

**Казанский Федеральный Университет.**

**Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов**

**Kazan Federal University.**

**Department of oil & gas technology and carbon materials**

**Изучение процесса гидроочистки бензиновой фракции**

**Study of the process of hydrotreating the gasoline fraction**

**Рахматов Сардор Шавкат угли, Nureev Marat Ilgamovich<sup>1</sup>**

**Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich<sup>2</sup>**

**Брызгалов Николай Иннокентьевич, Bryzgalov Nikolay Innokentievich<sup>3</sup>**

**Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrakhmanovich<sup>4</sup>**

магистрант группы 03-318 кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов<sup>1</sup>

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, профессор РАН<sup>2</sup>

ассистент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов<sup>3</sup>

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов, профессор, академик РАН<sup>4</sup>

E-mail: Rakhmatov2602@mail.ru, kemalov@mail.ru, ni.bryzgalov@mail.ru,

Alim.Kemalov@kpfu.ru

**Аннотация:** Исследовано влияние этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) на свойства катализаторов гидроочистки NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированных фосфатами.

**Ключевые слова:** процесс гидроочистки, нефтепродукты, вакуумный газойль, расчет процесса

**Abstract:** The effect of ethylene glycol (EG), diethylene glycol (DEG) and triethylene glycol (TEG) on the properties of phosphate-doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts has been studied.

**Keywords:** hydrotreating process, petroleum products, vacuum gas oil, process calculation

### **Введение (Introduction)**

Водородные процессы, широко известные как гидроочистка, являются наиболее распространенными процессами удаления примесей серы и азота.

Гидроочистка и преобразование нефтяных остатков в жизнеспособное дизельное топливо и другие более легкие виды топлива стали важными из-за больших запасов тяжелой нефти. Нефтяные остатки представляют собой остаточную часть исходной перегонки сырой нефти при атмосферном давлении, содержащую органические соединения с более высокой молекулярной массой и многие органо-металлические комплексы. С более строгим контролем над загрязнением воздуха и растущими требованиями к сжиганию более чистого топлива, гидроочистка становится необходимой для удаления сернистых азотистых соединений, включая серу и азот для производства более чистого топлива. Продукты нефтепереработки служат топливом для современных транспортных средств, таких как автомобили, самолеты и корабли. Помимо использования в качестве топлива, нефтепродукты также служат сырьем для химической промышленности при производстве широкого спектра продуктов, наиболее известными из которых являются различные виды пластмасс. Сырая нефть должна быть разделена на более ценные продукты путем дистилляции на нефтеперерабатывающем заводе. Целью процесса нефтепереработки является разделение сырой нефти (сырья) на различные типы нефтепродуктов, такие как легкий газойль, реактивное топливо, керосин и т. Д. Сырая нефть с разных нефтяных месторождений по всему миру различается по составу, а также содержит нежелательные примеси, такие как сера и азот. Нежелательные примеси в нефтепродуктах должны быть удалены или уменьшены из-за строгих экологических норм по ограничению содержания серы и азота в нефтепродуктах.

Нефтепродукты с высоким содержанием серы могут привести к коррозии, загрязнению и отравлению катализатора. Таким образом, важно снизить содержание серы в нефтепродуктах. На нефтеперерабатывающих заводах процесс снижения содержания соединений серы известен как гидрообессеривание (ГДС), а процесс уменьшения содержания соединений азота известен как гидродеазотирование (ГДН) [1]. Процесс гидродеметаллизации (ГДМ) отвечает за удаление примесей никеля и ванадия из тяжелого сырья. Процесс гидроочистки (ГДО) используется для удаления серы, азота и ароматических насыщенных соединений [2].

## **Методы исследования (Research methods)**

Одним из фундаментальных методов гидроочистки является применение установки вакуумного газойля. Установка состоит из многочисленных блоков, состоящих из таких как блок подготовки сырья, реакторного блока, блок удаления водорода, блока фракционирования и так же блока стабилизации бензина.

Каждый блок отвечает за отдельный процесс, например блок подготовки сырья, предназначен для предварительного разогрева сырья и очистки его от механических примесей. Реакторный блок предназначен для проведения реакции насыщения углеводородов, удаления серы, азота, кислорода, тяжелых металлов и насыщение ароматических углеводородов. Блок очистки водорода предназначен для удаления сероводорода из циркуляционного газа. Блок фракционирования предназначен для фракционирования продуктов реакции. Блок стабилизации бензина предназначен для стабилизации бензиновой фракции.

Первым делом сырье, поступающее в вакуумный газойль, прокачивается через блок вакуумных теплообменников, нагреваясь за счет продуктов установки после нагрева теплообменниках сырье направляется в сырьевые фильтры, предназначенные для удаления из сырья твердых частиц. После удаления из сырья твердых частиц сырье под температурой 192 °С из фильтров поступает горячую емкость фильтрованного сырья. Затем сырье после емкости делится на два равноценных потока и направляется на всасывания насосов высокого давления в ходе которого происходит дальнейший подогрев сырья с смешением с водородосодержащим газом (ВСГ), нагрев теплообменниках и печах газосырьевой смеси, реакции в реакторах, охлаждение продуктов реакции ведется в двух аналогичных потоках. После нагрева в печах газосырьевые потоки подаются в реактор в ходе которого в реакторах вакуумный газойль подвергается демеетализации гидроочистке крекингу при давлении равным примерно 8,728 мПа и при температуре начиная от 350 до 390 °С. Далее отводимый из реактора поток, состоящий из нефтепродуктов избыточного водорода, не употребленного

