

УДК 66.09

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4481

Шифр специальности ВАК: 2.6.12; 2.6.13

Прогнозирование содержания сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья

Г.Ю. Назарова✉, Е.Н. Ивашкина, А.А. Орешина, В.В. Мальцев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ silko@tpu.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена отсутствием надежной математической модели, пригодной для прогнозирования выхода и качества продуктов установок каталитического крекинга с оценкой экологических показателей топливных фракций при изменении углеводородного состава и распределения сернистых соединений в сырье процесса, а также возможности вовлечения высокосернистых нефтяных потоков в переработку на действующих установках каталитического крекинга. **Цель:** разработка и применение математической модели процесса каталитического крекинга для прогнозирования содержания сернистых соединений и общей серы в продуктах при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья. **Методы:** комплекс экспериментальных методов, включая жидкостную и газовую хроматографию для определения состава сырья и распределения сернистых соединений в сырье и продуктах каталитического крекинга, методы квантово-химического моделирования реакций с участием сернистых соединений, а также численные методы обработки и решения систем дифференциальных уравнений; методы квантово-химического моделирования для изучения термодинамических параметров реакций каталитического крекинга серусодержащих соединений. **Результаты.** Разработана и программно-реализована математическая модель каталитического крекинга с участием углеводородов $C_{1-C_{40}}$ и сернистых соединений (тиофены C_0-C_4 , алкилбензотиофены C_0-C_6 , C_0-C_3 дибензотиофены и C_4 -дибензотиофены-бензонафтиофены) с целью прогнозирования выхода и состава продуктов процесса, а также экологических показателей моторных топлив. Установлены термодинамические и кинетические параметры реакций каталитического крекинга с использованием методов квантово-химического моделирования и решением обратной кинетической задачи.

Ключевые слова: каталитический крекинг, сернистые соединения, термодинамика, константа скорости, математическое моделирование

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда № 19-71-10015-П, <https://rscf.ru/project/19-71-10015/>

Для цитирования: Прогнозирование содержания сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья / Г.Ю. Назарова, Е.Н. Ивашкина, А.А. Орешина, В.В. Мальцев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2024. – Т. 335. – № 3. – С. 204–215. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4481

UDC 66.09

DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4481

Prediction of sulfur compounds and total sulfur contents in catalytic cracking products of hydrotreated and non-hydrotreated feeds

G.Yu. Nazarova✉, E.N. Ivashkina, A.A. Oreshina, V.V. Maltsev

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ silko@tpu.ru

Abstract. Relevance. The lack of a reliable mathematical model suitable for predicting the yield and quality of products in catalytic cracking units, with an assessment of the environmental indicators of fuel fractions when changing the hydrocarbon composition and distribution of sulfur compounds in the process feedstock, as well as the possibility of involving highly sulfur-containing oil streams in processing on existing catalytic cracking units. **Aim.** To develop and apply a mathematical model of the catalytic cracking to predict the content of sulfur compounds and total sulfur in the products during the processing of hydrotreated and non-hydrotreated petroleum feedstocks. **Methods.** A complex of experimental methods, including liquid and gas chromatography to determine the composition of the feedstock and the distribution of sulfur compounds in the feedstock and catalytic cracking products, methods of quantum chemical modeling of reactions involving sulfur compounds, as well as numerical methods for processing and solving systems of differential equations. Quantum chemical modeling methods were used to study the thermodynamic parameters of catalytic cracking reactions involving sulfur-containing compounds. **Results.** The authors have developed and implemented in software a mathematical model of catalytic cracking involving hydrocarbons C_1 – C_{40+} and sulfur compounds (thiophenes C_0 – C_4 , alkylbenzothiophenes C_0 – C_6 , C_0 – C_3 dibenzothiophenes, and C_4 –dibenzothiophene-benzonaphthothiophenes). The model aims to predict the yield and composition of process products, as well as the environmental indicators of motor fuels. Thermodynamic and kinetic parameters of catalytic cracking reactions were determined using quantum chemical modeling methods and solving the inverse kinetic problem.

Keywords: catalytic cracking, sulfur compounds, thermodynamics, rate constant, mathematical modeling

Acknowledgements: The research was supported by the Russian Science foundation no. 19-71-10015-П, <https://rscf.ru/project/19-71-10015/>

For citation: Nazarova G.Yu., Ivashkina E.N., Oreshina A.A., Maltsev V.V. Prediction of sulfur compounds and total sulfur contents in catalytic cracking products of hydrotreated and non-hydrotreated feeds. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 3, pp. 204–215. DOI: 10.18799/24131830/2024/3/4481

Введение

Одним из процессов глубокой переработки нефтяного сырья в компоненты моторных топлив является технология каталитического крекинга, в качестве сырья которой используются гидроочищенные и негидроочищенные нефтяные фракции, такие как вакуумный газойль или композиционное сырье с добавками остатков масляного производства и прочих низкомаржинальных потоков. При переработке гидроочищенного сырья полученная бензиновая фракция направляется на установку компаундирования товарного бензина. Вместе с тем при переработке негидроочищенного сырья продукты с высоким содержанием сероорганических соединений направляются на предварительное гидрооблагораживание до стадии компаундирования товарного топлива.

Учитывая строгие экологические требования, предъявляемые к моторным топливам, связанные с ограничением содержания сернистых соединений в товарном бензине, качество продуктов каталитического крекинга определяется качеством сырья, технологическими условиями, организованными как в реакторах каталитического крекинга, так и на стадиях подготовки сырья. Это могут быть процессы деасфальтизации для предотвращения чрезмерного коксообразования на поверхности катализатора; деметаллизации с целью удаления никеля, ванадия и железа для предотвращения необратимой дезактивации катализатора; гидроочистки или мягкого гидрокрекинга для предотвращения дезактивации катализатора и достижения требуемых экологических показателей получаемых компонентов моторных топлив в процессе каталитического крекинга.

Анализ производственных данных показал, что содержание сернистых соединений в потоке гидроочищенного сырья может изменяться от 0,083 до 0,620 мас. % вследствие, например, дефицита водорода на НПЗ, остановки блока гидроочистки или нарушения его технологического режима работы, что вызывает рост содержания серы в бензиновой фракции каталитического крекинга. Содержание общей серы в бензине при переработке гидроочищенного вакуумного газойля может достигать 0,0118 мас. %, ограничивая тем самым долю бензина крекинга в товарном продукте [1–5]. Стоит отметить, что около 80–85 % серы поступает в товарный бензин с потоком бензина каталитического крекинга.

Другой актуальной задачей на НПЗ является утилизация избытка высокосернистого нефтяного сырья и оценка возможности его вовлечения в переработку гидроочищенного потока на действующих установках каталитического крекинга без существенного изменения режимов работы установки.

Таким образом, требуется инструмент для прогнозирования выхода и качества продуктов каталитического крекинга при изменении состава сырья и содержания серы в крекируемых потоках, что является более важным для установок, перерабатывающих гидроочищенное нефтяное сырье (без гидроочистки продуктов каталитического крекинга). При этом математическая модель должна быть адаптирована к действующему объекту и учитывать физико-химические закономерности превращений сернистых соединений в процессе каталитического крекинга.

