

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

КОТКОВА ЕЛЕНА ПЕТРОВНА

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ
МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ
НЕФТИ**

2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент Кривцова Н.И.

Томск – 2024 г

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ	10
1.1 Процессы гидроочистки в структуре современных нефтеперерабатывающих заводов	10
1.2 Назначение процесса гидроочистки дизельного топлива	12
1.3 Сырье и продукты процесса. Материальный баланс процесса	13
1.4 Химия и кинетика процесса.....	15
1.5 Катализаторы.....	21
1.5.1 Свойства и состав катализатора.....	21
1.5.2 Стадии приготовления и способы регенерации катализаторов.....	24
1.6 Анализ основных факторов, влияющих на эффективность процесса	28
1.7 Принципиальная технологическая схема процесса и ее краткое описание.....	34
1.8 Гидроочистка смесового сырья	36
1.9. Математическое моделирование в нефтепереработке	41
1.9.1 Роль математического моделирования в нефтепереработке.....	41
1.9.2 Основные этапы разработки модели процесса гидроочистки дизельного топлива.....	43
Выводы по главе 1.....	45
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
2.1 Характеристика объекта и предмета исследования	46
2.2 Описание лабораторной каталитической установки.....	47
2.3 Описание промышленной каталитической установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-10	50
2.4 Методы исследования физико-химических свойств сырья и продуктов ...	55
2.4.1 Определение фракционного состава.....	56
2.4.2 Определение плотности.....	56
2.4.3 Определение кинематической вязкости.....	57
2.4.4 Определение содержания общей серы.....	57
2.4.5 Определение содержания олефиновых углеводородов.....	57
2.4.6 Определение углеводородного состава методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.....	58

2.4.7 Идентификация сернистых соединений методом газо-жидкостной хроматографии.....	58
2.4.8 Метод газовой хромато-масс-спектрометрии для идентификации групп углеводородов.....	59
2.5 Метод математического моделирования	60
Выводы по главе 2.....	61
ГЛАВА 3. ГИДРООЧИСТКА СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ	63
3.1 Назначение гидроочистки среднедистиллятных фракций.....	63
3.2 Описание процесса гидроочистки среднедистиллятного сырья. Условия активации катализатора сульфидированием	63
3.3 Условия и результаты проведения процесса гидроочистки дизельной фракции	64
3.4 Условия и результаты проведения гидроочистки атмосферного газойля .	72
3.5 Условия и результаты проведения гидроочистки атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга	76
Выводы по главе 3.....	78
ГЛАВА 4. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ	80
4.1 Алгоритм построения математической модели.....	80
4.2 Термодинамический анализ реакций процесса гидроочистки среднедистиллятных фракций.....	81
4.3 Схема трансформации веществ в условиях гидроочистки	84
4.4 Математическая модель с учетом активности катализатора	86
4.5 Расчет констант скоростей протекающих реакций	93
4.6 Верификация математической модели с использованием промышленных данных	95
4.7 Оптимизация процесса гидроочистки дизельной фракции	98
4.8 Оценка возможности расширения сырьевой базы промышленного процесса.....	101
Выводы по главе 4.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	105
Список сокращений и условных обозначений	107
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	108
Приложение А.....	118
Приложение Б.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Внимание к гидроочистке в сфере нефтепереработки непрерывно возрастает, что обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов. Спрос на средние дистилляты постоянно растет и, согласно международной оценке энергетического комплекса, продолжит оставаться самым высоким в ближайшие годы. Главной причиной такой тенденции является ускоренные темпы роста энергетики и потребления топлив, при этом гидроочистка продолжает оставаться самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов. В связи с этим, повышение эффективности и оперативного управления сложным непрерывным производственным процессом гидроочистки среднедистиллятного сырья с возможностью вовлечения легких фракций вторичных процессов переработки является одной из актуальных проблем в современных условиях.

Актуальность темы определена широкой востребованностью процесса гидроочистки и необходимостью поиска новых способов повышения его эффективности, а также решения задач оптимизации и прогнозирования. Решение совокупности этих задач может быть достигнуто на основе комплексного подхода с использованием математической модели, построенной с учетом физико-химических, термодинамических и кинетических закономерностей каталитической гидроочистки, а также вклада изменения активности катализатора на протяжении рабочего цикла.

Цель работы – повышение эффективности процесса каталитической гидроочистки среднедистиллятного сырья путем разработки и применения математической модели для прогнозирования и оптимизации в условиях нестационарности.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Установить свойства и состав сырья и продукта процесса гидроочистки.

2. Выявить закономерности влияния параметров на качество продукта на лабораторной каталитической установке.

3. Разработать формализованную схему превращений веществ в процессе гидроочистки среднестиллятного сырья на основе термодинамических параметров реакций.

4. Построить нестационарную математическую модель процесса гидроочистки среднестиллятного сырья с учетом дезактивации катализатора и провести ее верификацию по отношению к фактическим данным эксплуатации промышленного процесса.

5. Разработать научно-технические решения, направленные на повышение качества продуктов промышленного процесса гидроочистки дизельного топлива с учетом режима работы установки.

6. Разработать рекомендации по расширению сырьевой базы и вовлечения легкого атмосферного газойля и бензина висбрекинга в процесс гидроочистки нефтяного сырья.

Объектом исследования является процесс гидроочистки среднестиллятного нефтяного сырья.

Предметом исследования являются физико-химические закономерности химических превращений серосодержащих соединений дистиллятных фракций нефти, протекающих в нестационарных условиях процесса гидроочистки.

Научная новизна

1. Установлено, что в процессе гидроочистки среднестиллятного сырья при $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$ на никель-молибденовом катализаторе скорость гидрогенолиза сульфидов ($k=0.3114\text{ c}^{-1}$) в 2.9 раза выше скорости реакции гидрогенолиза соединений ряда бензотиофенов ($k=0.1090\text{ c}^{-1}$) и в 4.3 раза скорости реакций гидрогенолиза дибензотиофенов ($k=0.0722\text{ c}^{-1}$).

2. Установлено, что максимальная степень гидроочистки сырья с плотностью $= 0.875\text{ г/см}^3$ и содержанием серы $= 0.7\text{ \% мас.}$ достигается при $T =$

347 °С, объемной скорости подачи сырья = 2 ч^{-1} , кратности циркуляции ВСГ = 350/1.

3. Впервые установлено, что в процессе гидроочистки легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга в соотношении 3:1 степень удаления серы увеличивается на 2 % по сравнению с гидроочисткой 100 % атмосферного газойля за счет снижения вязкости сырья на $0.4 \text{ мм}^2/\text{с}$ и повышения диффузии сырья к поверхности катализатора через пленку жидкой фазы.

4. Установлено, что добавление бензина висбрекинга с долей его вовлечения до 25 % увеличивает степень гидрирования ароматических углеводородов на 15.6 % мас.

Теоретическая значимость работы состоит в уточнении и формализации термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической гидроочистки среднестиллятных фракций нефти с учетом нестационарности его протекания.

Практическая значимость

Прогностическая математическая модель процесса гидроочистки среднестиллятных фракций обеспечивает возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок гидроочистки и выработку практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима процесса (температура, давление, расход сырья, расход ВСГ) для достижения заданного уровня показателей качества гидрогенизата, а также возможности расширения сырьевой базы путем вовлечения легкого атмосферного газойля и бензина висбрекинга.

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018660289 «Модель гидроочистки дизельного топлива с учетом реакционной способности серосодержащих соединений».

Программно-реализованная математическая модель процесса гидроочистки среднестиллятного сырья внедрена в образовательный процесс национального исследовательского Томского политехнического университета и используется при

проведении лабораторных и практических, научно-исследовательских работ студентов, обучающихся по специальностям «Химическая технология» и «Химия».

Методы и методология диссертационного исследования

Стратегия системного анализа и метод математического моделирования являются методологической основой данного исследования, включают в себя уточнение и формализацию кинетических и термодинамических закономерностей химических реакций процесса каталитической гидроочистки среднестиллятного сырья.

В исследовании использованы методы квантовой химии для расчета термодинамических параметров реакций, методы математической статистики для оценки адекватности математической модели. Для определения физико-химических свойств и состава сырья и продуктов использованы стандартные методы испытаний (ГОСТ 32139 - 2019, ГОСТ 33 - 2016, ГОСТ 3900 - 2022, ГОСТ 57036 - 2016, ГОСТ 2070 - 82), методы газовой и жидкостной хроматографии, в том числе с хромато-масс-спектрометрическим детектированием.

Положения, выносимые на защиту

1. Предложенный формализованный механизм химических превращений веществ в процессе каталитической гидроочистки среднестиллятного сырья достоверно описывает реакции гидрогенолиза и гидрирования и обеспечивает высокий прогностический потенциал разработанной математической модели в отношении глубины гидрообессеривания различного вида смесового сырья.

2. Разработанная математическая модель, основанная на термодинамических и кинетических закономерностях протекания реакций гидроочистки, учитывает групповой состав сырья и активность катализатора и позволяет исследовать влияние технологических параметров на качество гидрогенизата.

3. Разработанная математическая модель позволяет проводить расчеты для смесового сырья при расширении сырьевой базы процесса гидроочистки за счет вовлечения в процесс легкого атмосферного газойля и бензина висбрекинга.

Степень достоверности результатов. Результаты, представленные в работе, являются достоверными, поскольку получены и подтверждены на основании значительного объема экспериментальных данных в широком интервале значений, включающих в себя технологические режимы работы промышленных установок, лабораторные данные о составе сырья и продуктов, характеристики катализатора. Доверительные интервалы для расчетных параметров сопоставимы с доверительными интервалами соответствующих лабораторных методов испытаний.

Определение физико-химических свойств сырья и продуктов процесса каталитической гидроочистки проводили с применением надежного современного оборудования и методов анализа.

Апробация результатов

Результаты исследований представлены и обсуждены на следующих научных конференциях и конкурсах: XXIII Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (г. Томск, 2019 г.); XXI Международной научно-практической конференции имени Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2020 г.); IV Scientific-Technological Symposium (г. Новосибирск, 2021 г.).

Публикации. По материалам исследования опубликовано 13 работ, в том числе 3 статьи в журналах, входящих в список ВАК; 3 статьи в журналах, индексируемых базами Scopus и Web of Science. Получено Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора состоит в выборе и обосновании актуальности научного направления исследований; определении термодинамических, кинетических, физико-химических закономерностей реакций процесса гидроочистки среднедистиллятных фракций; проведении лабораторных

экспериментов; обобщении теоретических и экспериментальных знаний о процессе; формулировка основных положений и выводов диссертационной работы проведены совместно с научным руководителем; проведении оптимизационных и прогностических расчетов; формировании рекомендаций по оптимальным режимам работы реактора гидроочистки с учетом нестационарности процесса. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично автором или при его непосредственном участии.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений. Работа изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 32 рисунка, 30 таблиц, 2 приложения, библиография включает 88 наименований.

Степень разработанности

В настоящее время накоплен значительный опыт по совершенствованию каталитических процессов гидроочистки нефтяного сырья с применением математических моделей. Большой вклад в изучение особенностей процесса гидроочистки дизельного топлива внесли ученые Самарского государственного технического университета (А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, П.А. Никульшин, П.С. Солманов, Н.М. Максимов), Волгоградский государственного технического университета (А.А. Тишкин, Ю.Л. Зотов), Уфимского государственного нефтяного технического университета (В.А. Жилина). Исследованиями и разработкой катализаторов гидроочистки среднестиллятного сырья успешно занимаются Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (О.В. Климов, П.В. Александров, Г.А. Бухтиярова, В.Н. Кашкин, А.С. Носков), иностранные производители (Axens, Honeywell UOP, Haldor Topsoe и т.д.). Промышленному процессу гидроочистки посвящены работы ученых Логинова С.А., Капустина В.М., Тараканова Г.В. и др.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

1.1 Процессы гидроочистки в структуре современных нефтеперерабатывающих заводов

Российская нефтеперерабатывающая промышленность представлена 34 ключевыми нефтеперерабатывающими заводами и 230 мини-НПЗ [1]. Совокупные мощности составляют порядка 330 млн. тонн (коэффициент загрузки 94 %). Структура производства основных видов нефтепродуктов в абсолютных и относительных цифрах представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Производство нефтепродуктов по видам топлива, млн. т, %

Суммарный объем производства дизельного топлива на российских НПЗ, включая мини-НПЗ, по итогам 2018 г составил 76.1 млн. тонн по сравнению с 77.2 млн. тонн годом ранее. Экспорт составил 27.5 млн. тонн, импортировано 0.097 млн. тонн, в основном из Беларуси и Казахстана. Объем внутреннего рынка России составил 35.3 млн. тонн [2] с корреляцией по регионам соответственно плотности населения.

В связи с разнообразием климатических зон России на отечественных НПЗ производят дизельное топливо с различными температурными свойствами. Условное разделение проводят на три подгруппы: летнее топливо — сорта С и D, межсезонное топливо — сорта Е и F, зимнее топливо — классы 1-4. С ноября по

март включительно российские НПЗ переводят производство дизельного топлива на зимние сорта и классы, что составляет 40 % от длительности полного года. Такую же долю занимают в структуре продаж и зимние сорта дизельного топлива. Объемы распределения выпускаемого ДТ в зависимости от сортов в процентном соотношении представлены на рисунке 2 [3].

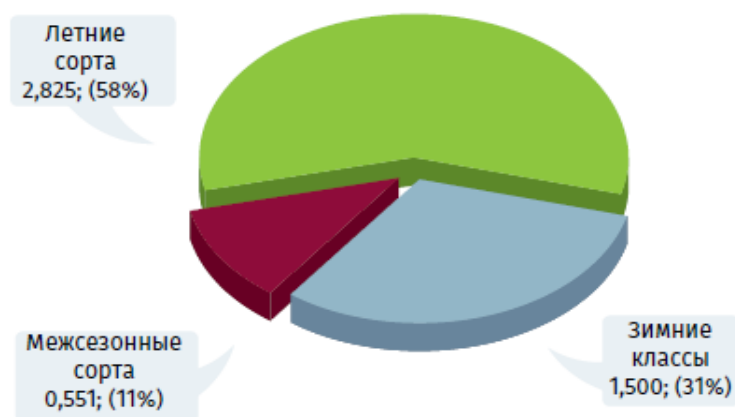


Рисунок 2 - Объемы распределения выпускаемого ДТ по климатическим свойствам в 2018 году

Гидроочистка является самым крупнотоннажным процессом современных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ). По оценкам экспертов ИГ (Исследовательской группы) «Петромаркет» в ближайшие 5 лет прогнозируется увеличение мощностей всех облагораживающих процессов в среднем в 2 раза (рис. 3), однако, структура распределения мощностей установок существенно не изменится [4] .

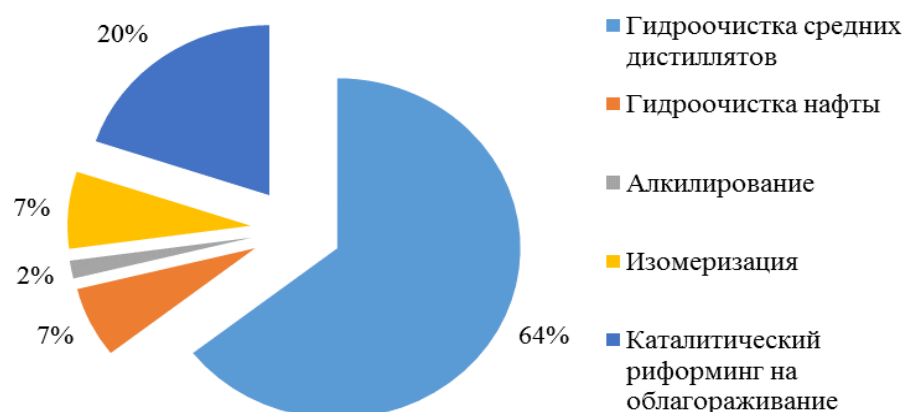


Рисунок 3 – Процентное соотношение перспективных мощностей облагораживающих процессов на НПЗ РФ

Спрос на средние дистилляты постоянно растет во всем мире (рис. 4). Согласно оценке международного энергетического агентства спрос на средние дистилляты (реактивное топливо, керосин, ДТ и др.) продолжит оставаться самым высоким в ближайшие годы [5]. Главной причиной такой тенденции является ускоренные темпы роста энергетики в развивающихся странах мира, причем среди средних дистиллятов наибольший спрос имеет ДТ. По данным [6] всего на НПЗ России за 2018 г произведено 76.3 млн. т. ДТ. Основными источниками его потребления являются транспорт и производство энергии.

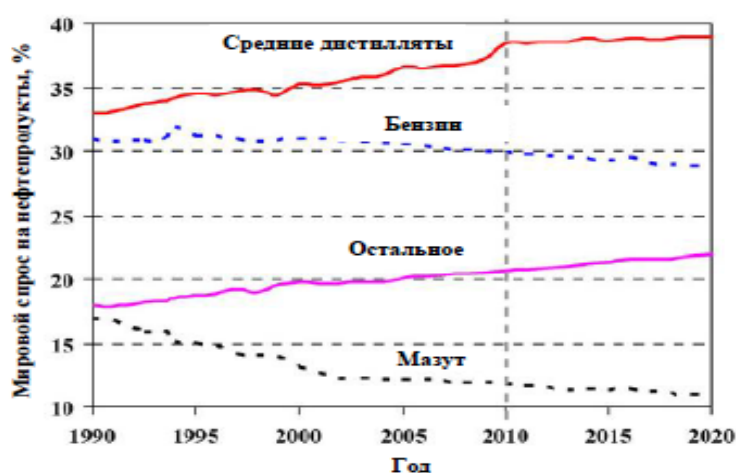


Рисунок 4 – Развитие спроса на нефтепродукты в мире за последние годы

Таким образом, внимание к гидроочистке в сфере нефтепереработки непрерывно возрастает, что обусловлено такими объективными факторами, как увеличение доли сернистых и высокосернистых нефтей, углубление переработки нефти и ужесточение требований к качеству нефтепродуктов [7].

1.2 Назначение процесса гидроочистки дизельного топлива

Гидроочистка — процесс удаления серо-, азот-, кислородсодержащих соединений из нефтей, а также гидрирования олефиновых углеводородов в присутствии водорода при повышенном давлении и умеренной температуре. Процесс позволяет получать высококачественное дизельное топливо, удовлетворяющее требованиям стандарта и экологических норм [8]. Процесс

гидрокаталитический и требует тщательного выбора катализатора, обладающего высокой активностью и селективностью в реакциях гидрообессеривания, а также стабильностью на протяжении всего рабочего цикла.

Гидроочистку дизельных фракций проводят с целью снижения в составе нефтепродуктов общей и меркаптановой серы, для повышения их стабильности при хранении и транспортировке. Установлено, что основными изменениями показателей качества дизельных фракций в результате процесса гидроочистки являются:

- Снижение содержания серы, азота, олефиновых и полиароматических углеводородов;
- Снижение содержания фактических смол;
- Уменьшение кислотного числа, йодного числа, плотности и коэффициента рефракции.

Кроме того, отмечено снижение температуры застывания, повышение цетанового числа и стабилизации цвета продуктов [9].

1.3 Сырье и продукты процесса. Материальный баланс процесса

Основным сырьем процесса гидроочистки дизельных фракций являются прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180-360 °С. Совместно с прямогонным сырьем в гидроочистку вовлекаются дизельные фракции с установок вторичных процессов переработки нефти, их количество обычно не превышает 30 % от общего количества дизельного топлива, поступившего на установку. Большее содержание вторичных фракций требует изменения аппаратного оформления реакторного блока. Вторичным сырьем установки может являться легкий газойль замедленного коксования, легкий газойль каталитического крекинга, бензин замедленного коксования и другие добавки [10].

К сырью гидроочистки предъявляется ряд требований, например, содержание влаги не должно превышать 0.02-0.03 % мас., поскольку повышенное

содержание влаги влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии, нарушает нормальный режим стабилизационной колонны. Также сырье не должно содержать механических примесей, которые скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность работы.

Во избежание поликонденсации непредельных и кислородных соединений за счет контакта сырья с кислородом воздуха, снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных сырьевых парках в резервуарах в атмосфере инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха также приводит к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменники, компрессоры, реакторы). Стандартной схемой является подача ВСГ для протекания процессов в условиях гидроочистки в количестве 0.1 – 2.0 % мас. по сырью с содержанием водорода в ВСГ в диапазоне 85-95 %.

Целевым продуктом процесса является стабильный гидрогенизат с выходом 97 % мас., но чаще на заводах диапазон выхода гидроочищенного ДТ составляет 90-95 % мас. В ходе реакции гидрогенолиза также образуются побочные продукты: сероводород, бензин-отгон (не превышает 3 % мас.), газовая смесь углеводородов (направляются на установку ГФУ для дальнейшего разделения), сероводород (0.1-1.5 % мас.), вода и аммиак [11]. Количественный выход сероводорода незначительный в процентном соотношении, но этого достаточно для обеспечения сырьем установок производства серы. Статья потерь на заводах составляет 0.5-1 % [12], актуальной остается задача их минимизации. Причины потерь могут быть различные: утечка через неплотные фланцевые соединения, патрубки, насосы и другие составляющие установки. Пример материального баланса установки гидроочистки дизельного топлива представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Пример материального баланса установки гидроочистки ДТ

Статьи баланса	% мас.
Приход:	
Дизельное топливо	97 - 100
ВСГ	0.1 - 2.0

Получено:	
Гидроочищенное дизельное топливо	90 - 97
Углеводородные газы	0.1 - 1.0
Бензин-отгон	0.1 - 3.0
H ₂ S	0.1 - 1.5
Отдув	0.1 - 0.3
Потери	0.5 - 1.0

1.4 Химия и кинетика процесса

Поскольку процесс гидроочистки это процесс удаления серо-, азот-, кислородсодержащих соединений, то основной реакцией процесса является реакция гидрогенолиза, т.е. сложная реакция термодеструктивного разрушения связей C-X (X - C, N, S) с последующим насыщением двойных связей. В ходе процесса гидроочистки параллельно реакциям гидрогенолиза протекают реакции насыщения непредельных углеводородов, изомеризации нафтеновых и парафиновых углеводородов, гидрирования хлорорганических соединений, гидрокрекинга и др. При высоких температурах наблюдается частичное дегидрирование нафтеновых углеводородов. В дизельной фракции сернистые соединения представлены различными углеводородами. В таблице 2 представлено распределение сернистых соединений во фракциях ДТ различного происхождения.

Таблица 2 - Групповой состав соединений серы в сырье гидроочистки

Наименование фракции	Содержание серы, % мас.						Доля тιοфеновой серы, %
	Общее	H ₂ S	RSH	RSSR	RSR	производные тιοфена	
Фракция 240—350 °С	1.13	0.02	0.01	0.13	0.03	0.94	83.2
Фракция 270—365 °С	1.75	0.00	0.00	0.19	0.02	1.55	88.1
Легкий газойль каталитического крекинга	1.46	0.07	0.01	0.09	0.00	1.30	88.8
Легкий газойль коксования	1.84	0.00	0.04	0.08	0.05	1.68	91.1
Смешанное сырье гидроочистки	1.39	0.20	0.08	0.13	0.01	1.15	82.4

Максимальное влияние на процесс гидроочистки оказывает присутствие сульфидов, бензотиофенов, дибензотиофенов и их производных, вследствие их преобладания в исходной дизельной фракции. Из таблицы 2 видно, что основными и наиболее трудноудаляемыми соединениями являются производные тиофенового ряда, их содержание достигает 91.1 % мас. Установлено, что во вторичных газойлях также присутствуют фенантрентиофены, в ароматических сернистых соединениях фракции 220-300 °С в основном присутствуют С₂-С₅-замещенные бензотиофены и ДБТ, во фракциях выше 300 °С присутствуют С₅-С₆-замещенные бензотиофены, ДБТ, 4-метилдибензтиофен и диметилдибензотиофены [13].

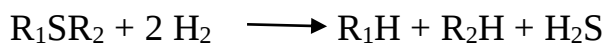
Скорость гидрирования сероорганических соединений существенно зависит от их строения и снижается при переходе от меркаптанов к диалкилсульфидам и производным тиофена. Внутри одного класса соединений скорость гидрирования уменьшается с ростом молекулярной массы гомолога. С увеличением степени конденсированности увеличивается устойчивость сероорганических соединений к гидрогенолизу в ряду активностей в порядке увеличения: дибензотиофены < бензотиофены < тиофены < тиофаны ≈ сульфиды < дисульфиды

< меркаптаны [13].

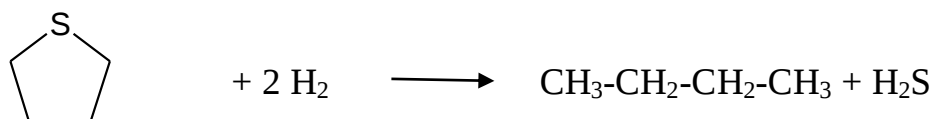
Компонентный состав:

Сульфиды

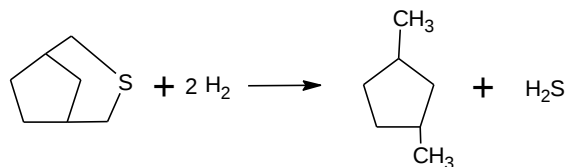
– Ациклические



– Моноциклические



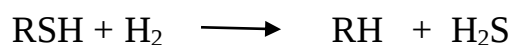
– Бициклические



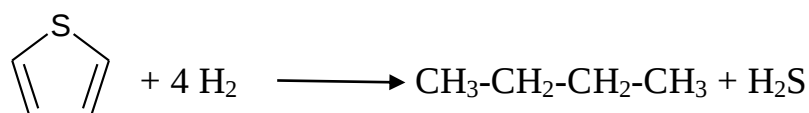
– Дисульфиды



– Меркаптаны



Гидрирование тиафена, бензо- и дибензотиофена на первом этапе проходит до производных тетрагидротиофена, которые затем превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов [13].



Подробный механизм гидрогенолиза тиафена представлен на рисунке 5:

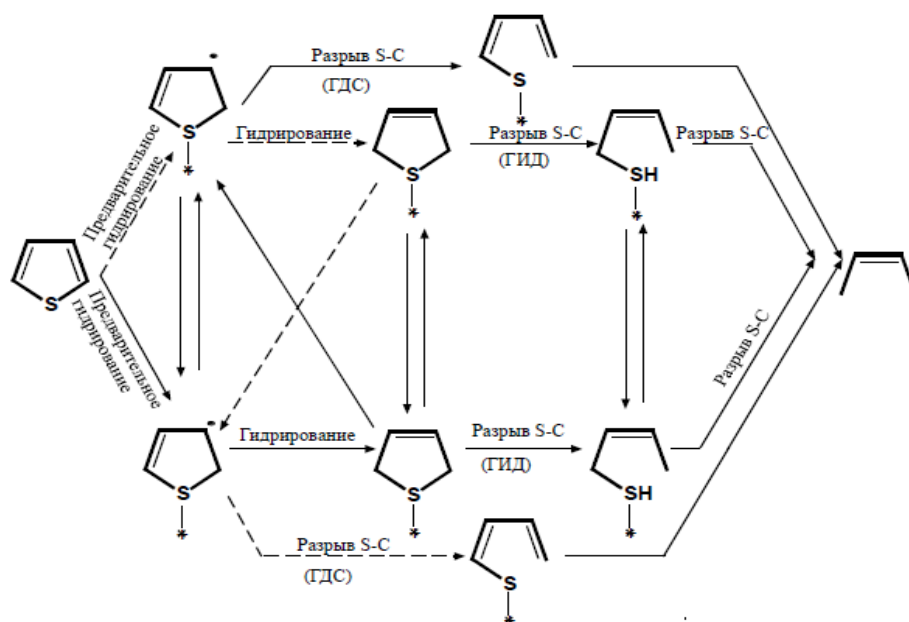


Рисунок 5 - Механизм гидрогенолиза тиафена [14]

Пунктирные линии — медленные реакции; ГИД — маршрут гидрирования; ГДС — маршрут прямой гидродесульфуризации.