в реакторе и легких газов образовавшихся при гидрогенизации. После реактора отходящие газы охлаждаются за счет теплообмена со смешанным сырьем, сырьевым газом реакторов и неочищенным вакуумным газойлем до температуры 238 °С. Затем отходящие газы соединяются в один поток проходят стадию сепарации, где газообразные продукты реакции отделяются от жидких продуктов реакции, а стадию охлаждения проходят в аппаратах воздушного охлаждения (АВО). Затем с конденсированные продукты реакции, такие как ВСГ и кислая вода после АВО проходят сепарацию, разделяясь на три фазы такие как газ, углеводороды и вода. Загрязненный водный конденсат (кислая вода) направляется в отдувочную емкость кислой воды, кислые же газы направляются на установку производства серной кислоты. Затем кислая вода направляется на блок отпарки кислых стоков комбинированной установки утилизации и переработки отходов комплекса ВГО. ВСГ же направляется на аминовую очистку в абсорбер высокого давления где из ВСГ извлекается сероводород с помощью амина МДЭА, абсорбер предназначен для удаления 99% сероводорода из циркуляционного газа для улучшения рабочих характеристик катализатора. Далее очищенный от сероводорода газ из аминового абсорбера высокого давления поступает в приемный сепаратор циркулирующего ВСГ где удаляется унесенная жидкость для обеспечения безопасной работы компрессора а часть потока ВСГ отправляется в реактор гидроочистки в качестве квенча (охлаждителя) для регулирования температуры между слоями в реакторе. Остальное количество циркулирующего ВСГ смешивается с подпиточным водородом и направляется на подогрев в теплообменник. Жидкая углеводородная фаза также проходит сепарацию, разделяясь на жидкую и газообразную фазу и двумя отдельными потоками, направляется на разделение в отпорную колонну. Блок фракционирования состоит из колонны отпарки продукта, ректификационной колонны, стрипинга дизельной фракции и теплообменного оборудования, с блока фракционирования выходит нестабильный бензин, дизельное топливо и гидроочищенный вакуумный газойль которые направляются на установку каталитического крекинга. Жидкий дистиллят же с колонны отпарки продукта и

нестабильный бензин направляются в стабилизационную колонну для отделения от летучих компонентов. Схема вышеизложенного процесса приведена в рис 1

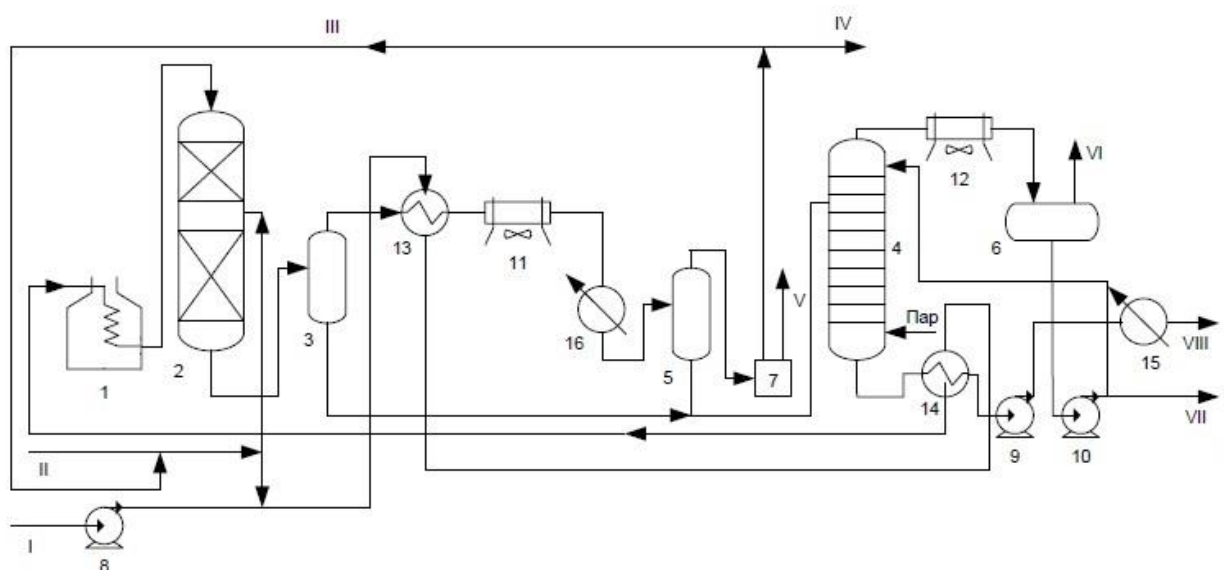


Рис 1. Схема гидроочистки вакуумным газойлем

### Модернизация гидроочистки (Modernization of hydrotreating)

Традиционный подход заключается в применении ГДО к некоторым отдельным нефтепродуктам. В целях повышения эффективности нефтепереработки несколько исследователей недавно исследовали применение ГДО к сырой нефти вместо отдельных нефтепродуктов [3,4]. ГДО сырой нефти представляет собой новый процесс гидроочистки, о котором широко не сообщалось, и он имеет экономическую выгоду по сравнению с традиционным процессом ГДО [5]. Джарулла и др. [3] показывает, что этот новый процесс гидроочистки может значительно повысить выход средних дистиллятов. Кроме того, десульфурация цельной сырой нефти может более эффективно удовлетворить потребности природоохранного законодательства в снижении содержания серы и производстве чистого топлива в процессах нефтепереработки и, как ожидается, станет более распространенной в будущем [4].

Необходимо определить оптимальные рабочие условия для процесса ГДО для сырой нефти, чтобы получить наилучшие рабочие характеристики процесса.