Целью исследования является разработка и применение математической модели процесса каталитического крекинга для прогнозирования содержания сернистых соединений и общей серы в продуктах при переработке гидроочищенного и негидроочищенного нефтяного сырья.

Методы исследования

Для проведения экспериментальных исследований по установлению физико-химических показателей сырья и продуктов процесса каталитического крекинга был использован ряд стандартных методов. Например, метод определения плотности сырья и продуктов процесса каталитического крекинга осуществлялся в соответствии с ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». Этот метод позволяет получить результаты, которые необходимы для дальнейшего анализа и оценки физико-химических свойств сырья и продуктов процесса крекинга.

Кроме того, для определения содержания серы в сырье и продуктах процесса каталитического крекинга использовался метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, определение серы посредством которого осуществлялось согласно ГОСТ Р 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

Для определения молекулярной массы сырья и продуктов процесса каталитического крекинга применялся криоскопический метод. Этот метод позволяет получить информацию о молекулярной массе, что также имеет важное значение при анализе и оценке продуктов крекинга.

Для проведения исследований по установлению состава и распределения сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга использовались методы жидкостно-адсорбционной хроматографии с градиентным вытеснением и детектированием по теплопроводности. В качестве неподвижной фазы применялся силикагель марки АСКГ с размером зерен менее 100 мкм. В реакторе поддерживались температура 923 К и давление 0,5 атм.

Также использовался метод газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Кристалл-2000М», пламенно-фотометрическим детектором и капиллярной колонкой с длиной и внутренним диаметром 30 м и 0,25 мм, соответственно. Неподвижная фаза CR-5 толщиной 2,5 мкм наносилась на колонку. Использовался режим линейного программирования температуры от 323 до 563 К со скоростью нагрева 4 град/мин. Этот метод позволяет определить состав и распределение сернистых соединений в продуктах процесса каталитического крекинга.

Для изучения термодинамических параметров реакций каталитического крекинга, а именно метод теории функционала плотности (Density Functional Theory – DFT), функционала wb97xd, базиса 6-31G, который обеспечил высокую сходимость результатов со справочными данными [6].

Результаты и обсуждение

Экспериментальные исследования

В табл. 1 представлены результаты по определению физико-химических свойств и состава гидроочищенного вакуумного газойля и негидроочищенного смесового сырья процесса, которые являются сырьем установок каталитического крекинга.

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований по определению состава и свойств сырья процесса каталитического крекинга

Table 1. Results of experimental studies on determining the composition and properties of feedstock for catalytic cracking

Свойство Property	ГВГ-1 HVG-1	ГВГ-2 HVG-2	ГВГ-3 HVG-3	ГВГ-4 HVG-4	ГВГ-5 HVG-5	НГС NGR
Насыщенные углеводороды Saturated hydrocarbons	64,4	68,5	74,2	69,2	67,0	64,3
Легкие ароматические углеводороды Light aromatic hydrocarbons	14,8	16,4	12,9	16,7	19,0	10,8
Средние ароматические углеводороды Medium aromatic hydrocarbons	4,0	4,9	4,4	3,9	4,5	6,7
Тяжелые ароматические углеводороды Heavy aromatic hydrocarbons	15,3	8,6	6,8	8	7,2	14,4
Смоли 1/Resins 1	0,4	0,8	1,2	0,9	1,0	1,5
Смоли 2/Resins 2	1,1	0,8	0,5	1,3	1,3	2,4
Плотность при 20 °C, кг/м³ Density at 20 °C, kg/m³	890,3	888,4	887,8	889,4	891,3	891,7
Содержание серы, мас. % Sulfur content, wt %	0,126	0,1243	0,125	0,121	0,121	0,912
Молекулярная масса, кг/кмоль Molecular weight, kg/kmol	345	331	353	401	333	383,5

ГВГ – гидроочищенный вакуумный газойль; НГС – негидроочищенное сырье; Смоли 1 – бензольные смолы; Смоли 2 – спиртобензольные смолы/HVG – hydrotreated vacuum gas oil; NGR – non-hydrotreated raw materials; Resins 1 – benzene resin; Resins 2 – alcohol-benzene resins.

Согласно полученным результатам, содержание насыщенных углеводородов в гидроочищенном вакуумном газойле изменяется в диапазоне от 64,4 до 74,2 мас. %, содержание этих компонентов в негидроочищенном потоке близко составило 64,3 мас. %. Наибольшее содержание легких ароматических углеводородов в гидроочищенном вакуумном газойле изменяется в диапазоне от 14,8 до 19,0 мас. %, содержание этих компонентов в негидроочищенном потоке близко составило 10,8 мас. %.

тических углеводородов, преимущественно моноароматических углеводородов, характерно для гидроочищенного вакуумного газойля (12,9–19 мас. %). Вместе с тем наибольшее общее содержание средних и тяжелых ароматических углеводородов, преимущественно ди- и полиароматических углеводородов, характерно для негидроочищенного смешанного сырья процесса и составляет 21,1 мас. %, высокое содержание этих компонентов наблюдается для сырья ГВГ-1 (19,1 мас. %). Содержание серы в сырье существенно различается и составляет 0,121–0,126 и 0,912 мас. % для гидроочищенного вакуумного газойля и негидроочищенного сырья.

По результатам исследований, проведенных в работе [7], при каталитическом крекинге около 40 % серы, содержащейся в сырье, превращается в сероводород. Примерно 3–4 % серы сосредоточивается в бензиновой фракции, а 20–28 % концентрируется в легком газойле. Остаток серы будет присутствовать в тяжелом газойле и коксе. Эти данные позволяют оценить распределение серы в различных фракциях продуктов каталитического крекинга и указывают на важность контроля и оптимизации процесса с точки зрения уменьшения содержания серы в более тяжелых фракциях.

Согласно [8] равное количество серы (5 %) распределяется в кокс и бензин, 15 % серы – в легкий каталитический газойль и 35 % серы концентрируется в тяжелом газойле, 40 % распределяется в газах крекинга. Вместе с этим важно выявить различия в качественном и количественном составе сернистых соединений в сырье и продуктах каталитического крекинга. Результаты анализа состава сернистых соединений с использованием газожидкостной хроматографии представлены в табл. 2, 3.

