

**Казанский Федеральный Университет.**

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

**Kazan Federal University.**

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

**Изучение процесса гидроочистки дизельного топлива**

**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 РАЕ<sup>2</sup>

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

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

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

Alim.Kemalov@kpfu.ru

**Аннотация:** Технологические параметры гидроочистки в каждом конкретном случае определяются соответственно качеством перерабатываемого сырья, требованиями к качеству получаемой продукции и типом используемого катализатора, которые указаны в задании на проектирование.

**Ключевые слова:** технологические параметры гидроочистки, гидрогенизат, дизельная фракция, параметры процесса, расчет, проектирование процесса.

**Abstract:** The technological parameters of hydrotreating in each specific case are determined, respectively, by the quality of the processed raw materials, the quality requirements for the products obtained and the type of catalyst used, which are specified in the design assignment.

**Keywords:** technological parameters of hydrotreating, hydrogenizate, diesel fraction, process parameters, calculation, process design.

Гидрогенизат из газосепаратора 8 направляется в колонну 11 для отгонки бензина. Снизу колонны 11 выводится целевой продукт—гидроочищенное дизельное топливо. Моноэтаноламин, насыщенный сероводородом, из абсорберов 6 и 9 направляется в десорбер 10, с верха которого выводится сероводород, а с низа регенерированный моноэтаноламин после охлаждения подается в абсорберы 6 и 9.

Технологические параметры гидроочистки в каждом конкретном случае определяются соответственно качеством перерабатываемого сырья, требованиями к качеству получаемой продукции и типом используемого катализатора, которые указаны в задании на проектирование. В качестве примера в табл. 1 приведены технологические параметры гидроочистки некоторых нефтяных фракций на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. В указанных условиях гидроочистки термодинамическое равновесие всех реакций гидрирования органических соединений серы и непредельных углеводородов практически нацело смещено вправо, и глубина гидрогенолиза определяется кинетическими факторами. Тепловые эффекты этих реакций приведены в табл. 2.

Скорость гидрогенолиза (  $r$  ) сернистых соединений в литературе описывают уравнением

$$r = dS/d\tau = kS^n, \quad (1.1)$$

где  $S$  — содержание серы в продукте, % (масс.);

$n$  — порядок реакции (при гидрогенолизе индивидуальных сернистых соединений  $n=1$ , при гидрогенолизе нефтяных фракций обычно  $1 < n < 2$ );

$k$  — константа скорости реакции.

Таблица 1. Параметры гидроочистки нефтяных фракций на алюмокобальтмолибденовом катализаторе

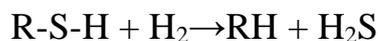
Сырьё	Содержание серы в % (масс.)		Температура, °С	Давление, МПа	Объёмная скорость, ч <sup>-1</sup>	Отношение Н <sub>2</sub> /сырьё, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
	В сырьё	В целевом продукте				
Прямогонный бензин 85-180 °С	0,001-0,10	0,0001	250-300	2-3	5	150
Прямогонный бензин 85-180 °С (85 %) и бензин термического крекинга (15 %)	0,1-0,2	0,0001	250-300	2-3	4	150
Прямогонная керосино-газойлевая фракция	1,5	0,15	300-400	4-5	3	200
Прямогонная керосино-газойлевая фракция (70 %) и газойлевая фракция каталитического крекинга (30 %)	1,5	0,15	330-400	4-5	2	300
Вакуумный газойль	2,5	0,5-1,0	350-400	4-5	2	400

Таблица 2. Тепловой эффект реакции гидрирования органических соединений серы\*

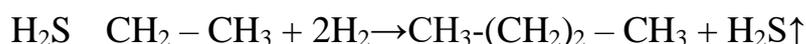
Реакция	q, кДж/моль		q, кДж/кг серы	
	300 К	800 К	300 К	800 К
$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	59	67	1850	2100
$RSR' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$	105	112	3300	3500
$RSSR' \rightarrow 3H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$	134	162	4200	5060
$S - 2H_2 \rightarrow_{H} C_4H_{10} + H_2S$	113	122	3600	3810
$S + 2H_2 \rightarrow_{H} C_5H_{12} + H_2S$	104	118	3260	3700
$S + 4H_2 \rightarrow_{H} C_4H_{10} + H_2S$	261	278	8150	8700

Тепловой эффект реакции гидрирования олефинов в условиях гидроочистки можно принять равным 126 кДж/моль, моноциклических ароматических углеводородов — 214 кДж/моль.

Реакции меркаптанов:

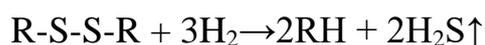


Реакции сульфидов:



S

Реакции дисульфидов:



Реакция тиофенов:

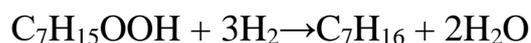


Кроме того, на катализаторе протекают реакции гидрирования кислородных и азотистых соединений.

Реакции фенолов:



Реакции гидроперекиси гептана:



Реакции пиррола:



Часто наблюдаемый второй порядок объясняется неодинаковой реакционной способностью сернистых соединений, содержащихся в нефтяных

фракциях

$$d_r = dV/G' \quad (1.2)$$

где  $dV$  — элемент объема реактора, м<sup>3</sup>;

$G'$  — подача сырья в реактор, М<sup>3</sup>/ч.