Ряд переменных процесса можно рассматривать, как решающие переменные при оптимизации процесса ГДО сырой нефти в таблице 1 приведены

условия эксплуатации различных технологий ГДО применительно к различным нефтепродуктам [6]. Переменные процесса, показанные в таблице 1, давление (P), температура (T), часовая объемная скорость жидкости и отношение водорода к углеводороду (H<sub>2</sub>/HC) могут рассматриваться как переменные решения при оптимизации сырой нефти процесса ГДО.

Таблица 1 - Условия эксплуатации к различным нефтепродуктам

ГДО	T °C	P мПа	Часовая объемная скорость	H <sub>2</sub> /HC
Нафта	320	1-2	3-8	60
Керосин	330	2-3	2-5	80
Газоиль	340	2.5-4	1.5-4	140
Атмосферный остаток	370-410	8-13	0.2-0.5	≥525
гидрокрекинг	380-430	9-20	0.5-1.5	1000-2000
Вакуумный остаток	400-440	12-21	0.1-0.5	1000-2000

### Технологическая схема

Технологическая схема процесса ГДО сырой нефти показана на рис 2.

Вначале сырая нефть забирается из резервуаров для хранения и соединяется с потоком газообразного водорода. Смесь подается в ряд теплообменников, где они предварительно нагреваются. После этого смесь поступает в конвекционную и радиационную секции печи, где нагревается до необходимой температуры реакции, а затем подается в реактор, содержащий катализаторы (ВЭД).

Выходящий из реактора поток используется для предварительного нагрева шихты (сырой нефти) с помощью теплообменной системы. Затем сток охлаждается в холодильнике. После этого смесь жидкости и газов подается в сепаратор высокого давления, где из жидкости удаляются газы, такие как сероводород и водород. Затем газы сжимаются и направляются в сосуд, а жидкость проходит в сепаратор низкого давления для дальнейшего удаления газов, не удаляемых в сепараторе высокого давления.

После этого гидроочищенная сырая нефть направляется в процесс ЭЛОУ.

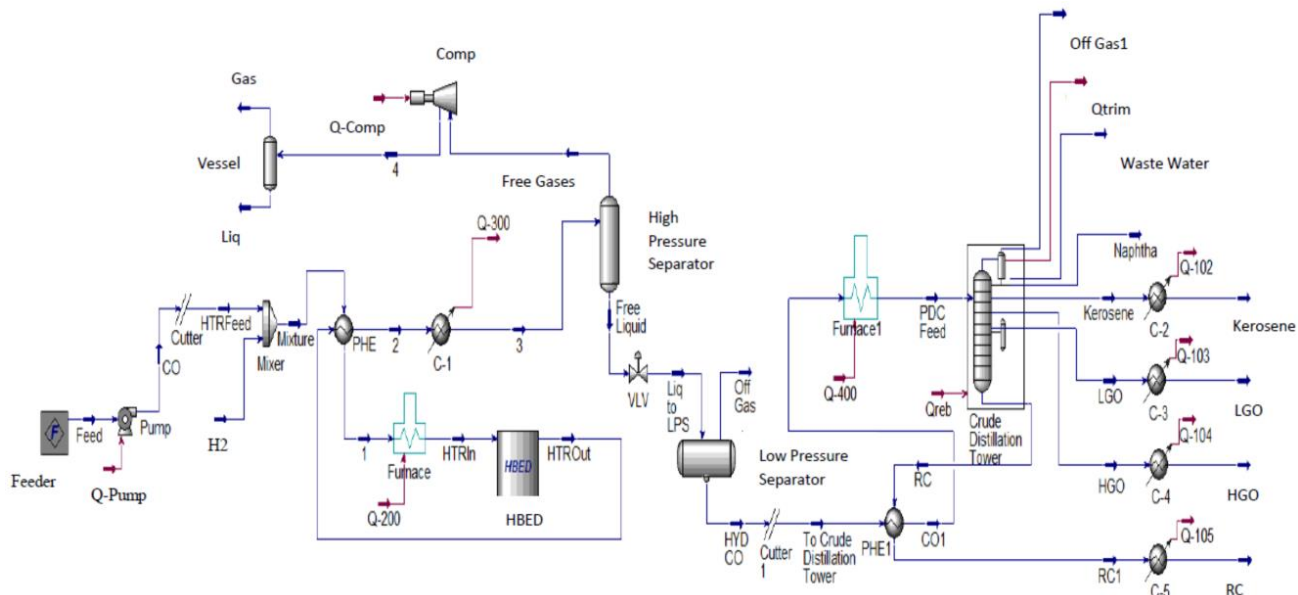


Рисунок 2 - Технологическая схема ГДО в программе Аспен Хайсис

В целом, функция установки перегонки сырой нефти заключается в перегонке и разделении сырья на различные типы нефтепродуктов, такие как отходящие газы, нефтя (N), керосин (K), легкий газойль (LGO), тяжелый газойль (HGO) и восстановленная нефть (RC). Гидроочищенная нефть предварительно нагревается в цепи теплообменников, а затем подается в печь, где окончательно нагревается до необходимой температуры и испаряется. Смешанная жидкая и паровая загрузка поступает в зону испарения колонны перегонки сырой нефти.

Жидкость из зоны испарения протекает через множество отпарных тарелок в нижней части колонны. Кроме того, впрыскивается отпарной пар для увеличения испарения и снижения содержания летучих веществ и, таким образом, для удаления более легких соединений. Пары, выходящие из зоны испарения, проходят через промывочную секцию колонны, а затем конденсируются и фракционируются на тарелках фракционной секции с двумя секциями перекачки с получением продуктов боковой вытяжки. Вся нефтя выходит из колонны через верхнюю часть колонны и после конденсации накапливается в верхнем барабане.