Согласно полученным результатам, наибольшая доля серосодержащих компонентов в гидроочищенном и негидроочищенном вакуумном газойле представлена конденсированными ароматическими серосодержащими компонентами, включая дибензотиофен и его производные, что связано с их низкой реакционной способностью в процессе гидрооблагораживания. Реакционная способность 1–3-кольцевых соединений серы уменьшается в следующем порядке: тиофен > бензотиофен > дибензотиофен [9]. В гидроочищенном вакуумном газойле (ГВГ-3) и негидроочищенном сырье (НГС) процесса отсутствуют тиофены и бензотиофены. Различия присутствуют в содержании высокомолекулярных сернистых соединений, а именно дибензотиофенов. Согласно полученным результатам, в гидроочищенном сырье отсутствуют высокомолекулярные сернистые соединения C₄-дибензотиофен-бензонафтофены, при этом содержание их в негидроочищенном потоке составляет 2,0063 мас. %

Таблица 2. Результаты газожидкостной хроматографии по определению содержания сернистых соединений в сырье каталитического крекинга

Table 2. Results of gas-liquid chromatography for determining the content of sulfur compounds in catalytic cracking feedstock

Соединение/Compound	Содержание, мас. % Content, wt %	
	ГВГ-3 HVG-3	НГС NGR
Дибензотиофены/Dibenzothiophenes	0,004	0,044
c ₁ -дибензотиофен/c ₁ -dibenzothiophene	0,062	0,314
c ₂ -дибензотиофен/c ₂ -dibenzothiophene	0,270	1,428
c ₃ -дибензотиофен/c ₃ -dibenzothiophene	0,489	1,934
c ₄ -дибензотиофен-бензонафтофены c ₄ -dibenzothiophene- benzonaphthothiophenes	0,000	2,006
Общее содержание дибензотиофенов, мас. % Total content of dibenzothiophenes, wt %	0,825	5,727

Количество неидентифицированной серы составило 3,96 и 10,64 % от общего содержания серы в потоках. Учитывая распределение серы в негидроочищенном потоке, а именно увеличение содержания высокомолекулярных серосодержащих соединений, предположительно, неидентифицированные сернистые соединения имеют более высокомолекулярную структуру и содержатся в смолистых компонентах фракции, неидентифицируемых методом газовой хроматографии.

Согласно полученным результатам в легком каталитическом газойле отсутствуют тиофены, при этом установлено наличие бензо- и дибензотиофенов, соотношение которых составляет 0,123 ед. Бензотиофены представлены алкилбензотиофенами с числом атомов углерода в алкильном заместителе от 1 до 6, максимум распределение приходится на этилбензотиофены (0,079 мас. %). Дибензотиофены легкого газойля представлены дибензотиофеном и его гомологами C₁–C₃. Максимальное содержание сернистых соединений в легком каталитическом газойле соответствует C₁-дибензотиофенам (0,819 мас. %). В легком газойле все сернистые соединения идентифицированы. Бензиновая фракция характеризуется наличием тиофенов (0,012 мас. %) и следовыми количествами бензотиофенов (0,006 мас. %), при этом количество неидентифицированной серы составило 53 % от общего содержания серы, что может указывать на более 50 % сульфидов и меркаптанов в составе фракции.

Результаты экспериментального исследования сырья и продуктов процесса использованы с целью совершенствования уравнений материального и теплового балансов лифт-реактора каталитического крекинга [10].

Таблица 3. Результаты газожидкостной хроматографии по определению содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга

Table 3. Results of gas-liquid chromatography for determining the content of sulfur compounds in catalytic cracking products

Соединение/Compound	Содержание, мас. % Content, wt %	
	ЛКГ/LCG	НБ/NB
Тиофены/Thiophenes	0,000	0,000
C ₂ -тиофен/c ₂ -thiophene	0,000	0,005
C ₃ -тиофен/c ₃ -thiophene	0,000	0,004
C ₄ -тиофен/c ₄ -thiophene	0,000	0,001
Общее содержание тиофенов, мас. % Total content of thiophenes, wt %	0,000	0,012
Бензотиофены/Benzothiophenes	0,000	0,004
C ₁ -бензотиофен/c ₁ -benzothiophene	0,027	0,002
C ₂ -бензотиофен/c ₂ -benzothiophene	0,079	0,000
C ₃ -бензотиофен/c ₃ -benzothiophene	0,034	0,000
C ₄ -бензотиофен/c ₄ -benzothiophene	0,0090	0,000
C ₅ -C ₆ -бензотиофены/c ₅ -C ₆ -benzothiophene	0,002	0,000
Общее содержание бензотиофенов, мас. % Total content of benzothiophenes, wt %	0,150	0,006
Дибензотиофены/Dibenzothiophenes	0,301	0,000
C ₁ -дибензотиофен/c ₁ -dibenzothiophene	0,819	0,000
C ₂ -дибензотиофен/c ₂ -dibenzothiophene	0,100	0,000
C ₃ -дибензотиофен/c ₃ -dibenzothiophene	0,000	0,000
C ₄ -дибензотиофен-бензонафтоотиофены c ₄ -dibenzothiophene-benzonaphthothiophenes	0,000	0,000
Общее содержание дибензотиофенов, мас. % Total content of dibenzothiophenes, wt %	1,221	0,000

ЛКГ – легкий каталитический газойль; НБ – нестабильный бензин/LCG – light catalytic gas oil; NB – unstable gasoline.

Моделирование и реакционная схема

На основании результатов газовой хроматографии гидроочищенного и негидроочищенного сырья процесса каталитического крекинга, механизма превращений сернистых соединений на цеолитных катализаторах в условиях каталитического крекинга математическая модель процесса каталитического крекинга [10] дополнена реакциями с участием серусодержащих соединений сырья и продуктов процесса, а также с учетом изменения объема реакционной смеси по высоте лифт-реактора.

Согласно механизму процесса [11–16] сернистые соединения сырья превращаются в тиофены, алкилтиофены, бензотиофены, алкилбензотиофены, при этом основными направлениями их превращения являются измеризация, деалкилирование, алкилирование, циклизация, конденсация, крекинг. Основные направления превращения серосодержащих соединений существенно зависят от [H]-донорной активности углеводородов сырья [17]. Поэтому преимущественным вариантом снижения содержания серы в бензине является увеличение селективности реакции переноса водорода, что позволяет увеличить образование сероводорода и кокса, что можно достичь путем изменения состава катализатора крекинга.

Новая реакционная схема (рис. 1) учитывает основные серусодержащие соединения сырья и продуктов процесса с учетом механизма превращений в зависимости от их структуры.

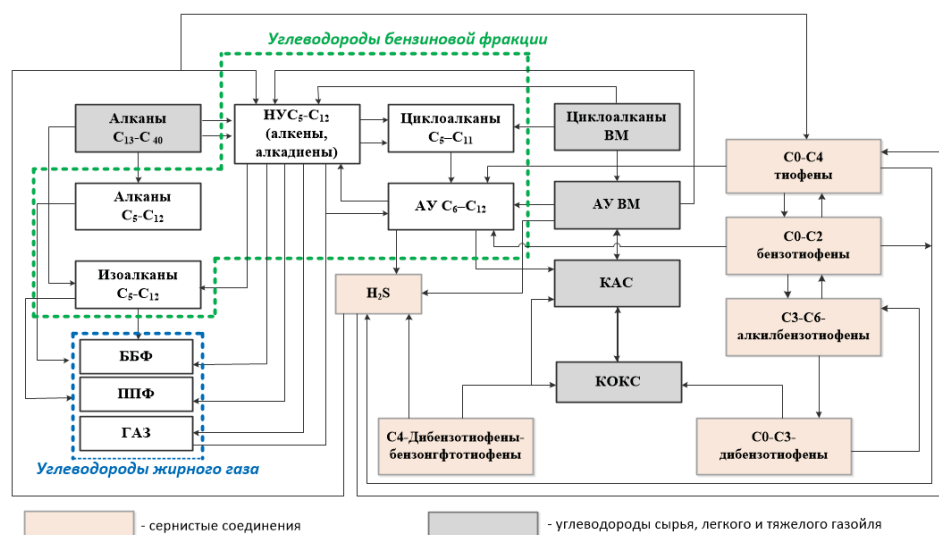


Рис. 1. Реакционная схема углеводородов и серусодержащих соединений в процессе каталитического крекинга: Циклоалканы VM – моно- и бициклические нафтенены с длинными заместителями C₁–C₂₅ (среднее число нафтененовых колец – 2,1–2,3 ед.), AU VM – ароматические углеводороды (моно- и полиструктуры с длинными заместителями (среднее число ароматических колец – 2,3–2,8 ед., среднее число нафтененовых колец 1,3–1,4 ед.), KAC – смолы, C–C – длина углеводородной цепи или алкильного заместителя в циклических структурах

