

УДК 665.658.2

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ С УЧЕТОМ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ И ДЕАЗОТИРОВАНИЯ

© 2024 г. Н. И. Кривцова^а, Н. Н. Герасимова^б, К. Н. Туралин^а, Е. Б. Кривцов^{а, *}, Д. О. Судаков^а

^аТомский политехнический университет, Томск, Россия

^бИнститут химии нефти СО РАН, Томск, Россия

*e-mail: krivtcova@tpu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 10.07.2024 г.

Разработана математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля, в основу которой легли превращения индивидуальных серо- и азотсодержащих соединений. Представлены результаты анализа изменения состава азотсодержащих и сернистых соединений вакуумного газойля в процессе гидроочистки на промышленной установке КТ-1/1. Установлено, что степень обессеривания не превышает 93% отн., при этом в составе продуктов присутствуют только гомологи дибензотиофена и бензонафтотиофены. Изменение структуры усредненных молекул высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований обусловлено протеканием реакций гидрогенолиза C-N и C-S связей, гидрированием ароматических структур и деструкцией алифатического обрамления молекул. Показано ингибирующее действие азотистых соединений нейтрального и основного характера на гидродесульфуризацию производных дибензотиофена и бензонафтотиофена, которое может быть обусловлено протеканием конкурентной адсорбции на активных центрах катализатора. С использованием разработанной математической модели показано влияние температуры на остаточное содержание серы и азота в продуктах гидроочистки вакуумного газойля.

Ключевые слова: математическое моделирование, процесс гидроочистки, вакуумный газойль, азотсодержащие соединения, серосодержащие соединения

DOI: 10.31857/S0040357124030068 EDN: BWFCDB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция утяжеления добываемой нефти. С ухудшением качества перерабатываемых нефтей, утяжелением их фракционного состава, увеличением доли дистиллятов вторичных процессов, вовлекаемых в производство товарных продуктов, в сырье гидроочистки возрастает не только содержание серы, но и концентрация соединений азота, до 30% из которых представлено основаниями (в основном хинолинового и анилинового ряда) [1–4], являющихся для катализаторов гидроочистки не только коксогенными примесями, но и сильнейшими ядами [5, 6].

В свою очередь, процесс гидроочистки является одним из наиболее распространенных процессов облагораживания нефтяного сырья, в частности вакуумных газойлей. Однако при

каталитическом гидрообессеривании таких тяжелых дистиллятов в присутствии азотсодержащих соединений происходит ингибирование реакций гидрогенолиза сероорганических соединений [7, 8]. При этом степень гидродеазотирования тяжелых нефтяных фракций сравнительно невысока.

Взаимное ингибирование реакций гидрообессеривания и гидродеазотирования представляется труднопредсказуемым. Это связано с тем, что гидрообессеривание пространственно-затрудненных сернистых соединений протекает по маршруту как прямого гидрообессеривания, так и предварительного гидрирования с различными скоростями, зависящими от строения молекул, и на различных активных центрах: координационно-ненасыщенных (кислотах Льюиса) или –SH-группах (кислотах Бренстеда) [9].

Так, в работе [10] отмечается, что добавление хинолина в сырье в концентрациях 100–1000 ppm

приводит к существенному снижению конверсии дибензотиофена вследствие конкурентной адсорбции на активных центрах катализатора хинолина и продуктов его гидрокаталитических превращений, а также индуктивного отравляющего действия сильного азотистого основания на соседние кислотные центры. В работе [3] установлено, что в присутствии азотистого основания при каталитическом крекинге негидроочищенного вакуумного газойля замедляется побочный процесс – десульфуризация бензиновых фракций, что приводит к увеличению содержания серы в бензине. Это, вероятно, связано с блокировкой кислотных центров катализатора и уменьшением вклада реакций переноса водорода [11]. Таким образом, азотсодержащие соединения в процессах нефтепереработки оказывают негативное влияние и должны быть учтены при рассмотрении процессов гидрооблагораживания сырья.

Ранее в работе [12] была предложена математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом превращения ароматических углеводородов, реакций гидрообессеривания различных групп серосодержащих углеводородов и суммы азотистых соединений. Основным недостатком предложенной модели является отсутствие детализации по маршрутам гидрирования и влиянию азотистых соединений, в частности азотистых оснований, на глубину гидроочистки вакуумного газойля и закономерности реакций гидрообессеривания. Для более полного описания процесса гидроочистки вакуумного газойля необходимо детальное исследование азотсодержащих соединений и уточнение формализованной схемы с учетом их распределения в сырье.

Цель работы – создание математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля с учетом взаимного влияния превращений серосодержащих и азотсодержащих соединений, а также изучение влияния природы азотистого соединения на остаточное содержание серы в продуктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание процесса гидроочистки. Гидроочистка вакуумного газойля, выделенного в процессе первичной переработки смеси парафинистой казахстанской и западносибирской нефтей, осуществлялась на установке КТ-1/1, секции С-100 установки глубокой переработки нефти. Данная секция обеспечивает гидроочистку вакуумного газойля, являющегося сырьем процесса каталитического крекинга.

Процесс гидроочистки вакуумного газойля проходит в реакторе со стационарным слоем кобальт-молибденового катализатора при следующих технологических параметрах: температура 380°C, давление 5.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹ соотношении Н₂/сырье = 400 м³/м³.

Результаты мониторинга технологического режима работы установки, а также материальный баланс процесса приведены в [12].

Объект исследования. Объектами исследования являлись вакуумный газойль (ВГ) и полученный после установки КТ-1/1 гидроочищенный вакуумный газойль (ГВГ) (табл. 1).

Исходный образец ВГ характеризуется плотностью 903.3 кг/м³ и молекулярной массой 363.5 г/моль, после процесса гидроочистки эти показатели ГВГ составили 890.7 кг/м³ и 338.8 г/моль соответственно.

В результате гидроочистки ВГ степень удаления серы составила 82.80 отн. %, азота – 6.56 отн. %.