Из верхнего барабана часть нефтя возвращается обратно в верхнюю часть колонны, а оставшаяся часть перекачивается в стабилизатор нефтя в качестве продукта. Побочные продукты дистилляционной колонны поступают в секции

колонны отпарной колонны, где они индивидуально отпариваются для удаления растворенных более легких компонентов, которые возвращаются в колонну.

Каждый побочный продукт охлаждается и насосом направляется в резервуары для хранения.

Таким образом после ГДО сырой нефти получаем такие выходы фракций которые представлены в таблице 2

Таблица 2 - Продукты сырой перегонки.

нефть	Выход (мас%)	Уд-ный вес при 15 °С	Температура вспышки	температура
Топливные газы	0,01			
ЛПГ	0,12			
ЛН	8,98	0,665-0,68		35-120
ТН	12,4	0,735-0,75		90-178
Кер	10,8	0,785-0,8	От 40	135-250
ЛГ	17,7	0,825-0,84	От 70	200-350
ТГ	3,68	0,88-0,89	От 90	335-355
В.Н.	46,31	0,965-0,98	От 120	355+



## Катализаторы для гидроочистки

В настоящее время процессы нефтепереработки для очистки нефтепродуктов испытывают значительный рост объемов производства в связи с постоянным увеличением мирового потребления топлива. Ожидается, что потребление бензина будет расти почти на 1% в год, тогда как спрос на дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы будет расти примерно на 2% в год [7].

Чтобы удовлетворить этот растущий спрос, нефтеперерабатывающие заводы должны перерабатывать сырье из более тяжелых нефтяных фракций.

Переработка тяжелых нефтей представляет собой сложную проблему, поскольку требует повышения давления и температуры для удовлетворения особых требований по удалению серы из тугоплавких соединений [8]. В связи с этим экологические нормы были изменены на исторически более низкий уровень.

В Европе и США пределы содержания серы в настоящее время составляют от 10 до 50 частей на миллион для бензина и дизельного топлива. Кроме того, выбросы с нулевым содержанием серы нацелены в ближайшее время по всему миру. Резкое снижение содержания серосодержащих соединений в бензине и дизельном топливе привело к разработке более активных и селективных катализаторов. Однако такой глубокий уровень гидрообессеривания (ГДС) требует значительного увеличения относительной объемной активности [9].

Проблема на данный момент заключается в том, что большая часть доступной информации об этом процессе и задействованных катализаторах была получена с упором на десульфурацию легких нефтяных фракций. Сульфиды кобальта, нанесенные на оксид алюминия, и сульфиды молибдена, промотированные никелем, обычно используются на нефтеперерабатывающих заводах в качестве катализаторов гидрообессеривания (ГДС) для удаления серы из нефтяных фракций. Принято считать, что активная фаза катализаторов гидроочистки представлена слоистыми наночастицами дисульфида молибдена, декорированными атомами кобальта или никеля на торцевых гранях.

Дисперсность активного металла, степень сульфидирования и количество атомов Co или Ni на краях наночастиц MoS<sub>2</sub> являются существенными факторами при получении так называемой активной фазы CoMoS или NiMoS. Одним из признанных способов повышения активности катализаторов ГДС в реакциях гидроочистки является добавление фосфорной кислоты в пропиточный раствор.

Фосфат оказывает благотворное влияние благодаря нескольким факторам, таким как повышенная растворимость солей молибдена, стабильность пропиточного раствора и снижение взаимодействия металла с подложкой. В зависимости от условий реакции фосфорная кислота реагирует с предшественником молибдена (гептамолибдат аммония или MoO<sub>3</sub>) и дает различные фосфомолибдат-анионы, такие как дифосфопентамолибдат (P<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>23</sub><sup>6-</sup>), Кеггин (PMo<sup>12</sup>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>) и гетерополианионы Доусона (P<sub>2</sub>Mo<sub>18</sub>O<sub>62</sub><sup>6-</sup>) (НРА). Кроме того, использование различных типов органических модификаторов во время приготовления катализатора привело к получению материалов с повышенной активностью ГДС; для этого используют как хелатирующие агенты, так и добавки гликолевого типа.

## Расчетная часть (The estimated part)

### Компонентный состав нефти(молярная концентрация,%)

Углекислый газ	$C_1 := 0.15$	$x_1 := 0.0015$	$M_1 := 44$
Азот	$C_2 := 0.69$	$x_2 := 0.0069$	$M_2 := 28$
Мета	$C_3 := 26.46$	$x_3 := 0.2646$	$M_3 := 16$
Этан	$C_4 := 4.97$	$x_4 := 0.0497$	$M_4 := 30$
Пропа	$C_5 := 5.89$	$x_5 := 0.0589$	$M_5 := 44$
Изобутан	$C_6 := 1.74$	$x_6 := 0.0174$	$M_6 := 58$
Нормальный	$C_7 := 2.62$	$x_7 := 0.0262$	$M_7 := 58$
Сера	$C_8 := 1.41$	$x_8 := 0.0141$	$M_8 := 64$
Нормальный	$C_9 := 1.64$	$x_9 := 0.0164$	$M_9 := 72$
Св+ высшие	$C_{10} := 54.43$	$x_{10} := 0.5443$	

$$\Sigma C := C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + C_6 + C_7 + C_8 + C_9 + C_{10}$$