Бензотиофены подвергаются ГДС по двум маршрутами реакции (рисунок 6):

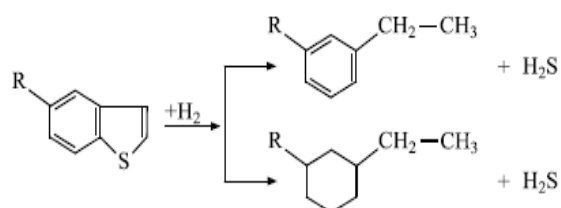


Рисунок 6 - Механизм гидрогенолиза бензотиофена

Превращения дибензотиофенов протекает по двум основным маршрутам реакции: прямая ГДС (гидрогенолиз по связи C-S) и предварительное гидрирование по одному из ароматических циклов [15]. Для простых соединений предпочтительна схема прямой ГДС, а для структур, имеющих стерические затруднения, используют схему с предварительным гидрированием (рисунок 7).

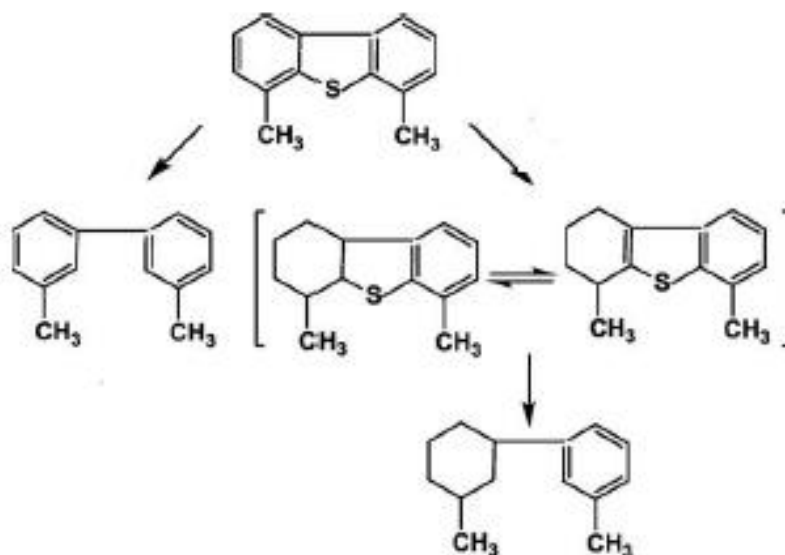


Рисунок 7 – Схема превращений 4,6 – диметилдибензотиофена с предварительным гидрированием [16]

Применение NiW (никель-вольфрамовых) систем в качестве катализатора в реакциях ГО позволяет проводить глубокую ГО, поскольку при преимущественном протекании реакций ГДС по каталитически регулируемому маршруту гидрирования, положение заместителей в дибензотиофенах незначительно влияет на их скорость [16]. Основным влияющим фактором прямой ГДС 4,6-ДМДБТ является температура. При низкой температуре реакции протекают по маршруту путь гидрирования, повышение температуры приводит к преобладанию прямой ГДС. Одновременно, присутствие сероводорода подавляет маршрут прямой ГДС для ДБТ и 4,6-ДМДБТ, но не влияет на маршрут гидрирования [17]. Отмечено, что NiW катализаторы менее устойчивы к влиянию сероводорода на скорость реакций гидрирования по сравнению с NiMo [18]. При наличии на поверхности катализатора Бренстедовских кислотных центров возможны реакции трансалкилирования [19], модифицирование

фосфоросодержащих носителей как катализаторов приводит к реакциям деалкилирования. Авторы [20] полагают, что введение сильно электроотрицательных ионов в носитель увеличивает силу кислотных центров Льюиса, что положительно отражается на скорости гидрогенолиза.

Азоторганические соединения по сравнению с соединениями серы в условиях ГО более устойчивы, они распадаются при более высоких температурах и давлениях. Нейтральные азотистые соединения устойчивее основных. Производные карбазола еще более устойчивы. Устойчивость соединений азота снижается с возрастанием их молекулярной массы.

Превращения при ГО азоторганических соединений, имеющих циклическое строение, протекают стадийно. Сначала происходит гидрирование гетероциклического кольца, затем – разрыв гидрированного кольца с образованием первичных и вторичных аминов. Далее происходит замещение аминогруппы на тиольную группу и ее последующий гидрогенолиз. При этом образуются аммиак, парафиновые углеводороды и ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями.

В работе [21] показано ступенчатое превращение анилина в ГО на NiMo катализаторе. Реакция включала последовательное замещение аминогруппы на тиольную и дальнейшую ГДС полученного ароматического меркаптана.

Превращения толуидина изучались на NiW катализаторах в работе [22]. Как показано авторами, механизм деазотирования включал два маршрута реакций:

гидрирование ароматического кольца и прямое гидродеазотирование.

Азоторганические соединения в ДТ представлены производными индола, хинолина и карбазола. Превращения индола изучены в работе [23]. Как следует из представленной схемы превращений, существует два основных маршрута его превращения в присутствии NiMo катализатора.

При низкой температуре и высоком парциальном давлении водорода превращение происходит по маршруту гидрирования с образованием октагидроиндола и при высокой температуре и низком давлении водорода – по маршруту гидрогенолиза с образованием орто-этиланилина, дальнейшие

превращения включают замещение по механизму SN_2 аминогруппы на тиольную группу и дальнейшее элиминирование сероводорода.

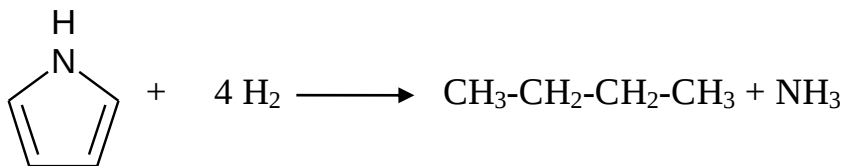
Превращения хинолина и его производных при ГО также протекают ступенчато. Так на начальном этапе происходит гидрирование ароматического кольца, впоследствии гидрогенолиз с образованием циклоалифатического или ароматического амина и, собственно, гидродеазотирование.

Превращения карбазола и его производных протекают только по маршруту гидрирования [24] и последующего замещения аминогруппы на тиольную группу и ее элиминирование.

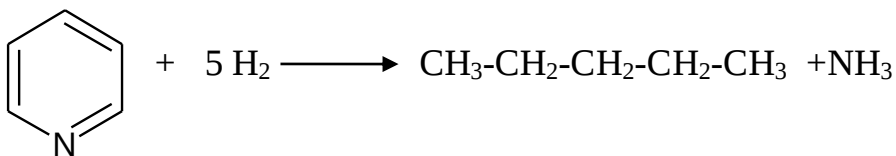
В меньших количествах во фракции ДТ азот представлен в виде гетероциклов, таких как производные пиррола и пиридина [25]. Амины гидрируются легче всего.



– Пиррол



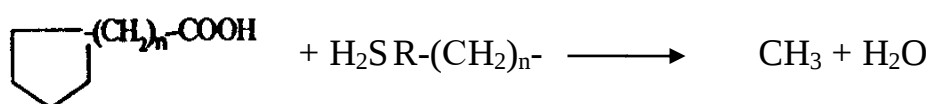
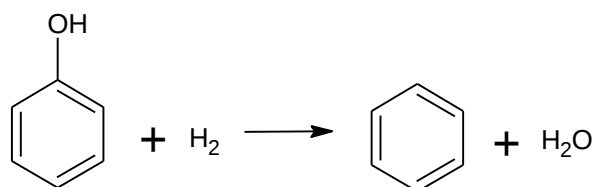
– Пиридин



Реакции насыщения ароматических и олефиновых углеводородов представляют наибольший интерес из всех сопутствующих реакций процесса гидрообессеривания. При относительно низком парциальном давлении водорода и температуре 350 – 500 °С осуществляется практически полное насыщение непредельных углеводородов. Ароматическими углеводородами дизельных фракций являются би- и полициклические ароматические углеводороды как линейного, так и ангулярного строения [26]. Типичной реакцией является

стадийное гидрирование. Например, гидрирование нафталина и его производных протекает в две стадии. На первой стадии происходит образование тетралина, затем, в зависимости от соотношения бренstedовских и льюисовских кислотных центров на катализаторе, может происходить дальнейшее гидрирование до декалина, гидрогенолиз по нафтеновому кольцу с образованием моноциклических производных, либо до газообразных продуктов крекинга [27].

При гидрогенизации кислородсодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



1.5 Катализаторы

1.5.1 Свойства и состав катализатора

Гидроочистка – это каталитический процесс, химические превращения в процессе происходят в присутствии катализатора. Требования, предъявляемые к качеству дизельного топлива, постоянно ужесточаются, поэтому большое внимание уделяется тщательному подбору и поиску наиболее эффективных катализаторов [28]. К катализаторам гидроочистки предъявляется ряд требований по определенному набору характеристик, основной из которых является высокая активность к реакциям разрыва связи C-S, связи C-N, C-O и к реакциям насыщения непредельных углеводородов [10].

Свойства катализатора напрямую зависят от его состава. Современные катализаторы гидроочистки – это сложные композиции, составляющие из себя гранулы носителя, на поверхность которого нанесены активные металлы,

промотируемые добавками [29]. Катализатор обладает несколькими функциями: носитель выполняет кислотную функцию, активен в реакциях крекинга и изомеризации, металлы обладают гидрирующими-дегидрирующими свойствами, но они не устойчивы по отношению к каталитическим ядам. Носитель также принимает участие в процессе формирования активных фаз, играет роль структурного промотора, который создает определенную пористость структуры, необходимую для переработки сырья.

В промышленности гидроочистку дизельных топлив проводят преимущественно на алюмо-кобальт-молибденовом (Al-Co-Mo, АКМ) или алюмо-никель-молибденовом (Al-Ni-Mo, АНМ) катализаторах [30]. Данные катализаторы характеризуются высокой эффективностью, стойкостью к воздействию каталитических ядов, что обеспечивает длительный срок службы.

АКМ катализатор состоит из нескольких компонентов: оксида кобальта (CoO) и триоксида молибдена (MoO_3), нанесенные на носитель – оксид алюминия (Al_2O_3). Данный катализатор обладает высокой активностью в реакциях насыщения непредельных углеводородов, разрыва связей [31]. Отечественными Al-Co-Mo-катализаторами являются катализаторы марки серий АКМ, ГК, ГО; зарубежными – KF, S и т.д.

Активными компонентами АНМ катализатора являются оксид никеля и триоксид молибдена, в качестве носителя используется тот же оксид алюминия. По отдельности эти составляющие составляют меньшей эффект, чем вместе. Алюмо-никель-молибденовые катализаторы более активны в отношении азотистых соединений, нежели алюмо-кобальт-молибденовые катализаторы, однако, они менее стабильны [32]. Такой катализатор рекомендован для очистки сырья с высоким содержанием ароматических соединений. Отечественными катализаторами данного типа, являются катализаторы с маркировками серии ГП, НК, АНМ, НКЮ, ГКД, ТК. Также используют катализаторы смешанного состава – алюмо-никель-кобальт-молибденовые катализаторы. При введении никеля в Al-Co-Mo-катализаторы возрастает активность в реакции гидрогенолиза полициклических и азотсодержащих соединений. В небольшом количестве

выпускают алюмо-никель-вольфрамовый катализатор, используется в тех случаях, где необходимо провести глубокое гидрирование ароматических и азотосодержащих соединений [33].

В последнее время большую популярность в применении получили цеолитсодержащие катализаторы. Цеолитсодержащие алюмо-никель-молибденовые композиции лежат в основе катализаторов ГК-35, ГКД-202, ГКД-205 и ГКД-202П [34]. В таблице 3 приведены физико-химические показатели катализаторов содержащих цеолит и другие промышленные каталитические системы. Цеолиты характеризуются повышенной прочностью зерна катализатора, что снижает перепад давления в слое катализатора.

Таблица 3 – Основные характеристики катализаторов гидроочистки

Показатели	Катализатор							
	АКМ	АНМС	ГО-117	ГК-35	ГКД-202	ГКД-205	ГК-202	ГКД-300
Насыпная плотность, кг/м ³	670	670	830	800	720	750	620	630
Диаметр гранул, мм	4-5	4-5	4-5	3.5-5	1.6-3.5	1.7-3.5	1.5-3.5	2-3.7
Индекс прочности, Н/мм	11	11	12	18	22	23	25	24
Содержание, % мас.								
NiO	-	4.5	9	8	4	4.5	-	3
CoO	4.5	-	-	-	0.5	-	3.0	-
MoO ₃	12.5	12.5	19	17	12.5	12.5	8.5	9.0
Удельная поверхность, м ² /г	200	200	190	247	236	240	235	215
Межрегенерационный период эксплуатации, мес	12	11	11	21	24	36	36	36

В таблице 4 представлены составы различных катализаторов и степень обессеривания, достигаемая с их применением [35].

Таблица 4 - Состав и степень обессеривания различных катализаторов

Показатели	Катализатор								
	ГКД-202	ГО-70Н	ГП-497	ГКД-700	НК-220	Зарубежный	АКМ	ГКД-300	ГКД-205
Состав, % мас.									
NiO	0	0	4	3.2	4	4.5	0	3.4	4.2
CoO	3.5	4.5	0	0	0	0	3.9	0	0
MoO ₃	9	13	12	10	12	12	12	9	13

MoO ₃ :NiO	0	0	3.0	3.1	3.0	2.7	0	2.6	3.0
MoO ₃ :CoO	2.6	2.9	0	0	0	0	3.0	0	0
Степень обессеривания сырья при T=330 °C	89	85	86	85	85	88	82	90	88

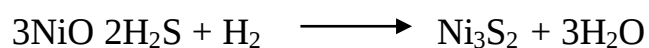
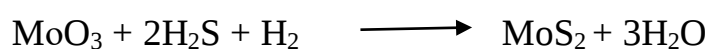
Помимо основных компонентов в катализатор в небольших количествах добавляют промотирующие добавки с целью повышения их активности, в то время как сами не являются каталитически активными, условно их можно назвать катализаторами для катализатора. В качестве промоторов используются оксид фосфора (P₂O₅), оксид кремния (SiO₂), оксид бора (B₂O₃) и их кислоты.

К структурным показателям катализатора относят удельную поверхность, эффективный радиус пор и усредненный диаметр зерна катализатора [36]. Для процесса гидроочистки подходящими являются катализаторы в форме гранул неправильной цилиндрической формы, размером 4.0 – 4.5 мм. Гранулы обладают достаточным гидравлическим сопротивлением для эксплуатации катализатора при плотной загрузке в реакторе. Насыпная плотность свежего катализатора в уплотненном слое находится в диапазоне 640–740 кг/м³.

1.5.2 Стадии приготовления и способы регенерации катализаторов

Основными этапами синтеза катализаторов гидроочистки являются: приготовление носителя и пропиточного раствора, пропитка носителя, сушка, возможное прокаливание и сульфидирование [37]. Значительный интерес представляет собой процесс сульфидирования катализатора, так как именно на этом этапе происходит его активация. Сульфидные катализаторы способны одновременно ускорять реакции гидродесульфидирования и гидродеазотирования сернистых и азотистых соединений, гидрирования олефиновых и ароматических [7]. Наряду с этим сульфидная форма катализаторов наиболее устойчива к действию каталитических ядов.

Катализаторы в сульфидной форме являются пирофорными и их хранение, загрузка связаны с опасностью самовозгорания, именно по этой причине катализаторы с активными металлами поставляются в окисленной форме. Свежий катализатор находится в неактивной оксидной форме, перевод оксидов гидрирующих металлов в сульфиды проводится непосредственно в реакторах промышленных установок. Цель операции сульфидирования заключается в повышении активности, селективности и стабильности катализаторов формированием активных центров. При сульфидировании протекают реакции, представленные ниже:



Одним из способов сульфидирования является осернение катализатора с помощью различных осерняющих агентов, таких как элементарная сера; сульфиды и дисульфиды; сероводород; неочищенный от сероводорода циркулирующий водородсодержащий газ; прямогонные средние дистилляты [32]. Осернение газом, содержащим сероводород, протекает до тех пор, пока в системе не установится равновесие, поскольку концентрация сероводорода в газе невысокая, осернение таким способом является неглубоким. Данный метод заключается в отказе от очистки циркулирующего водородсодержащего газа (ЦВСГ) от сероводорода для того чтобы иметь достаточное его количество на входе в реактор. Однако избыточное содержание сероводорода тормозит реакции гидрогенолиза сернистых соединений исходного сырья. Таким образом, для использования данного метода необходимо подбирать концентрацию сероводорода в ЦВСГ на входе в реактор, необходимой для поддержания катализатора в сульфидной форме (обычно 0.1 % об.)

На рисунке 8 показаны данные испытаний алюмо-кобальт-молибденового-катализатора, осернение которого проводилось с применением различных осерняющих агентов [38].

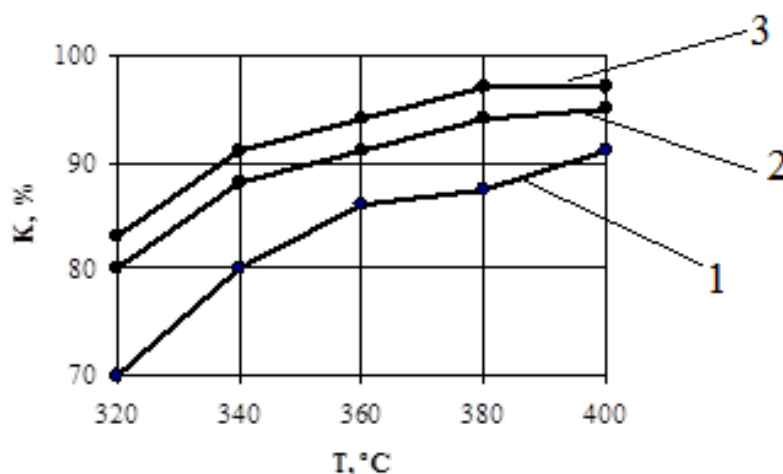


Рисунок 8 - Зависимость конверсии дизельной фракции, с содержанием серы 1.2 % мас. от температуры процесса на алюмо-кобальт-молибденовом-катализаторе, осерненным: 1- исходный катализатор; 2 - элементарной серой; 3 - дисульфидами

Как видно на рисунке 8, наибольшую активность проявляет катализатор, который осернен дисульфидами, поскольку в этом случае исключен перепад температуры по высоте слоя. Дисульфиды могут быть представлены индивидуальными соединениями, их техническими смесями, либо нефтяными и конденсатными фракциями, в составе которых преобладают дисульфиды.

В процессе эксплуатации происходит частичное рассернение катализатора под воздействием водородсодержащего газа. Поскольку внешние слои катализатора работают в условиях дефицита сероводорода, они способны восстанавливать гидрирующие компоненты до металлической формы и полной потери активности (восстановление происходит при более низкой температуре, чем гидрогенолиз). В результате на верхней поверхности катализаторного слоя образуются плотные корки коксовых отложений [34].

В процессе эксплуатации активность катализатора снижается вследствие различных факторов:

- повышение температуры, в результате снижается выход продукта, увеличивается коксо- и газообразование;

- изменение состава катализатора. При температуре 760 °С активный оксид никеля на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, происходит спекание катализатора, снижение его активной поверхности;
- потеря активного компонента (при температуре около 600 °С оксид молибдена испаряется);
- недостаточная скорость десорбции продуктов с поверхности катализатора при снижении парциального давления водорода.

Поэтому периодически необходимо проводить регенерацию катализатора, обычно 1 раз в 1.5 – 2 года [39]. В большинстве случаев продукты коксообразования удаляют выжиганием (регенерацией) при температуре 550 °С, после чего катализатор используют вновь [38]. Выжигание производят как в неподвижном, так и в кипящем слое. Содержание кокса на катализаторе при выходе из реактора может составлять 15 – 18 %, после регенерации не превышает 0.2 – 0.3 % мас. Выбор способа регенерации (газо-воздушная или паро-воздушная) зависит от состава катализатора [40]. Катализаторы, в состав которых входят цеолиты, нельзя подвергать паро-воздушной регенерации, так как она приводит к их аморфизации и разрушению.

Катализатор регенерируют несколько раз, после чего он «стареет» за счет адсорбции на его поверхности металлоорганических и других веществ, блокирующих активные центры. При невозможности регенерации каталитическая активность не подлежит восстановлению, что служит причиной замены катализатора. Увеличение срока службы катализатора в промышленности достигается постоянным повышением температуры процесса по мере снижения активности катализатора [41].

В промышленности для защиты слоя катализатора используются фарфоровые шары различных диаметров. В последнее время все чаще вместо фарфоровых шариков используют форконтакт ФОР-1. Он представлен полыми фарфоровыми цилиндрами размерами 155 мм, его использование позволяет уменьшить отложение механических примесей на внешней поверхности катализатора, улучшает распределение потока сырья по объему аппарата, а также

снижает перепад давления на 20-25 %. Замена фарфоровых шариков на форконттакт обеспечивает стабильность работы катализатора и увеличивает межрегенерационный период его эксплуатации [42].

1.6 Анализ основных факторов, влияющих на эффективность процесса

Правильно подобранный интервал рабочих температур обеспечивает как требуемое качество получаемого дизельного топлива, так и длительность безрегенерационного цикла и общего срока службы катализатора. Для всех видов сырья сохраняется закономерность: степень обессеривания возрастает с повышением температуры при той же активности катализатора. Степень обессеривания оценивают процентным отношением удаленной серы к исходной. Рост степени обессеривания пропорционален повышению температуры до определенных пределов.

Оптимальная температура гидроочистки дизельного топлива зависит от качества и состава сырья, от активности используемого катализатора и находится в диапазоне 350 – 400 °С. Нижний предел температуры очистки определен возможностью конденсации тяжелых фракций сырья и появлением жидкой фазы, что резко замедляет гидрирование [10]. Температура влияет не только на скорость реакции, протекающей на поверхности катализатора, но и на скорости диффузии, особенно в гетерофазных системах. Вследствие увеличений летучести углеводородов с повышением температуры уменьшается количество жидкой фазы, что ведет к увеличению скорости диффузии. Низкий предел диапазона температуры не является выгодным, поскольку при этом создаются условия значительного образования жидкой фазы.

Верхний предел диапазона температуры выше 400 °С также использовать нецелесообразно, вследствие роста скорости реакций разложения и насыщения непредельных углеводородов по сравнению со скоростью реакции гидрирования сернистых соединений. При этом снижается избирательность действия катализатора по отношению к серосодержащим соединениям, рост степени

обессеривания замедляется, возрастает выход газа, легких продуктов реакции гидрокрекинга и выход кокса. Выход целевого продукта при этом снижается, что не желательно. Таким образом, температуру необходимо поддерживать возможно низкой, насколько это совместимо с требуемым качеством продукта для минимизации скорости дезактивации катализатора [10].

Исследование зависимости глубины гидрирования от температуры показывает, что мере увеличения температуры при постоянстве остальных параметров процесса, степень гидрирования сернистых соединений и непредельных углеводородов возрастает, достигая максимальной величины, при температуре 420 °С (рисунок 9). При дальнейшем повышении температуры глубина гидрирования сернистых соединений снижается незначительно, для непредельных углеводородов резко уменьшается [10].

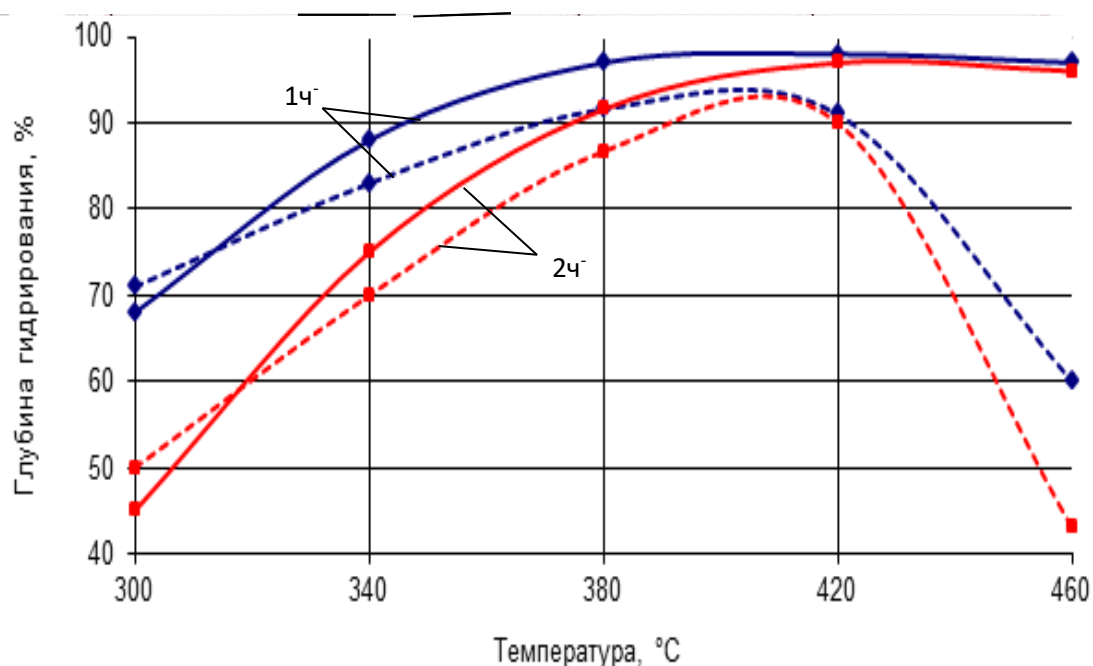


Рисунок 9 - Зависимость глубины гидрирования от температуры:

Пунктирные линии – непредельные углеводороды; сплошные линии – сернистые соединения

Повышение давления при неизменных прочих параметрах процесса вызывает увеличение парциального давления водорода и содержания жидкого компонента в системах. Поскольку водород является одним из основных

химических реагентов, то повышение его парциального давления ускоряет реакции гидрирования и способствует уменьшению возможности отложения кокса на катализаторе. Парциальное давление также зависит от общего давления в системе, от соотношения количества сырья и ВСГ на входе в реактор, от концентрации водорода в водородсодержащем газе. Первый фактор способствует увеличению степени превращения, второй замедляет протекание реакции [11]. Таким образом, целесообразно поддерживать и общее давление, и содержание водорода в циркуляционном газе на максимально возможном уровне, насколько это допускается ресурсами свежего водородсодержащего газа и экономическими соображениями.

Заметное влияние парциального давления водорода на глубину гидроочистки в присутствии АКМ катализатора наблюдается в интервале значений 1.0-3.5 МПа (рисунок 10). Выше 3.5 МПа влияние давления на качество гидроочистки незначительно. Повышение общего давления в системе способствует увеличению глубины обессеривания, увеличению межрегенерационного цикла катализатора, но в определенных пределах рост глубины обессеривания от повышения давления незначителен.

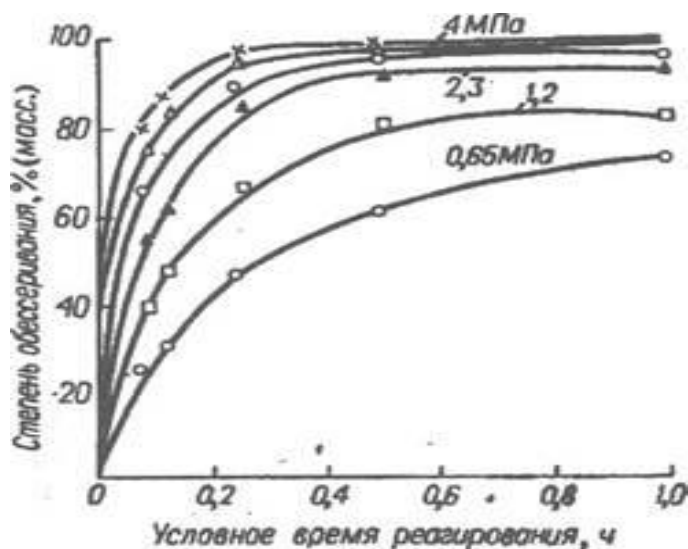


Рисунок 10 - Зависимость степени обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья и парциального давления водорода

Увеличение давления до уровня, превышающего давление начала конденсации, при неизменной температуре реакции способствует образованию

жидкой фазы [12]. Наличие жидкой фазы влияет на скорость диффузии, причем скорость диффузии водорода через жидкие углеводороды незначительная и активные центры катализатора в заполненных жидкостью порах практически не участвуют в реакции. Суммарная скорость превращения гетерофазной системы определена наличием водорода на поверхности катализатора. Следовательно, в реакторе должны быть созданы условия, ведущие к уменьшению толщины жидкостной пленки.