Методы исследования. Для определения общего содержания серы использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S. Идентификацию серосодержащих соединений в исходном и гидроочищенном вакуумном газойле проводили методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа “Кристалл-200М” с кварцевой капиллярной колонкой 25 м×0.22 мм со стационарной фазой SE-54. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор [8].

Массовое содержание элементов (С, Н, N, S) определяли с помощью автоматического элементного CHNS-анализатора Vario EL Cube. Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала ±0.1%. Содержание кислорода рассчитывали по разности между 100% и содержанием элементов С, Н, N, S.

Концентрацию основного азота (N_{осн}) определяли неводным потенциометрическим титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты [13]. Для установления основных классов азотсодержащих соединений проводили выделение азотистых оснований (АО) и их разделение на высокомолекулярные (ВМ) АО и низкомолекулярные (НМ) АО [14] с последующим анализом выделенных экстрактов методами элементного анализа, потенциометрического титрования, криоскопии в бензоле, ЯМР ¹H спектроскопии, структурно-группового анализа. Блок-схема выделения АО приведена на рис. 1.

Структурно-групповые параметры усредненных молекул АО рассчитывали с помощью

Таблица 1. Характеристики сырья и продукта установки КТ-1/1

| Характеристика | Вакуумный газойль | Гидроочищенный вакуумный газойль |
|--|-------------------|----------------------------------|
| Общее содержание серы, ppm | 15700 | 1300 |
| Содержание общего азота, ppm | 6100 | 5700 |
| Содержание основного азота, ppm | 300 | 200 |
| Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с | 25,042 | 27,257 |
| Динамическая вязкость при 50°C, мПа·с | 21,904 | 23,240 |
| Фракционный состав | | |
| начало кипения | 242 | 310 |
| выход 10 об. % | 399 | 349 |
| выход 50 об. % | 422 | 418 |
| выход 90 об. % | 507 | 493 |
| конец кипения | 542 | 540 |
| Вещественный состав | | |
| Асфальтены, мас. % | 0.57 | 0.73 |
| Смолы, мас. % | 3.58 | 1.89 |
| Масла, мас. % | 95.85 | 97.38 |
| Элементный состав | | |
| Углерод, мас. % | 86.66 | 86.45 |
| Водород, мас. % | 11.83 | 12.32 |
| Общий азот, мас. % | 0.61 | 0.57 |
| Основной азот, мас. % | 0.03 | 0.02 |
| Сера, мас. % | 1.57 | 0.13 |
| Кислород, мас. % | 0.33 | 0.39 |
| Н/С, мас. % | 1.66 | 1.71 |
| Углеводородный состав масел | | |
| Насыщенные (алканы + нафтены), мас. % | 60.68 | 69.64 |
| Моноароматические, мас. % | 10.96 | 15.54 |
| Биароматические, мас. % | 6.66 | 5.37 |
| Полиароматические, мас. % | 21.70 | 9.45 |

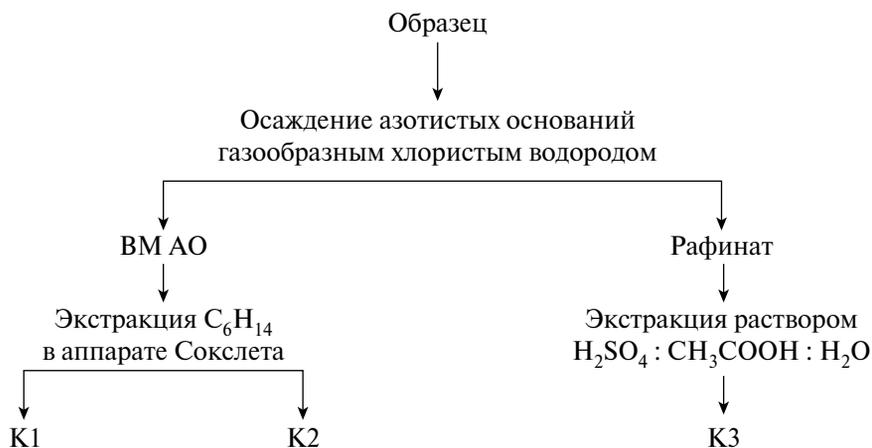


Рис. 1. Схема выделения азотистых оснований. К1 – гексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания. К2 – гексанонерастворимые высокомолекулярные азотистые основания. К3 – низкомолекулярные азотистые основания.

метода структурно-группового анализа, основанного на сочетании значений молекулярных масс, элементного состава и данных о распределении протонов между различными фрагментами молекул [15–17]. Определены: число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурах усредненной молекулы; общее число (K_o), число ароматических (K_a) и нафтеновых (K_n) циклов в усредненной молекуле; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число (K_o^*), число ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в структурном блоке; общее число (C_n^*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_p^*) структурного блока; количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим циклам (C_α^*), и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах (C_γ^*); число гетероатомов в структурном блоке (N^* , S^* , O^*). Далее полученные численные значения были использованы для построения усредненных структур молекул высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований, содержащихся в исходном сырье и гидрогенизате. Методика расчета усредненных структур подробно описана в работах [18, 19] и проводилась с использованием разработанного в ИХН СО РАН и зарегистрированного в Роспатенте программного обеспечения [20].

Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля осуществлялась на языке программирования Python.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Превращения серосодержащих соединений вакуумного газойля в процессе гидроочистки. Наиболее простым сероароматическим компонентом исходного образца вакуумного газойля является бензотиофен (табл. 2). Количественное определение обнаруженных сероароматических соединений показало, что на долю дибензотиофена и его алкильных гомологов приходится 53 отн. %, из них около 43 отн. % представлено химически малоактивными C_2 -производными. Ряд неидентифицированных сероароматических соединений отнесен к изомерам бензонафтотиофена (БНТ), антраценотиофена и фенантротиофена, содержащих в своей структуре по три бензольных кольца ($C_{16}H_{10}S$) [21] – далее по тексту БНТ.