$$\Sigma C = 100$$

$$\Sigma x := x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10}$$

$$\Sigma x = 1$$

Масса кг:

$$m_1 := 1000 \cdot x_1$$

$$m_1 = 1.5$$

$$m_2 := 1000 \cdot x_2$$

$$m_2 = 6.9$$

$$m_3 := 1000 \cdot x_3$$

$$m_3 = 264.6$$

$$m_4 := 1000 \cdot x_4$$

$$m_4 = 49.7$$

$$m_5 := 1000 \cdot x_5$$

$$m_5 = 58.9$$

$$m_6 := 1000 \cdot x_6$$

$$m_6 = 17.4$$

$$m_7 := 1000 \cdot x_7$$

$$m_7 = 26.2$$

$$m_8 := 1000 \cdot x_8$$

$$m_8 = 14.1$$

молные состав газы

Углекислый

$$n_1 := \frac{m_1}{44} = 0.034$$

Азот

$$n_2 := \frac{m_2}{28} = 0.246$$

Мета

$$n_3 := \frac{m_3}{16} = 16.538$$

Этан

$$n_4 := \frac{m_4}{30} = 1.657$$

Пропа

$$n_5 := \frac{m_5}{44} = 1.339$$

Изобутан

$$n_6 := \frac{m_6}{58} = 0.3$$

Нормальный

$$n_7 := \frac{m_7}{58} = 0.452$$

сера

$$n_8 := \frac{m_8}{72} = 0.196$$

Нормальный

$$n_9 := \frac{m_9}{72} = 0.228$$

$$\Sigma N := n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 + n_8 + n_9 = 20.989$$

n % состав

----- Углекислый -----

$$C\%_1 := \frac{n_1 \cdot 100}{\Sigma N} = 0.162$$

Азот

$$C\%_2 := \frac{n_2 \cdot 100}{\Sigma N} = 1.174$$

Мета

$$C\%_3 := \frac{n_3 \cdot 100}{\Sigma N} = 78.793$$

Этан

$$C\%_4 := \frac{n_4 \cdot 100}{\Sigma N} = 7.893$$

Пропа

$$C\%_5 := \frac{n_5 \cdot 100}{\Sigma N} = 6.378$$

Изобутан

$$C\%_6 := \frac{n_6 \cdot 100}{\Sigma N} = 1.429$$

Нормальный

$$C\%_7 := \frac{n_7 \cdot 100}{\Sigma N} = 2.152$$

сева

$$C\%_8 := \frac{n_8 \cdot 100}{\Sigma N} = 0.933$$

Нормальный

$$C\%_9 := \frac{n_9 \cdot 100}{\Sigma N} = 1.085$$

определить плотность газы

Углекислый

$$\rho_1 := \frac{44}{22.4} = 1.964$$

Азот

$$\rho_2 := \frac{28}{22.4} = 1.25$$

Мета

$$\rho_3 := \frac{16}{22.4} = 0.714$$

Этан

$$\rho_4 := \frac{3}{22.4} = 0.134$$

---

Пропа

$$\rho_5 := \frac{44}{22.4} = 1.964$$

Изобутан

$$\rho_6 := \frac{58}{22.4} = 2.589$$

Нормальный

$$\rho_7 := \frac{58}{22.4} = 2.589$$

серв

$$\rho_8 := \frac{62}{22.4} = 2.768$$

Нормальный

$$\rho_9 := \frac{72}{22.4} = 3.214$$

определить абсолютную плотность

$$\Sigma \rho := \frac{\left[ \frac{C^{g_1}}{100} \cdot M_1 + \left( \frac{C^{g_2}}{100} \cdot M_2 \right) + \left( \frac{C^{g_3}}{100} \cdot M_3 \right) + \left( \frac{C^{g_4}}{100} \cdot M_4 \right) + \left( \frac{C^{g_5}}{100} \cdot M_5 \right) + \left( \frac{C^{g_6}}{100} \cdot M_6 \right) + \frac{C^{g_7}}{100} \cdot M_7 + \left( \frac{C^{g_8}}{100} \cdot M_8 \right) + \frac{C^{g_9}}{100} \cdot M_9 \right]}{22.4} = 0.966$$

определить относительную плотность

$$\rho_{\text{воз}} := \frac{0.21 \cdot 32 + 0.79 \cdot 28}{22.4} = 1.288$$

$$\rho_{\text{отн}} := \frac{\Sigma \rho}{\rho_{\text{воз}}} = 0.75$$

определить абсолютную плотность газа при  $t=40$  °C  $P=1.01$  МПа? Чему равно относительная плотность?

$$P := \frac{1.01}{0.101}$$

$$t := 40$$

Углекислый

$$\rho^2_1 := \rho_1 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 17.133$$

$$\rho_{\text{отн}_1} := \frac{\rho^2_1}{\rho_{\text{воз}}} = 13.307$$

Азот

$$\rho^2_2 := \rho_2 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 10.903$$

$$\rho_{\text{отн}_2} := \frac{\rho^2_2}{\rho_{\text{воз}}} = 8.468$$

Метан

$$\rho^2_3 := \rho_3 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 6.23$$

$$\rho_{\text{отн } 3} := \frac{\rho^2_3}{\rho_{\text{воз}}} = 4.839$$

Этан

$$\rho^2_4 := \rho_4 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 1.168$$

$$\rho_{\text{отн } 4} := \frac{\rho^2_4}{\rho_{\text{воз}}} = 0.907$$

Пропан

$$\rho^2_5 := \rho_5 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 17.133$$