Подставив это выражение  $d_r$  в уравнение (1.1),

получим

$$r = G' dS/dV = k \cdot S^n \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) будет использовано далее для расчета реакционного объема при гидроочистке нефтяных фракций

В схемы перспективных нефтеперерабатывающих заводов обязательно включают процессы гидроочистки дизельных фракций, полученных при прямой перегонке нефти и в деструктивных термических и каталитических процессах. Гидроочистка либо входит в состав комбинированной установки (например, ЛК-бу), либо включается в схему завода в виде отдельной установки. Годовая мощность по сырью вводимых в действие типовых установок гидроочистки составляет 2 млн.

Принята модель адиабатического реактора идеального вытеснения.

### 3.1. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:

1. Производительность установки по сырью  $G=2$  млн.т./год.

2. Характеристика сырья: фракционный состав 200-350°С; плотность  $P.=850$  кг/м<sup>3</sup>; содержание серы  $S_O=2$  %(масс.), в том числе меркаптановой  $S_M=0,1$ %(масс.), сульфидной  $S_C=1,0$  %(масс.), дисульфидной  $S_D=0,2$  %(масс.) и тиофеновой  $S_T=0,7$ %(масс.); содержание непредельных углеводородов 10%(масс.) на сырье.

3. Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе  $S_K < 0,2$  %(масс.), т.е. степень, или глубина гидрообессеривания должна быть 90%.

4. Гидроочистка проводится на алюмокобальтмолибденовом катализаторе

при давлении  $P = 4$  МПа, кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью  $= 200$  нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

5. Кинетические константы процесса:  $k = 4,62 \cdot 10^6$ ,  $E = 67040$  кДж/моль,  $n = 2$ .

### 3.2. ВЫХОД ГИДРООЧИЩЕННОГО ТОПЛИВА.

Выход гидроочищенного дизельного топлива  $V_{д.т}$ , % (МАСС.) на исходное сырьё равен

$$V_{д.т} = 100 - V_б - V_г - \Delta S, \quad (1.4)$$

Где  $V_б$ ,  $V_г$ ,  $\Delta S$  - выходы бензина, газа и количество удаленной из сырья серы соответственно на сырье (масс.).

Бензин и газ образуют преимущественно при гидрогенолизе сернистых соединений. Присредней молекулярной массе 209 в 100 кг сырья содержится  $100:209 = 0,48$  кмоль, 2 кг серы содержат  $2:32 = 0,36$  кмоль серы, т.е. серосодержащие молекулы составляют 13% от общего числа молекул. Если принять равномерное распределение атомов серы по длине углеводородной цепочки, то при гидрогенолизе сероорганических соединений с разрывом у атома серы выход бензина и газа составит

$$V_б = \Delta S = 1.8\%(\text{масс.}); \quad (1.5) \quad V_г = 0.3\Delta S = 0.54\%(\text{масс.}). \quad (1.6)$$

Тогда выход дизельного топлива будет равен  $V_{д.т} = 100 - 1.8 - 0.54 - 1.8 = 95.86\%(\text{масс.})$ .

Полученная величина в дальнейших расчетах уточняется после определения количества водорода, вошедшего в состав дизельного топлива при гидрогенолизе сернистых соединений и гидрировании непредельных углеводородов. Полученные значения выхода газа, бензина и дизельного топлива далее будут использованы при составлении материального баланса установки и реактора гидроочистки.

### 3.3. РАСХОД ВОДОРОДА НА ГИДРООЧИСТКУ.

Водород в процессе гидроочистки расходуется на 1) гидрогенолиз сероорганических соединений, 2) гидрирование непредельных углеводородов, 3) потери водорода с отходящими потоками (отдувом и жидким гидрогенизатом). Расход водорода на гидрогенолиз сероорганических соединений можно найти по формуле

$$G_1 = m \Delta S, \quad (1.7)$$

где  $G_1$  - расход 100%-го водорода, % (масс.) на сырьё;

$\Delta S$  - количество серы, удаляемое при гидроочистке, % (масс.) на сырьё;

$m$  - коэффициент, зависящий от характера сернистых соединений.

Поскольку в нефтяном сырьё присутствуют различные сернистые соединения, определяют расход водорода на гидрогенолиз каждого из них, и полученные результаты суммируются.

Значение  $m$  для свободной серы равно 0,0625, для меркаптанов - 0,062, циклических и алифатических сульфидов - 0,125, дисульфидов - 0,0938, тиофенов - 0,250 и бензотиофенов - 0,187.

Наиболее стабильны при гидроочистке тиофеновые соединения, поэтому при расчете принимаем, что вся остаточная сера (0,2% масс. на сырьё) в гидрогенизате - тиофеновая, а остальные сероорганические соединения разлагаются полностью.

При этом получаем  $G_1 = 0,1 \cdot 0,062 + 1,0 \cdot 0,125 + 0,2 \cdot 0,0938 + (0,7 - 0,2) \cdot 0,25 = 0,275$ .

Расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов равен

$$G_2 = 2 \Delta C_H / M, \quad (1.8)$$

где  $G_2$  - расход 100%-го водорода, % (масс.) на сырьё;

$\Delta C_H$  - разность содержания непредельных углеводородов в сырьё и гидрогенизате, % (масс.) на сырьё, считая на моноолефины;

$M$  - средняя молекулярная масса сырьё.

Среднюю молекулярную массу сырьё рассчитываем по следующей эмпирической формуле:

$$M = 44,29d_{15}^{15} / 1,03-d_{15}^{15} = 44,29 \cdot 0,85 / 1,03 - 0,85 = 209. \quad (1.9)$$

Принимая, что степень гидрирования непредельных углеводородов и гидрогенолиза сернистых соединений одинакова, находим

$$G_2 = 2 \cdot 10 \cdot 9 / 209,16 = 0,086$$

Мольную долю водорода, растворенного в гидрогенизате, можно рассчитать из условий фазового равновесия в газосепараторе высокого давления

$$X'_{H_2} = Y'_{H_2} / K_p = 0,8 / 30 = 0,027 \quad (1.10)$$

где  $X'_{H_2}$ ,  $Y'_{H_2}$  – мольные доли водорода в паровой и жидкой фазах (в рассматриваемом примере  $Y'_{H_2}$  равняется мольной или объёмной концентрации водорода в циркулирующем газе);

$K_p$  – константа фазового равновесия (для условий газосепаратора высокого давления при 40°C и 4 МПа  $K_p = 30$ ).

Потери водорода от растворения в гидрогенизате  $G_3$  (масс.) на сырьё составляют

$$G_3 = \frac{X'_{H_2} M_{H_2} \cdot 100}{X'_{H_2} M_{H_2} + (1 - X'_{H_2}) M} = \frac{0,027 \cdot 2 \cdot 100}{0,027 \cdot 2 + 0,973 \cdot 209} = 0,026 \% \text{ (масс.)}. \quad (1.11)$$

Кроме этих потерь имеют место потери водорода за счет диффузии водорода через стенки аппарата и утечки через неплотность, так называемые механические потери. По практическим данным, эти потери составляют около 1 % от общего объёма циркулирующего газа. Механические потери  $G_4$  (масс.) на сырьё равны

$$G_4 = \kappa \cdot 0,01 \cdot M_{H_2} \cdot 100 / (\rho \cdot 22,4), \quad (1.12)$$

где  $\kappa$  – кратность циркуляции водородсодержащего газа,  $\text{нм}^3/\text{м}^3$ ,

$\rho$ -плотность сырья, кг/м<sup>3</sup>.

Таким образом  $G_4 = 400 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 100 / (850 \cdot 22,4) = 0,042$  % (масс.).

На установку гидроочистки обычно подается водородсодержащий газ (ВСГ) с установок каталитического риформинга, в котором концентрация водорода колеблется от 70 до 85 % (об.). Ниже приведен состав газа, получаемый на установке каталитического риформинга 35 -11 -1000 при производстве компонента автомобильного бензина с октановым числом по моторному методу, равным 85:

Содержание компонента	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	∑C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5+</sub>
% (об.)	85.0	7.0	5.0	2.0	1.0	-
% (масс.)	29.4	19.4	26.0	15.2	10.0	-

Для нормальной эксплуатации установок гидроочистки содержание водорода в циркулирующем газе должно быть не ниже 70 % (об.). Уменьшению концентрации водорода способствуют следующие факторы: 1) химическое потребление водорода на реакции гидрирования и гидрогенолиза; 2) растворение водорода в жидком гидрогенизате, выводимом с установки; 3) образование газов гидрокрекинга, которые, накапливаясь в циркулирующем ВСГ, разбавляют водород.

Концентрация водорода в системе повышается за счет растворения углеводородных газов в жидком гидрогенизате и увеличения концентрации H<sub>2</sub> в водородсодержащем газе, поступающем с установок риформинга. Для поддержания постоянного давления в системе объем поступающего и образующегося газа должен быть равен объему газа, отходящего из системы и поглощённого в ходе химической реакции.

Объёмный баланс по водороду и углеводородным газам записывают в следующем виде:

$$V_0 y_0 = V_P + V_{\text{отд}} y \quad (1.13)$$

$$V_0 (1 - y_0) + V_{\text{г.к}} = V_A + V_{\text{отд}} (1 - y), \quad (1.14)$$

где  $V_0, V_P, V_{\text{отд}}, V_{\text{Г.к}}, V_{\text{Г.к}}$  - объемы свежего ВСГ, химически реагирующего и сорбируемого гидрогенизатором водорода, отдува, газов гидрокрекинга и газов, адсорбируемых жидким гидрогенизатором соответственно,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;

$y, y_0$  – объёмные концентрации водорода в свежем и циркулирующем ВСГ.