Степень удаления серы в процессе гидроочистки составила не более 93 мас. %. Соединения бензотиофенового ряда удаляются полностью, остаточное содержание серы в гидроочищенном образце вакуумного газойля представлено гомологами дибензотиофена, а также полиароматическими серосодержащими соединениями. Степень удаления данных соединений составила 95 и 90 отн. % соответственно. На долю дибензотиофенов в ГВГ приходится 39 отн. %, из которых 32 отн. % – это C_2 -ДБТ.

Превращения азотсодержащих соединений вакуумного газойля в процессе гидроочистки. В процессе гидроочистки содержание гексанорастворимых высокомолекулярных азотистых оснований (концентрат К1) снизилось на 22.68 отн. %, нерастворимых в гексане высокомоле-

Таблица 2. Содержание сернистых соединений в сырье и продуктах

| Соединение | Содержание, мас. % | | | | | |
|----------------------|--------------------|---------|---------|----------------------------------|---------|---------|
| | Вакуумный газойль | | | Гидроочищенный вакуумный газойль | | |
| Дата отбора пробы | 01.2021 | 06.2021 | 09.2021 | 01.2021 | 06.2021 | 09.2021 |
| Собщ | 1.589 | 1.611 | 1.794 | 0.126 | 0.124 | 0.122 |
| Σ С1-БТ | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ С2-БТ | 0.001 | 0.004 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ С3-БТ | 0.021 | 0.080 | 0.060 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ С4-БТ | 0.141 | 0.355 | 0.246 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Σ (С5+С6)-БТ | 0.465 | 1.078 | 0.648 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ ДБТ | 0.101 | 0.282 | 0.280 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Σ С1-ДБТ | 0.993 | 1.627 | 1.526 | 0.014 | 0.026 | 0.063 |
| Σ С2-ДБТ | 2.478 | 2.435 | 2.604 | 0.095 | 0.203 | 0.286 |
| Σ (С3+С4)-ДБТ | 2.164 | 1.384 | 2.879 | 0.186 | 0.267 | 0.204 |
| Σ БНТ | 4.475 | 4.483 | 4.395 | 0.445 | 0.425 | 0.450 |

БТ – бензотиофен; ДБТ – дибензотиофен; БНТ – бензонафтотиофен.

Таблица 3. Содержание выделенных концентратов азотистых соединений в вакуумном газойле

| Соединение | Содержание, мас. % | | | | | |
|-------------------|--------------------|---------|---------|----------------------------------|---------|---------|
| | Вакуумный газойль | | | Гидроочищенный вакуумный газойль | | |
| Дата отбора пробы | 01.2021 | 06.2021 | 09.2021 | 01.2021 | 06.2021 | 09.2021 |
| K1 | 1.4282 | 1.4366 | 1.3488 | 1.1043 | 1.1108 | 1.0429 |
| K2 | 0.2344 | 0.367 | 0.1854 | 0.1715 | 0.2937 | 0.1338 |
| K3 | 0.1984 | 0.3961 | 0.3636 | 0.1895 | 0.384 | 0.3472 |

K1 – гексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K2 – негексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K3 – низкомолекулярные азотистые основания.

Таблица 4. Результаты элементного анализа концентратов вакуумного газойля (дата отбора пробы 01.2021)

| Проба | Содержание, мас. % | | | | |
|----------------------------------|--------------------|------|------|-------|-------|
| | N | S | O | C | H |
| Вакуумный газойль | | | | | |
| K1 | 2.22 | 1.60 | 1.24 | 84.9 | 10.04 |
| K2 | 0.99 | 0.65 | 7.19 | 79.76 | 11.41 |
| K3 | 0.61 | 1.47 | 3.73 | 82.76 | 11.43 |
| Гидроочищенный вакуумный газойль | | | | | |
| K1 | 0.91 | 0.11 | 0.49 | 86.35 | 12.14 |
| K2 | 1.57 | 0.15 | 4.17 | 82.91 | 11.20 |
| K3 | 0.68 | 0.15 | 0.49 | 86.27 | 12.41 |

K1 – гексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K2 – негексанорастворимые высокомолекулярные азотистые основания; K3 – низкомолекулярные азотистые основания.

кулярных азотистых оснований (концентрат K2) – на 23.87 отн. % и низкомолекулярных азотистых оснований (концентрат K3) – на 3.9 отн. % (табл. 3). Таким образом, установлено, что стабильность азотистых оснований в процессе гидроочистки напрямую зависит от среднего размера их молекул (мол. масса, табл. 4) и их полярности (содержание гетероатомов, способность растворяться в гексане).

Согласно данным табл. 4, в процессе гидроочистки вакуумного газойля происходит уменьшение содержания азота в гексанорастворимых высокомолекулярных азотистых основаниях (концентрат K1) на 59% относительно исходного значения, в то время как содержание азота в концентратах K2 и K3, напротив, возрастает на 36.9 и на 10.3 отн. % соответственно. Полученный результат может свидетельствовать о том, что именно в составе концентратов K2 и K3 остаются наиболее устойчивые в процессе гидроочистки азотистые основания.

Изменение выхода концентратов также связано с уменьшением содержания серы в гидрогенизате, что уменьшает вклад в общую массу азотсодержащих соединений.

Высокомолекулярные АО, сконцентрированные в смолах и асфальтенах образцов ВГ, являются более реакционноспособными и претерпевают наибольшие превращения в ходе ги-

дроочистки [22]. Низкомолекулярные концентраты АО, входящие в состав масел, в данном процессе оказались наиболее устойчивыми соединениями. Можно предположить, что высокомолекулярные АО подвергаются гидрированию до слабоосновных и нейтральных соединений, которые являются более устойчивыми и далее не вступают в реакцию в условиях гидроочистки.