Следует отметить, что ранее процесс гидроочистки проводили при общем давлении системы 2-3 МПа. В настоящее время наблюдается тенденция увеличения общего давления системы до 7 МПа, что связано с повышенным содержанием серосодержащих соединений в исходной дизельной фракции и ужесточением требований экологических норм. Для получения ДТ, удовлетворяющее требованиям стандарта, требуется совершенствовать технологии и корректировать условия проведения процесса. В основном, низкосернистые и высокоцетановые топлива получают при гидроочистке смеси дистиллятов прямой перегонки и вторичного происхождения при парциальном давлении водорода 3 – 3.5 МПа, т.е. облагораживание таких смесей возможно проводить на промышленных установках гидроочистки с общим давлением 5 МПа [43].

Объёмная скорость подачи дизельного топлива в зависимости от его качества, требуемой глубины очистки и условий процесса может варьироваться в широких пределах от 0.5 до 10 ч⁻¹. Для всех видов сырья степень обессеривания возрастает с понижением объёмной скорости сырья [41], одновременно снижается количество пропускаемого через реактор сырья, следовательно, и производительность установки. Для тяжёлого сырья и сырья вторичного происхождения объёмная скорость наименьшая.

Увеличение объёмной скорости жидкого сырья или уменьшение продолжительности контакта при парофазном процессе ведет к снижению интенсивности всех каталитических и термических реакций. При этом уменьшен расход водорода и образование кокса на катализаторе. Если процесс

осуществляется в жидкой фазе, повышение объемной скорости способствует улучшению очистки за счет эффективной скорости диффузии водорода.

Оптимальная объемная скорость для обессеривания каждого конкретного вида сырья определена опытным путем, с учетом типа и состояние катализатора, температуры, парциального давления водорода. Влияние объёмной скорости подачи сырья на процесс гидроочистки смеси дистиллятов прямой перегонки и каталитического крекинга показано на рисунках 11 и 12 [43]. Изменение степени гидрирования непредельных углеводородов в интервале объёмных скоростей подачи сырья в диапазоне от 1.0-15.0 ч⁻¹ при общем давлении 4 МПа и подаче газа, содержащего 65 % (об.) водорода, 500м³/м³ сырья происходит более плавно по сравнению с гидрированием сернистых соединений. При температуре около 300 °С скорости гидрирования непредельных углеводородов и сернистых соединений одинаковы, при более высоких температурах скорость гидрирования сернистых соединений выше.

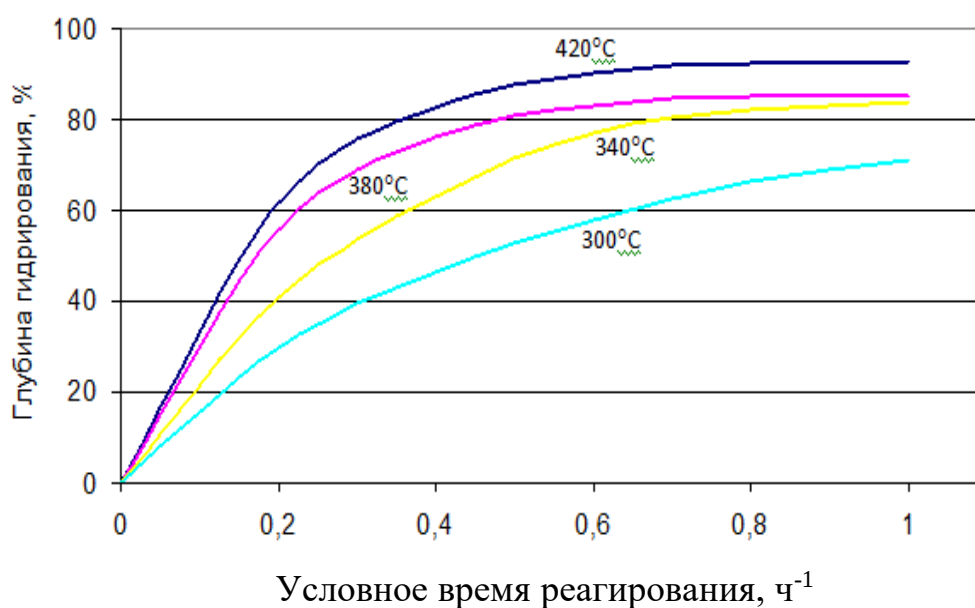


Рисунок 11 - Влияние объёмной скорости подачи сырья на глубину гидрирования непредельных УВ

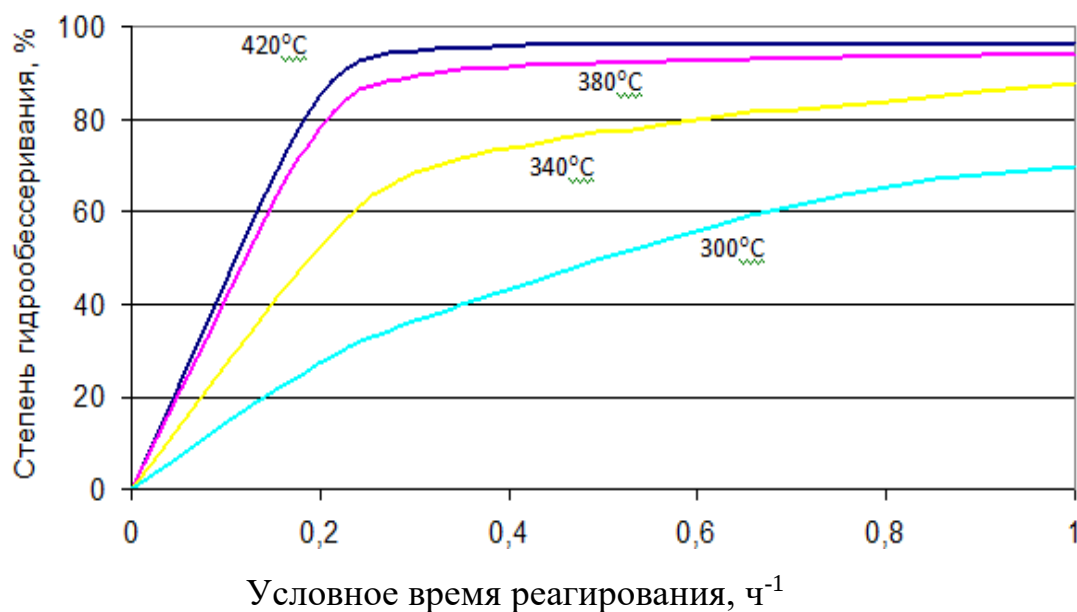


Рисунок 12 - Влияние объёмной скорости подачи сырья на глубину обессеривания

Процесс гидроочистки дизельной фракции происходит в присутствии ВСГ (рисунок 13). Кратность циркуляции выражается соотношением количества подаваемого циркулирующего ВСГ в нм^3 к количеству сырья в м^3 . Относительное количество подаваемого водорода выражают молярным соотношением водорода и сырья на входе в реактор. При молярном соотношении выше 5:1 глубина гидроочистки возрастает незначительно, что связано с уменьшением времени контакта паров сырья и катализатора за счет больших объемов сырья, проходящих через реактор [10]. Уменьшение молярного соотношения водород:сырье ниже 5:1 приводит к ухудшению степени гидроочистки сырья. При гидроочистке ДФ требуемая глубина достигнута при кратности циркуляции ВСГ 500-800 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ сырья и концентрации водорода не менее 75 % объема. Подпитка системы гидроочистки водородом осуществляется подачей свежего ВСГ.

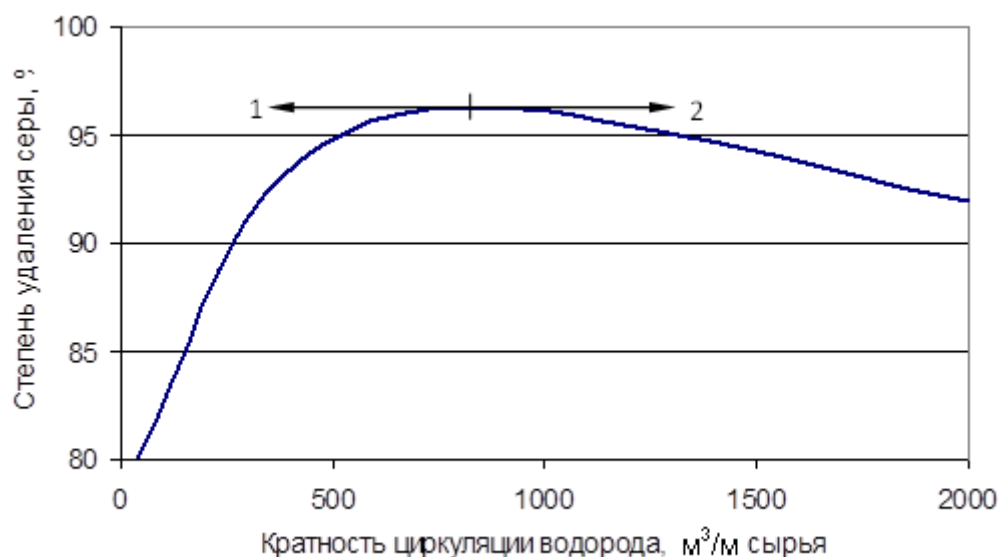


Рисунок 13 - Влияние кратности циркуляции водорода на полноту обессеривания: 1 – жидкофазный процесс; 2 – газофазный процесс

Необходимая кратность циркуляции зависит от концентрации водорода в газе, составляющей в промышленных условиях от 60 до 90 % об. С повышением концентрации водорода в газовой смеси снижается кратность циркуляции [10].

Повышение процентного содержания водорода в водородсодержащем газе способствует увеличению глубины гидроочистки, а также увеличивает срок службы катализатора и уменьшает образование отложений кокса на катализаторе. Повышение процентного содержания водорода в ВСГ благоприятно сказывается на процессе, но в то же время растут эксплуатационные затраты установки вследствие высокой стоимости водорода.

1.7 Принципиальная технологическая схема процесса и ее краткое описание

Установка гидроочистки дизельного топлива состоит из следующих блоков: реакторный блок, сепараторный блок, блок стабилизации, блок очистки ВСГ. Принципиальная технологическая схема процесса представлена на рисунке 14. Дизельное топливо (сырье) подается сырьевым насосом 12 на смешение с водородсодержащим газом. Смесь газа и сырья нагревается в межтрубном

пространстве теплообменников реакторного блока 13 и в печи 1 до температуры реакции, далее поступает в реакторы гидроочистки 2 и 3. Смесь водородсодержащего газа и продуктов гидрирования отдает свою теплоту газосырьевой смеси, проходя через трубное пространство теплообменников 13, и охлаждается в холодильнике 4. Затем смесь поступает в сепаратор высокого давления 5, где циркулирующий газ отделяется от жидкого гидроочищенного продукта.

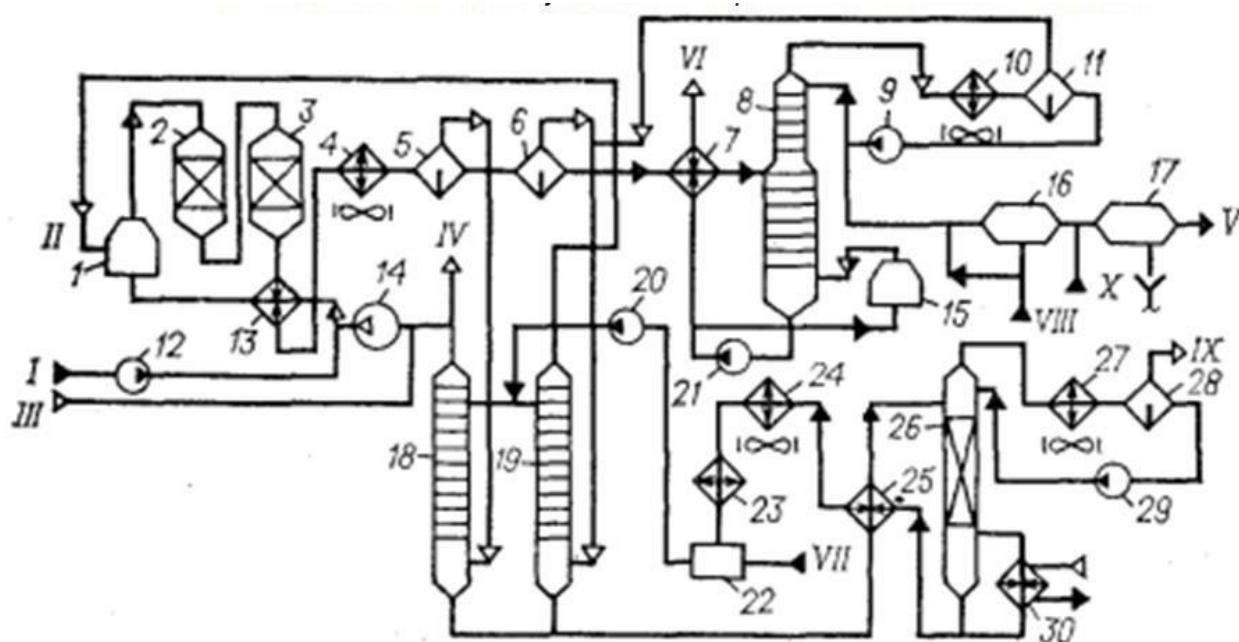


Рисунок 14 - Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельной фракции:

1, 15 — печи; 2,3 — реакторы; 4, 10, 23, 24, 27 — холодильники; 5, 6, 11, 28 — сепараторы; 7, 13, 25 — теплообменники; 8, 18, 19, 26 — колонны; 9, 12, 20, 21, 29 — насосы; 14 — компрессор; 16, 17, 22 — емкости; 30 — кипятильник.
 I — сырье; II — углеводородный газ; III — свежий водород; IV — отдуваемый водородсодержащий газ; V — бензин; VI — гидроочищенное дизельное топливо; VII — моноэтаноламин; VIII — 10%-ный раствор едкого натра; IX — сероводород; X — вода.

Из сепаратора 5 водородсодержащий газ направляется на очистку от сероводорода в абсорбер 18, где сероводород поглощается раствором моноэтаноламина. Очищенный газ поступает на прием компрессора 14, которым

возвращается в систему циркуляции водорода. Водородсодержащий газ со стороны смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом перед компрессором. Если в результате реакции содержание водорода в циркулирующем газе снижается, то часть газа отдувают после абсорбера 18.

Жидкий гидрогенизат после сепаратора 5 содержит растворенные водород, метан, этан, пропан и бутан. Для их выделения гидрогенизат направляют в сепаратор низкого давления 6, где выделяют часть растворенного газа. Для окончательной стабилизации гидрогенизат из сепаратора 6 поступает через теплообменник 7 в колонну стабилизации 8.

С верха колонны пары бензина и газ попадают в конденсатор-холодильник 10, откуда сконденсированный бензин и газ направляются в сепаратор 11 на разделение. Газ из сепараторов 6 и 11 поступает в абсорбер 19 для отмывки от сероводорода раствором моноэтаноламина, после чего отводится с установки. Бензин из сепаратора 11 насосом 9 подают на отмывку от сероводорода раствором щелочи или отдувку углеводородным газом, после чего выводят с установки. Стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо охлаждают в теплообменнике 7 и в холодильнике, после чего выводят с установки в товарный парк.

1.8 Гидроочистка смесового сырья

В связи с увеличением потребностей в дизельном топливе приобретает особую актуальность проблема получения качественных топлив из дистиллятов вторичного происхождения: продуктов каталитического крекинга, замедленного коксования, висбрекинга, термоконтактного и каталитического крекинга [44]. Такое сырье характеризуется более высоким по сравнению с прягонными дистиллятами содержанием сернистых и азотистых соединений, смолистых веществ, алкенов и ароматических углеводородов. При переработке сырья с целью получения малосернистых дизельных топлив необходимо проводить его

гидрооблагораживание при условиях, отличных от условий переработки прямогонного дизельного топлива.

Глубина гидроочистки дистиллятов от серы и других соединений зависит от типа углеводородного сырья, температуры процесса, парциального давления водорода и его кратности циркуляции, объемной скорости подачи сырья и других факторов. Фракционный состав перерабатываемого сырья также влияет на ход процесса [45]. Наличие в сырье непредельных углеводородов и высококипящих фракций с повышенным содержанием сернистых соединений приводит к значительному увеличению расхода водорода и ускорению закоксовывания катализатора, снижению его активности.

При одинаковом фракционном составе очистка от серы продуктов вторичного происхождения (коксования, каталитического крекинга) проходит значительно труднее, поскольку продукты крекинга содержат гетероатомы в структуре термически стабильных и трудно гидрирующихся соединений. Кроме того, продукты вторичного происхождения содержат большое количество ароматических и непредельных углеводородов, которые легко адсорбируются на катализаторе и замедляют гидрирование гетероорганических соединений [46].

С утяжелением сырья степень его очистки в заданных условиях процесса снижается. С повышением средней молярной массы доля серы, содержащейся в устойчивых относительно гидрирования структурах, увеличивается. По мере утяжеления сырья большая его часть находится в условиях гидроочистки в жидкой фазе, что затрудняет транспортирование водорода к поверхности катализатора. При жидкофазной гидроочистке с утяжелением сырья скорость диффузии водорода через плёнку жидкости на катализаторе снижается, так как повышается вязкость и снижается растворимость водорода при данных условиях. Увеличение в сырье количества полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, прочно адсорбирующихся на катализаторе и обладающих высокой устойчивостью относительно гидрирования, также снижает глубину очистки [46].

Особого внимания для получения дизельного топлива заслуживают дистилляты замедленного коксования. В работе [44] представлены результаты исследования гидроочищенного дизельного топлива, полученного из фракций 160-338 и 200-350 °С дистиллятов замедленного коксования. При гидроочистке смесей газойлей замедленного коксования (до 30 %) и прямогонных фракций дизельного топлива западносибирской нефти в условиях промышленной установки на специальном алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе степень гидрообессеривания достигала в среднем 95% и возрастала до 98% при увеличении давления до 8 МПа. Аналогичные результаты получены при гидроочистке смесей прямогонных фракций и газойлей термоконтактного крекинга. Процесс гидроочистки вторичного сырья характеризуется повышенным тепловым эффектом (209.4 кДж на 1 кг сырья при содержании в смеси 30 % газойля замедленного коксования) за счет гидрирования алкенов. Поэтому при разработке технологии процесса гидроочистки дистиллятов вторичного происхождения важным моментом, кроме подбора специального эффективного катализатора, является обеспечение теплового режима реактора. Снижение содержания серы в дизельном топливе достигают ужесточением условий гидроочистки или выбором более эффективного для данного типа сырья катализатора [47].

В работе [48] проведен комплексный анализ физико-химических свойств 22 нефтяных фракций (14 из которых являются продуктами прямой перегонки нефти, 6 - продукты термических и термокаталитических процессов, 2 фракции представляют собой смешанное сырье процесса гидроочистки), являющихся компонентами сырья гидроочистки для получения дизельного топлива. Определен фракционный состав, плотность, коэффициент рефракции, содержание серы, общее содержание ароматических углеводородов, содержание сульфорируемых соединений и ароматических углеводородов различных классов. Определен групповой состав соединений серы в источниках сырья и в смешанном сырье гидроочистки. Показано

влияние качества сырья гидроочистки на остаточное содержание серы в гидрогенизате для промышленных условий.

В лабораторных условиях исследовано вовлечение бензина и легкого газойля коксования в состав сырья установок гидроочистки дизельных фракций. Представлено влияние состава сырья и условий проведения переработки низкокачественных вторичных бензинов путем гидроочистки в смеси с прямогонным дизельным дистилятом процессов на химический состав и показатели качества получаемых продуктов [49]. Исследовано качество гидрогенизатов при совместной гидроочистке дизельной фракции в смеси с бензином коксования (до 40 %) и легким газойлем коксования (до 40 %). В случае добавления легкого газойля коксования содержание серы в гидрогенизате наиболее возрастает (с 0.049 до 0.054 % мас.) при добавлении 5 % легкого газойля коксования. Увеличение доли продукта коксования в прямогонной дизельной фракции от 20 до 40 % не вызывает значительного снижения глубины удаления сернистых соединений (остаточное содержание серы возрастает от 0.057 до 0.060 % мас.). При гидроочистке смесей прямогонной дизельной фракции и легкого газойля коксования, по сравнению с гидроочисткой 100 % дизельной фракции, наблюдается снижение степени ГДС с 93.7 до 93.0 %. Остаточное содержание серы в гидроочищенной дизельной фракции 0.040 % мас. во всех случаях превышает содержание серы в стабильных гидроочищенных дизельных фракциях, полученных из смешанного сырья. Таким образом, вовлечение бензина коксования в процесс гидроочистки дизельной фракции позволяет снизить содержание серы и непредельных углеводородов в бензине коксования, т.е. провести его гидрооблагораживание. Подобная совместная гидроочистка растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители, рассмотрена в работах [50, 51].

При переработке сернистых нефтей на НПЗ с глубокой переработкой нефти, процесс замедленного коксования позволяет значительно увеличить выход светлых нефтепродуктов. На сегодняшний день процесс замедленного коксования представлен менее чем на 50 % НПЗ России, при этом в состав прямогонных фракций вовлекается до 10 % бензина и легкого газойля коксования. Следует

отметить, что не всегда весь объем дистиллятов коксования, имеющийся на балансе НПЗ перерабатывается совместно с прямогонными фракциями: вследствие высокого содержания олефиновых углеводородов в дистиллятах коксования при проведении процесса гидроочистки дизельных фракций особенно на менее активных в реакциях гидрирования СоМо-катализаторах содержание легкого газойля коксования ограничивается.

В связи с прогнозируемым утяжелением нефтей количество НПЗ, имеющих в своем составе процесс замедленного коксования, будет расти. При этом, исходя из доли процессов коксования нефтяных остатков, мощностей существующих и перспективных процессов, выхода фракций в процессе коксования, при полной совместной переработке прямогонных нефтяных фракций и светлых дистиллятов коксования доля последних может достигнуть 30-40 % об. Исходя из вышеизложенных соображений, изучение совместной гидроочистки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и дистиллятов коксования проводилось на смесях с различным содержанием продукта коксования [51].

Одним из наиболее низкокачественных нефтепродуктов вторичного происхождения является бензин замедленного коксования (БЗК), создающий определенную проблему его квалифицированного использования. БЗК характеризуются невысокими октановыми числами (60 по моторному методу), низкой химической стабильностью вследствие высокого содержания олефиновых (100 г I_2 /100г), повышенным содержанием серы (до 0.5 % мас.) и требуют глубокой очистки. Вследствие высокого содержания олефиновых и диеновых углеводородов, соединений азота и серы его в настоящее время не направляют на гидроочистку вместе с широкой бензиновой фракцией с целью дальнейшего риформирования и повышения октанового числа. Один из вариантов переработки низкокачественных вторичных бензинов – их ГО в смеси с ПДФ, где гидроочищенный бензин отгоняют вместе с бензином-отгоном. По данным промышленного пробега, добавление до 7 % мас. БЗК повышает степень обессеривания ПДФ, большее количество (до 10 % мас.) снижает ее. Это объясняется использованием катализатора СоМо/ Al_2O_3 с низкой гидрирующей

активностью, поэтому при добавлении более 7 % БЗК начинаются интенсивные процессы коксообразования и степень ГДС снижается [51]. Систематические исследования по совместной гидроочистке ПДФ и БЗК отсутствуют.

1.9. Математическое моделирование в нефтепереработке

1.9.1 Роль математического моделирования в нефтепереработке

Развитие нефтеперерабатывающей отрасли приводит к поиску новых высокоэффективных методов управления химико-технологическими системами [52]. Одной из основных задач, решаемых на предприятиях нефтепереработки на сегодняшний день, является повышение производительности установок и качества выпускаемой продукции. Эта задача может быть успешно решена с использованием метода математического моделирования, который позволяет изучать свойства объектов на математических моделях, осуществлять компьютерное прогнозирование оптимальных схем и режимов эксплуатации промышленных установок, разрабатывать автоматизированные системы управления технологическими процессами.

Для изучения сложных систем широко применяют математические модели, поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с физическими моделями. Математическое моделирование процессов, для которых характерен сложный состав реагирующей смеси, большое количество одновременно протекающих реакций и взаимных превращений сопряжено со значительными трудностями, связанными с многокомпонентностью и не изученностью детального механизма [53]. Например, при переработке широких фракций углеводородов в химических превращениях участвует большое число углеводородов и протекает множество реакций индивидуальных веществ. При этом не все вещества могут быть идентифицированы и их учет при формировании кинетической модели невозможен. Поэтому при математическом описании подобных многокомпонентных процессов существуют следующие упрощения:

1) объединение (группировка) индивидуальных веществ в групповые компоненты, рассмотрение превращения групповых компонентов, а не индивидуальных веществ;

2) определение преимущественных направлений химических превращений групповых компонентов.

Наиболее естественным для процессов нефтепереработки является использование так называемых технологических группировок. Группировка позволяет упростить математическое описание больших сложных реакционных систем до более простых и разрешимых и осуществляется по реакционной способности веществ [54]. По данному признаку вещества разделяют на гомологические группы и подгруппы в зависимости от количества атомов, положения двойной связи или числу заместителей в молекуле. Группировка компонентов и детализация механизма реакций зависит цели моделирования.

Группировка веществ также может быть полной или частичной. При частичной группировке реакционную смесь разделяют на конечное число кинетических групп и изучают реакции между ними. При полной группировке все реагенты объединяют в отдельные псевдокомпоненты как реагенты с одинаковыми физико-химическими свойствами.

После группировки строят схему химических превращений углеводородного сырья в процессе. Поскольку реальное число реакций велико, выбор химической схемы и определение коэффициентов химических уравнений для групповых компонентов сводят к установлению минимального числа стадий, при котором все стехиометрические коэффициенты, найденные по экспериментальным данным, остаются статистически неизменными.

Общий алгоритм построение математической модели процессов нефтепереработки включает следующие этапы:

1) выбор и обоснование детализации по компонентам сырья, формализация механизмов и схемы превращений;

2) разработка кинетических моделей, нахождение коэффициентов;

3) оценка адекватности модели реальным процессам с учетом временного фактора;

4) оптимизационные расчеты параметров управления технологическими установками, оценка технико-экономических показателей химико-технологических систем.

Методологической основой исследования промышленных процессов и построения их моделей является стратегия системного анализа.

1.9.2 Основные этапы разработки модели процесса гидроочистки дизельного топлива

Для процесса гидроочистки дизельных фракций предложено несколько математических моделей. Авторами [55,56,57] проведена работа по оценке реакционной способности компонентов, проведена группировка веществ, определены термодинамические параметры реакций с помощью программ Gaussian 03 и GaussView и составлена формализованная схема превращений (рисунок 15).

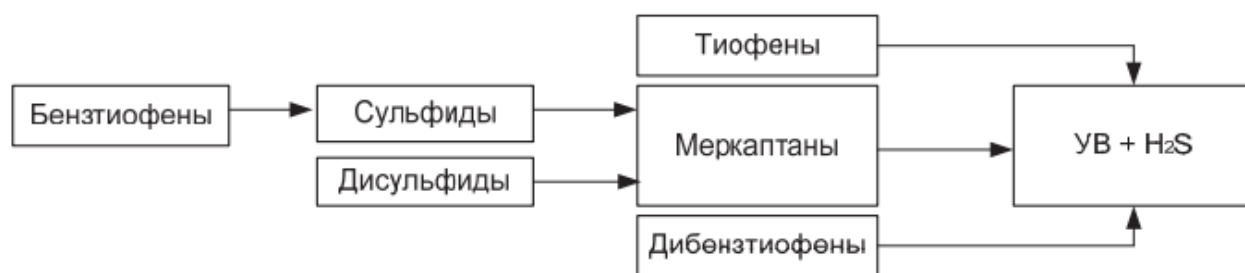


Рисунок 15 – Формализованная схема в процессе гидрообессеривания дизельного топлива

В работах [58,59] предложена иная группировка компонентов:

- 1) алифатические, негетероциклические серосодержащие, включая тиолы, сульфиды, тиофены, бензотиофен;
- 2) бензотиофены, включающие алкильные цепи C1-C5, дибензотиофен;
- 3) дибензотиофены с алкильными заместителями C1-C5.

В основе данной группировки лежит «лампинг» подход к упрощению кинетических механизмов, который заключается в замене всех изомеров вещества единственным эффективным изомером, соответственно, все реакции заменяют эффективными реакциями с участием этого изомера. На рисунке 16 представлены формализованные схемы химизма процесса гидроочистки с различным числом псевдокомпонентов [60,61].