Fig. 1. Reaction scheme of hydrocarbons and sulfur-containing compounds in the catalytic cracking process: Cyclic alkanes VM – mono- and bicyclic naphthenes with long substituents C₁–C₂₅ (average number of naphthene rings – 2.1–2.3 units), AU VM – aromatic hydrocarbons (mono- and polystructures with long substituents (average number of aromatic rings – 2.3–2.8 units, average number of naphthene rings – 1.3–1.4 units), KAC – resins, C–C – length of hydrocarbon chain or alkyl substituent in cyclic structures

Сернистые соединения сырья процесса каталитического крекинга, подвергнутого гидроочистке, представлены в основном алкилдибензотиофенами C_1 – C_3 . Негидроочищенное сырье, наряду с алкилдибензотиофенами, содержит в основном более конденсированные сернистые соединения – C_4 -дибензотиофены/бензонафтодиофены. Эти компоненты участвуют в реакциях переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтодиофенов и алкилбензотиофенов из дибензотиофенов, а также в реакциях конденсации с образованием серусодержащего кокса.

Группа бензотиофенов C_0 – C_6 разделена на группы алкилбензотиофенов C_4 – C_7 и бензотиофенов C_0 – C_3 , поскольку, в соответствии с [8], в алкилзамещенных тиофеновых соединениях с числом атомов углерода в алильном заместителе более C_3 вероятны реакции циклизации/дегидрирования, в связи с чем алкилтиофены с длинной цепью легче удалить из бензиновых фракций в дизельные фракции, чем алкилтиофены с короткой цепью. Поэтому схема предусматривает реакции деалкилирования алкилбензотиофенов C_4 – C_6 , их прямой циклизации с образованием дибензотиофенов, а также циклизации сероводорода с олефинами с образованием тиофенов. Деалкилирование алкилбензотиофеновых соединений C_3 – C_6 в значительной степени увеличивает содержание серы в бензине, что приводит к образованию низкомолекулярных бензотиофенов и алкилбензотиофенов.

Хотя низкомолекулярные бензотиофены C_0 – C_3 трудно крекируются в ходе технологического процесса, схема учитывает реакции переноса водорода с образованием алкилтиофенов, сероводорода и алкилбензотиофенов. В работе [18] более вероятным направлением реакции бензотиофенов при наличии донора водорода являются реакции с образованием сероводорода при насыщении тиофенового кольца с последующим образованием сероводорода, так как σ-комплекс в случае атаки тиофенового цикла является более устойчивым. Далее для основных реакций крекинга с участием серусодержащих соединений были определены термодинамические параметры при технологических условиях процесса каталитического крекинга. Данный этап необходим для выбора принципиально осуществимых реакций и обоснования схемы превращений сернистых соединений, положенной в математическую модель процесса.

Процесс превращения тиофенов включает реакции переноса водорода, в результате которых образуется сероводород и олефины, а также реакции конденсации тиофенов с олефинами, в ходе которых образуются бензотиофены. В работе [18] было показано, что при наличии углеводородов, таких как декалин, тетралин или другие нафтеновые соединения, при превращении 2-метилтиофена превалирующим направлением является образование ди- и тетрагид-

ротиофенов, которые в ходе процесса подвергаются превращению в сероводород и олефины.

Математическая модель представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которые описывают изменение концентраций компонентов и температурных условий процесса. При этом учитывается изменение объема реакционной смеси и активность катализатора (1):

$$\begin{cases} q \frac{dC_i}{dt} + C_i \frac{dq}{dt} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot r_j) \\ q \rho C_p \frac{dT}{dt} = A_t \sum_{j=1}^n (\pm \psi \cdot (\Delta_r H_T^\circ) \cdot r_j) \end{cases} \quad (1)$$

начальные условия $T_0 = T_{н.р.}$, $C_i = C_{0i}$,

где C_i – концентрации i -й группы углеводородов, моль/ m^3 ; τ – время контакта, с; j – порядковый номер; ψ – параметр дезактивации катализатор; T – температура потока, К; ρ – плотность потока, kg/m^3 , $kJ/kg \cdot K$; $(\Delta_r H)j$, $(\Delta_r H)-j$ – тепловой эффект реакции в прямом и обратном направлениях, kJ/mol ; $T_{н.р.}$ – температура теплового равновесия сырья и катализатора, К.

Математическая модель включает 20 компонентов и 31 реакцию, из которых 11 с участием C_1 – C_4 дибензотиофенов, C_4 -дибензотиофенов бензонафтодиофенов, C_4 – C_6 алкилбензотиофенов, C_0 – C_3 бензотиофенов, C_1 – C_4 алкилтиофенов и сероводорода, что обеспечивает чувствительность модели к различным типам сернистых соединений и углеводородному составу сырья. Программная реализация выполнена на языке Python по модульному принципу и может использоваться в качестве входных параметров хроматографические данные по содержанию сернистых соединений в потоках сырья и осуществлять расчет их содержания в зависимости от общей серы в потоках сырья и продуктов, обеспечивая учет в модели превращений сернистых соединений, прогнозирование распределения сернистых соединений и общей серы в продуктах каталитического крекинга.

Термодинамические и кинетические параметры реакций процесса представлены в табл. 4.

Установлено, что наибольшими скоростями при превращении сернистых соединений характеризуются реакции деалкилирования алкилбензотиофенов C_4 – C_6 ($0,9 \text{ с}^{-1}$), переноса водорода с образованием сероводорода из тиофенов и бензотиофенов ($6,5$ и $1,42 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$), причем перенос водорода с образованием сероводорода из тиофена протекает значительно более интенсивнее ($6,5 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$), чем упомянутая реакция с участием бензотиофенов ($1,42 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}^{-1}$). Скорость реакции образования тиофенов из бензотиофенов ($0,5 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$) ниже относительно скорости их превращения в сероводород ($1,42 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$), при этом скорость переноса водорода в реакциях с участием более высокомолекулярных соединений – дибензотиофенов – ниже и составляет $0,21 \text{ м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$. Среди реакций циклиза-

ции и конденсации наибольшей скоростью характеризуется реакция циклизации алкилбензотиофенов C_4-C_6 с образованием высокомолекулярных серусодержащих структур ($0,32 \text{ м}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$). Так, в работе [19] авторы установили кинетические закономерности каталитического крекинга алкилтиофенов. Молекулы алкилтиофенов реагируют в условиях крекинга посредством реакций десульфурации, деалкилирования, алкилирования и изомеризации. Интенсивность протекания упомянутых реакций сильно зависит от свойств катализатора и химической структуры реагентов. Авторами [20] установлено, что наибольшей скоростью характеризуются реакции деалкилирования тиофенов, кре-