Суммарный выход концентратов АО из исходного ВГ и ГВГ составил 1.17 и 0,87 мас. % соответственно (табл. 5). По сравнению с образцом ВГ из ГВГ снизился в 2.2 раза выход ВМ АО, осаждаемых газообразным хлористым водородом, и в 1.7 раза увеличился выход НМ АО, экстрагируемых уксуснокислым раствором серной кислоты. Это может быть связано как с процессом гидрирования АО и потерей атома азота, так и с процессом гидрокрекинга крупных молекул с образованием более низкомолекулярных АО [2].

Согласно результатам расчета структурно-групповых параметров усредненных молекул ВМ и НМ АО сырья и гидрогенизата (табл. 6) молекулы претерпели стандартные для гидрогенизационных процессов преобразования. В продуктах гидрирования увеличилось содержание водорода (Н/С), уменьшилось общее количество колец (K_o) за счет гидрирования ароматических циклов (K_a). В составе НМ ГВГ значительно увеличилась доля насыщенных структур (суммар-

Таблица 5. Результаты выделения азотистых оснований из вакуумных газойлей (дата отбора пробы 01.2021)

| Образец | Выход, отн. %. | Содержание N _{общ.} , % | | Содержание N _{осн.} , % | |
|--|----------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|--------|
| | | мас. | отн. | мас. | отн. |
| Вакуумный газойль | | | | | |
| Высокомолекулярные азотистые основания | 0.91 | 2.88 | 4.30 | 2.19 | 66.43 |
| Низкомолекулярные азотистые основания | 0.26 | 2.70 | 1.15 | 2.29 | 19.85 |
| Рафинат (нейтральные азотистые соединения) | 98.83 | 0.58 | 94.55 | следы | 13.72* |
| Гидроочищенный вакуумный газойль | | | | | |
| Высокомолекулярные азотистые основания | 0.42 | 3.25 | 2.39 | 2.22 | 46.62 |
| Низкомолекулярные азотистые основания | 0.45 | 3.32 | 2.62 | 2.27 | 51.08 |
| Рафинат (нейтральные азотистые соединения) | 99.13 | 0.54 | 94.99 | следы | 2.30* |

* – определено по разности между относительным содержанием N_{осн.} в газойле, принятом за 100 % отн., и в концентратах.

Таблица 6. Основные структурно-групповые параметры высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований, содержащихся в исходном вакуумном газойле и гидрогенизате

| Параметры | Высокомолекулярные азотистые основания вакуумного газойля | Высокомолекулярные азотистые основания гидроочищенного вакуумного газойля | Низкомолекулярные азотистые основания вакуумного газойля | Низкомолекулярные азотистые основания гидроочищенного вакуумного газойля |
|---|---|---|--|--|
| Молекулярная масса, а.е.м. | 838 | 611 | 385 | 313 |
| Отношение Н/С | 1.26 | 1.31 | 1.30 | 1.37 |
| Число атомов в усредненной молекуле | | | | |
| С | 59.72 | 43.41 | 27.09 | 21.81 |
| Н | 74.66 | 56.68 | 35.22 | 29.81 |
| N | 1.72 | 1.42 | 0.74 | 0.74 |
| S | 0.54 | 0.08 | 0.15 | 0.19 |
| O | 0.30 | 0.65 | 0.57 | 0.30 |
| Кольцевой состав | | | | |
| Ко | 12.94 | 3.97 | 7.24 | 6.10 |
| Ка | 5.38 | 2.90 | 4.37 | 0.93 |
| Кнас | 7.56 | 1.08 | 2.87 | 5.17 |
| Число блоков в молекуле, m _а | 2.06 | 1.08 | 1.62 | 1.00 |
| Распределение атомов углерода, % | | | | |
| f _а | 36.12 | 41.31 | 48.01 | 17.36 |
| f _н | 52.91 | 27.82 | 16.40 | 71.92 |
| f _п | 10.97 | 30.88 | 35.59 | 10.72 |

ное количество атомов углерода в нафтеновых f_n и парафиновых f_n фрагментах). Молекулярная масса АО снизилась вследствие уменьшения количества гетероатомов и гидрогенолиза части структурных блоков (m_a).

Построение усредненных молекул азотистых оснований, содержащихся в исходном вакуумном газойле и продуктах его гидроочистки, позволяет наглядно продемонстрировать выявленные закономерности изменения структуры этих компонентов (рис. 2). Усредненная молекула

ВМ ВГ отличается от НМ ВГ большим количеством, а также более развитым алифатическим обрамлением (нафтеновые кольца и парафиновые заместители) ароматических фрагментов. В процессе гидрокрекинга НМ АО протекает гидрогенолиз одного из двух структурных блоков молекулы и практически полное гидрирование ароматических структур второго, значительно снижается количество и длина алкильных заместителей. Гидрирование ВМ АО приводит в первую очередь к удалению атомов серы и азота из

