

УДК 66.011

**РАЗРАБОТКА ТРЕХФАЗНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ
СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Д.А. Афанасьева, Т.А. Калиев

Научные руководители: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина, доцент, к.т.н. Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vafand@mail.ru**DEVELOPMENT OF A THREE-PHASE MATHEMATICAL MODEL OF THE CATALYTIC
CRACKING FEEDSTOCK HYDROTREATING**

D.A.Afanasyeva, T.A. Kaliev

Scientific Supervisor: Professor, Dr. E.N. Ivashkina, Assoc. Prof. N.S. Belinskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, 634050

E-mail: vafand@mail.ru

Abstract. *Integration of mathematical models to the oil refining industry allows predicting the product composition and properties, as well as optimizing the process technological parameters without significant material and time costs. This paper describes an improved mathematical model of the vacuum distillate hydrotreating, taking into account presence of three phases in the system.*

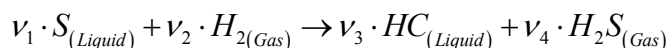
Введение. Превращение тяжелых нефтяных остатков до более ценных легких и средних дистиллятов становится все более важной для мировой нефтеперерабатывающей промышленности из-за сокращения традиционных источников легкой сырой нефти [1].

Одним из основных процессов глубокой нефтепереработки является каталитический крекинг. Для получения качественных продуктов сырье процесса необходимо подвергать предварительной гидроочистке.

Совершенствование процесса гидроочистки тяжелого нефтяного сырья – вакуумного газойля – возможно не только благодаря многочисленным промышленным испытаниям, требующим значительных материальных и временных затрат, но и применением в производстве цифровых технологий, основанных на математических моделях химико-технологических процессов.

Большая часть исследований процесса гидроочистки вакуумного газойля направлена на создание либо лабораторных установок, либо кинетических моделей, описывающий псевдогомогенный процесс. Поэтому цель данной работы заключается в создании трехфазной математической модели процесса гидроочистки вакуумного дистиллята.

Экспериментальная часть. Исходное сырье содержит большое количество органических соединений серы, и общая реакция гидрогенолиза всех соединений серы может быть представлена широко принятым обобщенным стехиометрическим уравнением [2]:



где v – стехиометрический коэффициент компонента, участвующего в реакции, индексы 1-4 характеризуют сероорганическое соединение, водород, получаемый сероочищенный углеводород и сероводород, соответственно.

Поскольку в газовой фазе реакции отсутствуют, баланс масс для газообразных компонентов – водорода и сероводорода может быть представлен в следующем виде [2]:

$$\frac{u_G}{RT} \cdot \frac{\partial p_i^G}{\partial z} + k_i^L \cdot a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) = 0 \quad (1)$$

где u_g – скорость газа; R – газовая постоянная; T – температура процесса; p_i^G – парциальное давление водорода и сероводорода; z – длина реактора; произведение $(k_i^L \cdot a_L)$ – описывает массоперенос между газовой и жидкой фазами; жидкофазные концентрации водорода и сероводорода в равновесии с объемным парциальным давлением представлены соотношением (p_i^G/H_i) ; C_i^L – жидкофазные концентрации.

Для газообразных веществ (водорода и сероводорода) в жидкой фазе расчет материального баланса производится по уравнению [2]:

$$u_L \cdot \frac{dC_i^L}{dz} - k_i^L \cdot a_L \left(\frac{p_i^G}{H_i} - C_i^L \right) + k_i^S \cdot a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (2)$$

где u_L – скорость жидкости; произведение $(k_i^S \cdot a_S)$ – описывает массоперенос между жидкой и твердой фазами; C_i^S – концентрации водорода и сероводорода на поверхности катализатора.

Поскольку сероорганические соединения и сероочищенные углеводороды считаются нелетучими [2], материальный баланс для них может быть рассчитан по выражению (3):

$$u_L \cdot \frac{dC_i^L}{dz} + k_i^S \cdot a_S (C_i^L - C_i^S) = 0 \quad (3)$$

Компоненты, транспортируемые между жидкой фазой и поверхностью катализатора (водород, сероводород, сероорганические соединения и сероочищенные углеводороды) расходуются или образуются в ходе химической реакции, следовательно, уравнения представлены в виде:

$$k_i^S \cdot a_S (C_i^L - C_i^S) = -v_i \cdot r \quad (4)$$

где скорость реакции гидродесульфуризации представлена кинетической моделью типа Ленгмюра–Хиншельвуда [2, 3], учитывающей ингибирующий эффект сероводорода на реакцию удаления серы:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} \cdot C_1^S (C_2^S)^{0.45}}{(1 + K_4 \cdot C_4^S)^2}$$

Результаты. На основе вышеперечисленных уравнений (1-4) была разработана программа, на первом этапе своей работы позволяющая учесть изменение концентрации веществ в соответствующих фазах вдоль слоя катализатора.