Наиболее экономичный по расходу водорода режим без отдува ВСГ можно поддерживать, если газы, образующиеся при гидрокрекинге, и газы, поступающие в систему со свежим ВСГ, полностью сорбируются в газосепараторе в жидком гидрогенизате, т. е.:

$$V_0(1-y') + V_{\text{Г.к}} \leq V_A \quad (1.15)$$

Реализации этого условия способствует увеличение концентрации водорода в свежем ВСГ, уменьшение реакций гидрокрекинга и повышение давления в системе. Если балансовые углеводородные газы полностью не сорбируются, то часть их выводится с отдувом. Решением системы уравнений (1.13) и (1.14) получаем объем газов отдува

$$V_{\text{отд}} = V_P(1-y_0) + (V_{\text{Г.к}} - V_A)y_0' / y_0' - y_0 \quad (1.16)$$

Объем водорода в отдуваемом газе равен  $y_{\text{отд}}y'$ . Тогда общий расход водорода при гидроочистке с учетом газа отдува составит

$$V_P + V_{\text{отд}} = V_P(1 + (1-y_0') y_0' / y_0' - y_0') \quad (1.17)$$

Расчет рекомендуется вести на 100 кг исходного сырья, так как при этом абсолютные значения расходных показателей (в % масс.) можно использовать с размерностью кг:

$$V_P = 0,387 \cdot 22,4 / 2 = 4,34 \text{ м}^3, \quad V_{\text{Г.к}} = 0,54 \cdot 22,4 / M_{\text{Г.к}} = 0,54 \cdot 22,4 / 37 = 0,33 \text{ м}^3,$$

где  $M_{\text{Г.к}}$  — средняя молекулярная масса газов гидрокрекинга; при одинаковом мольном содержании газов  $C_1, C_2, C_3$  и  $C_4$  она равна:  $M_{\text{Г.к}} = (16 + 30 + 44 + 58) / 4 = 37$ .

Количество углеводородных газов, абсорбируемых жидким гидрогенизатором, можно определить, если допустить, что циркулирующий водородсодержащий газ принятого состава находится в равновесии с жидким

гидрогенизатор. Содержание отдельных компонентов в циркулирующем газе и константы фазового равновесия в условиях газосепаратора высокого давления (40 °С и 4,0 МПа) приведены ниже:

Содержание компонента $y_i'$ , мол. доли	0,20	0,05	0,02	0,01
Константа фазового равновесия $K_{Pi}$	3,85	1,2	0,47	0,18

Количество абсорбированного компонента  $i$  в кг на 100 кг гидрогенизата равно

$$g_i = X_i' \cdot M_i \cdot 100 / M_{r1} \quad (1.18)$$

Количество абсорбированного компонента  $i$  ( $v_i$ , м<sup>3</sup> на 100 кг гидрогенизата) составляет

$$v_i = g_i \cdot 22.4 / M_i = x_i' \cdot 100 \cdot 22.4 / M_{r1} \quad (1.19)$$

Подставляя в выражение (1.19) соответствующие значения  $x_i' = y_i' / K_{Pi}$ , получим объем каждого компонента, растворенного в гидрогенизате

$$V_{C_{H4}} = 0.2 \cdot 100 \cdot 22.4 / 3.85 = 0.556 \text{ м}^3 \quad V_{C_{2H6}} = 0.05 \cdot 100 \cdot 22.4 / 1.2 = 0.446 \text{ м}^3$$

$$V_{C_{3H8}} = 0.02 \cdot 100 \cdot 22.4 / 0.47 = 0.455 \text{ м}^3 \quad V_{C_{4H10}} = 0.01 \cdot 100 \cdot 22.4 / 0.18 = 0.595 \text{ м}^3$$

Суммарный объем абсорбированных газов будет равен  $v_a = 2,052 \text{ м}^3$ .

Балансовый объем углеводородных газов, поступающих в газосепаратор (газы гидрокрекинга и вносимые со свежим ВСГ), по формуле (1.15) составляет

$$4,34(1 - 0,85) + 0,33 = 0,98 < v_a.$$

Поскольку выполняется требование уравнения (1.15), возможна работа без отдува части циркулирующего ВСГ. Таким образом, общий расход водорода в процессе гидроочистки будет складываться из водорода, поглощаемого при химической реакции, абсорбируемого в сепараторе высокого давления и механически теряемого:

$$G_{H2} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 = 0,275 + 0,086 + 0,026 + 0,042 = 0,429 \text{ (масс.)}. \quad (1.20)$$

Расход свежего ВСГ на гидроочистку равен  $G_{H_2}^0 = G_{H_2}/0,29 = 0,429/0,29 = 1,48\%$  (масс.), (1.21)

где 0.29 — содержание водорода в свежем водородсодержащем газе, % (масс.).

Полученные значения расхода водорода и свежего ВСГ далее будут использованы при составлении материального баланса установки и реактора гидроочистки.

### Материальный баланс установки

На основе полученных данных можно составить материальный баланс установки (табл. 2.3). Вначале рассчитываем выход сероводорода

$$V_{H_2S} = \Delta S M_{H_2S}/M_S = 1,8-34/32 = 1,91 \% \text{ (масс.)}. \quad (1.22)$$

Таким образом, балансовым сероводородом поглощается 0,11% (масс.) водорода ( $1,91 - 1,80 = 0,11\%$ ).

Количество водорода, вошедшего при гидрировании в состав дизельного топлива, равно

$$G_1 + G_2 - 0,11 = 0,275 + 0,086 - 0,11 = 0,251\% \text{ (масс.)}. \quad (1.23)$$

Уточненный выход гидроочищенного дизельного топлива  $95,86 + 0,251 = 96,111\%$  (масс.) (1.24)

Выход сухого газа, выводимого с установки, складывается из углеводородных газов, поступающих со свежим ВСГ, газов, образующихся при гидрогенолизе, а также абсорбированного гидрогенизатором водорода:

$$1,48 (1 - 0,29) + 0,54 + 0,026 = 1,62\% \text{ (масс.)}. \quad (1.25)$$

На основе полученного материального баланса проводим расчет реакторного блока установки гидроочистки.

