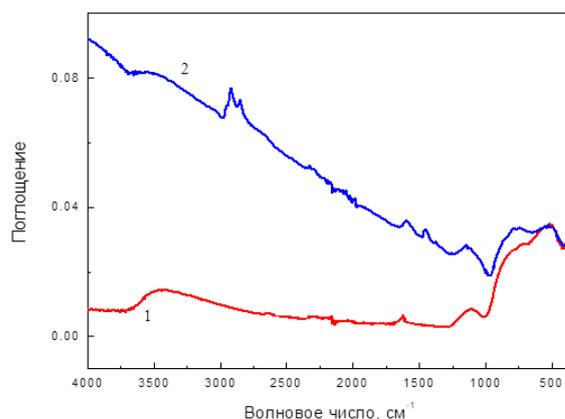
Диффузионный характер протекания процесса гидроочистки приводит к тому, что в реакцию вовлекаются всё более глубоко расположенные поры, поэтому можно предположить, что количество активных центров на доступной поверхности отработанного катализатора вполне достаточно. Оба этих допущения, основанные на близких значениях энергии активации реакции гидродесульфуризации для свежего и регенерированного отработанного Со-Мо катализатора (Рисунок 9), позволяют считать возможной дальнейшую эксплуатацию указанного катализатора в процессе гидроочистки дизельного топлива.

Согласно данным Таблицы 8, содержание активных компонентов катализатора Мо и Со снижается на 4,9% и 1,48%, соответственно, а их соотношение повышается с 4,44 до 5,59, т.е. увеличивается доля компонента,

отвечающего за гидрогенолиз, и, следовательно, селективность таких реакций по сравнению с реакциями прямого гидрирования.



1, 3 – изотерма адсорбции;  
2, 4 – изотерма десорбции



1 – свежий Со-Мо катализатор;  
2 – отработанный Со-Мо катализатор

Рисунок 5 – Распределение объемов мезопор  $V$  по размерам пор  $D$  по изотермам адсорбции азота на свежем (1, 2) и отработанном (3, 4) катализаторе

Рисунок 6 – ИК-спектр для катализатора

Таблица 7 – Параметры текстуры Со-Мо катализаторов по данным азотной порометрии

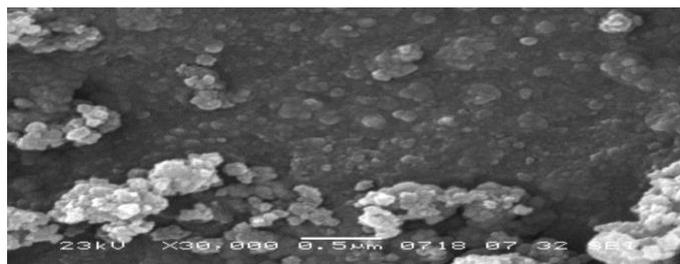
Образец катализатора	Суммарный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	БЭТ		БДЖХ					
		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Константа $C$	Адсорбция			Десорбция		
				Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Характерный размер пор <sup>**</sup> , нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Суммарный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Характерный размер пор <sup>**</sup> , нм
Свежий	0,47	179	87	239	0,55	12,1	265	0,56	9,5
Отработанный	0,21	93	23	150	0,27	8,8	189	0,29	6,2
Отношение	0,55 <sup>*</sup>	0,64 <sup>*</sup>	-	0,77 <sup>*</sup>	0,61 <sup>*</sup>	0,73	0,88 <sup>*</sup>	0,64 <sup>*</sup>	0,65

\* - С учётом изменения массы по общей формуле  $V/V_0(1-X)$ , где  $V$  и  $V_0$  – текстурная характеристика закоксованного и исходного катализатора,  $X$  – массовая доля кокса;

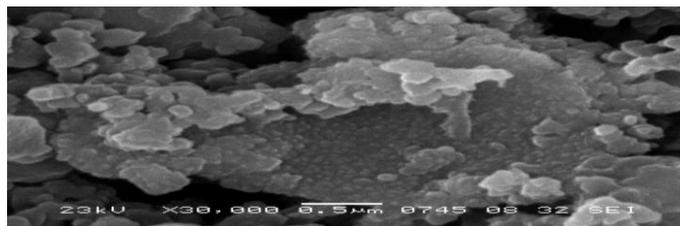
\*\* - Рассчитан, как медианный размер распределений  $VvsD$ .