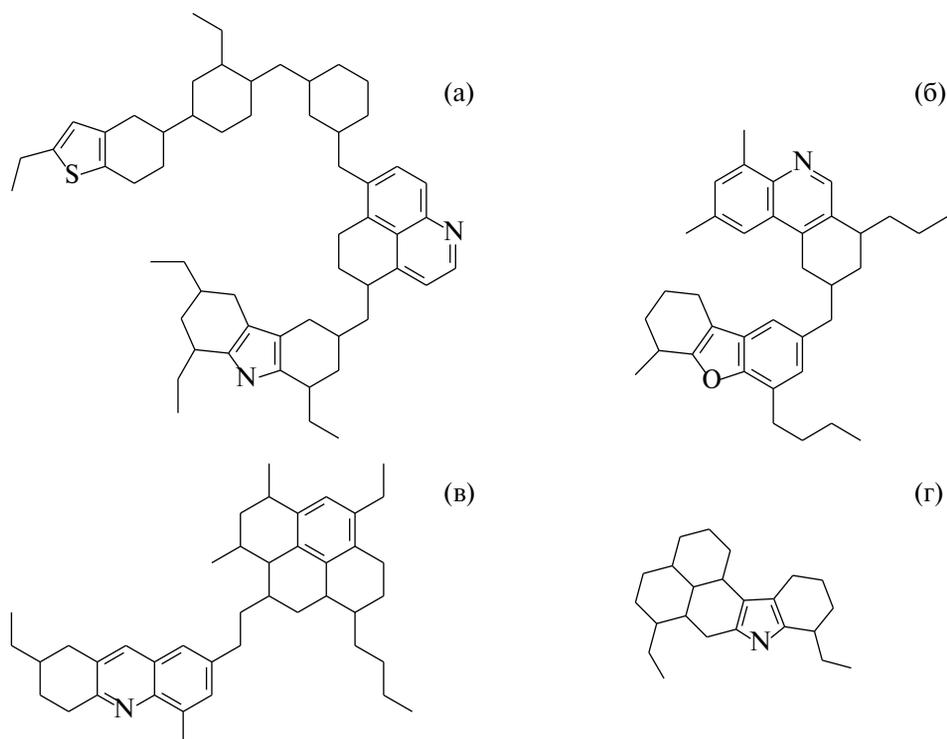


Рис. 2. Усредненные структуры высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований, содержащихся в исходном вакуумном газойле и гидрогенизате (а – высокомолекулярное азотистое основание вакуумного газойля, б – высокомолекулярное азотистое основание гидроочищенного вакуумного газойля, в – низкомолекулярное азотистое основание вакуумного газойля, г – низкомолекулярное азотистое основание гидроочищенного вакуумного газойля).

состава молекулы, также деструкции подвергается развитое алифатическое обрамление, что приводит к замедлению процессов гидрирования ароматических ядер.

Разработка схемы превращений процесса гидроочистки вакуумного газойля. Математическое моделирование процесса гидроочистки нефтяных фракций представляет собой сложную задачу вследствие одновременного протекания большого количества реакций и взаимных превращений, а также многокомпонентного состава реагирующей смеси. Таким образом, разработана формализованная схема процесса, отражающая основные химические превращения псевдокомпонентов, что позволяет математической модели быть чувствительной по отношению к составу перерабатываемого сырья (рис. 3).

Формализованная схема процесса гидроочистки вакуумного газойля учитывает реакции гидрирования-дегидрирования моно-, ди- и полиароматических углеводородов, реакции гидрогенолиза и гидрирования азотсодержащих и серосодержащих соединений, реакцию образования кокса.

Разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля и определение кинетических параметров. Исходными данными

для моделирования стали экспериментальные данные (составы сырья и продуктов), полученные в период промышленного пробега установки КТ-1/1.

Скорость реакций гидрирования-дегидрирования ароматических углеводородов представлена реакциями первого порядка:

$$\frac{dC_{a_i}}{d\tau} = k_{a_i} p_{H_2} C_{a_i} - k_{-a_i} (1 - C_{a_i}), \quad (1)$$

где i – порядковый номер группы соединений в кинетической схеме; C_{a_i} – концентрация ароматического соединения, моль/л; τ – время контакта, с ($\tau = \frac{1}{\text{объемная скорость}}$), k_{a_i} и k_{-a_i} – констан-

ты скорости прямой и обратной химической реакции, с^{-1} ; p_{H_2} – парциальное давление водорода, бар.

Наблюдаемую скорость превращения индивидуальных серосодержащих веществ с учетом влияния сероводорода описывали уравнением типа Ленгмюра–Хиншеллвуда [23]:

$$\frac{dC_{S_i}}{d\tau} = - \frac{k_{S_i} C_{S_i}}{1 + K_{H_2S} P_{H_2S}}, \quad (2)$$

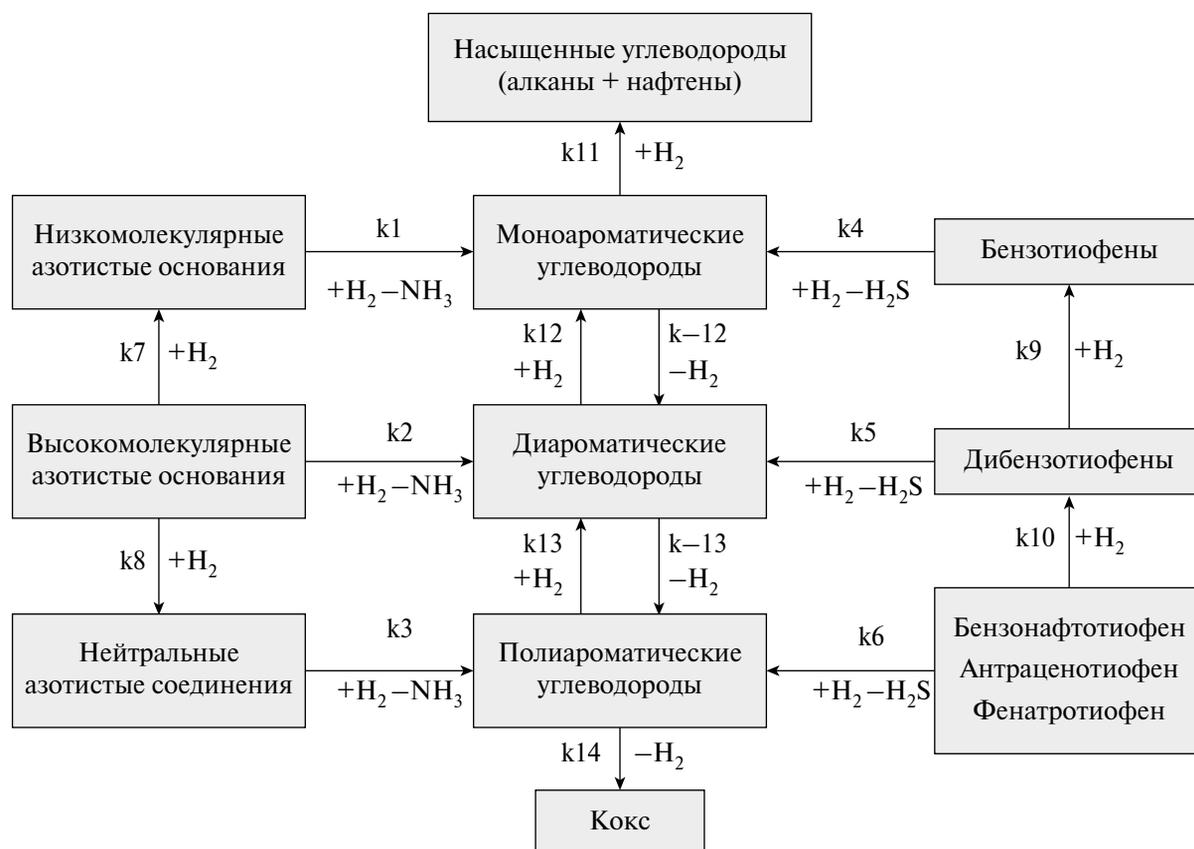


Рис. 3. Формализованная схема химических превращений углеводородов в процессе гидроочистки вакуумного газойля.