## Расчет объема катализатора

Основным уравнением для расчета объема катализатора является уравнение (1.3). При интегрировании уравнения (1.3) получаем

$$V = G' \int_{S_0}^{S_K} dS/r = G' \int_{S_0}^{S_K} dS/(kS^n) \quad (1.26)$$

где  $S_0$  и  $S_K$ —начальное и конечное содержание серы, % (масс.).

Уравнение (1.26) аналитически не решается, поскольку с увеличением глубины обессеривания температура процесса повышается и значение  $k$  изменяется.

Используем для решения графо-аналитический метод, который включает следующие этапы: 1) составление материального баланса реактора; 2) определение температуры реакционной смеси при различных глубинах обессеривания из уравнения теплового баланса; 3) для соответственных значений глубины обессеривания и температуры определение  $k$ , а затем  $r$ ; 4) построение кривой зависимости обратной скорости  $1/r$  от остаточного содержания серы  $\Delta S$  в координатах  $1/r - \Delta S$ ; площадь под кривой в интервале от  $S_0$  до  $S$  численно равна интегралу

$$\int_{S_0}^{S_K} dS/r$$

5) Определение требуемого объема реактора  $V$  по уравнению (1.26).

### 5.1. Материальный баланс реактора.

В реактор поступает сырье, свежий водородсодержащий газ и циркулирующий водородсодержащий газ (ЦВСГ). Состав ЦВСГ приведен ниже:



Мольная доля  $y'$  0,720 0,200 0,050 0,020 0,010

Массовая доля  $y$  0,192 0,427 0,201 0,103 0,077

Средняя молекулярная масса ЦВСГ  $M_{ц}$  равна

$M_{ц} = \sum M_i y_i' = 2 \cdot 0,720 + 16 \cdot 0,200 + 30 \cdot 0,05 + 44 \cdot 0,020 + 58 \cdot 0,010 = 7,6$   
кг/кмоль. (1.27)

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья  $G_{ц}$  можно найти по формуле (1.28)

$G_{ц} = (100 \cdot \eta \cdot M_{ц} / \rho_{с}) 22,4 = 100 \cdot 400 \cdot 7,6 / 850 \cdot 22,4 = 15,96$  кг

На основе данных материального баланса гидроочистки (табл. 2.3) составляем материальный баланс реактора (табл. 1.4).

Таблица 1.3. Материальный баланс гидроочистки

Наименование	% (масс.)	т/год	т/сут*	КГ/Ч
Взято	100,00	2 000 000	5882,35	245 098
Сырье	1,48	29600	87,06	3627
Водородсодержащий газ в том числе 100% H <sub>2</sub>	0,43	8600	25,29	1053
$\Sigma$	101,48	2 029 600	5969,41	248 725
Получено	96,11	1 922	5653,53	235 564
Дизельное топливо очищенное	1,91	200	112,35	4681
Сероводород	1,66	38200	97,65	4068
Сухой газ**	1,80	33200	105,88	4412
Бензин		36000		
$\Sigma$	101,48	2 029 600	5969,41	248 726

\* Из 365 дней установка 340 дней перерабатывает сырье, 22 дня — ремонт установки, 3 дня — регенерация катализатора.

\*\* Механические потери водорода в балансе присоединены к сухому газу.

Таблица 4. Материальный баланс реактора гидроочистки

Наименование	% (масс.)	КГ/Ч
Взято		
Сырье	100,00	245098
Свежий водородсодержащий газ	1,48	3627
Циркулирующий водородсодержащий газ	15,96	39118
$\Sigma$	117,44	287843
Получено		
Дизельное топливо	96,11	235564
очищенное Сероводород	1,91	4681
Сухой газ	1,66	4069
Бензин	1,80	4412
Циркулирующий водородсодержащий газ	15,96	39118
$\Sigma$	117,44	287843

#### Тепловой баланс реактора.

Уравнение теплового баланса реактора гидроочистки можно записать так:

$$Q_c + Q_{ц} + Q_s + Q_{г.н} = \sum Q_{см} \quad (1.29)$$

где  $Q_c$ ,  $Q_{ц}$  — тепло, вносимое в реактор со свежим сырьем и циркулирующим водородсодержащим газом;

$Q_s$ ,  $Q_{г.н}$  — тепло, выделяемое при протекании реакций гидрогенолиза сернистых и гидрирования непредельных соединений;

$\sum Q_{см}$  — тепло, отводимое из реактора реакционной смесью.

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется в ходе процесса, поэтому тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде:

$$G_{ct_0} + \Delta S_{q_s} + \Delta C_{Hq_H} = G_{ct}, \quad (1.30)$$

$$t = t_0 + (\Delta S_{q_s} + \Delta C_{Hq_H}) / (G_c), \quad (1.31)$$

где  $G$  — суммарное количество реакционной смеси, % (масс.);

$c$  — средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К);

$\Delta S, \Delta C$  — количество серы и непредельных, удаленных из сырья, % (масс.);

$t, t_0$  — температуры на входе в реактор и при удалении серы  $\Delta S$ , °С;

$q_s, q_H$  — тепловые эффекты гидрирования сернистых и непредельных соединений, кДж/кг.