$$\rho_{\text{отн } 5} := \frac{\rho^2_5}{\rho_{\text{воз}}} = 13.307$$

Изобутан

$$\rho^2_6 := \rho_6 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 22.584$$

$$\rho_{\text{отн } 6} := \frac{\rho^2_6}{\rho_{\text{воз}}} = 17.541$$

Нормальный

$$\rho^2_7 := \rho_7 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 22.584$$

$$\rho_{\text{отн } 7} := \frac{\rho^2_7}{\rho_{\text{воз}}} = 17.541$$

сера

$$\rho^2_8 := \rho_8 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 24.141$$

$$\rho_{\text{отн } 8} := \frac{\rho^2_8}{\rho_{\text{воз}}} = 18.751$$

Нормальный

пен

$$\rho^2_9 := \rho_9 \cdot \frac{273 \cdot P}{273 + t} = 28.035$$

$$\rho_{\text{отн } 9} := \frac{\rho^2_9}{\rho_{\text{воз}}} = 21.775$$

определить абсолютную и относительная плотность смес газы при  $t=80$  °C  $P=2$

Смес

$$\rho_{\text{отн}} := \frac{2}{0.101}$$

$$t_1 := 80$$

## 2 Расчет коэффициента сжимаемости углеводородных газов

Углеводороды	$T_{кр}, K$	$P_{кр}, ат$
$CH_4$	190,5	47,1
$C_2H_6$	305,4	49,5
$C_3H_8$	370,0	43,2
$nC_4H_{10}$	425,0	38,5
$iC_4H_{10}$	408,2	37,0
$nC_5H_{12}$	469,7	34,2
$iC_5H_{12}$	461,0	33,8

Определить коэффициент сжимаемости газы при  $t = 120\text{ }^{\circ}C$  и  $P = 60\text{ кгс/см}^2$ .

Рассчитываем приведенную температуру и приведенное давление:

$$t_2 := 120$$

$$P_2 := 60$$

$$T_{кр1} := 190.5 \quad \text{Мета}$$

$$T_{кр2} := 305.4 \quad \text{Этан}$$

$$T_{кр3} := 370.0 \quad \text{Пропа}$$

$$T_{кр4} := 408.2 \quad \text{Нормальный}$$

$$T_{кр5} := 425.0 \quad \text{Изобутан}$$

$$T_{кр6} := 461.0 \quad \text{Нормальный}$$

$$T_{кр7} := 469.7 \quad \text{Изопента}$$

$$P_{кр1} := 47.1 \quad \text{Мета}$$

$$P_{кр2} := 49.5 \quad \text{Этан}$$

$$P_{кр3} := 43.2 \quad \text{Пропа}$$

$$P_{кр4} := 38.5 \quad \text{Нормальный}$$

$$P_{кр5} := 37.0 \quad \text{Изобутан}$$

$$P_{кр6} := 34.2 \quad \text{Нормальный}$$

$$P_{кр7} := 33.8 \quad \text{Изопента}$$

н



Какой объем будет занимать метана при  $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 60\text{ ат}$ ?

Определяем приведенную температуру и давление:

$$t_3 := 100$$

$$P_3 := 60$$

Мета

$$T_{пр} := \frac{273 + t_3}{T_{кр1}} = 1.958$$

$$P_{пр} := \frac{P_3}{P_{кр1}} = 1.274$$

$$z := 0.98$$

Определяем секундный объемный расход

$$V_c := V_1 \cdot \frac{273 + t_3}{273} \cdot \frac{z}{P_3} \cdot \frac{1 \cdot 1000000}{3600} = 4.73 \frac{\text{cm}^3}{\text{c}}$$

Определяем площадь поперечного сечения трубы:

$$d := 0.5$$

$$F_{тр} := \frac{\pi \cdot d^2}{4} = 0.196 \text{ см}^2$$

Определяем линейную скорость:

$$u := \frac{V_c}{F_{тр} \cdot 100} = 0.241 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Определить диаметр трубы для того, чтобы  $1000\text{ м}^3/\text{ч}$  этана при  $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P = 3.5\text{ ат}$ . вытекало со скоростью  $0.5\text{ м/с}$ .

Находим объем газа при данных условиях:

$$P_4 := 3.5$$

$$t_4 := 50$$

$$V1 := 1000$$

$$u_4 := 0.5$$

$$V_{пр} := \frac{V1 \cdot (273 + t_4)}{237 \cdot P_4} = 389.391$$

## Расчет реактора гидроочистки бензина

Определим глубину обессеривания:

$$SO_2 := 1.41 \quad Sr := 0.02$$

$$(SO_2 - Sr) \div SO_2 \cdot 100 = 98.582$$

## Расход водорода на гидроочистку

Расход водорода в промышленных условиях складывается из следующих составляющих:

- 1) расход водорода на химическую реакцию (гидрогенолиз сераорганических соединений и гидрирование непредельных углеводородов);
- 2) отдув циркуляционного ВСТ для поддержания заданной концентрации водорода;
- 3) расход на растворение в гидрогенизате;
- 4) потери из-за механических неплотностей в аппаратуре и коммуникациях.