где C_{S_i} – концентрация серосодержащего вещества, моль/л; P_{H_2S} – парциальное давление сероводорода, бар; k_{S_i} – кинетические параметры превращения серосодержащих соединений; K_{H_2S} – константа адсорбции сероводорода.

Основное кинетическое уравнение превращения азотсодержащих соединений представлено в виде:

$$\frac{dC_{N_i}}{d\tau} = -k_{N_i} C_{N_i}, \quad (3)$$

где C_{N_i} – концентрация азотсодержащего вещества, моль/л; k_{N_i} – кинетические параметры превращения азотсодержащих соединений.

Температурная зависимость скорости выражена через уравнение Аррениуса:

$$k_j = k_{0j} \exp\left(\frac{-Ea_j}{RT}\right), \quad (4)$$

где j – порядковый номер реакции в кинетической схеме; k_0 – предэкспоненциальный множитель, s^{-1} ; Ea – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

Ингибирующий эффект азотсодержащих соединений на реакции превращения серосодержащих веществ описывается уравнением [0]:

$$I_{S_i} = \frac{k_{S_i} C_{S_i}}{(1 + K_N C_N)}, \quad (5)$$

где C_{N_i} – концентрация азотсодержащего вещества, моль/л; K_N – константа адсорбции азотсодержащих соединений.

Таким образом, кинетическое уравнение для индивидуальных серосодержащих соединений может быть описано с учетом влияния сероводорода (2) и конкурентной адсорбции азотсодержащих соединений (5) следующим образом:

$$\frac{dC_{S_i}}{d\tau} = -\frac{k_{S_i} C_{S_i}}{(1 + \sum K_N C_N)(1 + K_{H_2S} P_{H_2S})}. \quad (6)$$

Вид дифференциальных кинетических уравнений для каждой группы серосодержащих и азотсодержащих соединений определяется отдельно на основе скоростей реакций согласно формализованной схеме процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Итоговая математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений с начальными условиями: для $\tau = 0$, $P = 0$, $C_i = C_{i0}$, $T = T_0$.

При разработке математической модели процесса не учтено изменение активности катализатора со временем; считается что реактор работает в стационарном режиме при постоянном давлении и температуре; все рассматриваемые реакции протекают в кинетической области; порядок реакции первый.

Поиск констант (табл. 7) осуществлен путем решения обратной кинетической задачи с использованием экспериментальных данных по составу сырья и продуктов процесса гидроочистки вакуумного газойля путем минимизации целевой функции:

$$F = \sum_{i=1}^n \frac{(C_{i, \text{экс}} - C_{i, \text{рас}})^2}{C_{i, \text{экс}}} \rightarrow \min, \quad (7)$$

где $C_{i, \text{экс}}$ и $C_{i, \text{рас}}$ — экспериментальные и рассчитанные значения концентрации веществ, n — количество групп соединений в кинетической схеме.

Сравнение полученных значений констант скоростей показало, что скорости реакций превращения серосодержащих углеводородов на несколько порядков выше превращения азотсодержащих соединений. С наименьшей скоро-

стью протекает реакция превращения НМАО. Константы скорости превращения нейтральных АО соизмеримы с константой скорости превращения C_2 -ДБТ. Рассчитанные значения констант скоростей реакций гидродеазотирования и гидрооссеривания согласуются с литературными данными.

Верификация математической модели. Адекватность математической модели проверена при сопоставлении экспериментальных и расчетных данных (табл. 8) по общему содержанию серы и азота в гидроочищенном вакуумном газойле для трех дат работы промышленной установки и отличающихся технологическими условиями процесса, такими как температура и расход сырья.

Относительная погрешность расчета содержания гетероатомов не превышает 6.5 и 8.9% по общему содержанию серы и азота в гидрогенизате соответственно. Модель может быть признана верифицированной. С использованием разработанной математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля было оценено влияние температуры и состава сырья на содержание сернистых соединений в получаемом продукте.

Влияние природы азотистого соединения в сырье на содержание серы в продукте гидроочистки вакуумного газойля. Исследовано влияние содержания азотистых соединений основного и нейтрального характера на содержание групп

Таблица 7. Кинетические параметры реакций гидродеазотирования и гидродесульфуризации математической модели гидроочистки вакуумного газойля

| Обозначение константы скорости | Реакция | k_p , c^{-1} | E_a , кДж/моль [23] | k_0 , c^{-1} |
|--------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| k_1 | Гидродеазотирование соединений низкомолекулярных азотистых оснований | 1.12×10^{-8} | 165 | 1.80×10^5 |
| k_2 | Гидродеазотирование соединений высокомолекулярных азотистых оснований | 1.26×10^{-4} | 165 | 2.02×10^9 |
| k_3 | Гидродеазотирование нейтральных азотистых соединений | 1.61×10^{-2} | 165 | 2.58×10^{11} |
| k_4 | Гидродесульфуризация бензотиофенов | 1.25×10^{-1} | 132 | 4.58×10^9 |
| k_5 | Гидродесульфуризация дибензотиофенов | 2.26×10^{-2} | 150 | 2.29×10^{10} |
| k_6 | Гидродесульфуризация бензонафтодиофенов, антраценодиофенов и фенантродиофенов | 2.16×10^{-1} | 132 | 7.92×10^9 |