Рисунок 16 – Варианты схем формализованного химизма в процессе гидрообессеривания дизельного топлива

В статьях [62,63] предложена динамическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива, которая разработана с целью управления процессом гидроочистки с учетом всех входных параметров, в том числе и с учетом текущей активности. Данная модель представляет собой систему уравнений по каждому из реагирующих веществ, записанных на основе закона действующих масс, закона сохранения массы и принципа независимости химических реакций. В качестве компонентов выделены следующие группы: серосодержащие вещества, метан,

этан, пропан, бутан, изо-бутан. Авторы выделили серосодержащие органические вещества в одну группу, однако реакционная способность гетероатомных соединений внутри группы отличается, что не учтено в рамках модели. Детальное исследование кинетики механизмов химических превращений позволит более полного и достоверно осуществить формализацию процесса гидроочистки в широком диапазоне начальных и граничных условий.

Выводы по главе 1

На современном этапе развития нефтеперерабатывающего комплекса предприятиям необходимо проводить модернизацию производств с целью повышения экологических и эксплуатационных свойств дизельных топлив, что может быть осуществлено путем внедрения новых и совершенствования действующих процессов каталитической гидроочистки среднестиллятных фракций, внедрения эффективных программ для расчета параметров процесса, а также оптимизацией процессов на основе содержательного математического моделирования, например, с учетом реакционной способности компонентов сырья. Такой подход является фундаментальным, модели обладают более широким диапазоном граничных условий и более точно прогнозируют поведение систем. Ключевым аспектом создания и практического использования математических моделей являются уточнение термодинамических и кинетических закономерностей процесса каталитической гидроочистки среднестиллятных фракций.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объекта и предмета исследования

Объект исследования - процесс гидроочистки среднестиллятного нефтяного сырья.

Предмет исследования - физико-химические закономерности превращений серосодержащих соединений дистиллятных фракций нефти, протекающих в нестационарных условиях процесса гидроочистки.

Сырьем процесса является дизельное топливо, легкий атмосферный газойль и смесь легкого атмосферного газойля с бензином висбрекинга. Физико-химические характеристики сырья процесса представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики сырья процесса

Наименование показателей	Дизельное топливо	Легкий атмосферный газойль	Бензин висбрекинга
Плотность, г/см ³	0.858	0.875	0.730
Фракционный состав			
н.к.	242	230	40
50 %	287	350	115
к.к.	340	380	185
Вязкость при 20 °С, мм ² /с	5.22	20.08	0.63
Содержание серы, % мас.	1.4	0.7	0.6
Содержание олефиновых углеводородов, % мас.	2.7	1.5	9.3
Содержание насыщенных углеводородов, % мас.	70.6	58.4	60.6
Содержание ароматических углеводородов, % мас.	26.1	31.5	28.6
Смолы, % мас.	0.6	8.6	1.5

Одним из наиболее низкокачественных нефтепродуктов вторичного происхождения является бензин висбрекинга. Он характеризуется невысокими октановыми числами (ОЧ 60, по моторному методу), низкой химической

стабильностью вследствие высокого содержания олефиновых углеводородов (>100 г $I_2/100$ г), повышенным содержанием серы 0.6 % мас. Его использование требует глубокой очистки, вспомогательным компонентом процесса является водородсодержащий газ. Обобщенный состав свежего водородсодержащего газа (СВСГ) и циркулирующего водородсодержащего газа (ЦВСГ) представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Состав водородсодержащего газа

Компонент, % об.	Величина показателя	
	СВСГ	ЦВСГ
Водород	99.81	86.4
Метан	0.19	10.7
Этан	0	2.2
Пропан	0	0.5
<i>изо</i> -бутан	0	0.1
<i>н</i> -бутан	0	0.1
Итого	100.0	100.0

В качестве катализатора процесса использовался никель-молибденовый катализатор, характеристики которого представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики никель-молибденового катализатора процесса гидроочистки

Параметр	Значение
Диаметр частиц катализатора, мм	1.2 – 2.5
Состав, %:NiO/MoO ₃	3.5/17.0
Площадь поверхности, м ² /г	210

2.2 Описание лабораторной каталитической установки

Лабораторная каталитическая установка предназначена для проведения каталитических процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме, при давлении не более 90 бар и температуре не более 700 °С. Установка представляет собой проточную систему с испарителем, реактором, на специальную металлическую сетку которого помещается катализатор,

конденсатором и приемником продукта. Технологическая схема установки включает в себя 3 блока (рисунок 17):

- блок распределения исходного сырья и водорода;
- реакционный блок;
- блок разделения продукта.

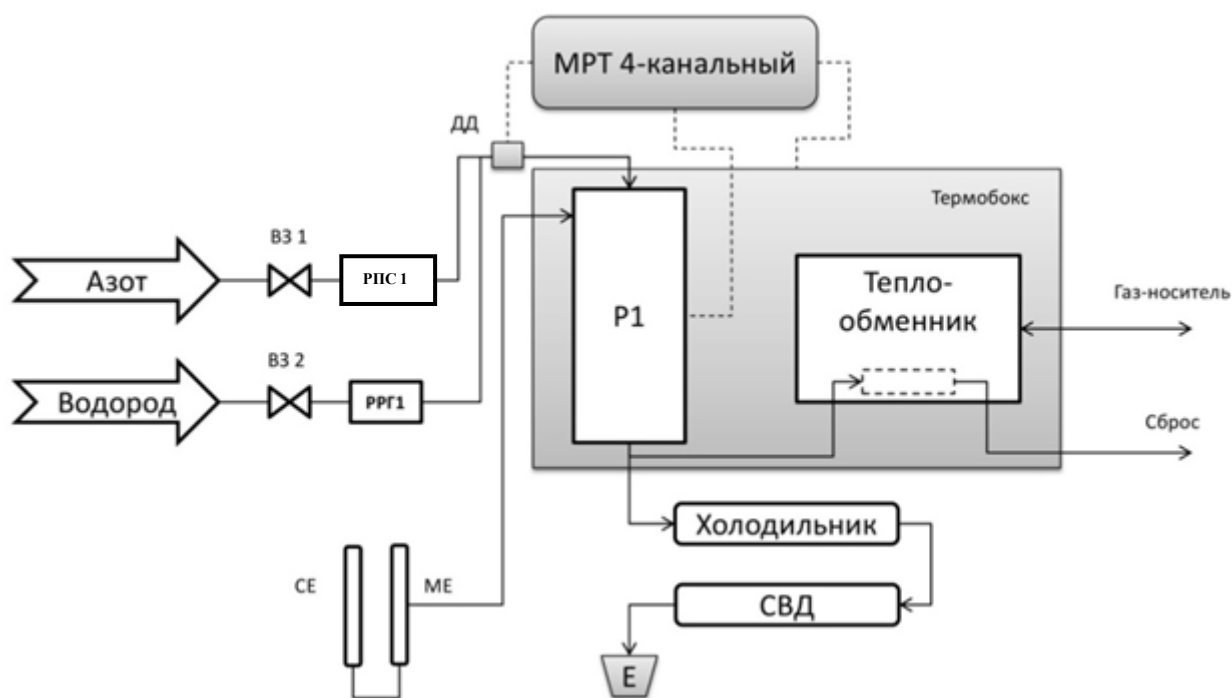


Рисунок 17 – Технологическая схема лабораторной каталитической установки:

ВЗ – вентиль запорный; РРГ 1 – регулятор расхода водорода; РПС 1 – регулятора давления; Р1 – реактор высокого давления; СВД – сепаратор высокого давления; ДД – датчик давления; Е – емкость приемная; МРТ– микропроцессорный регулятор температуры; МЕ – мерная емкость; СЕ – сырьевая емкость [45].

Блок распределения водорода и исходного сырья: водород подают из баллона через вентиль запорный ВЗ 2 на регулятор расхода газа РРГ 1. Затем водород подают в каталитический реактор. Жидкий исходный реагент из сырьевой емкости СЕ и мерной емкости МЕ подают в реактор.

Реакторный блок включает в себя реактор, электрическую печь и систему обратных клапанов. Обогрев реактора осуществляет озонная электрическая

печь. Также реакторный блок оснащен контролирующей термопарой в слое катализатора.

Блок разделения продуктов включает прямоточный холодильник и сепаратор высокого давления СВД. После разделения продуктов в сепараторе высокого давления, конденсат сливают через клапан в приемник конденсата Е.

Для проведения процесса использован реактор проточного типа из нержавеющей стали, предназначенный для условий повышенного давления. Конструкция реактора представлена на рисунке 18. Внутренний диаметр реактора равен 12 мм. Максимальный объем загружаемого катализатора 10 см³.

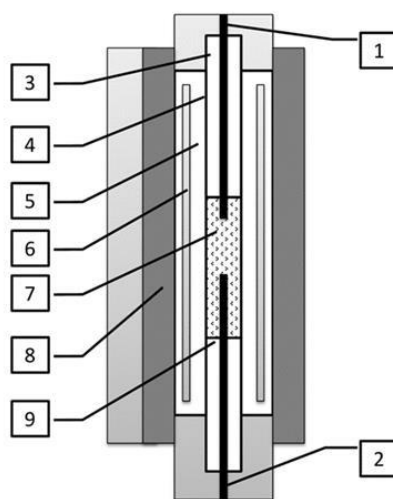


Рисунок 18 – Трубчатый реактор: 1, 2 – термопары, 3 – испаритель, 4 – корпус, 5 – медный бандаж, 6 – печь, 7 – слой катализатора, 8 – теплоизоляция, 9 – решётка

Азот в реакторной системе необходим для продувки системы и проведения теста на герметичность. Его подачу и регулирование давления осуществляют из стандартного газового баллона при помощи регулятора давления РПС 1. Контроль давления проводят по манометрам в корпусе регулятора. Далее, азот через вентиль ВЗ 1 подают в реакторную систему. Аналогично азоту, подача водорода с расходом 10 – 500 н. мл/мин в качестве газового реагента осуществлена через вентиль запорный ВЗ 2 и регулятор расхода газа РРГ 1 из стандартного газового баллона. Давление смеси газов азота и водорода измеряют цифровым датчиком

давления (ДД), с погрешностью $+10\%$ от рабочего давления по верхнему пределу и -10% по нижнему пределу.

Лабораторная каталитическая установка оборудована двумя дозирующими емкостями: 1) сырьевая СЕ для подачи и дозирования жидкого исходного сырья при долговременных испытаниях; 2) мерная МЕ для дозирования, проверки работы жидкостного насоса или калибровки системы при кратковременных испытаниях.

Герметичный реактор оборудован верхним и нижним фланцами. Загрузка катализатора осуществляется через верхний фланец реактора, выгрузка через нижний фланец. В верхнем фланце реактора находятся два штуцера для подвода исходных реагентов. Верхний 90-мм участок корпуса реактора предназначен для предварительного нагрева, испарения и подготовки исходной реакционной смеси. Для эффективной теплопередачи от стенки реактора к сырью в испарителе предусмотрена специальные каналы, которые увеличивают поверхность теплообмена для испарения, подогрева и смешения исходных реагентов.

Однозонная электрическая печь (220 В) с контролирующей термопарой обогревает реактор с погрешность $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ по слою катализатора. В блоке разделения продуктов расположены сепаратор высокого давления СВД и прямоточный холодильник. После разделения продуктов в СВД конденсат накапливается в приемнике конденсата Е.

2.3 Описание промышленной каталитической установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-10

Промышленная типовая установка гидроочистки Л-24-10 работает на никель-молибденовом катализаторе (таблица 7), включает в себя 2 реактора гидроочистки и реактор депарафинизации. Наличие реактора депарафинизации позволяет получать зимнее и арктическое дизельное топливо, поэтому реактор задействован только в зимний период. Сырьем установки служит прямогонная дизельная фракция и атмосферный газойль. Получаемые целевые продукты:

летнее и зимнее дизельные топлива, а также газ и небольшое количество бензина. Схема установки гидроочистки дизельного топлива с блоком депарафинизации представлена на рисунке 19.

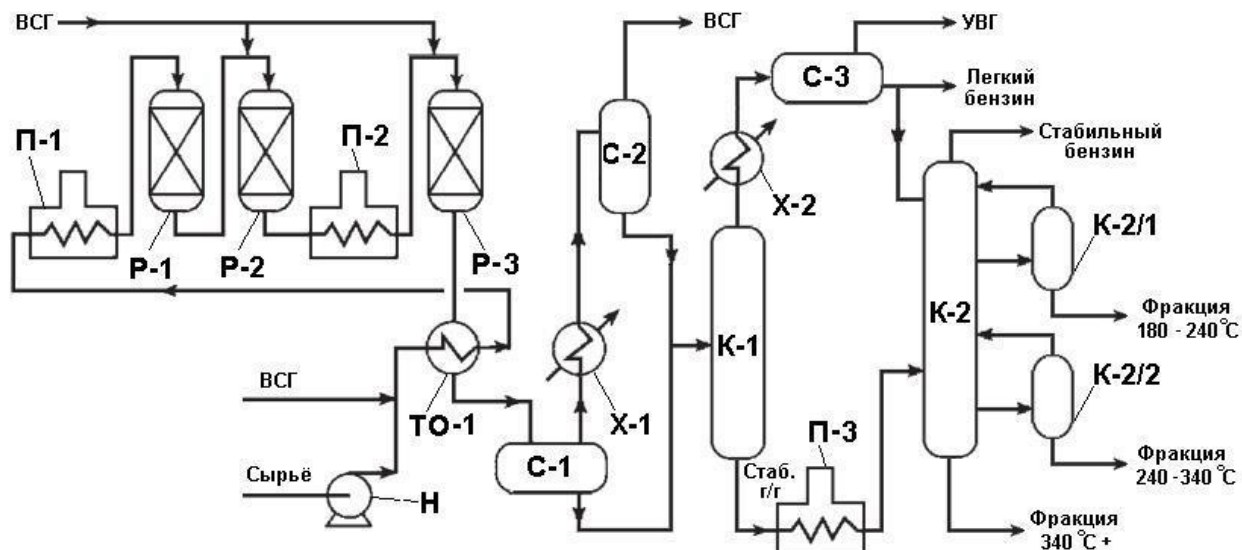


Рисунок 19 - Технологическая схема процесса гидроочистки с блоком депарафинизации. P-1 и P-2 – реакторы гидроочистки; P-3 – реактор депарафинизации; C-1 – сепаратор высокого давления; C-2 – сепаратор низкого давления; K-1 – стабилизационная колонна; K-2 – ректификационная колонна; K-2/1, 2/2 – стриппинги; C-3 – сепаратор

Установка работает при следующих технологических параметрах:

- давление на входе в первый реактор (P-1) поддерживают максимально приближенным к 9 МПа, на выходе из второго реактора (P-2) давление выше 5 МПа;
- температура 300-400 °C , обычно 330-350 °C;
- объемная скорость подачи сырья для реактора гидроочистки 0.6-1.0 ч⁻¹; для реактора депарафинизации 1.5-2.5 ч⁻¹.

Установка гидроочистки Л-24-10, предназначена для переработки дизельной фракции, состоит из трёх основных типов аппаратов: реакторного блока, блока стабилизации и блок очистки газов.

1. Реакторный блок является основным в любой промышленной установке гидроочистки. Здесь происходит процесс гидрообессеривания с попутным

удалением из сырья азотсодержащих и кислородсодержащих компонентов. В функции реакторного блока входит разделение результирующей смеси газовых и жидких продуктов с целью получения водородсодержащего газа для рециклизации и углеводородного газа, направляемого на установки для обработки газов.

В реакторном блоке расположены:

- теплообменники для предварительного нагрева смеси сырья и водородсодержащего газа (ВСГ), нагревательная печь для основного подогрева смеси до необходимой температуры;
- один или несколько реакторов;
- ряд сепараторов для отделения газовых продуктов от жидких, а также контур рециркуляции для рециклинга и очистки водородсодержащего газа от серосодержащих примесей.

2. В блоке стабилизации расположены теплообменники и стабилизационные колонны для тонкого разделения продуктов гидроочистки с целью получения нестабильного гидрогенизата бензиновой фракции и стабильного дизельного топлива.

3. Блок очистки газов и рециркуляции ВСГ содержит сепараторы и колонну очистки от сероводорода с моноэтаноламином.

Сырьевую смесь насосами подают в тройник смешения, где происходит смешивание сырья и циркулирующего ВСГ. Затем газосырьевую смесь нагревают до заданной температуры последовательно в теплообменнике (ТО-1) и печи (П-1). После печи газосырьевая смесь поступает в реакторы гидроочистки (Р-1, Р-2), где протекают экзотермические реакции гидрирования серо-, азот- и кислородсодержащих соединений. Температура гидрогенизата на данном этапе может повышаться $> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, поэтому между Р-1 и Р-2 предусмотрена подача «холодной струи» ВСГ (квенч-1). Перед входом в реактор депарафинизации Р-3 также предусмотрена возможность подачи свежего ВСГ (квенч-2) и дополнительная печь (П-2). При необходимости температура гидрогенизата после

Р-2 может быть скорректирована: снижена подачей свежего ВСГ или повышена подогревом в печи (П-2). Из реактора Р-3газопродуктовая смесь поступает в сепаратор С-1 через теплообменник ТО-1.

В сепараторе С-1 происходит разделение смеси на парогазовую смесь и нестабильный гидрогенизат. Парогазовую смесь из сепаратора С-1 охлаждают в холодильнике Х-1 и направляют в сепаратор С-2, где разделяют на нестабильный конденсат и циркуляционный ВСГ. В процессе абсорбции ВСГ очищают от сероводорода абсорбентами (моноэтаноламин, МЭА р-р N-метилдиэтаноламин). Нестабильный конденсат из С-2 смешивают с нестабильным конденсатом из С-1 и направляют на стабилизацию в колонну К-1 на 12 тарелку.

В колонне К-1 происходит отделение легких углеводородов, сероводорода и воды. Часть гидрогенизата из куба колонны К-1 выводят на ректификацию, а другую часть подогревают и подают в колонну в качестве «горячей струи». Сверху колонны К-1 предусмотрена линия подачи стабильного бензина для эффективного удаления сероводорода. Газ из верхней части колонны стабилизации К-1 конденсируется в холодильнике Х-2, затем поступает в сепаратор С-3 для разделения на углеводородный газ и легкий бензин. Углеводородный газ преимущественно состоит из водорода, метана, этана, сероводорода, пропана, а также содержит небольшое количество более тяжёлых углеводородов. Углеводородный газ направляют на установку газофракционирования, где происходит его очистка от сероводорода, а также разделение лёгких углеводородов на индивидуальные газы (пропан, бутан и пентан). Водород, метан, этан и часть пропана могут быть использованы для собственных нужд перерабатывающего завода. Отделенный от ВСГ сероводород поступает на обработку до элементарной серы с помощью процесса Клауса или до серной кислоты в водном растворе при помощи распространённых контактных процессов.

Балансовое количество легкого бензина из С-3 подают на 20 тарелку колонны К-2. Стабильный гидрогенизат из куба колонны К-1 подогревают в печи П-3 и направляют на стадию ректификации в колонну К-2. Колонна К-2 оснащена

двумя стриппингами К-2/1 и К-2/2, где происходит разделение нестабильного гидрогенизата на стабильный бензин (верх колонны), фракцию 180 – 240 °С (К-2/1), фракцию 240 – 340 °С (К-2/2) и фракцию >340 °С (куб колоны К-2).

Данные мониторинга работы промышленной установки ЛГ-24-10 представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Данные мониторинга работы промышленной установки ЛГ-24-10

Сутки	Расход сырья, м ³ /ч	Плотность, т/м ³	Сера в сырье, % мас.	Т, °С	Расход ВСГ, м ³ /ч	Сод-е Н ₂ , %	Сера в продукте, ppm
1	233.4	0.8388	0.82	317	90777.6	89.9	0.1
2	320.4	0.8388	0.97	330	84719.6	90.6	2.4
3	321.1	0.8364	0.98	332	84849.3	89.8	2.3
4	320.5	0.8364	1.01	332	83292.2	89.9	2.5
5	319.9	0.8364	0.93	332	83765.1	89.4	2.5
6	320.6	0.8364	1.05	330	84618.3	88.7	2.9
7	321.7	0.8364	0.89	331	83173.7	89.5	3
8	282.0	0.8364	1.03	331	85566.0	89.0	0.9
9	319.3	0.8341	0.86	331	85771.4	89.6	2.2
10	320.7	0.8298	0.88	332	83671.9	88.7	2.7
11	320.6	0.8298	0.94	333	82983.7	88.8	2.9
12	319.4	0.8298	0.97	333	83668.8	88.1	2.8
13	300.9	0.8298	0.99	331	82757.2	90.0	1.9
14	302.0	0.8301	0.92	330	84408.5	90.5	1.4
15	300.4	0.8301	1.02	331	83277.2	88.2	2
16	290.2	0.8315	0.95	333	84083.1	82.8	2
17	314.5	0.8235	0.85	335	70104.7	89.6	5.5
18	309.6	0.8235	0.95	337	82174.6	81.2	2.8
19	315.0	0.8284	1.04	343	86426.6	79.4	1.8
20	315.1	0.8284	0.99	344	84862.8	80.7	2.4
21	320.2	0.8306	1.11	344	88989.5	80.8	1.8
22	320.3	0.8271	0.94	338	84138.4	86.9	1.5

Мониторинг работы промышленной установки ЛГ-24-10 представляет собой данные, характеризующие исходное сырье, а именно содержание серы в сырье и его плотность и расход, и данные по параметрам проведения процесса гидроочистки (температура в реакторе, расход ВСГ и содержание водорода в нем), при которых проводится процесс.

На установке ЛГ-24-10 перерабатывается дизельная фракция, полученная из сернистой легкой нефти.

Фиксируемым показателем, который определяет результат процесса и позволяет оценить эффективность подобранных технологических параметров для гидрооблагораживания данного типа сырья, является содержание серы в продукте. Допустимый предел содержания серы по требованиям, предъявляемым к дизельному топливу марки Евро-5, равен 10 ppm. На заводе технологические параметры подбираются таким образом, чтобы содержание серы в гидрогенизате было минимально возможным. При отклонении от предела нормы технологические параметры регулируются.

2.4 Методы исследования физико-химических свойств сырья и продуктов

Для исследования физико-химических свойств сырья и продуктов процесса каталитической гидроочистки использовали стандартные методы испытаний нефтепродуктов и хроматографические методы анализа. В таблице 9 приведен перечень используемых методов.

Таблица 9 - Методы анализа

№	Определяемый показатель	Метод
1	Фракционный состав	ГОСТ 57036-2016. Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении
2	Плотность, г/см^3	ГОСТ 3900-2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности
3	Кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$	ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости
4	Содержание общей серы, % мас.	ГОСТ 32139-2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии

5	Содержание олефиновых УВ	ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов
6	Углеводородный состав (насыщенные УВ и ароматические УВ)	Жидкостно-адсорбционная хроматография
7	Индивидуальные сернистые соединения	Газо-жидкостная хроматография
8	Индивидуальный углеводородный состав	Газовая хромато-масс-спектрометрия

2.4.1 Определение фракционного состава

Сущность метода заключается в перегонке 100 см³ испытуемого образца в условиях, соответствующих природе продукта. Перегонку проводят на лабораторной установке периодического действия при атмосферном давлении в условиях, обеспечивающих приблизительно одну теоретическую тарелку. Систематически наблюдают за значениями температуры и объемом конденсата. Измеряют объем остатка и регистрируют потери при перегонке. После перегонки наблюдаемая температура может быть скорректирована на барометрическое давление. Результаты испытаний выражены в виде процента выпаривания или процента отгона при соответствующей температуре в виде таблицы [64].

2.4.2 Определение плотности

Сущность метода заключается в доведении температуры пробы до заданного значения, после чего пробу помещают в цилиндр для ареометра. При необходимости для предотвращения изменения температуры в процессе измерения цилиндр с пробой помещают в термостат или водяную баню.

Соответствующий термометр и ареометр погружают в испытуемую пробу. После достижения температурного равновесия снимают показание по шкале ареометра и отмечают температуру испытуемой пробы. Наблюдаемое показание по шкале ареометра корректируют с учетом поправок на мениск и термическое расширение стекла ареометра и приводят к стандартной температуре 20 °С или 15 °С [65].

2.4.3 Определение кинематической вязкости

Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения в секундах определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при известной и постоянно контролируемой температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра [66].

2.4.4 Определение содержания общей серы

Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых рентгеновской трубкой. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов. Массовую долю серы в пробе продукта измеряют в соответствии с инструкцией по эксплуатации анализатора (считывают непосредственно с цифрового табло). Прибор настроен на проведение анализа в зависимости от диапазона для определения массовой доли серы: от 0.0005 до 0.1 и от 0.1 до 5 % [67].

2.4.5 Определение содержания олефиновых углеводородов

Сущность метода заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, оттитровывании свободного йода раствором

тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта [68].

2.4.6 Определение углеводородного состава методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

Разделение сырья и продуктов процесса гидроочистки на фракции парафино-нафтеных, ароматических углеводородов и смол проводили методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на колонке, заполненной силикагелем, предварительно прокаленным при 180 °С в течение 6 часов, соотношение сорбент:образец 40:1. Сорбент предварительно смачивают петролейным эфиром (ПЭ), анализируемую пробу вносят в колонку и, не допуская пересыхания силикагеля, проводят предварительное вымывание фракции: парафино-нафтеных углеводородов петролейным эфиром; ароматических углеводородов смесью петролейного эфира с толуолом в соотношении 6:1; смол спирто-толуольной смесью в соотношении 1:1.

2.4.7 Идентификация сернистых соединений методом газо-жидкостной хроматографии

Анализ сернистых соединений жидких продуктов гидроочистки среднестиллятного сырья проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры от 50 до 290 °С со скоростью нагрева колонки 4 град/мин. Капиллярная колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм) с неподвижной фазой CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов со стандартами серосодержащих соединений

(тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи), а также литературными данными [69-71].

2.4.8 Метод газовой хромато-масс-спектрометрии для идентификации групп углеводородов

Идентификация различных групп углеводородов была проведена методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе SCION 436 GCTQ фирмы «Bruker» с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм). Условия анализа: температура испарителя 300 °С, температурная программа: начальная температура 40 °С, нагрев 5 °С/мин до 150 °С, далее 3 °С/мин до 310 °С – 20 минут. Скорость газа-носителя (гелий) – 1.1 мл/мин, объем вводимой пробы – 1 мкл (растворитель – гексан). Измерения проводились как по полному ионному току, так и по выбранным ионам (в режимах Scan и SIM), а также в режиме MS-MS на приборе GC-MSAgilent 7890B (GC) – AgilentQ-TOF 7200 (MS) при той же температурной программе (колонка кварцевая капиллярная HP-1MS, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм) с вторичной ионизацией в ячейке соударения с азотом при энергии соударения 10 эВ для подтверждения идентификации отдельных соединений. Дополнительно на хромато-масс-спектрометре SCION 436 GCTQ также для подтверждения результатов идентификации отдельных соединений снимали хроматограммы образцов в режиме MRM (multiple reaction monitoring) с вторичной ионизацией в ячейке соударения с аргоном (энергия соударения 10 эВ).

Идентификация компонентов осуществлялась по масс-спектрометрическим библиотекам NIST 14, а также по детальному изучению масс-спектра осколочных и молекулярных ионов с использованием справочной литературы по масс-спектрометрии, ранее проанализированных в лаборатории образцов экстрактов пород и нефтей, а также стандартов, предоставленных фирмой Chiron.

Концентрации компонентов определялись с использованием соответствующих коммерчески доступных стандартов. Воспроизводимость полученных результатов, рассчитанная из параллельных определений, не превышала 5 %.

2.5 Метод математического моделирования

Математическое моделирование является методом научного исследования отдельных свойств химико-технологических систем с помощью математической модели, представляющей собой приближенное описание поведения объекта, выраженное с помощью математической символики [52]. Математическое моделирование - современное устоявшееся научное направление исследования поведения процессов нефтепереработки и повышения их эффективности путём расчета оптимальных условий.

Математическое моделирование процесса гидроочистки дистиллятного сырья представляет собой сложную задачу вследствие одновременного протекания большого количества реакций и взаимных превращений, а также многокомпонентного состава реагирующей смеси.

Математическое моделирование процесса можно условно подразделить на четыре этапа:

Первый этап представляет собой физическое описание объекта моделирования. Этот этап требует детального изучения сущности изменений, происходящих в процессе, выявления закономерностей и факторов, оказывающих влияние на процесс. Данный этап включает в себя термодинамический анализ протекающих реакций, составление формализованной схемы и математическое описание процесса.