Таблица 8 – Элементный состав  
Со-Мо катализатора

Эле- мент	Содержание, %	
	свежий	Отработанный
Na	0,1	0,42
Fe	<0,003	0,66
Ni	<0,003	1,72
Co	2,93	1,45
Al	36,0	38,0
Mo	13,0	8,10
V	<0,002	1,70
P	1,16	1,18
Pb	<0,0001	<0,0001
As	<0,002	<0,002
Si	0,07	0,54



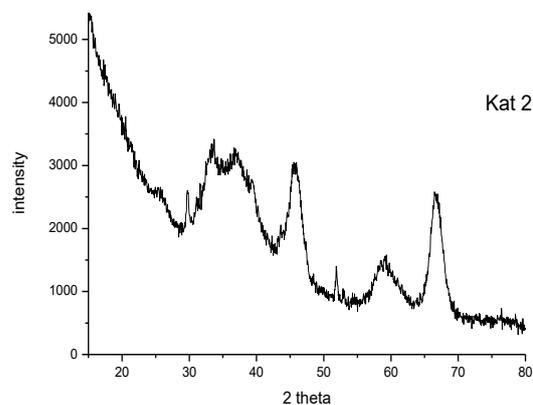
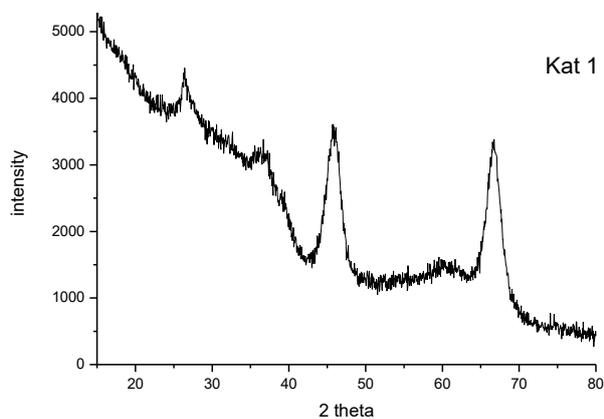
а



б

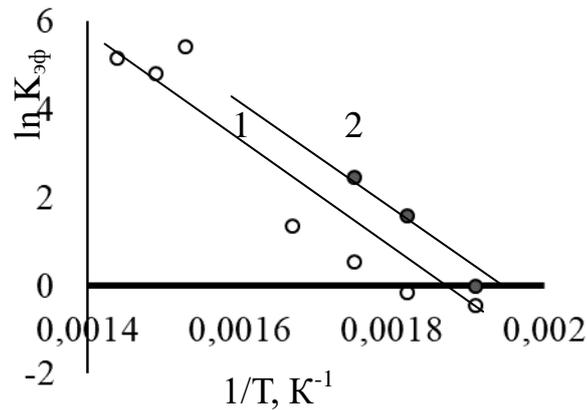
а – свежий Со-Мо катализатор;  
б – отработанный Со-Мо катализатор

Рисунок 7 – Микрофотографии образцов  
катализатора при 30000-кратном  
увеличении



Kat 1 – свежий Со-Мо катализатор;  
Kat 2 – отработанный Со-Мо катализатор

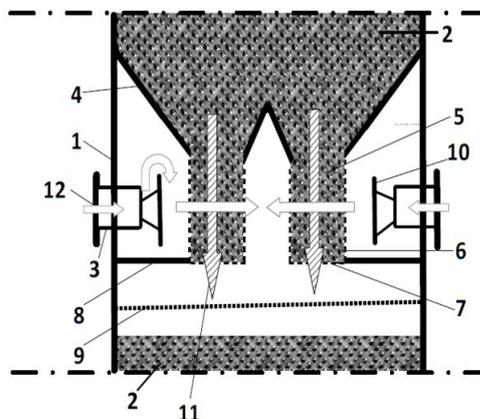
Рисунок 8 – Рентгенограммы Со-Мо катализатора



1 – свежий катализатор, 2 – регенерированный отработанный катализатор

Рисунок 9 – Линейная анаморфоза уравнения Аррениуса для зависимости константы скорости реакции гидродесульфуризации  $K_{эф}$  от температуры  $T$  при ОСПС  $2 \text{ ч}^{-1}$  энергия активации  $E$ : для (1) –  $81,1 \text{ кДж/моль}$ , для (2) –  $80,5 \text{ кДж/моль}$

**В шестой главе** предложена конструкция каталитического реактора для использования в реакторном блоке установки гидроочистки, обеспечивающая ввод квенчингового газа в среднюю часть реактора для дополнительного теплосъема (Рисунок 10).



1 – корпус; 2 – слой катализатора; 3 – штуцер ввода квенчингового газа; 4 – коллекторная тарелка; 5 – камера смешения; 6 – проницаемая стенка; 7 – проницаемое кольцевое днище; 8 – горизонтальная кольцевая пластина; 9 – распределительное устройство; 10 – отбойник; 11 – газопродуктовый флюид

Рисунок 10 – Промежуточная зона корпуса каталитического реактора

Приведены обобщенные материалы по разработке нового способа гидроочистки дизельного топлива: рассмотрены схемы процесса гидроочистки с предварительным разделением исходного сырья на две широкие фракции

непосредственно на установке гидроочистки и на установке АВТ с последующей их отдельной подачей в реакторы установки гидроочистки.