Таблица 8. Сравнение экспериментальных и расчетных значений остаточного содержания серы и азота при гидроочистке вакуумного газойля

| v , $m^3/ч$ | P , бар | T , °C | $H_2/сырье$ | S_{exp} , мас. % | $S_{\text{рас}}$, мас. % | N_{exp} , мас. % | $N_{\text{рас}}$, мас. % |
|---------------|-----------|----------|-------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 121 | 40 | 335 | 400 | 0.261 | 0.279 | 0.570 | 0.625 |
| 125 | 40 | 336 | 400 | 0.242 | 0.253 | 0.491 | 0.530 |
| 120 | 40 | 339 | 400 | 0.220 | 0.229 | 0.520 | 0.571 |

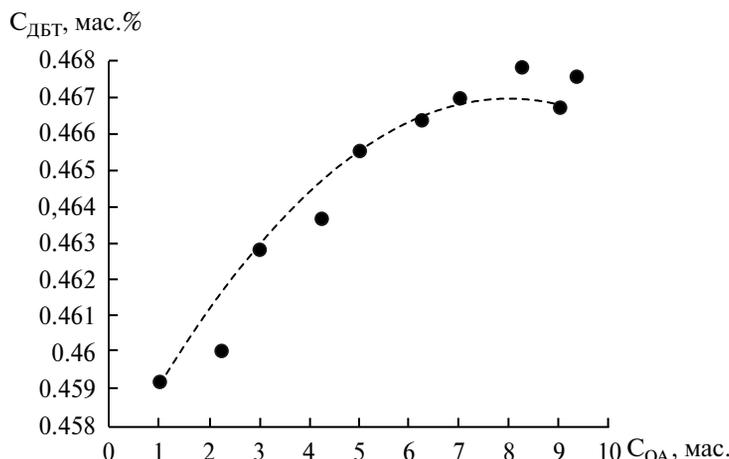


Рис. 4. Изменение содержания дибензотиофеновых углеводородов в продукте от содержания основного азота в сырье.

сернистых соединений, таких как дибензотиофены и бензонафтоотиофены (рис. 4–7). Расчет остаточного содержания сернистых соединений в продукте процесса проводили при следующих технологических параметрах: температура 410°C; давление – 4 МПа, расход сырья – 120 м³/ч, соотношение водорода к сырью – 400/1.

Согласно полученным результатам, при увеличении содержания нейтрального азота в исходном вакуумном газойле происходит незначительное ингибирование реакций гидродеазотирования. Увеличение содержания сернистых соединений в гидрогенизате составило 3 ppm. При изменении концентрации основного азота содержание ДБТ и БНТ в продукте возрастает на 7.5 и 6.7 ppm, степень удаления сернистых соединений при этом снижается в 1.6 и 1.5 отн. % соответственно. Таким образом, большим ингибирующим эффектом обладают азот-

содержащие соединения основного характера. Кривая зависимости остаточного содержания серы в гидрогенизате от концентрации основного азота носит нелинейный характер с максимумом при концентрации АО 7 мас. %.

Влияние температуры на содержание гетероатомных компонентов в продукте гидроочистки вакуумного газойля. Оценка влияния температуры на остаточное содержание гетероатомных соединений в гидроочищенном вакуумном газойле проведена в диапазоне 370–410°C. Давление – 4 МПа, расход сырья – 120 м³/ч, соотношение водорода к сырью – 400/1.

Установлено, что при увеличении температуры процесса гидроочистки на 40°C остаточное содержание азота в продукте снижается на 18 отн. %, серы – на 34.8 отн. %, что связано с увеличением скорости гидрирования серо- и азотсодержащих соединений (рис. 9, 10).

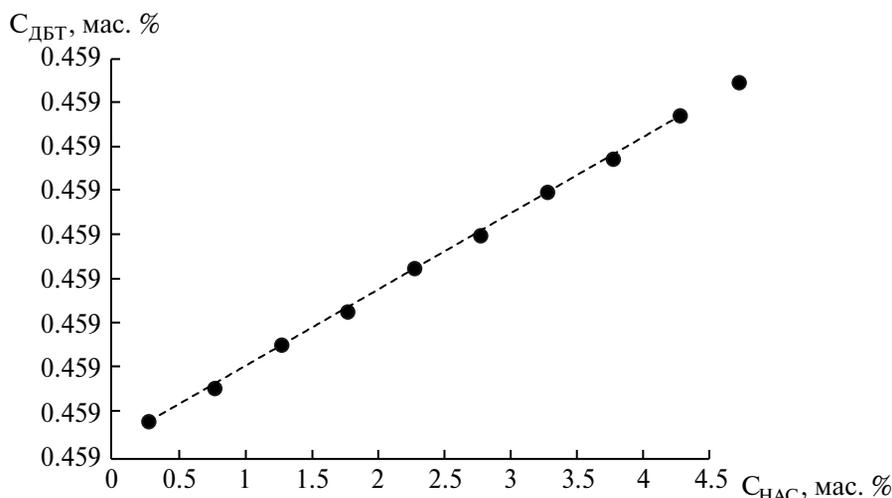


Рис. 5. Изменение содержания дибензотиофеновых углеводородов в продукте от содержания нейтрального азота в сырье.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в составе исходного вакуумного газойля содержатся гомологи бензотиофена, дибензотиофена, а также производные бензонафтотиофена. Выделены и проанализированы концентраты низкомолекулярных и высокомолекулярных азотистых снований, нейтральных азотсодержащих соединений. Показано, что в процессе гидроочистки вакуумного газойля на промышленной установке КТ-1/1 степень обессеривания не превышает 93 отн. %, при этом в составе продуктов присутствуют только гомологи дибензотиофена и бензонафтотиофены. Установлено, что гидрирование высокомолекулярных азотистых оснований приводит к протеканию реакций гидрогенолиза C-N и C-S связей, гидрированию ароматических структур и деструкции алифатического обрамления молекул.