Ниже последовательно определены численные значения всех членов, входящих в уравнение (2.31).

1. Значение  $t_0$  определяют для каждой пары катализатор—сырье в интервале 250—380 °С. При оптимизации  $t_0$  учитывают следующие два фактора, действующие в противоположных направлениях: с повышением  $t_0$  уменьшается загрузка катализатора, которая требуется для достижения заданной глубины обессеривания  $\Delta S$ , но, с другой стороны, увеличивается скорость дезактивации

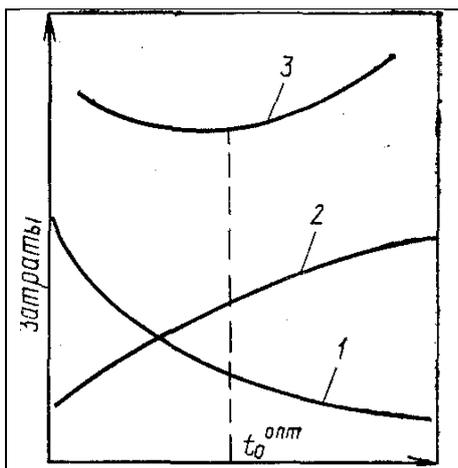


Рис. 1.2. Зависимость затрат от температуры на входе в реактор: 1—затраты на катализатор; 2—затраты на регенерацию катализатора; 3—суммарные затраты катализатора и, следовательно, увеличиваются затраты, связанные с более частыми регенерациями и большими днями простоя установки за календарный год.

Минимум суммарных затрат, как показано на рис. 1.2, определит оптимальное значение  $t_0$  (для построения графика необходимо иметь зависимость продолжительности цикла от величины  $t_0$ ). Для заданной пары катализатор — сырье  $t_0 = 350$  °С.

2. Суммарное количество реакционной смеси на входе в реактор составляет 117,44 кг (см. табл. 2.4).

3. Количество серы, удаленное из сырья,  $\Delta S = 1,8\%$  (масс.). Глубину гидрирования непредельных углеводородов можно принять равной глубине обессеривания  $\Delta C_H = C_H \cdot 0,9 = 10 \cdot 0,9 = 9\%$  (масс.).

4. Количество тепла, выделяемое при гидрогенолизе сернистых соединений (на 100 кг сырья) при заданной глубине обессеривания, равной 0,9, составит

Температура, °С

$$Q_s = \sum q_{si} g_{si}, \quad (1.32)$$

где  $q_s$  — тепловые эффекты гидрогенолиза отдельных сероорганических соединений, кДж/кг (см. табл. 1.2);

$g_{si}$  — количество разложенных сероорганических соединений, кг (при расчете на 100 кг сырья оно численно равно содержанию отдельных сероорганических соединений в % масс.).

Таким образом  $Q_s = 0,1 \cdot 2100 + 1,0 \cdot 3810 + 0,2 \cdot 5060 + 0,5 \cdot 8700 = 8471$  кДж.

5. Количество тепла, выделяемое при гидрировании непредельных углеводородов, равно 126000 кДж/моль. Тогда

$$Q_H = \Delta C_{Hq_H} / M = 9.126\,000 / 209,16 = 5421 \text{ кДж}. \quad (1.33)$$

6. Среднюю теплоемкость циркулирующего водородсодержащего газа находят на основании данных по теплоемкости отдельных компонентов (табл. 2.5).

Теплоемкость циркулирующего водородсодержащего газа можно найти по формуле

$$C_i = \sum c_{pi} u_i, \quad (1.34)$$

где  $c_{pi}$  — теплоемкость отдельных компонентов с учетом поправок на температуру и давление, кДж/(кг·К);

$u_i$  - массовая доля каждого компонента в циркулирующем газе.

Таблица 2.5. Теплоемкость индивидуальных компонентов

Теплоемкость	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Ср. кДж/(кг·К)	14,57	3,35	3,29	3,23	3,18
Ср, ккал/(кг·°С)	3,48	0,800	0,786	0,772	0,760

Тогда  $c_{ц} = 14,57 \cdot 0,192 + 3,35 \cdot 0,427 + 3,29 \cdot 0,201 + 3,23 \cdot 0,103 + 3,18 \cdot 0,077 = 5,45$  кДж/(кг·К).

7.Энтальпию паров сырья при 350 °С определяют по графику

## ПРИЛОЖЕНИЯ

$$4:I^{350}=1050 \text{ кДж/кг.}$$

Поправку на давление находят по значениям приведенных температуры и давления.