Расчет термодинамических параметров осуществлялся с использованием программ Gaussian и GaussView. В качестве метода расчета в Gaussian выбран метод DFT – Density Functional Study. Теоретическим приближением является модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), использующая

электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP). Базисом в случае расчёта реакций гидроочистки является набор 6-311G. Расчёт проводили при температуре 673 К и давлении 2 МПа.

Формализованная схема процесса составляется на основе термодинамических параметров и представляет собой блок-схему, отражающую превращения веществ и учитывающую наиболее существенные реакции процесса. Математическая модель строится на основе известных законов протекания химических реакций и кинетических закономерностей.

Таким образом, первый этап завершается составлением математического описания объекта моделирования.

На втором этапе необходимо выбрать метод решения системы уравнений математического описания, разработать алгоритм и его реализовать в виде моделирующей программы на ЭВМ. Выбор метода решения должен базироваться на минимальной погрешности расчетов.

На третьем этапе устанавливается адекватность разработанной модели путем сравнения экспериментальных данных с практически полученными результатами исследования и при необходимости проводится корректировка модели.

Четвертый этап включает в себя анализ расчетов, полученных с помощью разработанной математической модели, а также её адаптацию к условиям производственного процесса и вывод по оптимальному режиму работы установки.

Выводы по главе 2

1. Процесс каталитической гидроочистки среднестиллятного сырья представляет собой сложную химико-технологическую систему, на которую одновременно влияют множество факторов: технологические параметры, тип катализатора, состав сырья.

2. Промышленные данные ведения процесса и данные лабораторного эксперимента гидроочистки среднестиллятного сырья являются необходимым

условием для установления физико-химических закономерностей процесса, разработки и применении прогностической модели.

3. Для получения исходных данных для выполнения математического моделирования проведен лабораторный эксперимент по гидроочистке дизельной фракции 242-340 °С и легкого атмосферного газойля 230-380 °С, проведен анализ сырья и продукта. Для определения компонентного состава сырья и продуктов использованы современные методы физико-химического анализа.

ГЛАВА 3. ГИДРООЧИСТКА СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

3.1 Назначение гидроочистки среднестиллятных фракций

Для построения и апробации математической модели проведен обширный лабораторный эксперимент, что позволило получить исходные данные для разработки математической модели.

Результат эксперимента по гидроочистке дизельной фракции лег в основу получения данных для решения обратной кинетической задачи и расчета констант скоростей протекающих реакций. В процессе гидроочистки отслеживали изменение массового содержания сернистых соединений и их гомологов в сырье и гидрогенизате в зависимости от температуры проведения процесса.

Второй эксперимент, в качестве сырья которого был использован атмосферный газойль, проводили при варьировании таких технологических параметров как температура, скорость подачи сырья, расход ВСТ с целью установления оптимальных технологических параметров для гидроочистки данного сырья.

Третий эксперимент лег в основу оценки возможности расширения сырьевой базы процесса при добавлении к атмосферному газойлю бензина висбрекинга. Результатом стали рекомендации по оптимальному количеству вторичной фракции, добавляемой к среднестиллятной фракции.

3.2 Описание процесса гидроочистки среднестиллятного сырья.

Условия активации катализатора сульфидированием

Исследование превращения углеводородного состава среднестиллятного сырья в процессе гидроочистки проводилось в проточном реакторе на лабораторной каталитической установке, описание которой представлено в п. 2.2 с использованием гранул катализатора диаметром 1-2 мм, объем загрузки 7 см³.

Катализатор загружали в реактор лабораторной установки, проводили опрессовку системы при давлении 50 атм. и проводили сушку катализатора в потоке азота течение 4-х часов при температуре 140 °С, $P = 3$ атм.

Для активации катализатора проведено его сульфидирование непосредственно в самом реакторе. В качестве сульфидирующей смеси применяли смесь легкой дизельной фракции с сульфидирующим агентом - диметилдисульфидом (ДМДС). Сульфидирующая смесь приготовлена в соотношении ДМДС к ДФ 1:10, содержание серы составило 0.65 % мас.

Сульфидирование катализатора проведено по следующей схеме:

1. Сушка катализатора в потоке азота при температуре 120 °С в течение 4х часов;
2. Подача водорода и повышение давления в реакторе до 3.5 МПа;
3. Смачивание катализатора сульфидирующей смесью;
4. Увеличение температуры в реакторе до 240 °С со скоростью 50 °С/час;
5. Сульфидирование при 240 °С в течение 2 ч (низкотемпературная стадия);
6. Повышение температуры до 340 °С со скоростью 50 °С /час;
7. Сульфидирование при 340 °С в течение 2 ч (высокотемпературная стадия) [3].

Сульфидирующую смесь подавали в реактор с объемной скоростью 2 ч⁻¹, при давлении 3.5 МПа и соотношении $H_2/\text{сырье} = 300/1$. Стадия сульфидирования и выхода установки на стационарный режим заняла 24 часа.

3.3 Условия и результаты проведения процесса гидроочистки дизельной фракции

Лабораторная установка представляет собой проточную систему с испарителем, приемником гидрогенизата и реактором, на специальную

металлическую сетку которого помещается катализатор. Подробное описание установки рассмотрено в разделе 2.3.

Сырье процесса – дизельная фракция, физико-химические характеристики которой представлены в таблице 5 п. 2.1. данной работы.

Сырье и водород поступали в реактор сверху вниз: дизельную фракцию подавали дозировочным насосом высокого давления; подачу водорода регулировали автоматическим дозатором. Температуру внутри воздушного термостата реактора поддерживали с точностью ± 0.5 °С. Для измерения температуры в слое катализатора использовали термопару в кармане, расположенном по центру реактора. Давление в системе поддерживали равным 3.5 МПа с помощью редуктора высокого давления и образцового манометра с точностью ± 0.1 МПа. Технологические параметры проведения процесса гидроочистки дизельной фракции указаны в таблице 10.

Таблица 10 – Технологические параметры гидроочистки дизельной фракции

Технологический параметр	Величина показателя		
Температура, °С	340	360	380
Давление, МПа	3.5	3.5	3.5
Соотношение водород/сырье	300/1	300/1	300/1
Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	2	2	2

Продукты реакции поступали в водяной холодильник-конденсатор. Жидкие продукты реакции собирались на анализ путем слива в приемник после разделения в сепараторе высокого давления. Газообразные продукты через вентиль-дрессель поступали в шестиходовой кран, с помощью которого осуществляется сброс газа в атмосферу.

Результаты исследования влияния времени проведения процесса гидроочистки на степень превращения углеводородов дизельной фракции представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Состав продукта гидроочистки в зависимости от времени процесса при $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$

Время контакта, с	Содержание, % мас.				ОУВ
	Концентрация серы	НУВ	АУВ	Смолы	
0	1.400	70.6	26.1	0.6	2.7
8	0.094	70.8	25.8	0.7	2.7
16	0.079	77.2	19.2	0.8	2.8
24	0.070	78.7	17.6	0.9	2.8
32	0.060	79.8	16.4	1.1	2.7

Результаты определения массового содержания серы в сернистых соединениях и их гомологах в сырье и продуктах гидроочистки, полученных в условиях различных температур, приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Изменение содержания серы в различных сернистых соединениях в зависимости от температуры процесса

Соединение	Содержание, % мас.			
	Серa в исходном сырье	340 $^{\circ}\text{C}$	360 $^{\circ}\text{C}$	380 $^{\circ}\text{C}$
Сульфиды	0.22	0.01	0.01	<0.01
Бензотиофены, в том числе:	0.96	0.06	0.06	0.06
С2-БТ	0.22	0.01	0.02	0.02
С3-БТ	0.38	0.03	0.02	0.02
С4-БТ	0.35	0.02	0.01	0.01
Дибензотиофены, в том числе:	0.22	0.02	0.03	0.02
С1-ДБТ	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
С2-ДБТ	0.01	<0.01	0.01	<0.01
Суммарно	1.40	0.09	0.10	0.08

БТ-бензотиофены;

ДБТ-дибензотиофены

Исходная фракция содержит широкий набор сернистых соединений, включающих сульфиды, ди- и бензотиофены, их гомологи и изомеры. После обессеривания набор соединений более ограниченный, преимущественно это гомологи ди- и бензотиофенов. При повышении температуры процесса гидроочистки степень удаления всех представленных соединений увеличивается, общее удаление сернистых соединений при $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает 93.4 %. В целом, гидроочистка приводит к снижению количества ароматических углеводородов в

1.2 раза, происходит значительное увеличение доли насыщенных углеводородов на 9.7 % мас.

3.3.1 Исследование дизельной фракции методом газовой хромато-масс-спектрометрии

Определенный методом газовой хромато-масс-спектрометрии углеводородный состав прямогонной и гидроочищенной дизельных фракций представлен в таблице 13.

Таблица 13 – Углеводородный состав дизельных фракций

Содержание углеводородов, % мас.	Прямогонная ДФ	Гидроочищенная ДФ
Парафиновые, в том числе:	46.89	46.19
нормального строения	26.54	24.70
изомерного строения	20.35	21.49
Нафтеновые, в том числе:	23.70	33.60
алкилциклопентаны	2.63	3.49
алкилциклогексаны	6.24	6.90
декалин и алкилдекалины	1.24	4.49
остальные	13.59	18.72
Ароматические, в том числе:	26.10	16.40
моно-	8.97	13.99
би-	16.24	2.41
три-	0.89	0.00
Смолы	0.60	0.80

Содержание нормальных парафиновых углеводородов в исследуемых дизельных фракциях составляет 26.54 и 24.70 % мас. соответственно, и представлено соединениями C9-C20 (рис.20) в дизельной фракции C9-C23 (рис.21) в гидрогенизате. При этом в обеих фракциях до и после процесса гидроочистки преобладают углеводороды C13-C16, хотя их концентрация в продукте снижается с 19.08 % мас. до 12.68 % мас. соответственно. В случае с исходной дизельной фракцией максимум приходится на пентадекан (его концентрация составляет 5.01 % мас.), а в гидрогенизате – на тетрадекан (концентрация 3.38 % мас.).

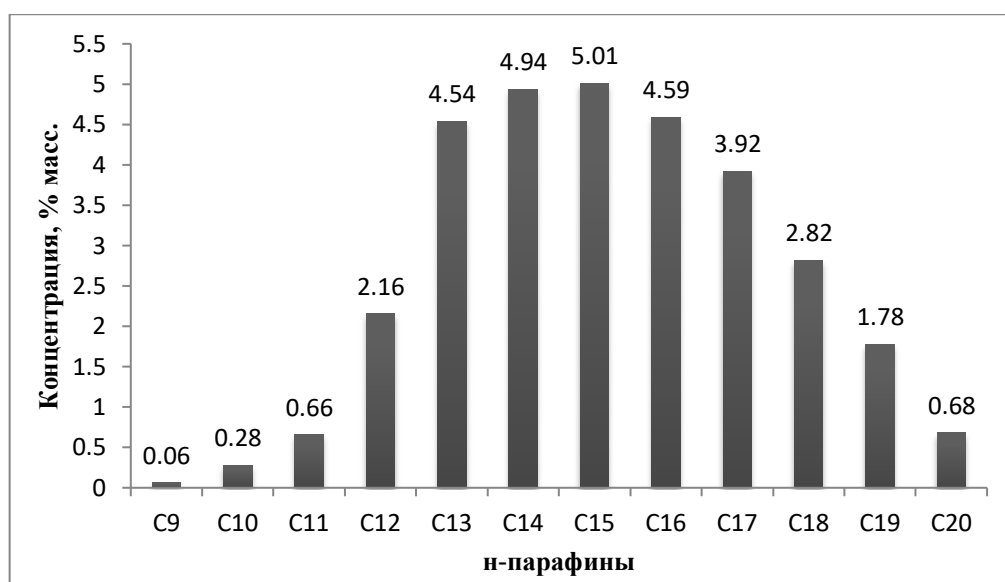


Рисунок 20 – Молекулярно-массовое распределение н-парафиновых УВ в дизельной фракции

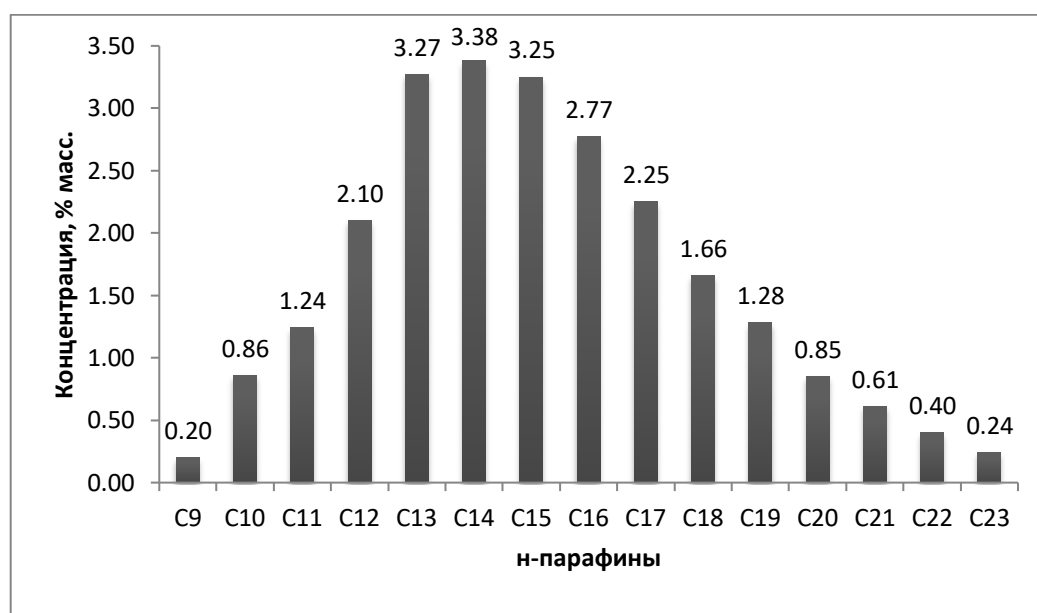


Рисунок 21 – Молекулярно-массовое распределение н-парафиновых УВ в гидроочищенной дизельной фракции

Такой характер распределения углеводородов связан с механизмом реакций, протекающих в процессе гидроочистки в результате крекинга. Содержание изопарафиновых углеводородов снижается в результате гидрооблагораживания дизельных фракций с 20.35 до 21.49 % мас.

Полученные 2D и 3D хроматограммы, представленные на рисунках 22,23 (для исходной дизельной фракции) и рисунках 24,25 (для гидроочищенной дизельной фракции) отражают распределение ароматических соединений.

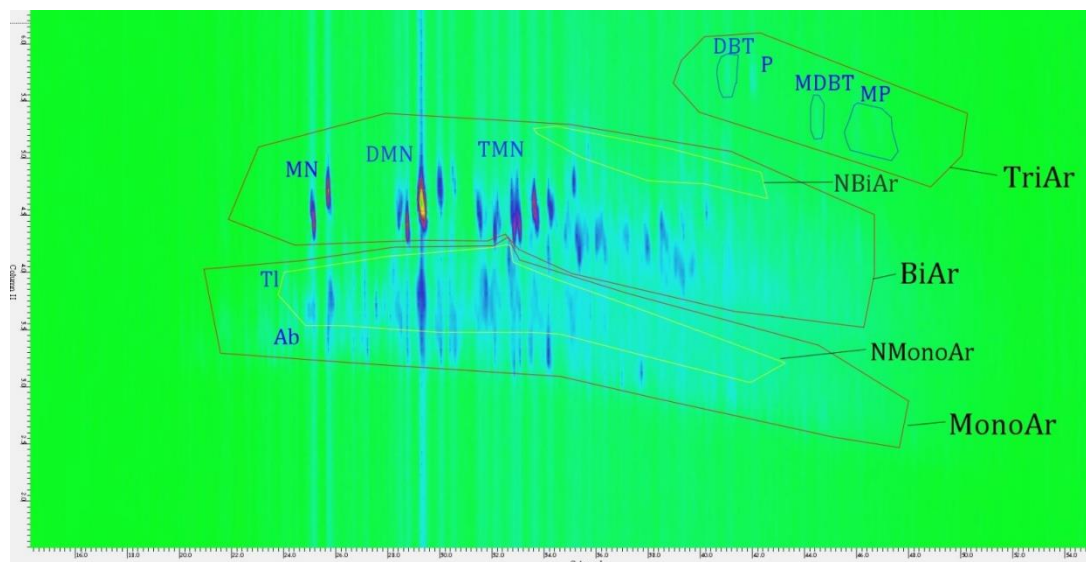


Рисунок 22 – Анализ распределения ароматических соединений в исходной дизельной фракции (2D хроматограмма)

(MonoAr – моноароматические углеводороды, NMonoAr – нафтено-моноароматические углеводороды, BiAr – биароматические углеводороды, NBiAr – биароматические углеводороды, TriAr – триароматические углеводороды, NTriAr – нафтено-триароматические углеводороды, DBT – дибензтиофены, MDBT – метилдибензтиофены, P – фенантрен, MP – метилфенантрены, MN – метилнафталины, DMN – диметилнафталины, TMN – триметилнафталины, TI – ряд алкилтетралинов, Ab – алкилбензолы)

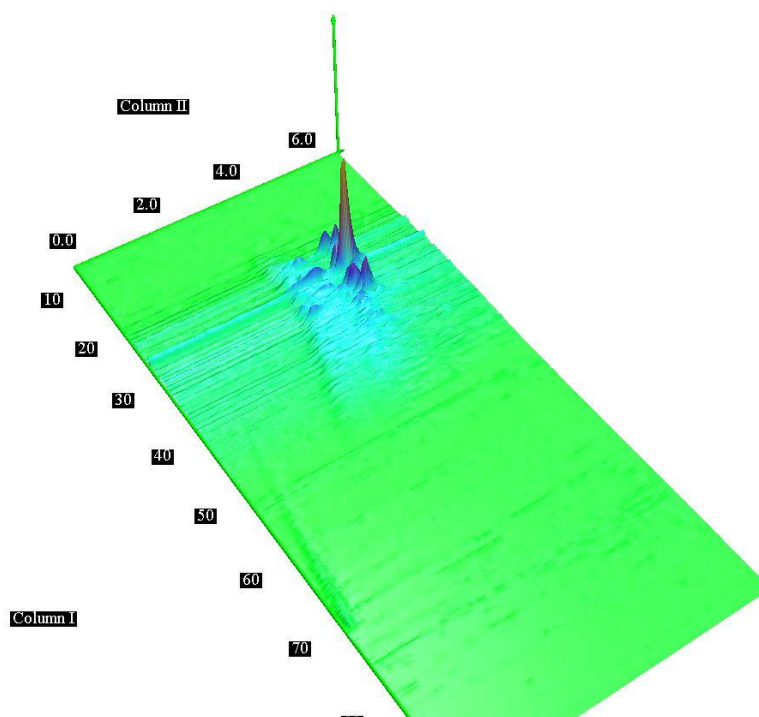


Рисунок 23 – 3D хроматограмма прямогонной дизельной фракции

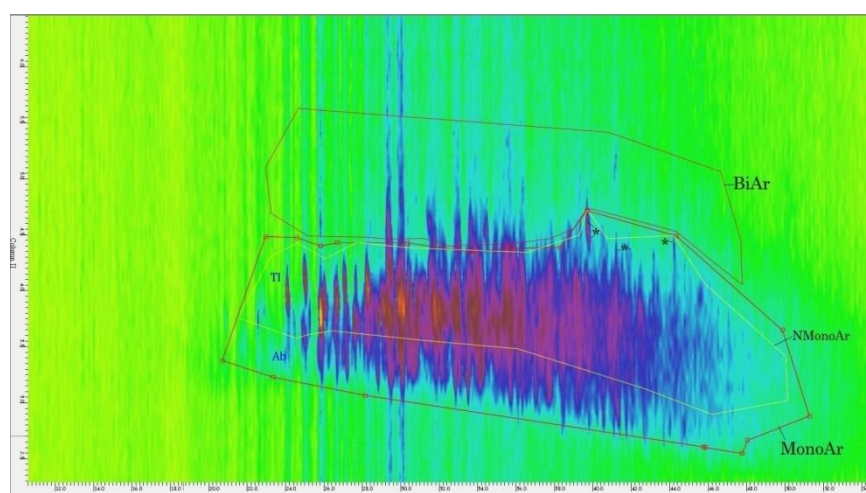


Рисунок 24 – Анализ распределения ароматических соединений в гидроочищенной дизельной фракции

(MonoAr – моноароматические углеводороды, BiAr – биароматические углеводороды, NMonoAr – нафтоново-моноароматические углеводороды)

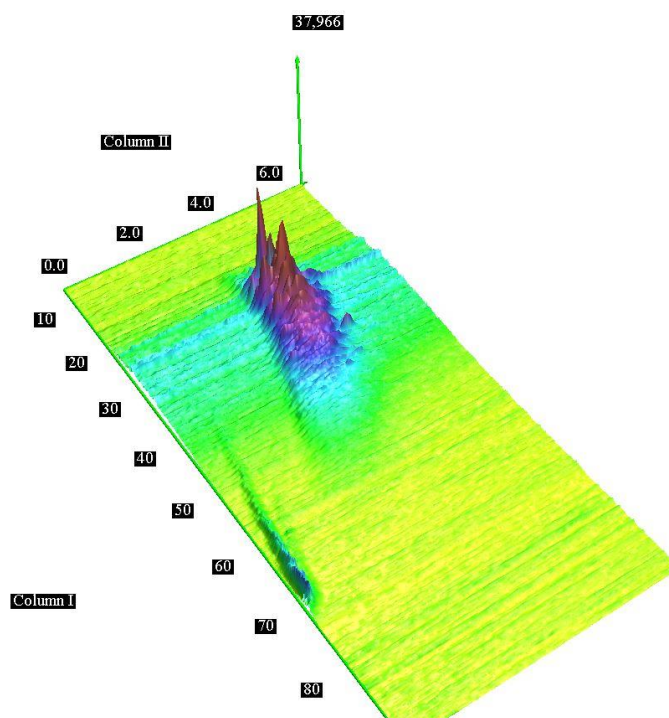


Рисунок 25 – 3D хроматограмма гидроочищенной дизельной фракции

Анализ качественного и количественного изменения ароматических соединений в исходной и гидроочищенной дизельных фракциях показал, что общее их содержание уменьшается с 26.1 до 16.40 % мас. Ароматические соединения представлены моно, би и три ароматическими углеводородами, причем содержание моноароматических (производных бензола) увеличивается с 8.97 до 13.99 % мас., а содержание биароматических (производных нафталина), наоборот, уменьшается с 16.24 до 2.40 % мас. При этом содержание триароматических углеводородов в прямогонной дизельной фракции незначительно и составляет 0.89 % мас., а в гидроочищенной фракции вовсе отсутствует. Данный факт в изменении состава ароматических углеводородов связан с протеканием процесса в водородной среде, способствующей гидрированию полициклических ароматических соединений. Высокая концентрация смолистых веществ в продуктовой фракции свидетельствует о высокой реакционной способности углеводородов в реакциях полимеризации и окисления.

3.4 Условия и результаты проведения гидроочистки атмосферного газойля

В ходе эксперимента установлены оптимальные технологические параметры процесса гидроочистки атмосферного газойля, физико-химическая характеристика легкого атмосферного газойля представлена в таблице 5 п. 2.1 работы.

Пределы технологических параметров выбраны на основе литературных данных работы промышленных установок гидроочистки. Для варьирования выбраны температура, объемная скорость подачи сырья, отношение водорода к сырью (таблица 14). Давление в системе поддерживали равным 3.5 МПа. Температуру в реакторе поддерживали с точностью ± 0.5 °С; давление ± 0.1 МПа; расход сырья ± 0.2 мл/ч; расход водорода ± 0.2 л/ч.

Таблица 14 – Технологические параметры гидроочистки атмосферного газойля

№ эксперимента	Технологический параметр	Величина показателя
1	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 200/1 2 340
2	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 350/1 2 340
3	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 400/1 2 340
4	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 500/1 2 340

5	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 350/1 3 340
6	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 350/1 5 340
7	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 350/1 2 360
8	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 350/1 2 380
9	Давление, МПа Соотношение водород/сырье Объемная скорость подачи, ч ⁻¹ Температура, °С	3.5 350/1 2 400

Анализ исходного сырья и полученного гидрогенизата выполняли после выхода установки на стационарный режим при соответствующих параметрах.

Результаты процесса гидроочистки атмосферного газойля при различных технологических параметрах представлены в таблицах 15, 16 и 17.

Таблица 15 – Результаты гидроочистки легкого атмосферного газойля при различной объемной скорости подачи сырья (Т = 340 °С, Н₂/сырьё = 350/1, Р = 3.5 МПа)

Содержание, % мас.	Исходный атмосферный газойль	ОСПС, ч ⁻¹		
		2	3	5
Сера	0.7	0.055	0.054	0.058
Ароматические УВ	31.5	26.4	29.0	30.3
Насыщенные УВ	58.4	61.0	59.0	58.4
Олефиновые УВ	1.53	1.24	1.32	1.34
Смолы	8.6	11.4	10.7	10.0
Степень удаления серы, %	-	92.2	92.2	91.7

Анализ результатов процесса гидроочистки показал, что при скорости подачи сырья в пределах 5 ч^{-1} степень гидроочистки легкого атмосферного газойля составила 91.7 %, при снижении ОСПС до 3 ч^{-1} степень гидроочистки увеличивается до 92.2 % и остается на том же уровне при ОСПС равной 2 ч^{-1} . Увеличение степени гидроочистки атмосферного газойля при снижении ОСПС объясняется повышением времени контакта сырья с катализатором и более полным протеканием реакций гидрирования серосодержащих соединений. Также отмечается уменьшение содержания ароматических углеводородов на 5.1 %, и увеличение содержания насыщенных углеводородов на 3.1 %.

Таблица 16 – Результаты гидроочистки легкого атмосферного газойля при различном соотношении $\text{H}_2/\text{сырье}$ ($T = 340^\circ\text{C}$, ОСПС = 2 ч^{-1} , $P = 3.5 \text{ МПа}$)

Содержание, % мас.	Исходный атмосферный газойль	$\text{H}_2/\text{сырье}$			
		200/1	350/1	400/1	500/1
Сера	0.7	0.065	0.054	0.061	0.058
Ароматические УВ	31.5	30.7	30.3	30.2	29.9
Насыщенные УВ	58.4	58.4	58.4	58.4	58.4
Олефиновые УВ	1.53	1.35	1.24	1.24	1.23
Смолы	8.6	9.6	10.1	10.2	10.5
Степень удаления серы, %	-	90.8	92.2	91.3	91.7

Анализ результатов процесса гидроочистки атмосферного газойля при различном соотношении водорода к сырью показал, что при повышении соотношения $\text{H}_2/\text{сырье}$ с 200/1 до 350/1 степень гидрообессеривания увеличивается на 1.4 % и при соотношении 350/1 достигает максимального значения равного 92.2 %. Дальнейшее увеличение количества водородсодержащего газа, подаваемого на единицу сырья, не приводит к улучшению результатов гидрообессеривания. При соотношении 400/1 наблюдается увеличение серы в продукте на 0.007 % мас. в сравнении с результатами полученными при соотношении 350/1, при дальнейшем увеличении до 500/1 содержание серы снижается, но не достигает минимального значения, полученного при соотношении 350/1. Содержание ароматических углеводородов

в продукте в сравнении с сырьем уменьшается на 3.8 %, содержание олефиновых углеводородов заметно снижается на 19 % при соотношении 350/1.

Таблица 17 – Результаты гидроочистки легкого атмосферного газойля при различной температуре процесса (ОСПС = 2 ч⁻¹, Н₂/сырьё = 350/1, Р = 3,5 МПа)

Содержание, % мас.	Исходный атмосферный газойль	Температура, °С			
		340	360	380	400
Сера	0.7	0.061	0.059	0.059	0.048
Ароматические УВ	31.5	28.4	26.9	25.4	33.3
Насыщенные УВ	58.4	63.3	63.7	65.0	58.1
Олефиновые УФ	1.53	1.24	1.21	1.21	1.20
Смолы	8.6	7.1	8.2	8.4	7.4
Степень удаления серы, %	-	91.3	91.5	91.6	93.2

Анализ полученных результатов при повышении температуры процесса гидроочистки показал, что степень удаления серы из исходного сырья (легкого атмосферного газойля) изменяется от 91.3 до 93.2 % и достигает максимального значения при 400 °С. В интервале температур от 340 до 360 °С наблюдают снижение доли ароматических углеводородов и повышение доли насыщенных углеводородов. При повышении температуры от 360 °С до 400 °С равновесие реакций гидрирования ароматических соединений смещено в сторону исходных компонентов, что приводит к снижению количества насыщенных углеводородов и увеличению продуктов уплотнения (кокса). Оптимальной температурой процесса выбрана температура 340 °С, поскольку дальнейшее ее увеличение не оказывает значительного влияния на состав гидрогенизата и степень удаления серы.