кинга с образованием сероводорода и серусодержащего кокса из тиофенов и алкилтиофенов.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что абсолютная погрешность расчета по составу потока на выходе из реакционного аппарата составила не более 0,6 мас. %. Абсолютная погрешность по выходу бензина составила не более 0,5 мас. %, по выходу кокса, газа, ББФ и ППФ – не более 0,1, 0,1, 0,2 и 0,3 мас. %, соответственно. Кроме того, абсолютная погрешность по содержанию сероводорода, тиофенов, бензотиофенов, алкилбензотиофенов и дибензотиофенов не превышает $4,7 \cdot 10^{-3}$, $5,0 \cdot 10^{-4}$, $3,0 \cdot 10^{-4}$, $1,0 \cdot 10^{-4}$ и $1,3 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

Таблица 4. Термодинамические и кинетические параметры реакций с участием сернистых соединений при температурах 768–848 K

Table 4. Thermodynamic and kinetic parameters of reactions involving sulfur compounds at 768–848 K

Реакция Reaction	$\Delta_r H_{768-848}$, кДж/моль (kJ/mol)	$\Delta_r G_{768-848}$, кДж/моль (kJ/mol)	Константа скорости, с^{-1} , $\text{м}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ($T=801 \text{ K}$) Rate constant, s^{-1} , $\text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$
Реакции переноса водорода с образованием сероводорода и ароматических углеводородов из бензонафтоothiофенов Hydrogen transfer reactions with the formation of hydrogen sulfide and aromatic hydrocarbons from benzonaphthothiophenes	131,20–129,92	–(143,14–171,5)	0,05
Реакции переноса водорода с образованием алкилбензотиофенов из дибензотиофенов Hydrogen transfer reactions with the formation of alkylbenzothiophenes from dibenzothiophenes	166,74–166,11	– (8,07–26,25)	0,21
Реакции конденсации с бензонафтоothiофенов с образованием серусодержащего кокса Condensation reactions with benzonaphthothiophenes to form sulfur-containing coke	– (138,6–151,4)	– (277,5–210,7)	0,09
Реакции конденсации с дибензотиофенов с образованием серусодержащего кокса Condensation reactions with dibenzothiophenes to form sulfur-containing coke	167,9–142,3	– (192,7–68,0)	0,07
Деалкилирование алкилбензотиофенов Dealkylation of alkylbenzothiophenes	120,33–119,44	–(11,64–25,34)	0,90
Реакция циклизации алкилбензотиофенов с образованием дибензотиофенов Cyclization reaction of alkylbenzothiophenes to form dibenzothiophenes	84,8–72,2	–(95,3–32,9)	0,32
Реакции переноса водорода с образованием сероводорода из бензотиофенов Hydrogen transfer reactions with the formation of hydrogen sulfide from benzothiophenes	34,17–33,61	–(123,73–140,15)	1,42
Реакции переноса водорода с образованием тиофенов из бензотиофенов Hydrogen transfer reactions with the formation of thiophenes from benzothiophenes	166,90–166,32	–(92,58–20,20)	0,50
Реакции переноса водорода с образованием сероводорода и олефинов из тиофенов Hydrogen transfer reactions producing hydrogen sulfide and olefins from thiophenes	71,83–71,31	– (78,50–94,13)	6,50
Реакция циклизации тиофенов с олефинами с образованием бензотиофенов Cyclization reaction of thiophenes with olefins to form benzothiophenes	75,53–62,89	– (114,04–52,63)	0,0025
Реакция алкилирования бензотиофенов с олефинами с образованием алкилбензотиофенов Alkylation reaction of benzothiophenes with olefins to form alkylbenzothiophenes	–(120,33–119,44)	11,64–25,34	0,0025
Циклизация сероводорода и олефинов Cyclization of hydrogen sulfide and olefins	54,23–45,87	–(32,07–13,04)	0,025

**Применение математической модели.
 Прогнозирование сернистых соединений
 в продуктах каталитического крекинга**

Прогнозные расчеты по модели выполнены для двух типов сырья, существенно различающихся по составу и распределению сернистых соединений во фракции, а именно гидроочищенного потока ГВГ-3 и негидроочищенного потока НГС. Сырье ГВГ-3 характеризуется более низкой температурой начала кипения фракции и высоким содержанием парафинонафтеновых компонентов (74,2 мас %). Общее содержание ароматических углеводородов в негидроочищенном сырье выше на 7,8 мас. %, причем наибольшие различия наблюдаются в содержании полициклических ароматических углеводородов. Содержание смол в таком сырье значительно выше (3,9 мас. %), чем в гидроочищенном потоке (3,9 мас. %).

Сернистые соединения НГС представлены более высокомолекулярными компонентами, содержание дибензотиофена, С1-дибензотиофена, С2-

дибензотиофена и С3-дибензотиофена в 10,93; 5,08; 5,3 и 3,95 раз превышает их содержание в гидроочищенном потоке. Общее содержание дибензотиофенов в негидроочищенном сырье выше в 6,94 раза.

Результаты прогнозных расчетов выхода продуктов и состава бензиновой фракции установки каталитического крекинга при переработке различного вида сырья представлены на рис. 3, 4. Количественная оценка содержания серы в продуктах крекинга, согласно результатам расчета, представлена на рис. 2.

При переработке высокоароматизированного негидроочищенного сырья наблюдается значительное увеличение выхода кокса (на 1,8 мас. %), вследствие чего выход целевых продуктов значительно снижается. Суммарный выход ППФ и ББФ, а также бензиновой фракции при переработке негидроочищенного смешанного сырья ниже на 1,7 и 4,7 мас. %, соответственно.

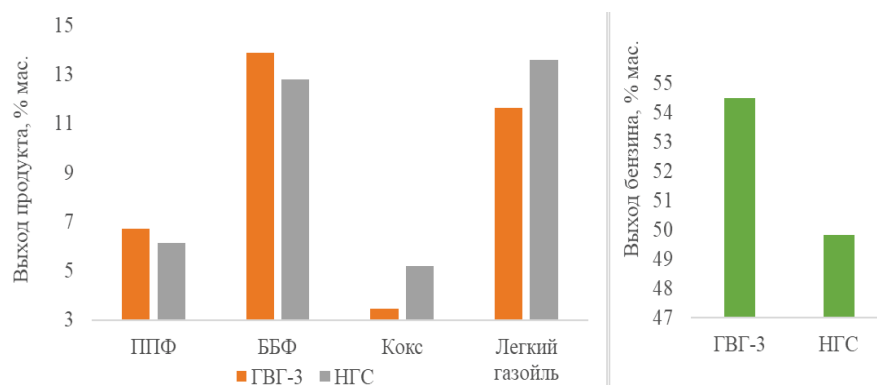


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов процесса каталитического крекинга при переработке сырья различного состава при прочих равных условиях (расчеты по модели)

Fig. 2. Dependence of the yield of the catalytic cracking products on the processing of feedstock with different compositions under other equal conditions