### I Расход водорода на реакции

Расход водорода на химическую реакцию зависит от содержания серы, азота, непредельных углеводородов. Расход водорода на гидрогенолиз сернистых соединений ( $G_1$ ) можно рассчитать по формуле

$$mk := 0.125 \quad G_{ord} := 0.03$$

$$G_1 := mk \cdot SO_2 = 0.176$$

$G_1$  расход 100 %-ного водорода, % масс. на сырье

### Расход водорода на отдув и потери через неплотности

$$K_{vt} := 100 \quad M_1 := 2 \quad p := 966$$

Потери водорода через неплотности ( $G_{нп}$ %)

$$G_{нп} := \left[ \frac{K_{vt} \cdot 0.01 \cdot M_1 \cdot 100}{22.4 \cdot p} \right] = 9.243 \times 10^{-3}$$

Зная йодное число, мы можем определить содержание непредельных углеводородов в сырье:

$$I_{ch} := 64 \quad M := 113.125 \quad N_{iv} := I_{ch} \cdot M \div 254 = 28.504\%$$

Расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов рассчитывается по формуле:

---

$$G3 := (2 \cdot N_{H^+}) + 113.25 = 0.1\%3 \quad +$$

### Расход водорода на растворение

Для приближенных расчетов общего расхода водорода можно использовать ориентировочные данные по расходу водорода на растворение

$$G4 = 0,058\% \text{ масс.}$$

Количество ЦВСТ, подаваемого в реакционную систему  $V_g := 0.95$

$$V_{cg} := V_g \cdot K_{Vg} = 95 \quad G4 := 0.058$$

Общий расход водорода в процессе гидроочистки будет складываться из водорода, поглощаемого при химической реакции, абсорбируемого в сепараторе высокого давления и механически теряемого

$$G_{h2} := G1 + G_{otd} + G_{nep} + G3 + G4 = 0.777$$

Расход ЦВСТ на 100 кг сырья находим по формуле:  $M_c := 7.7$

$$G_c := (100 \cdot K_{Vg} \cdot M_c) + (p \cdot 22.4) = 3.558$$

Общий расход ЦВСТ составит

$$G_{ob} := \left( \frac{68840}{100} \right) \cdot G_c = 2.45 \times 10^3$$

Расход свежего ВСТ на гидроочистку равен

где 0,42 - содержание водорода в свежем водородсодержащем газе, масс

$$G_h := \frac{G_{h2}}{0.42} = 1.85$$

### Материальный баланс реактора

Если принять равномерное распределение атомов серы по длине углеводородной цепочки, то при гидрогенолизе сероорганических соединений с разрывом у атома серы выход газа составит:

$$B_z := 0.3 \cdot SO_2 = 0.423$$

Тогда выход гидрогенизата будет равен:

$$B_{zz} := 100 - B_z = 0.3 = 99.277$$

Рассчитываем выход сероводорода по формуле:

$$B_{h2s} := SO_2 \cdot \frac{34}{32} = 1.498$$

Таким образом, балансовым сероводородом поглощается 0,088 % масс. водорода:

$$1.498 - SO_2 = 0.088$$

Количество водорода, вошедшего при гидрировании в состав бензина:

$$0.034 - 0.088 = -0.054$$

Уточнённый выход бензина составит:

$$B_6 := B_{гг} - 0.054 = 99.223$$

**Расчет реактора**

### Размеры реактора

Определяют объем катализатора в реакторе (VK) по формуле  $w := 4$

$V_{c1} := 95$   $V_c$  объем сырья при 20 оС, м<sup>3</sup>/ч;

$$V_k := \frac{V_{c1}}{w} = 23.75$$

Объем паров сырья ( $V_c$ ) на входе в реактор, м<sup>3</sup>/с, при  $e=1,0$  ( $e$  доля отгона)

$$V_{c11} := 22.4 \cdot [(285 + 273) \div 273] \cdot (0.1 \div 2.8) \cdot (1 \div 3600) \cdot 0.2 \cdot (68840 \div 113.125) = 0.055$$

Находят секундный объем смеси паров сырья и ЦВСГ при температуре и давлении на входе в реактор ( $V_{cm}$ ) по формуле

$$V_{vsg} := \left( \frac{68840}{p} \right) \cdot K_{vsg} \cdot [(285 + 273) \div 273] \cdot \left( \frac{0.1}{2.8} \right) \cdot \left( \frac{1}{3600} \right) \cdot 1 = 0.145$$

$$V_{cm} := V_{c11} + V_{vsg} = 0.2$$

$$F1 := \frac{V_{vsg}}{0.12} = 1.204$$

$$D1 := \sqrt{(4 \cdot F1) \div 3.14} = 1.239$$

определяю высоту слоя катализатора

$$H_{kat} := \frac{V_k}{D1} = 19.176$$

Реактор заполняют катализатором на высоту 2/3 высоты цилиндрической части аппарата, следовательно, высота цилиндрической части реактора

$$H_{cik} := H_{kat} \cdot \frac{3}{2} = 28.764 \mu := (285 + 273) \cdot (6.6 - 2.25 \cdot \log(10) 71) \cdot 10^{-8} = -8.546 \times 10^{-4}$$

определяю высоту слоя катализатора

$$H_{kat} := \frac{V_k}{Dl} = 19.176$$

Реактор заполняют катализатором на высоту  $2/3$  высоты цилиндрической части аппарата, следовательно, высота цилиндрической части реактора

$$H_{cik} := H_{kat} \cdot \frac{3}{2} = 28.764 \text{ м} := (285 + 273) \cdot (6.6 - 2.25 \cdot \log(10) 71) \cdot 10^{-8} = 8.546 \times 10^{-4}$$

$$H := H_{cik} + 2 \cdot Dl = 31.241$$

Установочная высота реактора  $H = 31.241$  м, и  $d = 1,24$  м

### Расчет гидравлического сопротивления реактора

Для расчета величины гидравлического сопротивления слоя катализатора

$$\gamma_n := 670 \quad \gamma_k := 850 \quad V_{reak} := V_{c11} + V_{vg} = 0.2 \quad p_{11} := (G_c + G_h) \div (V_{c11} + V_{vg}) = 27.07$$