Абсолютная критическая температура сырья определяется с использованием графика:

$$T_{кр}= 460+273 =733 \text{ К.} \quad (1.35)$$

$$\text{Приведенная температура равна } T_{пр}=350+273/733=0,845 \quad (1.36)$$

Критическое давление сырья вычисляют по формуле

$$P_{кр} = 0,1T_{кр}/M_c = 0,1 \cdot 11,66 \cdot 733/209 = 4,09 \text{ МПа,} \quad (1.37)$$

$$\text{где } K=1,216 \cdot \sqrt[3]{T_{ср}/d_{15}^{15}}=1,216 \cdot \sqrt[3]{275+273/0,850}=11,66 \quad (1.38)$$

$$\text{Тогда } R_{пр}=P/P_{кр}=4/4,09=0,98 \quad (1.39)$$

Для найденных значений  $T_{пр}$  и  $R_{пр}$   $\Delta I_M/(4,2T)=4,19$

$$\Delta I=4 \cdot 19 \cdot 4,2 \cdot 623/209=52,6 \text{ кДж/кг}$$

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна  $I^{350}=1050-52.6=997,4$  кДж/кг.

Теплоемкость сырья с поправкой на давление равна  $C_c=997.4:350=2,85$  кДж/(кг·К).

8. Средняя теплоемкость реакционной смеси составляет

$$C=C_c \cdot 100+C_{ц.} \cdot 17,44/117,44= =2,85 \cdot 100+5,45 \cdot 17,44/117,44=3,23 \text{ кДж/(кг·К).}$$

-(2.41)

Подставив найденные величины в уравнение (1.31), находят температуру на выходе из реактора  $t$ :

$$t = 350+ (8471 + 5421)/(117,44 \cdot 3,23) = 386,6^\circ\text{C.}$$

Для определения температуры реакционной смеси при разных глубинах обессеривания необходимо построить график— рис. 2.3. <sup>1 Т</sup>

Рис. 1.3. Зависимость температуры реакционной смеси ( от остаточного содержания серы в дизельном топливе S

Таблица 1.6. Данные для кинетического расчета процесса обессеривания

Показатели	Содержание серы ,% (масс.)				
	2.0	1.5	1.0	0.5	0,2
T, К	623	633	643	653	659,6
$10^8 e^{-E/RT}$	265	327	396	478	539
$k=k_0 e^{-E/RT}$	12,25	15,11	18,20	22,40	24,77
$S^2$	4,00	2,25	1,00	0,25	0,04
$r=kS^2$	49,00	33,9.9	18,20	5,60	0,99'
$1/r$	0,02	0,03	0,05	0,18	1,01

Теплоемкость реакционной среды не изменяется, поэтому зависимость  $t$  от  $S$  линейная, и для построения графика достаточно двух точек: при начальном содержании  $S=2\%$  (масс.) температура  $350\text{ }^\circ\text{C}$  и при конечном содержании  $S=0,2\%$  (масс.) температура  $386,6\text{ }^\circ\text{C}$ .

Данные, необходимые для расчета скорости  $r$  и обратной скорости  $1/r$  при разных глубинах обессеривания, сводят в таблицу (табл. 1.6).

По полученным данным строят график в координатах  $1/r—S$  (рис. 1.4). Графическим интегрированием находят площадь под полученной кривой в пределах содержания серы от 2 до 0,2% (масс.). Эта площадь численно равна интегралу

$$s=2.0$$

$$\int_{s=0.2}^{s=2.0} dS/r = 0,2235\text{ м}^3 \cdot \text{ч}/\text{м}^3$$

$$s=0.2$$

Требуемый объем катализатора в реакторе  $V_K$  вычисляют по формуле

$$S=2.0$$

$$V_K = G' \int_{S=0.2}^{S=2.0} dS/r = 288,23 \cdot 0,2235 = 64,42 \text{ м}^3.$$