Разработана математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля, включающая реакции гидрирования-дегидрирования моно-, ди- и полиароматических углеводородов, реакции гидрогенолиза и гидрирования азотсодержащих и серосодержащих соединений, чувствительная к составу перерабатываемого сырья.

С использованием разработанной математической модели показано влияние азотистых соединений нейтрального и основного характера на скорость удаления дибензотиофенов и бензонафтотиофенов из вакуумного газойля в процессе его гидроочистки. Выявлено, что увеличение концентрации основного азота в большей степени влияет на удаление серы из сырья, чем содержание нейтральных азотистых соединений. С использованием разработанной математической модели показано, что оптимальная температура гидроочистки вакуумного газойля составляет 390°C.

Авторы выражают благодарность ЦКП ФХМА (ТПУ).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования и в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект № 0295-2021-0005).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

| | |
|----|--|
| C | концентрация соединения, моль/л |
| Ea | энергия активации, Дж/моль |
| I | ингибирующий эффект, моль/л·с |
| k | константа скорости химической реакции, с ⁻¹ |
| K | константа адсорбции, с ⁻¹ |
| P | давление, Па |
| p | парциальное давление, бар |

| | |
|---|---------------------------------|
| R | газовая постоянная, Дж/моль·К |
| T | температура, К |
| τ | время контакта, с |
| v | расход сырья, м ³ /ч |

ИНДЕКСЫ

| | |
|-----|------------------------------|
| i | – номер реакции |
| j | – номер вещества |
| exp | – экспериментальные значения |
| gas | – расчетные значения |
| S | – серосодержащие вещества |
| N | – азотсодержащие вещества |

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai T., Mao Y., Wang W., Wang X., Wang N., Liu Z.* Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product // *Fuel*. 2020. V. 262. P. 116–523.
2. *Prado G.H.C., Rao Y., de Klerk A.* Nitrogen Removal from Oil: A Review // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. № 1. P. 14.
3. *Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Соколова Т.П., Островский Н.М.* Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга // *Катализ в промышленности*. 2014. № 2. С. 40.
4. *Гончаров Д.А., Гончаров А.С., Шабалина Т.Н.* Гидродеазотирующая способность катализаторов гидроочистки // *Технология нефти и газа*. № 1. 2009. С. 32.
5. *El-Gendy N.S., Speight J.G.* Handbook of refinery desulfurization. Boca Raton: CRC Press. 2016. P. 10.
6. *Srinivas B.K., Pant K.K., Santosh K.G., Saraf D.N., Choudhury I.R., Sau M.* A carbon-number lump based model for simulation of industrial hydrotreaters: Vacuum gas oil (VGO) // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 358. P. 504.
7. *Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л., Ефремов А.В., Басыров М.И.* Влияние свойств вакуумного газойля на эффективность процесса его гидрооблагораживания // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2008. № 2. С. 11.
8. *Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Нурджин А.Л., Алешина Г.И., Пашигрева А.В., Климов О.В., Носков А.С.* Сравнительное исследование NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования вакуумного газойля // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2010. № 9. С. 3.
9. *Минаев П.П., Коклюхин А.С., Маслаков К.И., Никольшин П.А.* Ингибирование хинолином реакций

- гидродесульфуризации и гидрирования на Co(Ni)PMo(W)/Al₂O₃ катализаторах: влияние состава активной фазы на устойчивость в гидроочистке модельного и нефтяного сырья // Катализ в промышленности. 2017. № 1. С. 37.
10. Болдушевский Р.Э., Коклюхин А.С., Можяев А.В., Минаев П.П., Гусева А.И., Никульшин П.А. Ингибирующее влияние хинолина на гидропревращения дибензотиофена и нафталина на триметаллических NiCoMoS-катализаторах, нанесенных на Al₂O₃, SiO₂ и SBA-15 // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13 С. 1714.
 11. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: КДУ, 2008. 278 с.
 12. Воробьев А.М., Белинская Н.С., Афанасьева Д.А., Аркенова С.Б., Калиев Т.А., Кривцов Е.Б., Ивашкина Е.Н., Кривцова Н.И. Математическое моделирование процесса гидроочистки вакуумного газойля // Катализ в промышленности. 2022. Т. 22. № 5. С. 40.
 13. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type Analysis of Nitrogen in Petroleum Using Nonaqueous Potentiometric Titration and Lithium Aluminum Hydride Reduction // Analytical Chemistry. 1965. V. 37. № 1. P. 54.
 14. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions // Energy & Fuels. 2020. V. 34. № 8. P. 9563.
 15. Головки А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Высокмолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 12. С. 1786.
 16. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Методическое пособие. Томск: ТГУ. 2016.
 17. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.2010 г.
 18. Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Kamyayov V.F. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // Fuel. 2005. V. 84. № 2–3. P. 189–199.
 19. Дмитриев Д.Е. Головки А.К. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 2. С. 177–187.
 20. Дмитриев Д.Е. Термические превращения смол и асфальтенов тяжелых нефтей: специальность 02.00.13 “Нефтехимия”: дис.... канд. хим. Наук. Томск, 2010. 123 с.
 21. Свириденко Ю.А. Закономерности термических превращений серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля: дис. ...канд. хим. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2023.
 22. Буцыкина Е.Р., Герасимова Н.Н., Шалева Е.А., Кривцова Н.И. Азотсодержащие соединения вакуумного газойля казахстанской нефти // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334. № 12. С. 209–219.
 23. Mederos F.S., Rodriguez M.A., Ancheyta J., Arce E. Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors // Energy Fuels. 2006. V. 20. № 3. P. 936.
 24. Александров П.В., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А., Нурждин А.Л., Алешина Г.И., Пашигрева А.В., Климов О.В., Носков А.С. Сравнительное исследование NiMo/Al₂O₃ и CoMo/Al₂O₃ катализаторов в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования вакуумного газойля // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2010. № 9. С. 3.