$$E := 1 - \left( \frac{\gamma_n}{\gamma_k} \right) = 0.212 \quad u_l := 4 \cdot V_{reak} = 0.799$$

$$PH := \left[ 150 \cdot (1 - E)^2 \cdot 0.1 \cdot \mu \cdot u_l \right] \div (E^3 \cdot Dl^2) + \left[ 1.75 \cdot (1 - E) \cdot p_{11} \cdot u_l^2 \right] \div (E \cdot Dl \cdot 9.8) \cdot 1000 = 8.841 \times 10^3$$

$$\Delta P := 7.42 \cdot PH = 6.56 \times 10^4$$

### Тепловой расчет реактора

$$C_n := 14.25 \quad q_n := 126000 \quad Q_c := 1305 \quad C_{vg} := 5.23 \cdot 10^3$$

$$\Delta C_n := C_n \cdot 0.94 = 13.395$$

$$Q_n := \frac{(\Delta C_n \cdot q_n)}{113.125} = 1.492 \times 10^4$$

## Заключение (Conclusion)

Использование процесса облагораживания позволяет значительно улучшить качество нефтепродуктов. Снижается содержание серы в топливе, что благоприятно влияет на экологию окружающей среды, уменьшается количество, азотистых соединений, металлоорганических соединений, негативно влияющих на работу двигателя в целом. С применением более активного катализатора добиваются положительных оценок со стороны качества и экологии. Требуется разработка.

Добавление гликолей к пропиточному раствору, приготовленному растворением  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в воде, приводит к увеличению диспергирования Mo на поверхности сульфидных катализаторов по соотношению Mo/Al. Как дисперсность Mo по соотношению Mo/Al, так и активность ГДС и ГДН катализаторов гидроочистки СРГО уменьшаются в

следующем порядке: NiMo-ДЭГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> NiMo-ЭГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> NiMo-ТЕГ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следовательно, положительное влияние гликолей на активность ГДС и ГДН можно объяснить улучшенным диспергированием Мо на поверхности сульфидных катализаторов, приготовленных с добавками гликолевого типа.

Наибольшую дисперсность Мо и активность показал катализатор с ДЭГ, который в 2,8 раза активнее в ГДС прямогонного газойля, чем аналогичный катализатор, приготовленный без добавки. Сравнение отношений Ni/Al и Mo/Al на поверхности NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов в оксидном и сульфидном состоянии позволяет сделать вывод о значительном перераспределении активных металлов в процессе сульфидирования. Кроме того, заметное влияние на этот процесс оказывает природа органической добавки. Для более глубокого понимания влияния природы гликоля на дисперсию наночастиц сульфидов и каталитические свойства необходимо провести тщательное изучение механизма сульфидирования с использованием H<sub>2</sub>S или диметилдисульфида в качестве сульфидирующего агента.

## Список литературы (List of literature)

1. Мухсин, WAS; Чжан, Дж.; Ли, Дж. Моделирование и оптимизация процесса гидроочистки сырой нефти с использованием нейронных сетей. хим. англ. Транс. 2016, 52, 211–216.
2. Родригес, Массачусетс; Анчейта, Дж. Моделирование гидрообессеривания (ГДС), гидродеазотирования (ГДН) и гидрирования ароматические углеводороды (HDA) в установке гидроочистки вакуумного газойля. Энергетическое топливо 2004, 18, 789–794.
3. Джарулла, А.Т.; Муджтаба, И.М.; Вуд, А.С. Оценка кинетических параметров и моделирование реактора с орошаемым слоем для гидрообессеривания сырой нефти. хим. англ. науч. 2011, 66, 859–871.
4. Джарулла, А.Т.; Муджтаба, И.М.; Вуд, А.С. Гидроочистка сырой нефти от небольшой лабораторной пилотной установки до крупномасштабной Реактор со струйным слоем: Анализ эксплуатационных вопросов посредством моделирования. Энергетическое топливо 2012, 26, 629–641.
5. Мухсин, В. ; Чжан, Дж. Моделирование и оптимальная работа процесса гидроочистки сырой нефти с атмосферной перегонкой модуль, использующий стекированные нейронные сети. В компьютерной химической инженерии; Антонио Эспуна, М.Г., Луис, П., ред.; Эльзевир: Амстердам, Нидерланды, 2017 г.; стр. 2479–2484.
6. Анчейта, Дж. Моделирование процессов и реакторов для повышения качества тяжелой нефти; CRC Press, Taylor & Francis Group: Бока-Ратон, Флорида, США, 2013.
7. Рынок катализаторов для нефтеперерабатывающих заводов, глобальные тенденции и прогнозы до 2019 г. (отчет об исследовании рынка), рынки и Рынки. Доступно в Интернете: <https://www.marketsandmarkets.com> (по состоянию на 20 ноября 2018 г.).
8. Спейт, Дж. Г.; Деккер, М. Десульфурация тяжелой нефти и остатков, 2-е изд.; Марсель Деккер, Inc.: Нью-Йорк, Нью-Йорк, США, 2000 г.; ISBN 0-8247-8921-0.

9. Хенсен, Э.Дж.М. Катализ гидрообессеривания и механизм нанесенных сульфидов переходных металлов; Эйндховен Технический университет: Эйндховен, Нидерланды, 2000 г.; ISBN 90-386-2871-4.
10. Г. А. Сарданашвили. Современные методы теории поля. 1. Геометрия и классические поля (Изд. УРСС, М., 1996, 2011)