Значение  $G'$  находят из соотношения

$$G' = G/p = 245\,098/850 = 288,23 \text{ М}^3/\text{ч}. \quad (1.42)$$

$S, \% (\text{масс.})$   $t, \text{М}^3 \cdot \text{ч}/\text{М}^3$

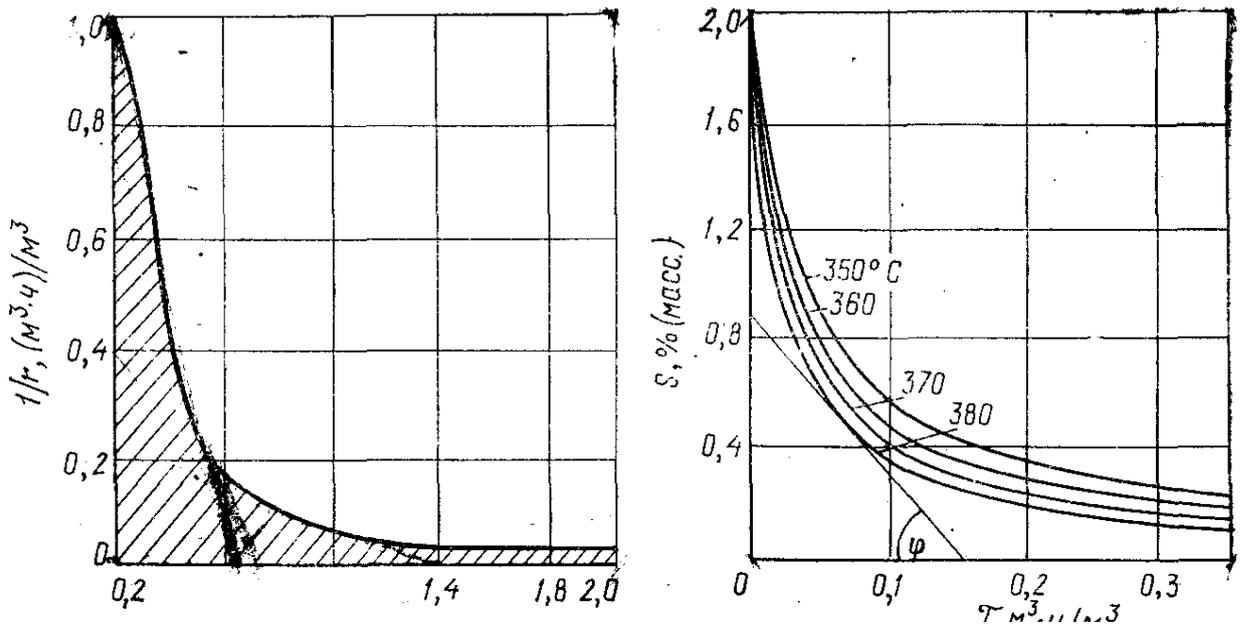


Рис. 1.4. Зависимость обратной скорости реакции  $1/r$  от остаточного содержания серы  $S$  в гидроочищаемой дизельной фракции

Рис. 2.5. Зависимость остаточного содержания серы  $S$  в гидроочищенной дизельной фракции от фиктивного времени  $t$  и температуры процесса:

$$\text{tg}\varphi = r = dS/dt; = 0,9/0,16 = 5,62$$

Обычно для характеристики процесса применяют показатель — объемную скорость подачи сырья, т. е. отношение объема жидкого сырья, подаваемого на объем катализатора в час. ( $w, \text{ч}^{-1}$ )

$$w = G'/V_K = 288,23/64,42 = 4,47 \text{ ч}^{-1}. \quad (1.43)$$

Исходные кинетические данные могут быть заданы также в графическом виде, например в координатах остаточное содержание серы  $S$  — фиктивное время процесса  $t$ . На рис. 1.5 приведены экспериментальные данные по гидроочистке смеси прямогонной дизельной фракции и легкого газойля каталитического крекинга. Значение  $r$  для соответствующих  $S$  и  $t$  находят по

экспериментальным кривым методом графического дифференцирования. Так, при остаточном содержании серы 0,5% (масс.) температура реакционной смеси равна 380 °С. Тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой для 380 °С при S=0,5% (масс.) численно равен скорости реакции  $r$ . Значение тангенса определяют по отношению отрезков, отсекаемых касательной соответственно на осях абсцисс и ординат. Найденная графическим дифференцированием скорость—  $5,62 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$  практически совпадает со значением  $r$ , вычисленным по кинетическим константам.

Аналогично определяют  $r$  для остальных соответствующих значений S и t. Далее вычисляют значение  $1/r$  и проводят графическое интегрирование аналогично рассмотренному ранее.

По найденному значению  $V_k$  вычисляют геометрические размеры реактора гидроочистки.

/ Принимают цилиндрическую форму реактора и соотношение высоты к диаметру равным 2: 1 или  $H=2D$ . Тогда

$$V_p == \pi D^2 H = \pi D^2 2D = 2\pi D^3. \quad (1.44)$$

$$\text{Диаметр реактора равен } D = \{V_k / (2\pi)\}^{1/3} = \{64.42 / (2\pi)\}^{1/3} = 2.2 \text{ м.} \quad (1.45)$$

Высота слоя катализатора составляет  $H=2D= 4,4 \text{ м.}$  (1.46) Приемлемость принятой формы реактора дополнительно проверяется гидравлическим расчетом реактора. Потери напора в слое катализатора не должны превышать 0,2—0,3 МПа.

## 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.

Исследовано влияние этиленгликоля (ЭГ), диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ) на свойства катализаторов гидроочистки  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированных фосфатами. 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:  $\text{NiMo-ДЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-ЭГ}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo-TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Следовательно, положительное влияние гликолей на активность ГДС и ГДН можно объяснить улучшенным диспергированием Mo на поверхности сульфидных катализаторов, приготовленных с добавками гликолевого типа.

Наибольшую дисперсность Mo 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  $\text{NiMo}(\text{P})/\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{H}_2\text{S}$  или диметилдисульфида в качестве сульфидирующего агента.

## Список литературы (List of literature)

1. Горбач Л.А, Состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России // Л.А Горбач, Вестник Казанского технологического университета. - 2014г. -Т17,№19. - с.312-315.
2. Тараканов Г.В, Нурмухаметова А.Ф Многослойные катализаторные системы для гидрооблагораживания нефтяных фракций // Г.В. Тараканов, А. Ф Нурмухаметова, Химия и технология топлив и масел.-2017, №6.-с. 48-51.
3. Анчита Х, Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ / [Х. Анчита, Дж. Спейт]; под ред О.Ф. Глаголевой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2015.-384 с.
4. Алиев Р.Р Катализаторы и процессы переработки нефти./Р.Р Алиев М.: Химия.- 2014.-398с.
5. Креймер М.Л Углубление переработки стабильного базового конденсата на Астраханском ГПЗ // Нефтепереработка и нефтехимия.-2014, №1 .-с.8-11.