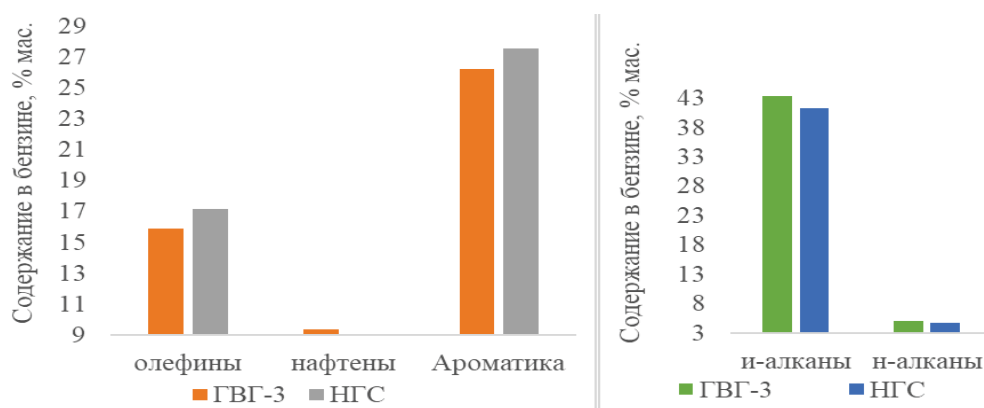


Рис. 3. Зависимость состава бензиновой фракции процесса каталитического крекинга при переработке сырья различного состава при прочих равных условиях (расчеты по модели)

Fig. 3. Dependence of the gasoline fraction composition in the catalytic cracking on the processing of feedstock with different compositions under other equal conditions (model calculations)

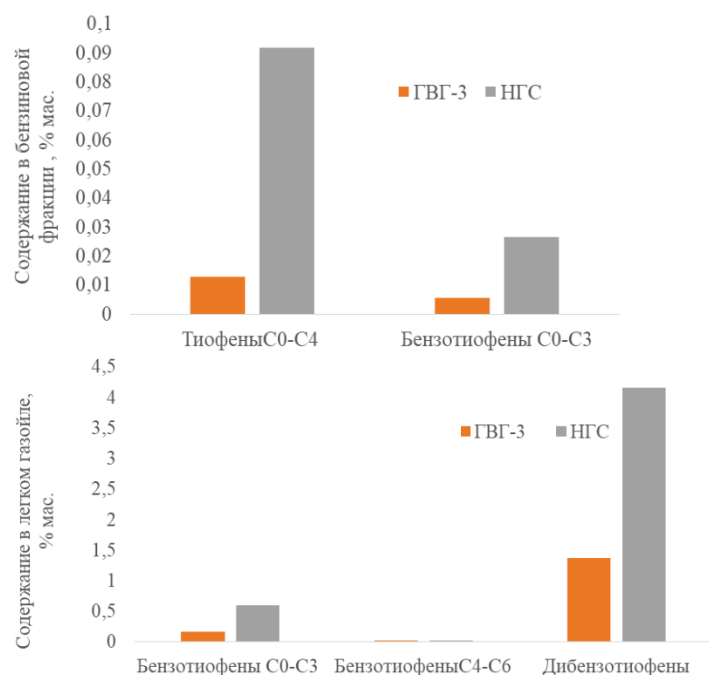


Рис. 4. Зависимость содержания сернистых соединений в продуктах каталитического крекинга (расчеты по модели)

Fig. 4. Dependence of the content of sulfur compounds in catalytic cracking products (model calculations)

Прогнозные расчеты показали, что бензин каталитического крекинга, полученный из смесового сырья, характеризуется высоким содержанием олефиновых (17,2 мас. %) и ароматических углеводородов (27,6 мас. %), что связано с характеристиками перерабатываемого сырья. Так, олефиновые углеводороды образуются в ходе реакций крекинга парафиновых и деалкилирования ароматических углеводородов и нафтенов сырья. При большем содержании парафиновых углеводородов в сырье процесса (сырье ГВГ-3) бензины крекинга характеризуются большим содержанием парафиновых углеводородов, как нормального, так и изостроения (5,06 и 43,4 мас. %).

Установлено, что входящие в состав сернистые компоненты, представленные в основном соединениями дибензотиофенового ряда, в процессе каталитического крекинга преимущественно перерапределяются в газ в виде сероводорода (0,1594–0,0059 мас. %) и в среднестиллятные фракции в виде дибензотиофенов (1,3704–4,1573 мас. %), бензотиофенов короткими алкильными заместителями C₀–C₃ (0,1628–0,5913 мас. %) и алкилбензотиофенов C₄–C₆ (0,0175–0,0230 мас. %). Содержание тиофенов и бензотиофенов в бензине при переработке гидроочищенного потока составило 0,0185 и 0,1182 мас. % при переработке негидроочищенного сырья, содержание полиароматических сернистых соединений в которых составляло 3,934 и 5,727 мас. %

Содержание бензотиофенов C₀–C₃ и C₄–C₆ в легком газойле составило 0,0175 и 0,0230 мас. % и 0,1628 и 0,5913 мас. % соответственно. В основном сернистые соединения легкого газойля представлены дибензотиофенами (1,370 и 4,153 мас. %). Со-

держание сероводорода в газах в 3,9 раз выше при переработке высокоароматического негидроочищенного сырья.

На рис. 5 показано изменение содержания общей серы в продуктах каталитического крекинга при увеличении содержания серы в сырье процесса с 0,017 до 0,617 мас. % при температуре крекинга 795 К.

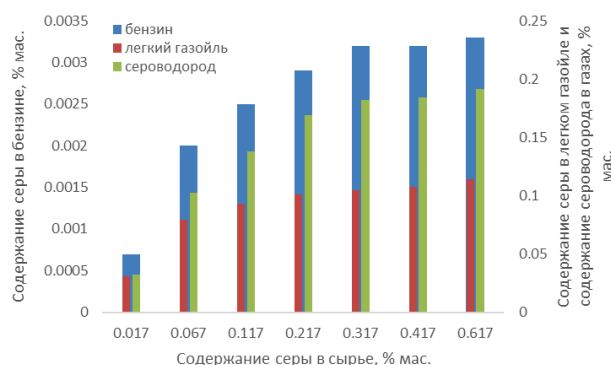


Рис. 5. Зависимость содержания серы в продуктах крекинга от содержания серы в сырье процесса (расчеты по модели)

Fig. 5. Dependence of sulfur content in cracking products on sulfur content in the feedstock (model calculations)

Прогнозные расчеты показали, что при увеличении содержания серы в сырье процесса на 0,60 мас. % содержание серы в бензине и легком газойле увеличивается на 0,0026 и 0,0832 мас. % соответственно. Содержание сероводорода в газах крекинга возрастает более существенно – на 0,1586

мас. %. При этом выход кокса возрастает на 4,0 мас. %, а выход бензина и легкого газойля снижается на 2,57 и 1,29 мас. % (рис. 6), что может быть связано с дезактивацией катализатора крекинга вследствие протекания реакций конденсации ароматических и сернистых соединений.