Рассчитан экономический эффект для трех вариантов модернизации установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 при замене последовательного соединения реакторов на реакторный блок с отдельной гидрообработкой предварительно фракционированного исходного сырья с обеспечением глубины обессеривания на уровне 10 ppm и возможностью увеличения производительности установки с 1422 т/сут до проектного значения 8800 т/сут.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Разработана математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с представлением исходного сырья в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических веществ рассматривается как псевдокомпонент, характеризуемый содержанием общей серы.

2. Для процесса отдельной гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции обоснован поиск оптимальной температурной границы деления.

3. Предложено уравнение, позволяющее аналитически определить позицию температурной границы предварительного фракционирования исходного сырья, обеспечивающей минимизацию загрузки катализатора в реакторный блок установки гидроочистки.

4. Анализ 200 вариантов расчета процесса отдельной гидроочистки модельного дизельного топлива для разного числа узких фракций (4, 8, 16) и разного количественного распределения по этим фракциям серусодержащих соединений показал, что во всех случаях решения задачи отдельная гидроочистка предварительно фракционированного исходного сырья позволяет уменьшить загрузку катализатора в реакторный блок в 1,5-2 раза по сравнению с однопоточными схемами; при этом если в исходном сырье трудногидрируемые

псевдокомпоненты имеют существенно более высокую концентрацию по сравнению с легкогидрируемыми, то число используемых для расчета узких фракций можно уменьшить до 4-8.

5. Обоснована возможность увеличения производительности установки гидроочистки на 80-90% при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья, а также показано, что при реконструкции проточного двухреакторного блока на блок с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья можно определить такую границу деления, при которой обеспечивается одинаковая загрузка катализатора в реакторы.

6. Анализ характеристик свежего и отработанного Co-Mo катализатора показал, что после двух лет эксплуатации на промышленной установке с учетом изменения соотношения активных компонентов и особенностей протекания процесса катализатор можно использовать некоторое время после регенерации без существенного снижения качества товарной продукции.

7. Разработаны конструкция каталитического реактора для поддержания необходимого температурного режима в аппарате и способ гидроочистки дизельного топлива, обеспечивающий снижение затрат на катализатор.

8. При реализации рекомендаций по модернизации установки гидроочистки дизельного топлива ожидаемый экономический эффект составляет от 0,52 до 5,28 млрд руб. в зависимости от варианта модернизации.

**Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:**

1. Жилина, В.А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива / В.А. Жилина, Н.А. Самойлов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2017. – № 2. – С. 90-109.

2. Самойлов, Н.А. Анализ эксплуатационных свойств промышленного Co-Mo катализатора гидроочистки/ Н.А. Самойлов, М.С. Мельгунов, В.А. Жилина // Катализ в промышленности. – 2019. – Т. 19. – № 5. – С. 345-350.

3. Самойлов, Н.А. Некоторые проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, И.Б. Грудников, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – №. 3. – С. 26-33.

4. Мельгунов, М.С. Изменение свойств Со-Мо катализатора гидроочистки при двухлетней промышленной эксплуатации / М.С. Мельгунов, Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – № 1. – С. 36-43.
5. Самойлов, Н.А. Принципы формирования сераорганических псевдокомпонентов при расчете процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – №. 4. – С. 42-48.
6. Самойлов, Н.А. Верификация математической модели гидроочистки дизельного топлива с представлением сераорганических веществ в форме псевдокомпонентов / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2021. – №. 1. – С. 117-145.
7. Жилина, В.А. Математическое моделирование процесса отдельной гидроочистки предварительно фракционированного дизельного топлива / В.А. Жилина, Н.А. Самойлов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2021. – №. 1. – С. 146-172.
8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2017663945 РФ / Программа поиска экстремума многофакторной целевой функции симплексным методом / В.А. Жилина; заявитель и патентообладатель В.А. Жилина. – 2017660662, заявл. 23.10.2017, опубл. 13.12.2017.
9. Патент 2674950 РФ, МПК В01J8/04, В01J19/24. Каталитический реактор / И.А. Мнушкин, Н.А. Самойлов, В.А. Жилина; заявитель и патентообладатель И.А. Мнушкин. – 2018112557, заявл. 09.04.2018, опуб. 13.12.2018. – Бюл. № 35. – 11 с.
10. Патент 2691965 РФ, МПК С10G65/14. Способ гидроочистки дизельного топлива / И.А. Мнушкин, Н.А. Самойлов, В.А. Жилина; заявитель и патентообладатель И.А. Мнушкин. – 2019102093, заявл. 25.01.2019, опуб. 19.06.2019. – Бюл. № 17. – 14 с.
11. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2021611458 РФ / Программа расчета двухреакторной схемы гидроочистки моторных топлив с предварительным фракционированием исходного сырья / В.А. Жилина, заявитель и патентообладатель В.А. Жилина. – 2020664475, заявл. 11.11.2020, опубл. 28.01.2021.