Таким образом, гидроочистку легкого атмосферного газойля необходимо проводить при следующих технологических параметрах: ОСПС = 2 ч⁻¹, соотношение Н₂/сырьё = 350/1, Т = 340 °С, Р = 3.5 МПа.

3.5 Условия и результаты проведения гидроочистки атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга

Исследование процесса гидроочистки легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга проводилось с целью оценки возможности расширения сырьевой базы процесса гидроочистки. Для этого проведен эксперимент по определению оптимального количества вторичной фракции, добавляемой к атмосферному газойлю. В данном эксперименте сырьем процесса гидроочистки является смесь фракции легкого атмосферного газойля с бензином висбрекинга, используемые соотношения атмосферного газойля к бензину висбрекинга представлены в таблице 18, физико-химические характеристики представлены в таблице 5 (п.2.1).

Таблица 18 – Содержание атмосферного газойля и бензина висбрекинга в смесевой фракции

Номер смеси	% мас.	
	Атмосферный газойль	Бензин висбрекинга
1	100	0
2	95	5
3	85	15
4	75	25

Процесс гидроочистки проводили с использованием никель-молибденового катализатора, характеристика которого представлена в таблице 7 (п. 2.1).

Сульфидирование осуществлялось по способу, изложенному в п. 3.2.1 данной работы. После стадий низко- и высокотемпературного сульфидирования осуществлен выход установки на стационарный режим (10 ч).

Гидроочистка проведена на лабораторной установке (п. 2.2) при следующих технологических параметрах: давление 3,5 МПа, температура 340 °С, ОСПС 2 ч⁻¹, соотношение водород/сырье 350/1. Температуру в реакторе поддерживали с точностью ± 0.5 °С; давление ± 0.1 МПа; расход сырья ± 0.2 мл/ч; расход водорода ± 0.2 л/ч.

Технологические параметры проведения процесса представлены в таблице 19. Результаты гидроочистки смеси легкого атмосферного газойля с бензином висбрекинга приведены в таблице 20.

Таблица 19 – Технологические параметры гидроочистки атмосферного газойля

Технологический параметр	Величина показателя
Давление, МПа	3.5
Соотношение водород/сырье	350/1
Объемная скорость подачи, ч ⁻¹	2
Температура, °С	340

Таблица 20 – Результаты гидроочистки смеси легкого атмосферного газойля (АГ) и бензина висбрекинга (БВ)

Смесь фр-ий	Содержание в исходной смеси, % мас.				Содержание в гидрогенизате, % мас.				Степень го, %
	Серы	НУВ	АУВ	ОУВ	Серы	НУВ	АУВ	ОУВ	
1	0.70	63.9	36.1	1.53	0.06	64.8	35.2	1.24	91.3
2	0.67	65.7	34.3	2.62	0.05	67.3	32.7	1.97	92.5
3	0.67	68.1	31.9	4.81	0.05	70.9	29.1	3.51	93.3
4	0.62	70.7	29.3	7.00	0.04	71.5	28.2	4.90	93.3

На основе анализа полученных экспериментальных данных по гидроочистке чистого атмосферного газойля в сравнении с атмосферным газойлем в смеси с бензином висбрекинга, добавляемом в различном соотношении, можно сделать вывод, что добавление бензина висбрекинга положительно сказывается на результатах процесса гидроочистки.

В случае добавления бензиновой фракции к АГ в количестве 5 % мас. в гидрогенизате снижается содержание ароматических углеводородов на 2.46 % мас. при значительном снижении серы с 0.06 до 0.05 %. В смеси с 15 % бензиновой фракцией степень удаления серы из исходной смеси изменяется от 91.3 %, при гидроочистке чистого атмосферного газойля, до 93.3 % при ГО смесового сырья. Повышение содержания бензиновой фракции до 25 % не сказывается на увеличении степени гидроочистки по сравнению с разбавлением 15 %, при этом позволяет перерабатывать больший объем бензина висбрекинга.

При гидроочистке атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга в количестве 25 % мас., по сравнению с гидроочисткой чистого атмосферного газойля, степень удаления серы увеличивается на 2 %. Степень гидрирования ароматических углеводородов возрастает на 15.6 % мас.

Положительный эффект в случае добавления бензина висбрекинга к атмосферному газойлю можно объяснить снижением вязкости сырья, что способствует улучшению диффузии водорода к поверхности катализатора через пленку жидкой фазы и приводит к увеличению степени гидрообессеривания. Добавка легкой фракции к сырью гидроочистки выполняет роль регулятора толщины пленки жидкой фазы на поверхности катализатора, способствует увеличению доступа углеводородов к активным центрам. Оптимальное количество добавки способствует образованию сольватного слоя максимальной толщины за счет дополнительного поглощения соединений, в том числе сероароматических углеводородов, что приводит к увеличению степени обессеривания сырья.

Таким образом, вовлечение бензина висбрекинга в гидроочистку легкого атмосферного газойля приводит к снижению содержания серы и непредельных углеводородов.

Выводы по главе 3

1. В результате проведенного эксперимента по гидроочистке дизельной фракции установлено, что исходная фракция содержит сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофенов. Продукты, полученные после обессеривания, содержат в своем составе ограниченный набор соединений, в основном гомологи бензо- и дибензотиофенов. В исходной фракции на долю БТ приходилось 68.6 % мас. серы, ДБТ < 15.8 % мас. серы. В продуктах гидроочистки при $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,5\text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 2\text{ ч}^{-1}$, соотношение $\text{H}_2/\text{сырьё} = 350/1$, доля дибензотиофеновой серы увеличивается до 23.3 % мас., в то время как доля бензотиофеновой серы снижается до 58.8 % мас.

2. При повышении температуры процесса гидроочистки степень удаления сернистых соединений увеличивается, при $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигает 93.4 %. Гидроочистка приводит к снижению количества ароматических углеводородов в 1.2 раза, происходит увеличение доли насыщенных углеводородов на 9.7 % мас.

Оптимальной является температура $T=340\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как дальнейшее ее увеличение не оказывает существенного влияния на степень удаления серы, однако приводит к увеличению продуктов уплотнения.

3. Анализ результатов процесса гидроочистки атмосферного газойля показал, что при снижении ОСПС с 5 ч^{-1} до 2 ч^{-1} степень гидроочистки увеличивается до 92.2 %. Содержание ароматических углеводородов при этом уменьшается на 5.14 % мас., содержание насыщенных углеводородов увеличивается на 3.13 % мас..

4. При повышении соотношения водорода к сырью с 200/1 до 350/1 степень гидрообессеривания увеличивается на 1.4 % и достигает максимального значения, полученного при соотношении 350/1, равного 92.2 %. Дальнейшее увеличение количества водородсодержащего газа, подаваемого на единицу сырья, до значения 500/1 не приводит к улучшению результатов гидрообессеривания.

5. Результатом анализа данных по лабораторному эксперименту обессеривания легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга установлено, что в случае добавления бензиновой фракции (5 % мас.) содержание серы в гидрогенизате снижается от 0.608 до 0.0499 % мас. Степень удаления серы из исходной смеси составила от 91.3-93.3 % мас. при гидроочистке атмосферного газойля с добавлением 15 % бензиновой фракции, соответственно. Повышение содержания бензиновой фракции до 25 % не сказывается на увеличении степени гидроочистки по сравнению с разбавлением 15 %, при этом позволяет перерабатывать больший объем бензина висбрекинга.

ГЛАВА 4. ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

4.1 Алгоритм построения математической модели

В зависимости от цели моделирования для одной и той же системы могут создаваться как стационарные, так и нестационарные модели. Построение нестационарных моделей обычно сложнее, чем стационарных, поэтому, если значения свойств системы изменяются редко или медленно, то применяют стационарную модель системы и при необходимости вносят в нее коррективы. Нестационарные модели содержат информацию о поведении системы и ее составных частей. Для описания поведения используются записанные в виде формул, схем или компьютерных программ соотношения, позволяющие вычислить параметры системы и ее объектов, как функции времени [76].

Математическое моделирование химико-технологических процессов представляет собой сложную задачу, поэтому для упрощения построения модели принято ограничение стационарности системы. В стационарных моделях принята неизменность во времени для описания структуры системы. Статическая модель процесса представляет собой «фотографию» существенных свойств системы в фиксированный момент времени. Примером стационарной модели может служить дифференциальное уравнение с постоянными, т.е. не зависящими от времени коэффициентами.

В этом случае моделирование химико-технологического процесса включает в себя следующие этапы:

1. Анализ лабораторных и промышленных данных для получения входных и выходных параметров процесса.
2. Составление списка возможных реакций, протекающих в процессе, и анализ механизма их протекания.

3. Оценка термодинамической вероятности протекания данных реакций
4. Составление формализованной схемы превращения веществ в условиях процесса.
5. Построение кинетической модели с учетом дезактивации катализатора
6. Расчет констант скоростей
7. Проверка модели на адекватность

На первом этапе формализован механизм протекания химических реакций в процессе гидроочистки, главной целью которого является удаление серосодержащих соединений, поэтому модель включает в себя кинетику реакций с акцентом на серосодержащие соединения. Поскольку в процессе участвует значительное число индивидуальных компонентов, выделены основные и наиболее влияющие на процесс гидроочистки реакции [49] гидрирования сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов, данные сернистые компоненты преобладают в среднестиллятном сырье. Исходные данные для разработки математической модели получены из лабораторного эксперимента. Основными этапами, на которых используются данные лабораторного эксперимента, описанного в главе 3, являются решение обратной кинетической задачи и нахождение констант скоростей протекающих реакций.

4.2 Термодинамический анализ реакций процесса гидроочистки среднестиллятных фракций

Проведен термодинамический анализ реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений, а также реакции гидрирования моно- и полиароматических соединений, олефиновых углеводородов. Результаты расчетов термодинамических параметров реакций представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Термодинамические параметры реакций гидрирования индивидуальных соединений в процессе гидроочистки, рассчитанные квантово-химическим методом при $T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3.5\text{ МПа}$.

Реакции	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К
Реакции бензотиофенов до циклопарафиновых УВ			
$C_8H_6S + 6H_2 \rightarrow C_8H_{16} + H_2S$	-92.5	-415	-0.48
$C_9H_8S + 6H_2 \rightarrow C_9H_{18} + H_2S$	-72.0	-398	-0.49
$C_{10}H_{10}S + 6H_2 \rightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$	-71.5	-397	-0.49
$C_{11}H_{12}S + 6H_2 \rightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$	-70.8	-396	-0.48
$C_{12}H_{14}S + 6H_2 \rightarrow C_{12}H_{24} + H_2S$	-62.1	-393	-0.49
$C_{13}H_{16}S + 6H_2 \rightarrow C_{13}H_{26} + H_2S$	-67.7	-396	-0.49
$C_{14}H_{18}S + 6H_2 \rightarrow C_{14}H_{28} + H_2S$	-62.9	-393	-0.49
Реакции бензотиофенов до моноароматических углеводородов			
$C_8H_6S + 2H_2 \leftrightarrow C_8H_8 + H_2S$	-39.1	-62.8	-0.04
$C_9H_8S + 2H_2 \leftrightarrow C_9H_{10} + H_2S$	-34.7	-58.2	-0.04
$C_{10}H_{10}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{10}H_{12} + H_2S$	-33.1	-57.2	-0.04
$C_{11}H_{12}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{11}H_{14} + H_2S$	-32.8	-56.7	-0.04
$C_{12}H_{14}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{16} + H_2S$	-28.0	-56.8	-0.04
$C_{13}H_{16}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{18} + H_2S$	-22.0	-53.3	-0.05
$C_{14}H_{18}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{20} + H_2S$	-25.3	-57.3	-0.05
Реакции моноароматических углеводородов до циклопарафиновых УВ			
$C_8H_8 + 4H_2 \leftrightarrow C_8H_{16}$	-53.4	-352	-0.45
$C_9H_{10} + 4H_2 \leftrightarrow C_9H_{18}$	-37.3	-339	-0.45
$C_{10}H_{12} + 4H_2 \leftrightarrow C_{10}H_{20}$	-38.3	-340	-0.45
$C_{11}H_{14} + 4H_2 \leftrightarrow C_{11}H_{22}$	-38.0	-340	-0.45
$C_{12}H_{16} + 4H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{24}$	-34.0	-337	-0.45
$C_{13}H_{18} + 4H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{26}$	-37.3	-337	-0.45
Реакции дибензотиофенов до моноароматических углеводородов			
$C_8H_6S + 6H_2 \leftrightarrow C_8H_{16} + H_2S$	-39.4	-519	-0.71
$C_9H_8S + 6H_2 \leftrightarrow C_9H_{18} + H_2S$	-29.5	-517	-0.73
$C_{10}H_{10}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{10}H_{20} + H_2S$	-33.6	-513	-0.71
$C_{11}H_{12}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{11}H_{22} + H_2S$	-37.3	-512	-0.71
$C_{12}H_{14}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{24} + H_2S$	-32.5	-513	-0.71
$C_{13}H_{16}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{26} + H_2S$	-30.0	-512	-0.72
$C_{14}H_{18}S + 6H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{28} + H_2S$	-30.6	-515	-0.72
Реакции дибензотиофенов до диароматических углеводородов			
$C_{12}H_8S + 2H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	-19.21	-69.4	-0.07
$C_{13}H_{10}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{12} + H_2S$	-41.7	-70.6	-0.04
$C_{14}H_{12}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{14} + H_2S$	-39.3	-70.6	-0.05
$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$	-39.9	-70.8	-0.05
$C_{16}H_{16}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{16}H_{18} + H_2S$	-41.0	-70.7	-0.04
$C_{17}H_{18}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{17}H_{20} + H_2S$	-43.7	-70.8	-0.04
$C_{18}H_{20}S + 2H_2 \leftrightarrow C_{18}H_{22} + H_2S$	-39.9	-73.2	-0.05

Реакции диароматических углеводородов до циклопарафиновых УВ			
$C_{12}H_{10} + 6H_2 \leftrightarrow C_{12}H_{22}$	-20.2	-450	-0.64
$C_{13}H_{12} + 6H_2 \leftrightarrow C_{13}H_{24}$	12.1	-447	-0.68
$C_{14}H_{14} + 6H_2 \leftrightarrow C_{14}H_{26}$	5.6	-443	-0.67
$C_{15}H_{16} + 6H_2 \leftrightarrow C_{15}H_{28}$	2.6	-442	-0.66
$C_{16}H_{18} + 6H_2 \leftrightarrow C_{16}H_{30}$	8.5	-442	-0.67
$C_{17}H_{20} + 6H_2 \leftrightarrow C_{17}H_{32}$	13.7	-442	-0.68
$C_{18}H_{22} + 6H_2 \leftrightarrow C_{18}H_{34}$	9.3	-442	-0.67
Реакции сульфидов до парафиновых УВ			
$C_8H_{18}S + 2H_2 \rightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$	-139	-113	0.04
$C_9H_{20}S + 2H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_5H_{12} + H_2S$	-139	-110	0.04
$C_{10}H_{22}S + 2H_2 \rightarrow 2C_5H_{12} + H_2S$	-142	-110	0.05
$C_{11}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_5H_{12} + C_6H_{14} + H_2S$	-149	-114	0.05
$C_{11}H_{24}S + 2H_2 \rightarrow C_5H_{12} + C_6H_{14} + H_2S$	-157	-112	0.06
$C_{12}H_{26}S + 2H_2 \rightarrow 2C_6H_{14} + H_2S$	-141	-118	0.03
$C_{13}H_{28}S + 2H_2 \rightarrow C_6H_{14} + C_7H_{16} + H_2S$	-137	-121	0.02
$C_{14}H_{30}S + 2H_2 \rightarrow 2C_7H_{16} + H_2S$	-151	-121	0.04
$iC_{15}H_{32}S + 2H_2 \rightarrow C_7H_{16} + iC_8H_{18} + H_2S$	-166	-129	0.06
Реакции олефиновых УВ до парафиновых УВ			
$C_6H_{12} + H_2 \rightarrow C_6H_{14}$	-55.1	-135	-0.12
$C_7H_{14} + H_2 \rightarrow C_7H_{16}$	-53.5	-134	-0.12
$C_8H_{16} + H_2 \rightarrow C_8H_{18}$	-55.3	-135	-0.12
$C_9H_{18} + H_2 \rightarrow C_9H_{20}$	-50.4	-134	-0.12
$C_{10}H_{20} + H_2 \rightarrow C_{10}H_{22}$	-51.6	-134	-0.12
$C_{11}H_{22} + H_2 \rightarrow C_{11}H_{24}$	-51.1	-134	-0.12

Реакции гидрогенолиза всех серосодержащих соединений являются термодинамически вероятными. Вероятность и обратимость реакций определена по значениям энергии Гиббса при термодинамических условиях процесса гидроочистки по следующему критерию: реакция термодинамически вероятна и обратима, если $\Delta G > -50$ кДж/моль; реакция термодинамически вероятна и необратима, если $\Delta G < -50$ кДж/моль. Скорость гидрогенолиза серосодержащих соединений снижается в ряду сульфиды/бензотиофены/дибензотиофены, средняя энергия Гиббса данных реакций составила -146.8; -71.4 и -37.8 кДж/моль, соответственно.

Реакции гидрогенолиза соединений ряда дибензотиофенов являются обратимыми, в то время как реакции сульфидов, соединений ряда тиофенов и бензотиофенов отнесены к необратимым. Нужно отметить, что гидрогенолиз

соединений ряда бензотиофенов протекает преимущественно через стадию гидрирования, но реакция удаления гетероатома может протекать как по направлению гидрирования, так и по направлению гидрогенолиза [50]. Реакции гидрирования ароматических соединений также являются обратимыми.

4.3 Схема трансформации веществ в условиях гидроочистки

На основе результатов термодинамического анализа реакций и полученных экспериментальных данных состава сырья и получаемого продукта, учитывая механизм реакций на катализаторе, составлена схема трансформации углеводородов, и направления протекания реакций в процессе гидроочистки среднестиллятных фракций (рисунок 26). Формализация схемы трансформации углеводородов является необходимым допущением при моделировании сложных многокомпонентных процессов. В схеме учтены основные реакции процесса, а объединение углеводородов в группы сделано на основании вероятности протекания реакций с учетом их обратимости. Таким образом, предложенная модель является чувствительной к изменению состава сырья и может быть использована для оптимизации процесса и выполнении прогностических расчетов качества гидрогенизата.

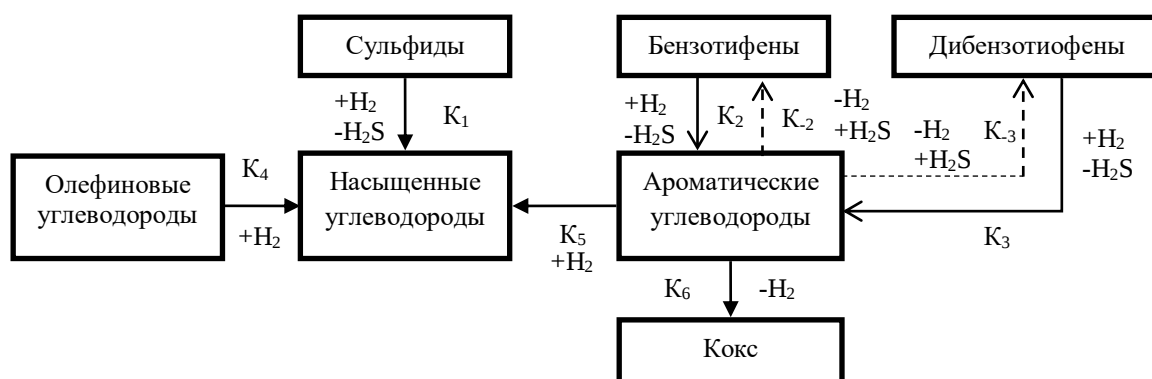


Рисунок 26 – Формализованная схема трансформации углеводородов в процессе гидроочистки

В условиях процесса гидроочистки основными реакциями являются гидрогенолиз, гидрирование и дегидрирование. Гидрогенолиз бензотиофенов

протекает преимущественно до моноароматических углеводородов, с дибензотиофенами реакция гидрогенолиза протекает как до моно-, так и до диароматических углеводородов. Эти реакции являются термодинамически вероятными и обратимыми, о чем свидетельствует величина энергии Гиббса $\Delta G -30.7$ кДж/моль и $\Delta G -37.8$ кДж/моль, соответственно. В случае протекания реакций по обратному механизму происходит дегидрирование ароматических углеводородов до бензо- и дибензотиофенов. Близкие значения энергий Гиббса позволили объединить моно-, ди- и полиароматические углеводороды в одну группу при отображении формализованного механизма процесса гидроочистки.

Ароматические углеводороды в свою очередь гидрируются до циклопарафинов, которые отнесены к группе насыщенных углеводородов. Следует отметить, что по такому механизму преимущественно протекают реакции с участием диароматических углеводородов, в то время как моноароматические углеводороды с ростом длины цепи и числа атомов углерода (>12) в своем составе не имеют такой термодинамической возможности. Реакция является обратимой и протекает по двум направлениям. Ароматические структуры далее уплотняются до полиароматических и образуют кокс на поверхности катализатора, что является нежелательным побочным процессом. Именно кокс на поверхности катализатора снижает его реакционную способность и уменьшает срок службы.

Сульфиды в результате гидрогенолиза и олефиновые углеводороды в результате гидрирования переходят в насыщенные углеводороды со средним значением величины энергии Гиббса $\Delta G -146$ кДж/моль и $\Delta G -52.8$ кДж/моль, соответственно.

Учет содержания количества олефиновых углеводородов в формализованной схеме позволяет рассматривать более широкий спектр среднестиллятного сырья, а также включение в процесс гидроочистки продуктов вторичной переработки.

4.4 Математическая модель с учетом активности катализатора

На основании разработанной схемы превращений углеводородов составлена кинетическая модель процесса гидроочистки среднестиллятных фракций. При разработке кинетической модели и определении ее параметров сделано обоснованное допущение о том, что процесс является гомогенным. Исходя из принятого допущения, скорости реакций процесса каталитической гидроочистки записаны согласно закону действующих масс (таблица 22).

Таблица 22 – Уравнения скоростей реакций в процессе гидроочистки

№ реакции согласно формализанной схеме	Реакции	Уравнение скорости реакции*
1	Гидрогенолиз сульфидов	$W_1 = k_1 C_{\text{Сульфиды}} C_{\text{H}_2}^v$
2	Гидрогенолиз бензотиофенов	$W_2 = k_2 C_{\text{БТ}} C_{\text{H}_2}^v$
	Дегидрирование бензотиофенов	$W_{-2} = k_{-2} C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
3	Гидрогенолиз дибензотиофенов	$W_3 = k_3 C_{\text{ДБТ}} C_{\text{H}_2}^v$
	Дегидрирование дибензотиофенов	$W_{-3} = k_{-3} C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2\text{S}}^v$
4	Гидрирование олефиновых углеводородов	$W_4 = k_4 C_{\text{ОУВ}} C_{\text{H}_2}^v$
5	Гидрирование ароматических углеводородов	$W_5 = k_5 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v$
6	Дегидрирование ароматических углеводородов	$W_6 = k_6 C_{\text{АУВ}} C_{\text{H}_2}^v$

*где $W_{1...6}$ – скорости прямых химических реакций, моль/с; $W_{-2,-3}$ – скорости обратных химических реакций, моль/с; $k_{1...6}$ – константы скоростей прямых химических реакций, с^{-1} ; $k_{-2,-3}$ – константы скоростей обратных химических реакций, с^{-1} ; v – стехиометрические коэффициенты; $C_{\text{Сульфиды}}$, $C_{\text{БТ}}$, $C_{\text{ДБТ}}$, $C_{\text{НУВ}}$, $C_{\text{АУВ}}$, $C_{\text{ОУВ}}$, $C_{\text{Водород}}$, $C_{\text{H}_2\text{S}}$, $C_{\text{Кокс}}$ – концентрации компонентов, участвующих в процессе гидроочистки, % мас.

Для соответствия модели реальному промышленному процессу необходимо учитывать дезактивацию катализатора. Под действием сложных физических и химических явлений катализатор со временем изменяет свою активность.

Нестационарный характер протекания промышленного процесса выражается изменением активности катализатора в течение рабочего цикла вследствие отравления, старения и коксообразования. Кокс на поверхности катализатора в условиях гидроочистки образуется в результате реакций поликонденсации ароматических углеводородов. Отлагающиеся на каталитической поверхности соединения блокируют кислотные активные центры, снижая их доступность для реакций, но не изменяют характер активности этих центров. Исследование изменения активности катализатора проведены по данным мониторинга установки Л-24-10.

Интегральная активность катализатора рассчитана по формуле:

$$\text{Активность} = \Delta - (|t_{\text{мон}} - t_{\text{расчет}}|)/\Delta, \quad (1)$$

где Δ – разность между минимальной и максимальной температурами процесса; $t_{\text{мон}}$ – температура по данным мониторинга; $t_{\text{рас}}$ – температура, полученная при расчете на модели.

Результаты расчета активности катализатора представлены на рисунке 27.

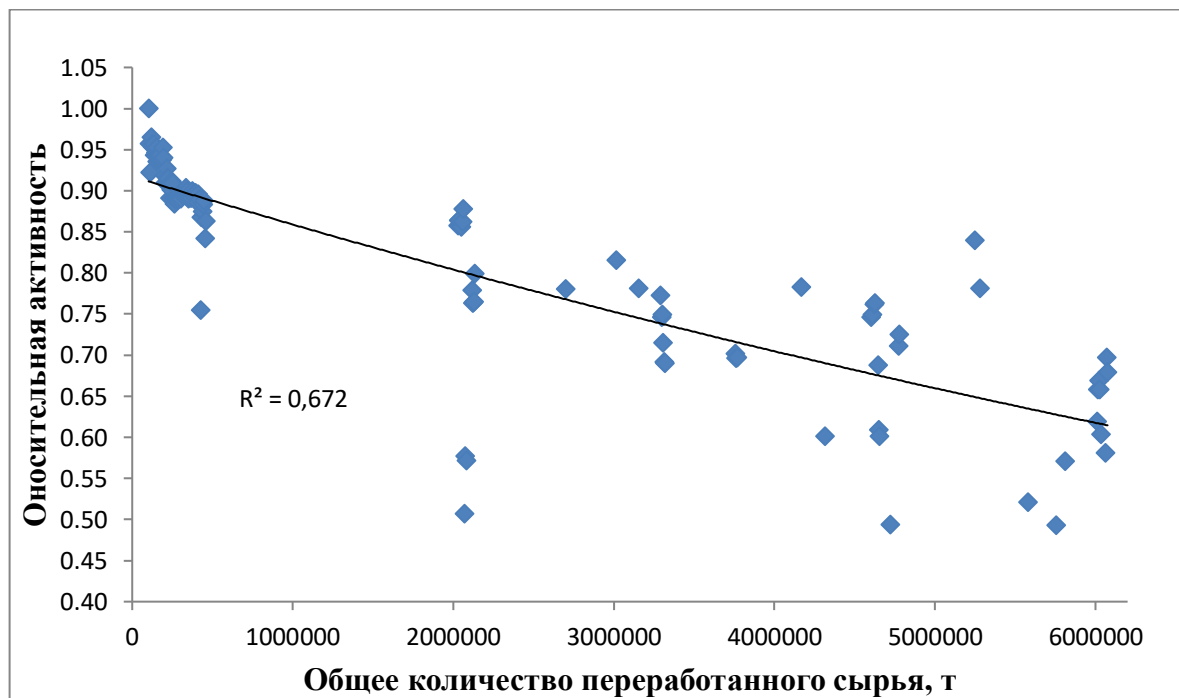


Рисунок 27 – Изменение активности катализатора в течение срока службы

Наблюдается закономерное снижение активности катализатора при увеличении массы переработанного сырья. За 3.5 года переработано более 6 т.т. сырья, со снижением активности катализатора более 30 % от первоначальной.

Потеря активности катализатора может быть вызвана как углеводородным составом фракции гидроочищаемого сырья, так и технологическими параметрами установки.