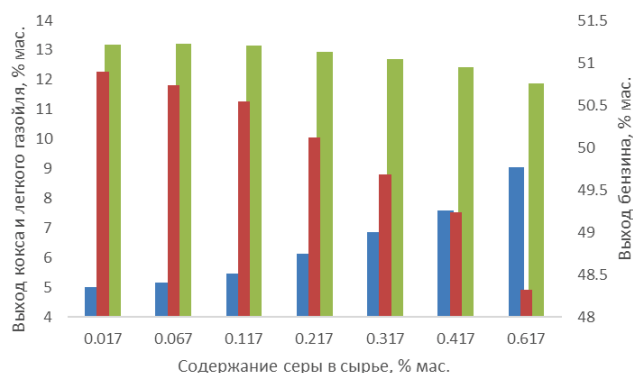


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов крекинга от содержания серы в сырье процесса (расчеты по модели)

Fig. 6. Dependence of cracking product yield on sulfur content in the feedstock (model calculations)

На рис. 7 показаны результаты прогнозных расчетов выхода целевого продукта крекинга – бензина – и содержания в нем серы при вовлечении в переработку 20 % негидроочищенного потока.

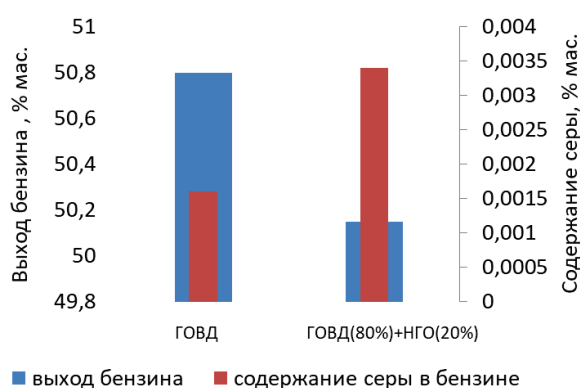


Рис. 7. Зависимость выхода целевого продукта крекинга и содержания общей серы в нем от состава сырья (расчеты по модели)

Fig. 7. Dependence of target cracking product yield and total sulfur content in it on feedstock composition changes (model calculations)

Прогнозные расчеты показали, что выход бензина снижается на 0,65 мас. %, при этом содержа-

ние серы в нем возрастает на 0,002 мас. %, вместе с тем значительно возрастает содержание сероводорода в газах крекинга (на 0,0989 мас. %). При приготовлении топлива класса К5 полученный продукт рекомендуется подвергать гидрооблагораживанию на установках гидроочистки бензинов каталитического крекинга. Таким образом, при приготовлении топлива К5 необходимо либо снизить содержание негидроочищенного потока, либо произвести оптимизацию технологического режима.

Заключение

В результате выполненных экспериментальных и численных исследований разработана схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга, учитывающая реакции с участием сернистых соединений. Изменения, внесенные в реакционную схему, позволили усовершенствовать разработанную ранее математическую модель процесса каталитического крекинга. Выполненная программная реализация уравнений материального и теплового балансов лифт-реактора обеспечила создание надежного цифрового инструмента для прогнозирования выхода и состава продуктов крекинга с учетом важнейших экологических показателей, таких как содержание серы в бензиновой фракции, жирном газе и прочих продуктовых потоках промышленных установок каталитического крекинга.

С применением комплекса экспериментальных и численных методов, включая методы газовой хроматографии для установления содержания в сырье и продуктах процесса каталитического крекинга сернистых соединений, методы квантово-химического моделирования, установлены различия в составе гидроочищенного и негидроочищенного потоков вакуумного газойля и смесового сырья процесса каталитического крекинга. Так, показано наличие в смесовом сырье более высокомолекулярных серосодержащих соединений C_4 -дибензотиофены/бензонафтиофенов (2,006 мас. %). Согласно нормам по содержанию серы в товарном бензине (не более 10 и 50 для классов К5 и К4 соответственно), высокое содержание серы в бензинах крекинга может вызывать ограничения по его вовлечению в процесс компаундирования. Поэтому при высоком содержании серы в сырье крекинга полученную бензиновую фракцию необходимо направлять на установку гидроочистки бензинов для удаления серосодержащих соединений и получения продукта, соответствующего нормам и требованиям экологической безопасности, оптимизировать технологический режим или снизить содержание негидроочищенного потока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Образцов И.Н., Тарасов А.Л., Гуренков А.А. Каталитический крекинг. – М.: Недра, 1990. – 352 с.
2. Строев Ю.А., Бушманов В.С., Смирнов С.В. Каталитический крекинг. – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 199 с.
3. Rahimpour M.R., Ghiasi M., Aroon M.A. Sulfur removal from cracked naphtha using catalytic distillation: a new approach // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 2342–2352. DOI: 10.1021/ie301835m.
4. Simulation of sulfur removal from gasoline by selective adsorption process / M. Latifi, Sh. Niknam, A.A. Hamidi, E. Mosayebi // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2015. – Vol. 104. – P. 82–91. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.08.012.
5. Modeling, simulation, and optimization for producing ultra-low sulfur and high-octane number gasoline by separation and conversion of fluid catalytic cracking naphtha / Z. Yuhao, L. Mengmeng, Z. Liang, L. Suxin, G. Jinsen, X. Chunming, M. Mingzhi, M. Qingfei // *Fuel*. – 2021. – Vol. 299. – P. 120740. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120740.
6. Безруких П.Д., Орешина А.А. Моделирование процесса каталитического крекинга с учетом превращений сернистых соединений // *Химия и химическая технология в XXI веке: XXIV Международная конференция.* – Томск: ТПУ, 2023. – Т. 2. – С. 38–30.
7. Wormsbecher R. Catalytic reduction of sulfur in fluid catalytic cracking. – P. 1–47. URL: <https://pire-ecci.ucsb.edu/pire-ecci-old/summerschool/papers/Wormsbecher.pdf> (дата обращения 15.11.2023).
8. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking / A. Corma, C. Martinez, G. Ketley, G. Blair // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 208. – P. 135–152. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00693-1.
9. Al-Bogami I., Saad A. Catalytic conversion of benzothiophene over a H-ZSM5 catalyst, reactivity and a kinetic model // *Electronic Thesis and Dissertation Repository*. – 2013. – P. 1146.
10. A predictive model of catalytic cracking: feedstock-induced changes in gasoline and gas composition / G. Nazarova, E. Ivashkina, E. Ivanchina, A. Oreshina, E. Vymyatnin // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 217. – 106720, 14 p.
11. Characterization of nitrogen compounds in coker heavy gas oil and its subfractions by liquid chromatographic separation followed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / X. Zhu, Q. Shi, Y. Zhang, N. Pan, C. Xu, K.H. Chung // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 25 (1). – P. 281–287. DOI: 10.1021/ef101328n.
12. Reaction network and molecular distribution of sulfides in gasoline and diesel of FCC process / X. Qin, L. Ye, A. Murad, J. Liu, Q. Ying, J. Long, W. Yu, J. Xie, L. Hou, X. Pu, X. Han, J. Zhao, H. Sun, H. Ling // *Fuel*. – 2022. – Vol. 319. – P. 123567. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123567.
13. Choi K.H., Sano Y., Korai Y. An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2004. – Vol. 53. – P. 275–283. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.05.013.
14. Kaufmann T.G., Kaldor A., Stuntz G.F. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels // *Catal. Today*. – 2000. – Vol. 62. – P. 77–90. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00410-7.
15. The removal of sulfur in fluid catalytic cracking gasoline by selective adsorption: effect of process parameters on sulfur removal / C. Sun, X. Wang, J. Zhang, X. Zhang, L. Ding, W. Wang // *Fuel*. – 2018. – Vol. 233. – P. 329–336. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.024.
16. Simultaneous removal of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel using Fe-based catalyst under mild conditions / F. Gao, T. Liu, Z. Zhang, X. Cui, T. Wang, J. Deng // *Fuel*. – 2019. – Vol. 251. – P. 568–575. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.066.
17. Потапенко О.В. Термические и каталитические превращения сераорганических соединений в процессе крекинга нефтяного сырья: дисс. ... канд. хим. наук. – Омск, 2012. – 140 с.
18. Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П. Влияние [H]-донорной активности углеводородов на превращения тиофеновых соединений в условиях каталитического крекинга // *Нефтехимия*. – 2012. – № 1. – С. 60–65.
19. Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline / J.A. Valla, A.A. Lappas, I.A. Vasalos, C.W. Kuehler, N.J. Gudde // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – Vol. 276. – P. 75–87. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.07.042.
20. Иовик Ю.А., Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетические закономерности образования производных тиофена в процессе крекинга вакуумного газойля и гудрона // *Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций: Сборник тезисов докладов международной конференции.* – Томск, 2019. – С. 787.