Программа состоит из следующих блоков:

- Модуль внесения исходных данных;
- Алгоритм решения модели;
- Модуль вывода результатов.

В качестве метода решения математической модели выбран метод Эйлера, как один из наиболее простых численных методов решения дифференциальных уравнений. Пример записи решения в программе и результаты работы математической модели представлены на рис. 1 и рис. 2, соответственно.

```
// водород
p2[qx]:=p2[qx-1]-hx*kLaL2*R*Tem/ug*(p2[qx-1]/H2-cL2[qx-1]);
cL2[qx]:=cL2[qx-1]+hx/uL*(kLaL2*(p2[qx-1]/H2-cL2[qx-1])-kSaS2*(cL2[qx-1]-cS2[qx-1]));
cS2[qx]:=cL2[qx]+nu2*pB*eff*etta/kSaS2*k_app*cS1[qx-1]*exp(0.45*(ln(cS2[qx-1])))/(1+K4*cS4[qx-1])/(1+K4*cS4[qx-1]);

// сероводород
p4[qx]:=p4[qx-1]-hx*kLaL4*R*Tem/ug*(p4[qx-1]/H4-cL4[qx-1]);
cL4[qx]:=cL4[qx-1]+hx/uL*(kLaL4*(p4[qx-1]/H4-cL4[qx-1])-kSaS4*(cL4[qx-1]-cS4[qx-1]));
cS4[qx]:=cL4[qx]+nu4*pB*eff*etta/kSaS4*k_app*cS1[qx-1]*exp(0.45*(ln(cS2[qx-1])))/(1+K4*cS4[qx-1])/(1+K4*cS4[qx-1]);

// сера
cL1[qx]:=cL1[qx-1]-hx/uL*kSaS1*(cL1[qx-1]-cS1[qx-1]);
cS1[qx]:=cL1[qx]+nu1*pB*eff*etta/kSaS1*k_app*cS1[qx-1]*exp(0.45*(ln(cS2[qx-1])))/(1+K4*cS4[qx-1])/(1+K4*cS4[qx-1]);
```

Рис. 1. Реализация решения метода Эйлера в программе

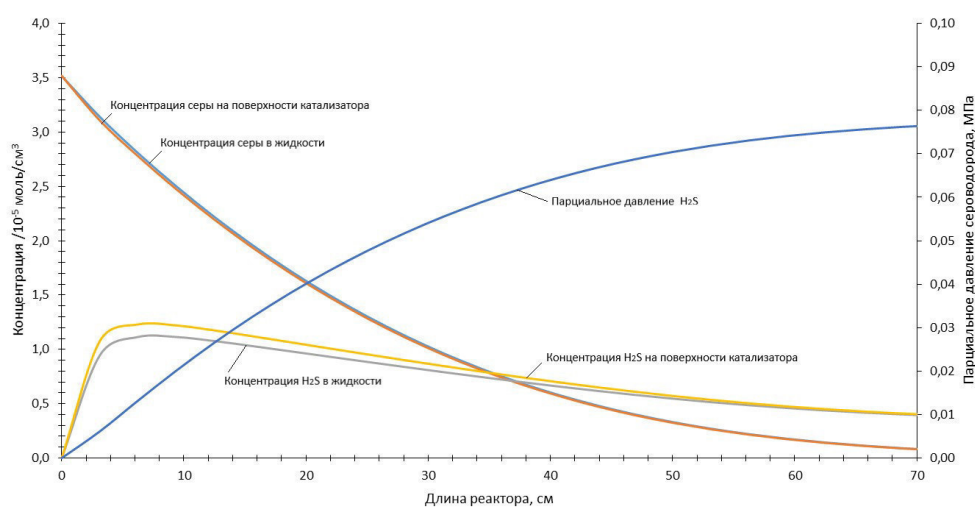


Рис. 2. Профили концентраций серы и сероводорода, и парциального давления сероводорода по длине каталитического слоя

Заключение. Таким образом, разработанная трехфазная математическая модель может быть применена в качестве основы для разработки математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля и позволит более полно и комплексно прогнозировать условия процесса гидроочистки, свойства и качество получаемых продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Esmael, S.A., Gheni S.A., Jarullah A.T. 5-Lumps kinetic modeling, simulation and optimization for hydrotreating of atmospheric crude oil residue // Appl Petrochem Res. - 2016. - Vol. 6. - P. 117-133.
2. Korsten H., Hoffman U. Three-phase reactor model for hydrotreating in pilot trickle-bed reactors // AIChE Journal. - 1996. - Vol. 42, No. 5. - P. 1350-1360.
3. Mederos F.S., Ancheyta J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations // Applied Catalysis A: General. - 2007. - Vol. 332. - P. 8-21.