Полученные результаты расчета изменения активности катализатора в зависимости от объема переработанного сырья представляют собой экспоненциальную функциональную зависимость, которая соответствует уравнению:

$$A = 0,917 \cdot e^{-7E-0X} \quad (2)$$

где A – относительная активность; X – масса переработанного сырья за весь период.

Известно, что изменение каталитической активности происходит за счет изменения числа активных центров катализатора, вводится параметр $a(t)$, который соотносит концентрацию активных центров катализатора в любое время с начальной концентрацией центров:

$$a(t) = \frac{S(t)}{S(t_0)} = \frac{K_i(t)}{K_i(t_0)} = \frac{K_{i0}(t)}{K_{i0}(t_0)} \quad (3)$$

где $S(t_0)$ – общее количество центров на свежем катализаторе; $S(t)$ – количество центров в закоксованном катализаторе.

В качестве допущений принимаем, что кокс образуется преимущественно за счет поликонденсации ненасыщенных углеводородов, тогда уравнение активности катализатора можно записать в общем виде

$$a_j = A_0 e^{-\alpha_j C_k} \quad (4)$$

Скорость j -той химической реакции i -го компонента с учетом дезактивации катализатора представляется через a_j :

$$W_j = C_j k_j a_j \quad (5)$$

где k_j – константа скорости реакции группы j

Различие скорости закоксовывания разных центров катализаторов в одном и том же процессе отражено в значениях α_j . Процесс коксообразования затухает с течением времени, что объясняется уменьшением числа свободных центров. Уравнение (4) (α_j) можно рассматривать как изменение удельной поверхности катализатора в каждый момент времени.

Полученная функциональная зависимость вошла в кинетическую математическую модель процесса гидроочистки среднестиллятных фракций и стала основой нестационарности процесса.

Оценка коксообразования сделана на основании данных термогравиметрического анализа образцов закоксованного катализатора. Содержание кокса за исследуемый период (3 года 8 месяцев) составило 8.1 % мас. График зависимости накопления кокса (C_k) от массы переработанного сырья представлен на рисунке 28.

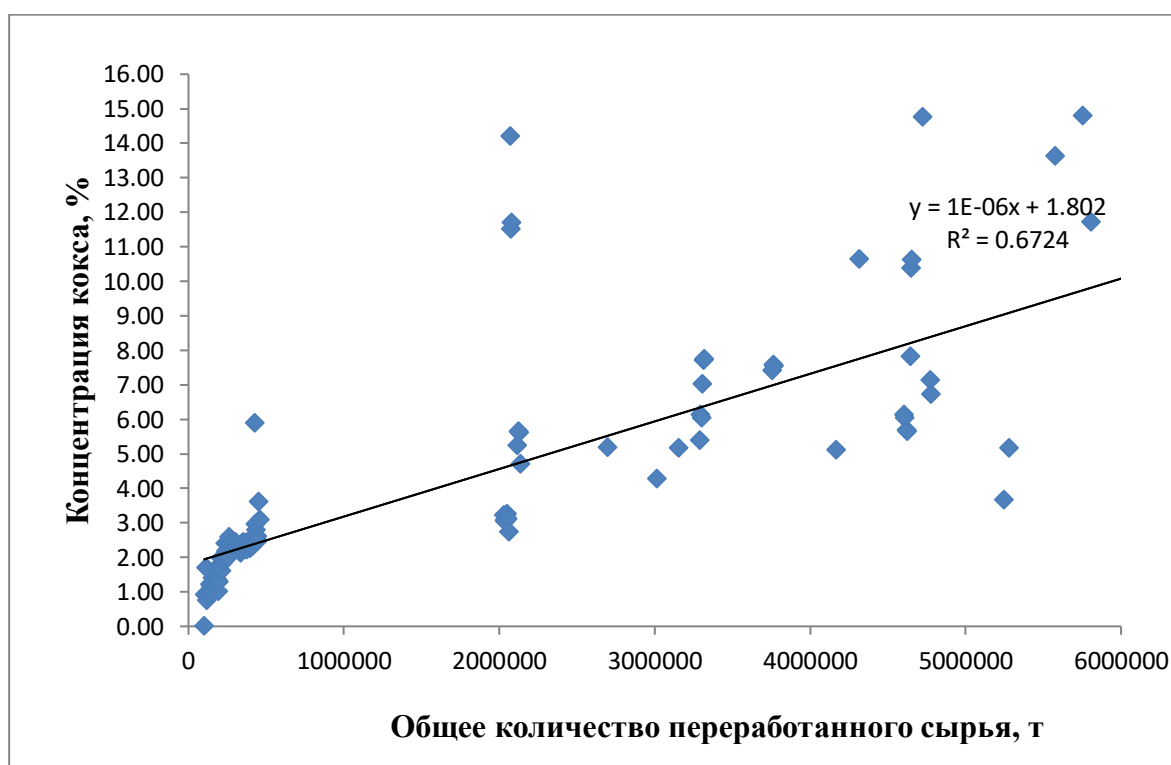


Рисунок 28 - Зависимость накопления кокса от массы переработанного сырья

Значения активности катализатора и концентрации кокса в исследуемый период представлены в таблице 23.

Таблица 23 - Значения активности катализатора и концентрации кокса

№	Активность катализатора, %	Концентрация кокса, %
1	93	1.29
2	85	2.84
3	82	3.54
4	80	3.94
5	67	8.10

Таблица 24 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений температуры процесса гидроочистки

№	Масса перер-ого сырья, кг.	Сод-ие серы, % мас.	Расход ВСТ, нм ³ /м ³	Сод-ие водорода в ВСТ, % об.	Плотность, г/см ³	Сера в продукте, % мас.	Т (экспер.), °С	Т (расч.), °С	Δ	б, %
1	89201	0.800	88445	95.6	0.8477	<0.0001	355.8	325	30.8	8.7
2	385738	0.800	120834	87.3	0.8500	0.00025	344.3	327	17.3	5
3	1394287	0.950	142064	89.2	0.8527	0.00049	349.2	332.1	17.1	4.9
4	2257959	0.880	99316	94.2	0.8461	0.00015	349.8	335	14.8	4.3
5	2568260	0.946	98195	93.0	0.8521	0.00044	353.2	341.6	11.6	3.3

Разработанная математическая модель представляет собой систему дифференциальных уравнений материального и теплового баланса, выражающую изменение концентраций реагентов и температуры во времени контакта, представлена в таблице 25.

При создании кинетической модели приняты следующие допущения:

- уравнения скоростей реакций описываются законом действующих масс,
- все рассматриваемые реакции протекают в кинетической области,
- порядок реакции первый.

Таблица 25 – Кинетическая модель процесса гидроочистки дизельных фракций

Компонент	Изменение концентрации компонента от времени*
Сульфиды	$\frac{dC_{\text{Сульфиды}}}{dt} = -A \cdot W_1$
Бензотиофены	$\frac{dC_{\text{БТ}}}{dt} = -A \cdot W_2 + A \cdot W_{-2}$
Дибензотиофены	$\frac{dC_{\text{ДБТ}}}{dt} = -A \cdot W_3 + A \cdot W_{-3}$
Насыщенные углеводороды	$\frac{dC_{\text{НУВ}}}{dt} = A \cdot W_4 + A \cdot W_1 - A \cdot W_5$
Ароматические углеводороды	$\frac{dC_{\text{АУВ}}}{dt} = A \cdot W_2 + A \cdot W_3 + A \cdot W_5 - A \cdot W_6 - A \cdot W_{-2} - A \cdot W_{-3}$
Олефиновые углеводороды	$\frac{dC_{\text{ОУВ}}}{dt} = -A \cdot W_4$
Водород	$\frac{dC_{\text{Водород}}}{dt} = -A \cdot W_1 - A \cdot W_2 - A \cdot W_3 - A \cdot W_4 + A \cdot W_5 - A \cdot W_6 - A \cdot W_{-2} - A \cdot W_{-3}$
Сероводород	$\frac{dC_{\text{H}_2\text{S}}}{dt} = A \cdot W_1 + A \cdot W_2 - A \cdot W_{-2} + A \cdot W_3 - A \cdot W_{-3}$
Кокс	$\frac{dC_{\text{Кокс}}}{dt} = A \cdot W_6$
Тепловой баланс	$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{\text{см}}} \cdot \sum_{i=1}^p (Q_i \cdot W_i)$
Начальные условия	$t = 0; dC_i = C_{i,0}; T = T_0$

* $W_{1...6}$ – скорости прямых химических реакций, моль/ч.; $W_{-2,-3}$ – скорости обратных химических реакций, моль/с; $C_{\text{Сульфиды}}, C_{\text{БТ}}, C_{\text{ДБТ}}, C_{\text{НУВ}}, C_{\text{АУВ}}, C_{\text{Олефины}}, C_{\text{Водород}}, C_{\text{H}_2\text{S}}, C_{\text{Кокс}}$ – концентрации компонентов, участвующих в процессе гидроочистки, моль/л; t – время реакции, с; Q_i – тепловой эффект химической реакции, Дж; C_p – теплоемкость сырья, Дж/К; ρ – плотность смеси, г/м³; A – относительная активность катализатора.

4.5 Расчет констант скоростей протекающих реакций

Для нахождения констант скоростей, входящих в формализованную схему превращений процесса гидроочистки среднестиллятного сырья, использованы экспериментальные данные, полученные на лабораторной каталитической установке, описанной в разделе 2.3. На основе значений изменения концентраций серосодержащих компонентов (сульфидов, бензотиофенов, дибензотиофенов), непредельных (олефиновых), насыщенных и ароматических углеводородов, представленных в пункте 3.3, рассчитаны эффективные константы скорости реакций превращения данных веществ. Полученные значения констант скоростей реакций представлены в таблице 26. Полученные значения констант скоростей реакций превращения серосодержащих соединений в зависимости от температуры процесса представлены в таблице 27.

Поиск констант скоростей реакций осуществляли путем решения обратной кинетической задачи с условием соблюдения минимума функционала:

$$\sum \sqrt{\frac{(S_{\text{экс}} - S_{\text{расч}})^2}{S_{\text{экс}}}} \leq \varepsilon \quad (6)$$

где $S_{\text{расч}}$ – расчётное значение общей концентрации серы в продукте установки гидроочистки, ppm; $S_{\text{экс}}$ – экспериментально определенное значение концентрации общей серы в продукте установки гидроочистки, ppm; ε – заданная погрешность ($\varepsilon = 5 \%$).

Обратные константы $k_{-2}; k_{-3}; k_{-5}$ получены из значений констант прямых реакций $k_2; k_3; k_5$ через уравнение скорости реакции с термодинамическими параметрами:

$$\Delta G = -RT \ln(K_{равн}) \quad (7)$$

$$K_{равн} = k_i/k_{-i} \quad (8)$$

где $K_{равн}$ – константа равновесия, c^{-1} ;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – температура, К;

ΔG – изменение энергии Гиббса реакции, Дж/моль.

Таблица 26 – Значения констант скоростей реакций процесса гидроочистки дизельного топлива при $T = 340$ °С

Обозначение константы скорости	Реакция	Значение константы скорости, c^{-1}
k_1	<i>Сульфиды + H₂ → НУВ + H₂S</i>	0.311
k_2	<i>БТ + H₂ → АУВ + H₂S</i>	0.109
k_{-2}	<i>АУВ + H₂S → БТ + H₂</i>	0.021
k_3	<i>ДБТ + H₂ → АУВ + H₂S</i>	0.072
k_{-3}	<i>АУВ + H₂S → ДБТ + H₂</i>	0.005
k_4	<i>ОУВ + H₂ → НУВ</i>	0.093
k_5	<i>НУВ – H₂ → АУВ</i>	0.099
k_6	<i>АУВ – H₂ → Кокс</i>	0.001

Полученные константы скорости закладываются в основу математической модели. Полученные константы закономерно отражают реакционную способность веществ. Согласно формализованной схеме (рисунок 26) константа k_1 отражает скорость превращения сульфидов в насыщенные углеводороды. Значение константы скорости говорит о высокой реакционной способности сульфидов и, следовательно, о том, что сульфиды в процессе гидроочистки гидрируются в первую очередь. Наименьшей реакционной способностью среди сернистых соединений, согласно полученным данным, обладают дибензотиофены. Их константа скорости более чем в 4 раза меньше константы скорости превращения сульфидов. Данный факт подтверждается и в литературных источниках: дибензотиофены действительно являются наиболее

трудноудаляемыми сероорганическими соединениями. Бензотиофены гидрируются до ароматических углеводородов с высокой скоростью, скорость обратной реакции в 5 раз ниже. Реакционная способность олефиновых и насыщенных углеводородов в реакции гидрирования примерно одинаковая.

Таблица 27 – Значения констант скоростей реакций гидрирования СС, с⁻¹

Компонент	T = 340 °C	T = 360 °C	T = 380 °C
Сульфиды	0.414	0.419	0.419
Σ С2-БТ	0.279	0.281	0.282
Σ С3-БТ	0.279	0.281	0.283
Σ С4-БТ	0.339	0.355	0.374
ДБТ	0.284	0.289	0.291
Σ С1-ДБТ	0.309	0.310	0.311
Σ С2-ДБТ	0.209	0.313	0.317

Согласно таблице 28 максимальное значение константы скорости наблюдается для реакции сульфидов, содержание которых снижается на 99.7 % мас. Константы скорости для СС ряда бензо- и дибензотиофеновых в среднем в 2 раза меньше, степень их удаления составила в среднем 90 % мас. С увеличением температуры процесса гидроочистки до 380 °C скорость реакций гидрогенолиза растет, константа скорости гидрогенолиза наиболее трудноудаляемых С2ДБТ увеличивается в 1.5 раза. [51].

4.6 Верификация математической модели с использованием промышленных данных

Верификация разработанной математической модели проведена на промышленных данных мониторинга с установки гидроочистки Л-24/10. Для этого проведены расчеты с использованием модели, осуществлена оценка полученных результатов и проведено сравнение с промышленными данными [88].

Проверка модели на адекватность осуществлялась по общему содержанию серы на выходе с установки и изменению температуры (таблица 28).

Основными технологическими параметрами установки выбраны следующие: расход и плотность сырья, содержание серы в сырье, температура процесса, расход ВСГ и содержание водорода в ВСГ. Результаты проверки модели на адекватность представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Исходные и рассчитанные на математической модели значения общего содержания серы

№	Расход сырья, м ³ /ч	Плотность, т/м ³	Сера в сырье, %	T, °C	Расход ВСГ, м ³ /ч	Сод-е Н ₂ в ВСГ, %	Сера в продукте, ppm (эксперимент.)	Сера в продукте, ppm (расчетн.)	Δ	б, %	Темпер. продуктов, °C (эксперимент.)	Темпер. продуктов, °C (расчетн.)	Δ	б, %
1	233.4	0.8388	0.82	317	90777.6	89.9	0.1	0.1	0.0	0	367,1	359,4	7.7	2.1
2	320.4	0.8388	0.97	330	84719.6	90.6	2.4	2.3	0.1	4.3	368,1	359,3	8.8	2.4
3	321.1	0.8364	0.98	332	84849.3	89.8	2.3	2.3	0.0	0	367,3	359,4	7.9	2.2
4	320.5	0.8364	1.01	332	83292.2	89.9	2.5	2.6	0.1	3.8	368,2	361,4	6.8	1.9
5	319.9	0.8364	0.93	332	83765.1	89.4	2.5	2.5	0.0	0	366,0	358,3	7.7	2.1
6	320.6	0.8364	1.05	330	84618.3	88.7	2.9	2.8	0.1	3.5	372,0	367,1	4.9	1.3
7	321.7	0.8364	0.89	331	83173.7	89.5	3	2.9	0.1	3.5	375,0	368,5	6.5	1.7
8	319.3	0.8341	0.86	331	85771.4	89.6	2.2	2.1	0.1	4.8	372,8	363,0	9.8	2.6
9	320.7	0.8298	0.88	332	83671.9	88.7	2.7	2.8	0.1	3.6	373,7	374,4	0.7	0.2
10	320.6	0.8298	0.94	333	82983.7	88.8	2.9	2.9	0.0	0	375,0	376,3	1.3	0.3
11	319.4	0.8298	0.97	333	83668.8	88.1	2.8	2.8	0.0	0	373,2	370,5	2.7	0.7
12	300.9	0.8298	0.99	331	82757.2	90.0	1.9	1.8	0.1	5.6	362,5	358,4	4.1	1.1
13	302.0	0.8301	0.92	330	84408.5	90.5	1.4	1.5	0.1	6.7	363,4	354,4	9.0	2.5
14	300.4	0.8301	1.02	331	83277.2	88.2	2	2	0.0	0	367,3	363,4	3.9	1.1
15	290.2	0.8315	0.95	333	84083.1	82.8	2	2.2	0.2	9.1	368,1	366,0	2.1	0.6
16	314.5	0.8235	0.85	335	70104.7	89.6	5.5	5.3	0.2	3.8	368,0	361,5	6.5	1.8
17	309.6	0.8235	0.95	337	82174.6	81.2	2.8	2.7	0.1	3.7	368,1	363,5	4.6	1.3
18	315.0	0.8284	1.04	343	86426.6	79.4	1.8	2	0.2	10	372,3	371,3	1.0	0.3
19	315.1	0.8284	0.99	344	84862.8	80.7	2.4	2.4	0.0	0	377,7	382,2	4.5	1.2
20	320.2	0.8306	1.11	344	88989.5	80.8	1.8	1.7	0.1	5.9	367,8	361,3	6.5	1.8
21	320.3	0.8271	0.94	338	84138.4	86.9	1.5	1.5	0.0	0	365,8	361,0	4.8	1.3

Согласно полученным расчетам (табл.28), относительная погрешность расчетов не превышает 10 %, абсолютная погрешность не превышает 0.2. Таким образом, модель считается адекватной и пригодной для проведения дальнейших исследований.

4.7 Оптимизация процесса гидроочистки дизельной фракции

С использованием разработанной нестационарной математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива проведены исследования содержания серы в продукте в зависимости от технологических параметров, а именно: расхода водородсодержащего газа, концентрации водорода в ВСГ, температуры процесса, расхода сырья на содержание серы в дизельном топливе.

Расчеты проведены при следующих постоянных параметрах: содержание серы в сырье 1.4 % мас., плотность сырья 0.858 т/м³, расход сырья 312.2 м³/ч, T=333.4 °С, расход ВСГ 83595.8 м³/ч, давление 8.84 МПа. Результаты исследования представлены на рисунках 29-32 в виде графических зависимостей.

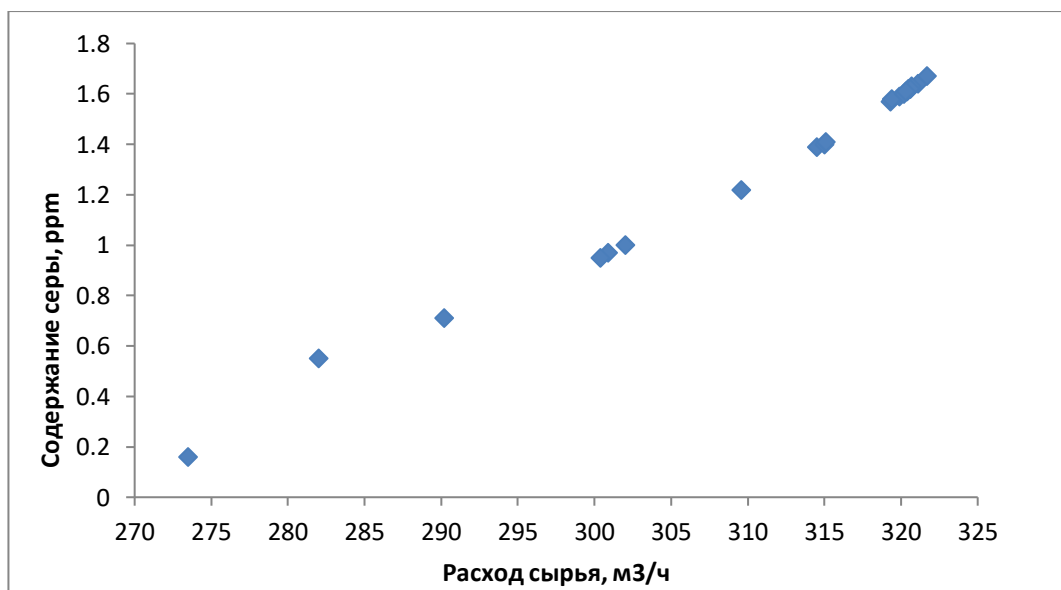


Рисунок 29 – Зависимость содержания серы в продукте от расхода сырья

При увеличении расхода сырья от 273.5 до 321.5 м³/ч содержание серы в гидрогенизате увеличивается с 0.8 ppm до 1.5 ppm, степень обессеривания

снижается, так как уменьшается время контакта сырья с катализатором. При гидроочистке снижение расхода сырья приводит к повышению качества целевого продукта, но производительность установки при этом снижается.

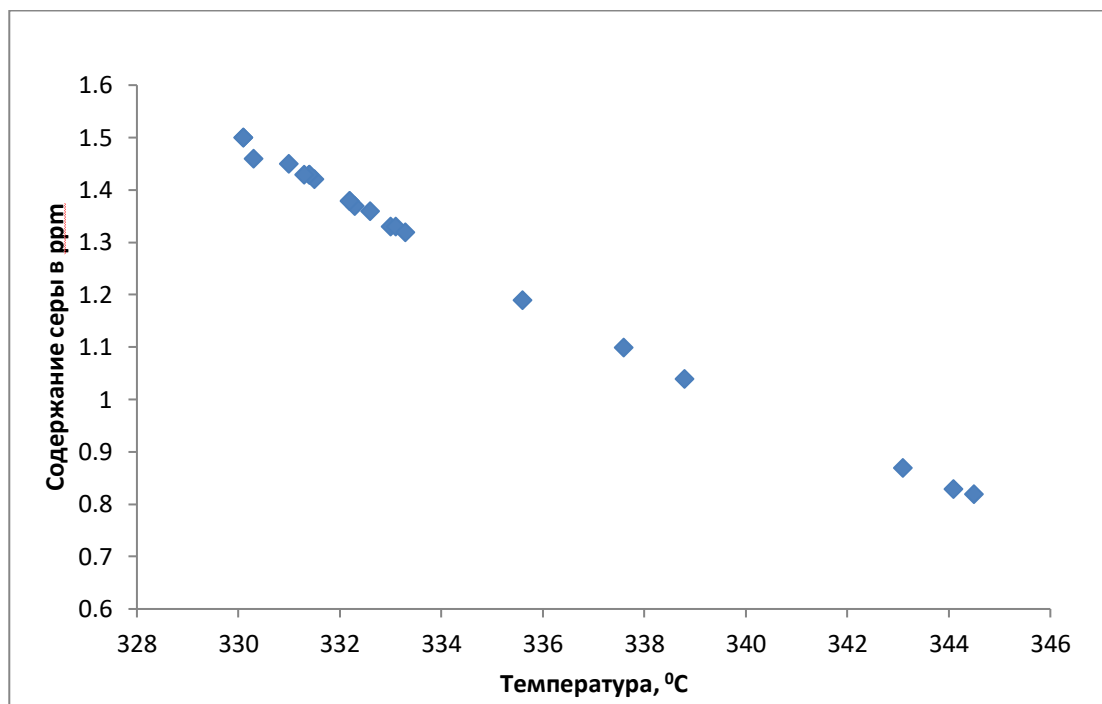


Рисунок 30 – Зависимость содержания серы в продукте от температуры

Правильно выбранный интервал рабочих температур обеспечивает как требуемое качество дизельного топлива, так и длительность безрегенерационного цикла и общего срока службы катализатора. С повышением температуры от 331 до 344.4 °C увеличивается интенсивность реакции гидрообессеривания, гидрирования непредельных углеводородов, гидрогенизации нафтенов, содержание серы снижается в 2 раза (от 1.46 до 0.82 ppm). Установлен предел температуры, после которой интенсивность протекания реакций снижается. Повышение температуры выше 400 °C нецелесообразно, так как интенсифицируются реакции гидрокрекинга, вследствие чего выход целевого продукта значительно снижается.

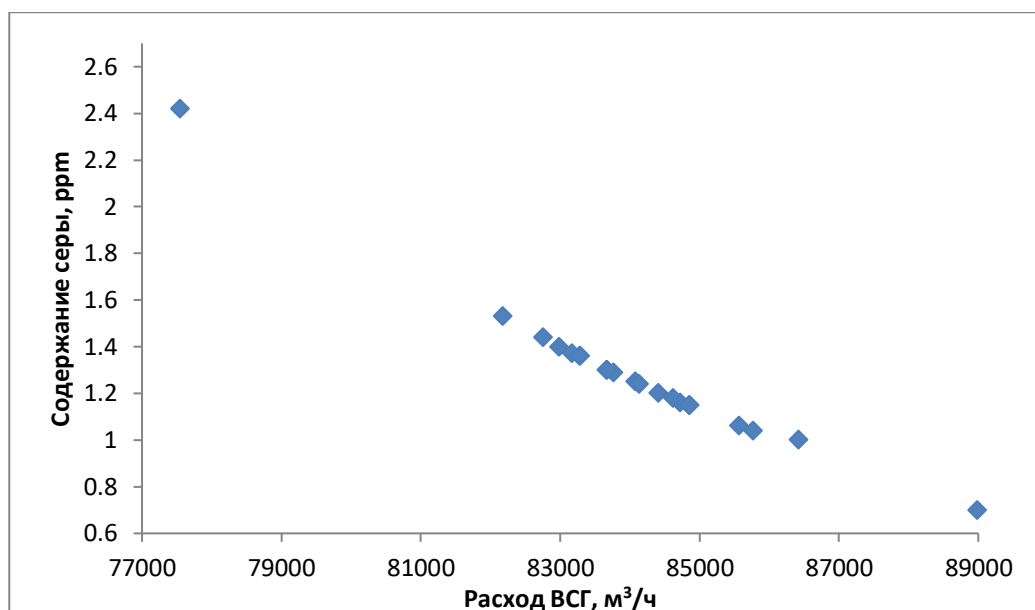


Рисунок 31 – Зависимость содержания серы в продукте от расхода ВСГ

При увеличении расхода ВСГ с 77547.2 до 88989.5 м³/ч содержание серы в продукте снижается от 2.42 до 0.74 ppm. Чем выше расход ВСГ, тем выше степень обессеривания, но следует помнить, что растут эксплуатационные затраты установки.

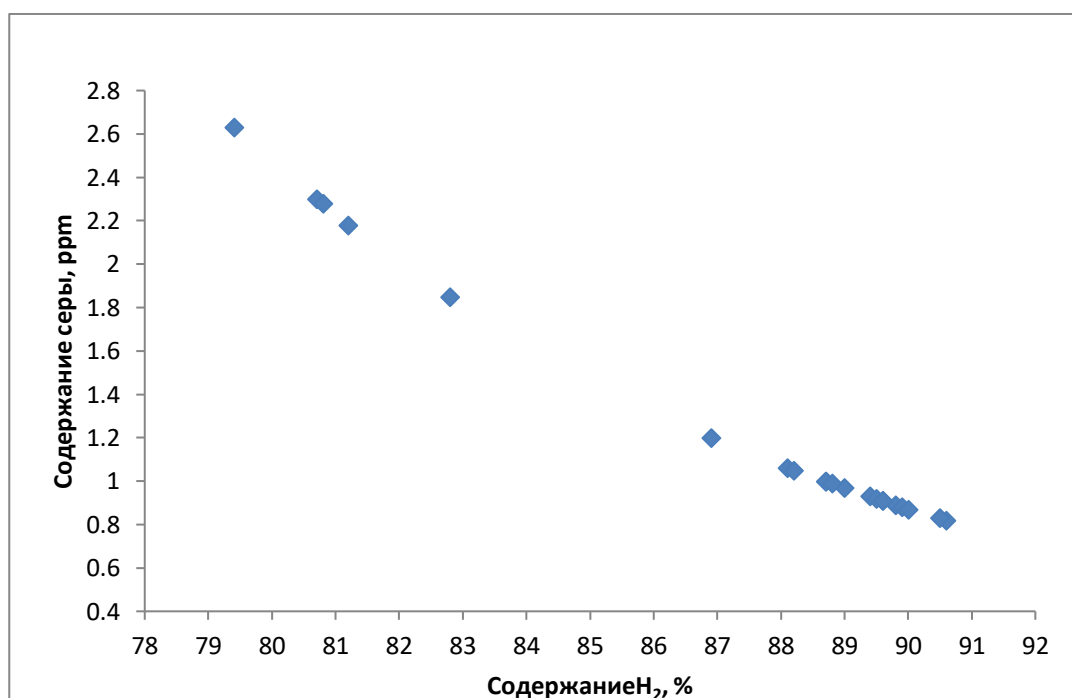


Рисунок 32 – Зависимость содержания серы в продукте от содержания H₂ в циркулирующем водородсодержащем газе

Повышение процентного содержания водорода в ВСГ способствует увеличению глубины гидроочистки, а также увеличивает срок службы катализатора и уменьшает образование отложений кокса на катализаторе. При увеличении содержания водорода в ВСГ на 11.2 % (от 79.4 до 90.6 %) количество серы снижается в 3 раза (от 2.63 до 0.82 ppm).