Информация об авторах

Галина Юрьевна Назарова, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. silko@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0159-300X>

Елена Николаевна Ивашкина, доктор технических наук, профессор отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. ivashkinaen@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-3984-1352>

Александра Александровна Орешина, аспирант отделение химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. sasha.oreshina.94@mail.ru

Владислав Вячеславович Мальцев, студент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30. vvm63@tpu.ru

Поступила в редакцию: 29.11.2023

Поступила после рецензирования: 01.12.2023

Принята к публикации: 21.02.2024

REFERENCES

1. Obraztsov I.N., Tarasov A.L., Gurenkov A.A. *Catalytic Cracking*. Moscow, Nedra Publ., 1990. 352 p. (In Russ.)
2. Stroeve Yu.A., Bushmanov V.S., Smirnov S.V. *Catalytic Cracking*. Moscow, Moscow State University Publ. House, 2010. 199 p. (In Russ.)
3. Rahimpour M.R., Ghiasi M., Aroon M.A. Sulfur removal from cracked naphtha using catalytic distillation: a new approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, pp. 2342–2352. DOI: 10.1021/ie301835m.
4. Latifi M., Niknam Sh., Hamidi A.A., Mosayebi E. Simulation of sulfur removal from gasoline by selective adsorption process. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2015, vol. 104, pp. 82–91. DOI: 10.1016/j.cherd.2015.08.012.
5. Yuhao Z., Mengmeng L., Liang Z., Suxin L., Jinsen G., Chunming X., Mingzhi M., Qingfei M. Modeling, simulation, and optimization for producing ultra-low sulfur and high-octane number gasoline by separation and conversion of fluid catalytic cracking naphtha. *Fuel*, 2021, vol. 299, 120740 p. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120740.
6. Bezrukh P.D., Oreshina A.A. Modeling of the catalytic cracking process taking into account the transformation of sulfur compounds. *XXIV International Conference. Chemistry and Chemical Technologies in the XXI Century*. Tomsk, 2023. Tomsk, TPU Publ. house, 2023. Vol. 2, pp. 38–30. (In Russ.)
7. Wormsbecher R. Catalytic reduction of sulfur in fluid catalytic cracking. Available at: <https://pire-ecci.ucsb.edu/pire-ecci-old/summerschool/papers/Wormsbecher.pdf> (accessed 15 November 2023).
8. Corma A., Martinez C., Ketley G., Blair G. On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 208, pp. 135–152. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00693-1.
9. Al-Bogami I., Saad A. Catalytic conversion of benzothiophene over a H-ZSM5 catalyst, reactivity and a kinetic model. *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, 2013. pp. 1146.
10. Nazarova G., Ivashkina E., Ivanchina E., Oreshina A., Vymyatnin E. A predictive model of catalytic cracking: Feedstock-induced changes in gasoline and gas composition. *Fuel Processing Technology*, 2021, vol. 217, 106720, 14 p.
11. Zhu X., Shi Q., Zhang Y., Pan N., Xu C., Chung K.H. Characterization of nitrogen compounds in coker heavy gas oil and its subfractions by liquid chromatographic separation followed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 25 (1), pp. 281–287. DOI: 10.1021/ef101328n.
12. Qin X., Ye L., Murad A., Liu J., Ying Q., Long J., Yu W., Xie J., Hou L., Pu X., Han X., Zhao J., Sun H., Ling H. Reaction network and molecular distribution of sulfides in gasoline and diesel of FCC process. *Fuel*, 2022, 319, pp. 123567. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123567.
13. Choi K.H., Sano Y., Korai Y. An approach to the deep hydrodesulfurization of light cycle oil. *Appl. Catal. B: Environ*, 2004, vol. 53, pp. 275–283.
14. Kaufmann T.G., Kaldor A., Stuntz G.F. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. *Catal. Today*, 2000, vol. 62, pp. 77–90.
15. Sun C., Wang X., Zhang J., Zhang X., Ding L., Wang W. The removal of sulfur in fluid catalytic cracking gasoline by selective adsorption: effect of process parameters on sulfur removal. *Fuel*, 2018, vol. 233, pp. 329–336. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.024.
16. Gao F., Liu T., Zhang Z., Cui X., Wang T., Deng J. Simultaneous removal of sulfur and nitrogen compounds from diesel fuel using Fe-based catalyst under mild conditions. *Fuel*, 2019, vol. 251, pp. 568–575. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.04.066.
17. Potapenko O.V. *Thermal and catalytic transformations of organosulfur compounds in the process of petroleum cracking*. Cand. Dis. Omsk, 2012. 140 p. (In Russ.)
18. Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P. Influence of [H]-donor activity of hydrocarbons on the transformation of thiophene compounds under catalytic cracking conditions. *Petrochemistry*, 2012, no. 1, pp. 60–65. (In Russ.)
19. Valla J.A., Lappas A.A., Vasalos I.A., Kuehler C.W., Gudde N.J. Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline. *Applied Catalysis A: General*, 2004, vol. 276, pp. 75–87. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.07.042.
20. Iovik Yu.A., Goncharov A.V., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Kinetic patterns of the formation of thiophene derivatives in the process of crack vacuuming of gas oil and tar. *Collection of abstracts of the international conference. Advanced materials with a hierarchical structure for new technologies and reliable designs*. Tomsk, 2019. pp. 787. (In Russ.)

Information about the authors

Galina Y. Nazarova, Cand. Sc., Associate Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; silko@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0002-0159-300X>

Elena N. Ivashkina, Dr. Sc., Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; ivashkinaen@tpu.ru; <http://orcid.org/0000-0003-3984-1352>

Alexandra A. Oreshina, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; sasha.oreshina.94@mail.ru

Vladimir V. Maltsev, Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; vvm@tpu.ru

Received: 29.11.2023

Revised: 01.12.2023

Accepted: 21.02.2024