Построенные зависимости являются достоверными и согласуются с литературными данными [10,11]. На основании полученных графиков рекомендовано оптимизировать условия технологического режима [73] для повышения эффективности работы установки.

4.8 Оценка возможности расширения сырьевой базы промышленного процесса

Для оценки возможности расширения сырьевой базы промышленного процесса проведена апробация модели на распространенном сырье атмосферном газойле и смеси атмосферного газойля с бензином висбрекинга. Результаты расчетов на модели при переходе на атмосферный газойль представлены в таблице 29.

Таблица 29 - Рассчитанные на модели и лабораторные данные по гидроочистке атмосферного газойля

Т, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Соот-е Н ₂ /сырье	Содержание общей серы в гидрогенизате, % мас. (эксперимент.)	Содержание общей серы в гидрогенизате, ppm	Содержание серы при расчете на модели, ppm	$\Delta S_{\text{отн}}$
340	2	300/1	0.05	547	562	2.7
340	3	300/1	0.05	543	558	2.8
340	5	300/1	0.06	578	591	2.2
340	2	200/1	0.06	645	661	2.5
340	2	350/1	0.05	543	560	3.1
340	2	400/1	0.06	608	622	2.3
340	2	500/1	0.06	583	590	1.2
340	2	350/1	0.06	608	614	1.0
360	2	350/1	0.06	590	604	2.4
380	2	350/1	0.06	587	599	2.0
400	2	350/1	0.05	476	490	2.9

На основании данных, представленных в таблице по сходимости лабораторных и расчетных данных, сделан вывод о возможности использования модели при оптимизации промышленного процесса на различных типах сырья. Исходя из данных, рекомендуемые значения проведения промышленного процесса при переходе на атмосферный газойль, $T = 347\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС} = 2\text{ ч}^{-1}$; Кратность циркуляции ВСГ = 350/1. Результаты расчетов на модели при переходе на атмосферный газойль представлены в таблице 30.

Таблица 30 - Рассчитанные на модели и лабораторные данные по гидроочистке атмосферного газойля в смеси с бензиновой фракцией

Смесь фракций *	Сод-ие общей серы в сырье, % мас.	Сод-ие общей серы в гидрогенизате, % мас. (эксперимент.)	Содержание общей серы в гидрогенизате, ppm	Содержание серы при расчете на модели, ppm	$\Delta S_{\text{отн}}$
1	0.699	0.0608	608	624	2.6
2	0.674	0.0499	499	512	2.6
3	0.668	0.0451	451	463	2.7
4	0.621	0.0416	416	424	1.9

*1) 100% АГ; 2) 95% АГ + 5% БВ; 3) 85% АГ + 15% БВ; 4) 75% АГ + 25% БВ

При анализе данных из таблицы 30, сделан вывод о возможности использования модели при оптимизации промышленного процесса на смесевом сырье – атмосферный газойль с бензином висбрекинга. Исходя из данных, рекомендуемое соотношение 75 % мас. АГ + 25 % мас. БВ.

Выводы по главе 4

1. Выполнен расчет термодинамических параметров реакций, протекающих в условиях гидроочистки. Скорость гидрогенолиза серосодержащих соединений снижается в ряду сульфиды, бензотиофены, дибензотиофены, средняя энергия Гиббса данных реакций составила -146; -71.4 и -37.8 кДж/моль, соответственно.

2. Составлена формализованная схема трансформации веществ в условиях процесса, включающая реакции гидрогенолиза сульфидов, бензотиофеновых и дибензотиофеновых соединений; гидрирование олефиновых и ароматических углеводородов; дегидрирование бензотиофеновых и дибензотиофеновых соединений, насыщенных и ароматических углеводородов.

3. Выполнено математическое моделирование процесса гидроочистки среднестиллятных фракций на основе формализованной схемы превращения веществ с учетом изменения активности катализатора. Модель проверена на адекватность. Относительная погрешность расчетов не превышает 10 %, абсолютная погрешность составила не более 0.2.

4. С использованием разработанной математической модели проведено исследование влияния технологических факторов на процесс гидроочистки дизельной фракции и установлено, что:

- При увеличении расхода сырья от 273.5 до 321.5 м³/ч содержание серы в гидрогенизате увеличивается от 0.8 ppm до 1.5 ppm;
- С повышением температуры от 331 до 344.4 °С содержание серы снижается почти в 2 раза с 1.46 до 0.82 ppm;
- При повышении расхода ВСГ от 77547.2 до 88989.5 м³/ч содержание серы в продукте снижается от 2.42 до 0.74 ppm;
- При увеличении содержания водорода в ВСГ 11.2 % (с 79.4 до 90.6%) количество серы снижается в 3 раза от 2.63 до 0.82 ppm;

5. Предложена рекомендация по значению технологических параметров для промышленной установки гидроочистки дизельной фракции с плотностью сырья 0.858, содержанием серы 1.4 % мас.: T=334 °С; расход сырья 300 м³/ч; расход ВСГ 84000 (КЦВСГ 270); содержание H₂ 87 %.

6. Модель проверена на адекватность расчетов при переходе на другой тип сырья. В результате анализа полученных лабораторных данных по гидроочистке атмосферного газойля и данных, полученных на модели,

предложена рекомендация по значению технологических параметров для промышленной установки гидроочистки при переходе на атмосферный газойль. Рекомендуемые значения проведения промышленного процесса, $T = 347\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС} = 2\text{ ч}^{-1}$, кратность циркуляции ВСГ = 350/1.

7. При оценке возможности вовлечения бензина висбрекинга в гидроочистку атмосферного газойля установлено, что добавка БВ в количестве 15 % об. положительно влияет на процесс, увеличивая глубину гидрообессеривания. При реализации промышленного процесса гидроочистки атмосферного газойля при рекомендованных значениях технологических параметров, также рекомендовано разбавлять сырье БВ в количестве 25 % об.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совершенствование процесса каталитической гидроочистки среднестиллятных фракций с использованием прогностических моделей промышленных аппаратов, разработанных на основе комбинирования лабораторного и промышленного эксперимента, с учетом термодинамических и кинетических закономерностей промышленного процесса, позволяет решать научно-технологические задачи производства дизельного топлива.

Основными результатами работы являются следующие:

1. Выполненный термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе гидроочистки среднестиллятных фракций, позволил обосновать формализованную схему превращения веществ в условиях процесса с учетом реакций гидрогенолиза сульфидов, бензотиофенов и дибензотиофенов; гидрирования олефиновых и ароматических углеводородов; дегидрирования бензотиофенов и дибензотиофенов, насыщенных и ароматических углеводородов. Средняя энергия Гиббса реакций гидрогенолиза серосодержащих соединений в ряду сульфиды, бензотиофены, дибензотиофены равна -146.8; -71.4; -37.8 кДж/моль, соответственно, что свидетельствует о снижении реакционной способности в указанном ряду.

2. Разработана математическая модель процесса гидроочистки, в основе которой лежат кинетические закономерности целевых и побочных реакций, в том числе дезактивации катализатора под действием отложения кокса. Установлено, что активность катализатора гидроочистки экспоненциально зависит от массы переработанного сырья. Относительная погрешность расчетов не превышает 10 %, абсолютная погрешность составила не более 0.2.

3. Разработанный алгоритм математической модели позволяет рассчитывать рекомендуемые технологические параметры процесса (температура, объемная скорость подачи сырья, расход ВСГ, содержание водорода в ВСГ) в условиях нестационарности процесса (состав сырья, активность катализатора). С применением математической модели даны

рекомендации по проведению процесса для промышленной установки гидроочистки дизельной фракции с плотностью сырья 0.858 г/см^3 и содержанием серы $1.4 \text{ \% мас.}$: $T=344 \text{ }^\circ\text{C}$; расход сырья $300 \text{ м}^3/\text{ч}$; расход ВСГ 81000 (КЦВСГ 270) при содержании H_2 в ВСГ не менее $87 \text{ \%}$. Такой режим позволяет достичь содержания серы в продукте 1.6 ppm , поддерживая технологические параметры на максимально возможном низком уровне.

С использованием разработанной математической модели процесса гидроочистки установлено, что:

- При увеличении расхода сырья от 273.5 до $321.5 \text{ м}^3/\text{ч}$ содержание серы в гидрогенизате увеличивается от 0.8 ppm до 1.5 ppm ;
- С повышением температуры от 331 до $344.4 \text{ }^\circ\text{C}$ содержание серы снижается почти в 2 раза с 1.46 до 0.82 ppm ;
- При повышении расхода ВСГ от 77547.2 до $88989.5 \text{ м}^3/\text{ч}$ содержание серы в продукте снижается от 2.42 до 0.74 ppm ;
- При увеличении содержания водорода в ВСГ $11.2 \text{ \%}$ (с 79.4 до $90.6 \text{ \%}$) количество серы снижается в 3 раза от 2.63 до 0.82 ppm .

Показана возможность вовлечения в процесс гидроочистки легкого атмосферного газойля и легкого атмосферного газойля в смеси с бензином висбрекинга и установлено, что добавка бензина висбрекинга в количестве $25 \text{ \% об.}$ позволяет увеличить степень гидрообессеривания на $2 \text{ \%}$.

Список сокращений и условных обозначений

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

- НПЗ – нефтеперерабатывающий завод;
- ПАУ – полиароматические углеводороды;
- УВ – углеводороды;
- НУВ – насыщенные углеводороды;
- ВСГ – водородсодержащий газ;
- ЦВСГ – циркулирующий водородсодержащий газ;
- КЦВСГ – кратность циркуляции водородсодержащего газа;
- СВСГ – свежий водородсодержащий газ;
- ГФУ – газофракционирующая установка;
- ДТ – дизельное топливо;
- ДФ – дизельная фракция;
- ПДФ – прямогонная дизельная фракция;
- АГ – атмосферный газойль;
- БФ – бензиновая фракция;
- БВ – бензин висбрекинга;
- БЗК – бензин замедленного коксования;
- БТ – бензотиофен;
- ДБТ – дибензотиофен;
- ГО – гидроочистка;
- ДМДБТ – диметилдибензотиофен;
- АКМ – алюмо-кобальт-молибденовый;
- АНМ – алюмо-никель-молибденовый;
- СС – серосодержащие соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ нефтеперерабатывающей промышленности России. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-269762.html>, свободный.
2. Исследования российского рынка нефтепродуктов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: analyticgroup.ru, свободный.
3. Рынок нефтепродуктов и природного газа в России. Итоги 2015 года. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.fuelbroker.ru/>, свободный.
4. Газпром Нефть «Нефтепереработка», [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.gazprom-neft.ru/company/business/oil-refining/>, свободный.
5. Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M.S. "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production". // Catal. Today. – 2010. -153. - 1-68.
6. Производство нефтепродуктов [Электронный ресурс] Министерство Энергетики Российской Федерации. Режим доступа: <https://minenergo.gov.ru/node/1213>, свободный.
7. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Российский химический журнал – 2008. - Т. 52. - № 4. – С. 41-52.
8. Власов В.Г. Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов// Учебное пособие Издание 4-е, исправленное. и дополненное. - Самара: СамГТУ. - 2009. - 225 с.
9. Томина Н.Н., Агафонов И.А., Пимерзин А.А. Методы очистки топлив и масел // Учебное пособие. Самарский государственный технический университет. - 2004. – 178 с.
10. Власов В.Г. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья // Учебно-методическое пособие. Самарский государственный технический университет. - 2010. – 139 с.

11. Заботин Л.И. Химия и технология вторичных процессов переработки нефти // Учебное пособие. Самарский государственный технический университет. - 2014. – 332 с.
12. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей // Химия, КолосС. - 2004. – 456 с.
13. Topsøe H., Clausen B. S., Massoth F. E. Hydrotreating catalysis. Science and technology, (J. R. Anderson and M. Boudart, Eds) Catalysis // Science and Technology. – Vol. 11. – Springer - Verlag, Berlin, Heidelberg, New York. – 1996. – 310 p.
14. Moses, P. G., Grabow, L. C., Fernandez, E. M., Hinnemann, B., Topsøe, H., Knudsen, K. G., & Nørskov, J. K. Trends in Hydrodesulfurization Catalysis Based on Realistic Surface Models // Catalysis Letters. - 2014. – V. 144 (8). P. 1425–1432.
15. Egorova, M.; Prins, R. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/g-Al₂O₃, CoMo/g-Al₂O₃ and Mo/g-Al₂O₃ catalysts. // J. Catal. – 2004. – V. 225. – P. 417-427.
16. Gao Q., Ofosu Th. N. K., Ma Sh., Komvokis V.G., Williams C.T., Segawa K. Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I. Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts // Catalysis Today. – 2011. – V. 164. – P. 538–543.
17. Farag H., Mochida I., Sakanishi K. Fundamental comparison studies on hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over CoMo-based carbon and alumina catalysts // Appl. Catal. – 2000. – V. 194–195. – P. 147–157.
18. Kabe T., Aoyama Y., Wang D., Ishihara A., Qian W., Hosoya M., Zhang Q. Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts // Appl. Catal. – 2001. – V. 209. – P. 237–247.
19. Pawelec B., Fierro J.L.G., Montesinos A., Zepeda T.A. Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways // Appl. Catal. – 2008. – V. 80. – P. 1–14.

20. Sarbak Z. NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y— structural properties and HDS activity // *Appl. Catal.* – 2001. – V.216. – P.9–12.

21. Qu L., Prins R. Different active sites in hydrodenitrogenation as determined by the influence of the support and fluorination // *Applied Catalysis A: General.* – 2003. – V.250. – P.105–115.

22. Sun M., Bussell M.E., Prins R. The role of fluorine, nickel and full sulfidation in the hydrodenitrogenation of o-toluidine over tungsten-based catalysts prepared from oxy- and thiosalts // *Applied Catalysis A: General.* – 2001. – V.216. – P.103–115.

23. Bunch A., Zhang L., Karakas G. Reaction network of indole hydrodenitrogenation over NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – V. 190. – P.51–60.

24. Abu I.I., Smith K.J. Hydrodenitrogenation of carbazole over a series of bulk NixMoP catalysts // *Catalysis Today.* – 2007. – V. 125. – P. 248–255.

25. Заботин Л. И., Левинтер М.Е. Влияние тиофена и пиридина на закоксовывание алюмоплатинового катализатора // *Нефтепереработка и нефтехимия.* - 1971. - № 8. - С.5-7.

26. Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Сидоров Ю.В. Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов // *Труды нефти и газа имени И.М.Губкина.* – 2012. - №2 (267).

27. Rodriguez-Castellón E., Diaz L., Braos-Garcia P. Nickel-impregnated zirconium-doped mesoporous molecular sieves as catalysts for the hydrogenation and ring-opening of tetralin // *Applied Catalysis A: General.* –2003. –V. 240. – P. 83–94.

28. Климов О.В., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Кашкин В.Н., Носков А.С., Полункин Я.М. Используемые на российских нефтеперерабатывающих заводах современные катализаторы глубокой гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива по стандартам Евро-3 и Евро-4"// *Катализ в промышленности.* - 2008. – Спецвыпуск. – С. 6-13.

29. Солодова Н. Л., Нурмухаметова А. Р. Катализаторы гидроочистки // Вестник технологического университета. - 2017. - Т.20. - №10.

30. Томина Н.Н. Закономерности превращения сернистых соединений и ненасыщенных углеводородов нефтяных фракций в присутствии катализаторов на основе гетерополисоединений Mo(W) // Дисс. д.х.н. Самара, СамГТУ. - 2009.

31. Никульшин П.А. Роль гетерополисоединений, комплексообразователей и промежуточного углеродного покрытия в повышении активности сульфидных катализаторов гидроочистки // Дисс. к.х.н. Москва, ИОХ РАН. - 2009.

32. Солманов П.С. Совместная гидроочистка дистиллятов замедленного коксования с дизельной фракцией (вакуумным газойлем) на сульфидных Ni(Co)-Mo(W)/Al₂O₃ катализаторах // Дисс. к.х.н. Самара, СамГТУ. – 2014.

33. Никульшин П.А. Молекулярный дизайн катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, хелатонов и зауглероженных носителей. Дисс. д.х.н., Самара, СамГТУ. - 2015.

34. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Гидроочистка топлив // Учебное пособие. Казанский государственный технологический университет. - 2008. – 63 с.

35. Алиев Р.Р. Получение экологически чистого дизельного топлива: гидроочистка на катализаторах серии ГКД // Химия и технология топлив и масел. - 1997. - №6. - С. 11-13.

36. Tao X., Zhou Y., Wei Q., Yu G., Cui Q., Liu J., Liu T. Effect of morphology properties of NiW catalysts on hydrodesulfurization for individual sulfur compounds in fluid catalytic cracking diesel // Processing Technology. – 2014. –V. 118. – P. 200–207.

37. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов // Монография. Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - 1983. - 263 с.

38. Сайфуллин Н.Р. Отечественные технологии и катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Химия и технология топлив и масел. - 2001. - №2. - С. 13-15.

39. Овсянников В.А., Григорьев Н.А., Алиев Р.Р. Опыт эксплуатации цеолитсодержащих катализаторов гидроочистки // Химия и технология топлив и масел. - 1996. - №5. - С. 34-35.

40. Занин И.К., Иванчина Э.Д. Чузлов В.А. Оптимизация процесса регенерации катализатора гидроочистки дизельной фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - № 6. - С. 13-18.

41. Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки // Справочник: пер. с англ. 3-го изд./ [Р. А. Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. СПб.: ЦОП «Профессия». – 2011. – 944 с.

42. Ёлшин А.И., Алиев Р.Р., Томин В.П., Кращук С.Г. Отечественные установки гидроочистки // Химия и технология топлив и масел. - 2005. - №3. - С. 15-17.

43. Томина Н.Н., Максимов Н.М., Пимерзин А.А. Методы очистки нефтяных фракций // Учебное пособие. Самарский государственный технический университет. - 2014. – 293 с.

44. Процесс гидроочистки дизельного топлива, [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://vuzlit.ru/1134342/gidroochistka_dizelnyh_fraktsiy, свободный.

45. Установка гидроочистки дизельного топлива, [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://studbooks.net/1438787/tovarovedenie/harakteristika_syrya_protsessa, свободный.

46. Гидроочистка дизельных топлив, [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://studwood.ru/1728685/tovarovedenie/harakteristika_syrya_produktoy_gidroochistki, свободный.

47. Гидроочистка дизельных топлив, [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.kazedu.kz/referat/101311>, свободный.

48. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. Комплексный анализ сырья гидроочистки дизельного топлива // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49. - №2. С. 130-136.

49. Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Дряглин Ю.Ю., Томина Н.Н. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином с легким газойлем коксования // Нефтехимия. – 2013. Т. 53. - №3. - С. 199-202.

50. Совместная гидроочистка растительного и нефтяного сырья на Co(Ni)MoS катализаторах, нанесенных на зауглероженные носители, [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.dslib.net/neftexim/sovmestnaja-gidroochistka-rastitelnogo-i-neftjanogo-syrja-na-co-mos-katalizatorah.html>, свободный.

51. Жилина В.А. Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей / Диссертация к.т.н. Уфа. УГНТУ - 2021.

52. А.В. Кравцов, Н.В. Ушева, О.Е. Мойзес, А.Ф. Федоров. Математическое моделирование многокомпонентных химических процессов // Учебное пособие. Томский политехнический университет – 2-е издание. - 2015. – 108 с.

53. Анчита Хорхе. Переработка тяжелой нефти: реакторы и моделирование процессов // Учеб. пер. с англ. под ред. О. Ф. Глаголевой, В. А. Винокурова. - Санкт-Петербург: Профессия. - 2015. - 592 с.

54. Жоров Ю. М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии. - Москва: Химия. - 1978. - 376 с.

55. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 3. – №3. – С. 121.

56. Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головкин А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // Фундаментальные исследования. – 2013. – №8-3. – С. 640.

57. Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, А.А. Татаурщиков, И.К. Занин Исследование активности промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива на математической модели // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. -№11. – С. 81.

58. Tang X., Li S., Yue C., He J., Hou J. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from chinese shale oil // Oil Shale – 2013. – Vol. 30. – №4. – P. 517.

59. L. Hua, Y. Jinliang, H. Weng, J. Wang. Kinetic study on liquid-phase hydrodesulfurization of FCC diesel in tubular reactors // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2015. – Vol. 17. – №2. – P. 1.

60. А.В. Лебедев, М.В. Окунь, А.Е. Баранов, М.А. Деминский, Б.В. Потапкин Систематическая процедура упрощения кинетических механизмов химических процессов [Электронный ресурс] // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – Режим доступа: www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-09-06-001.pdf

61. Н.А. Самойлов, И.Б. Грудников, В.А. Жилина. Некоторые проблемы математического моделирования // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – № 3. – С. 26.

62. В.А. Анайманович, В.В. Сотников, Н.В. Лисицын, А.Н. Борзов, М.А. Зайцева. Математическая модель реактора процесса гидроочистки дизельного топлива // Известия Орловского государственного технического университета. Серия: Информационные системы и технологии. – 2006. – №1-2. – С. 7.

63. В.В. Сотников, А.Н. Борзов, Д.А. Сибаров, Н.В. Лисицын Математическая модель для управления процессом гидроочистки ДТ // Известия Орловского государственного технического университета. Серия: Информационные системы и технологии. – 2004. – №3 (4). – С. 43.

64. ГОСТ Р 57036-2016 Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении. – М.: Стандартинформ. – 2016. – 51 с.
65. ГОСТ 3900-2022 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: Российский институт стандартизации. – 2023. – 134 с.
66. ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. – М.: Российский институт стандартизации. – 2021. – 36 с.
67. ГОСТ 32139-2013 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М.: Стандартинформ. - 2019. – 19 с.
68. ГОСТ 2070-82 Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. – М.: ИПХ Издательство стандартов. - 1983. - 6 с.
69. Chen X, Li H., Zhang L., Shi Q., Zhao S., Xu C. Direct sulfur-containing compounds analysis in petroleum via (+) ESI FT-ICR MS using HBF₄ as ionization promoter // Fuel. - 2020. - V. 278. - P.118334.
70. Muhieddine A-S., Tahani A-S., Rawan A-M., Rashed B., Xiaoliang M. Reactivities of Various Alkyl Dibenzothiophenes in Oxidative Desulfurization of Middle Distillate with Cumene Hydroperoxide // Energy Fuels.- 2017. - V. 31.
71. Lorentza C., Laurentia D., Zotinb J. L., Geanteta C. Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels // Catalysis Today. - 2017. - V. 292. P. 26–37.
72. Самойлов Н. А. Математическое моделирование и оптимизация процесса гидроочистки дизельного топлива // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. - № 1. – С. 99-109.
73. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Стебенева В.И., Шафран Т.А., Киселева С.В., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В. Разработка кинетической модели процесса каталитического крекинга // Катализ в промышленности. – 2017. – № 6. – С. 477.

74. Усманов К.И., Исломова Ф.К., Якубова Н.С. Разработка математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // *Universum: технические науки.* – 2023. – № 2-2(107). – С.26-29.

75. Грин Н.В., Бондаренко Е.А. Теоретические основы процесса гидроочистки дизельного топлива // *Современные технологии и научно-технический прогресс.* – 2019. – Т. 1. – С. 7-8.

76. Жилина В.А., Самойлов Н.А. Математическое моделирование процесса раздельной гидроочистки предварительно фракционированного дизельного топлива // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.* – 2021. – № 1. – С. 146-172.

77. Котельникова А.Ю., Смольникова Т.В., Шерсткина Е.М. и др. Моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива с помощью вычислительной гидродинамики // *Электронный научный журнал Нефтегазовое дело.* – 2022. – № 3. – С. 112-134.

78. Афанасьева Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива // *Известия Томского политехнического университета.* - 2012. - Т 321, №3. - С. 121-125.

79. Семеченко, Д.А. Современные катализаторы гидроочистки // *Академическая публицистика.* – 2021. – № 12-2. – С. 73-76.

80. Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Сидоров Ю.В. Влияние параметров процесса гидроочистки на степень обессеривания и гидрирования полициклических ароматических углеводородов // *Труды российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина.* - 2012. - С. 130-139.

81. Yalin Wang, Dandan Shang, Xiaofeng Yuan, Yongfei Xue and Jiazhou Sun. Modeling and Simulation of Reaction and Fractionation Systems for the Industrial Residue Hydrotreating Process// *Processes.*- 2020. V. 32. - № 8. - P. 19.

82. Жилина В.А., Самойлов Н.А. Направления модернизации установок гидроочистки дизельного топлива // Нефтегазовое дело. – 2017. – № 2. – С. 90-109.

83. Самойлов Н.А. Перспективные схемы реакторных узлов установок гидроочистки // Промышленные процессы и технологии. – 2022. – Т. 2. № 3. – С. 28-39.

84. Шарипова А.А., Еникеева Т. М. Разработка схемы оснащения установки гидроочистки дизельного топлива средствами дистанционного и автоматического управления // Вестник науки. – 2018. – № 3(3). – С. 10-12.

85. Артамонова Н.В., Кочнева Т. П. Углубление знаний студентов по изучению процессов гидроочистки дистиллятов // Научный альманах. – 2022. – № 5-1(91). – С. 55-57.

86. Зинин В.Д., Щепалов А.А., Гришин Д.Ф. Перспективы производства моторных топлив, соответствующих экологически безопасным стандартам, в Российской Федерации // Экология и промышленность России. – 2011. – № 11. – С. 52-55.

87. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Издательство Гилем, 2002. – 672 с.

88. Данные мониторинга работы промышленной установки Л-24-10 за период 2013-2018 г.

Приложение А



АКТ О ВНЕДРЕНИИ

**технологической системы моделирования процесса гидроочистки
среднедистиллятных фракций нефти
в образовательном процессе подготовки бакалавров и магистров по
направлению «Химическая технология»**

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов научно-исследовательской работы сотрудников ОХИ ИШПР ТПУ Кривцовой Н.И., Котковой Е.П. в образовательный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлению «Химическая технология».

В рамках образовательных программ бакалавриата и магистратуры «Химическая инженерия» с использованием разработанной авторами технологической системы моделирования процесса гидроочистки среднедистиллятных фракций реализуются лабораторные работы и практические занятия по дисциплинам: «Современные химические технологии», «Технология подготовки и переработки нефти и газа», а также «Научно-исследовательская работа в семестре».

Использование технологической системы моделирования процесса гидроочистки среднедистиллятного сырья обеспечивает получение следующих компетенций:

1. знание технологических основ процесса гидрооблагораживания нефтяного сырья;
2. получение навыков прогнозирования работы промышленного реактора гидроочистки с использованием математической модели;
3. получение навыков оптимизации промышленного процесса в части оптимального подбора таких технологических условий как температура, давление в реакторе, соотношение водорода к сырью на входе в реактор гидроочистки;

4. получение навыков проведения численных исследований по оценке влияния состава сырья и концентрации серы на выходе на качество и состав гидрогенизата.

Руководитель образовательной
программы бакалавриата

«Технология подготовки и переработки
нефти и газа» по направлению

18.03.01 «Химическая технология», к.т.н.



Чернякова Е.С.

Руководитель образовательной
программы магистратуры

«Химическая инженерия» по направлению

18.04.01 «Химическая технология», д.т.н.



Ивашкина Е.Н.

Руководитель ОХИ, д.т.н.



Короткова Е.И.

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2018660289

**Модель гидроочистки дизельного топлива с учетом
реакционной способности серосодержащих соединений**

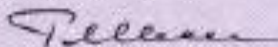
Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический
университет» (RU)*

Автор(s): *см. на обороте*



Заявка № **2018617783**
Дата поступления **23 июля 2018 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **21 августа 2018 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Валиев**

Авторы: *Кривцова Надежда Игоревна (RU), Францина Евгения Владимировна (RU), Татаурициков Антон Андреевич (RU), Иванчина Эмилия Дмитриевна (RU), Коткова Елена Петровна (RU), Белинская Наталья Сергеевна (RU)*