

## Вступ

Вже друге століття нафта відіграє вирішальну роль у постачанні людства енергією. Крім того, вона є цінною сировиною для нафтохімічного синтезу, а також для виробництва продукції різноманітного призначення – від розчинників до коксу і технічного карбону. Важко переоцінити важливість нафти та газу у житті сучасної спільноти. Володіння цими ресурсами й досі є основною причиною війн, дипломатичних, політичних і територіальних суперечок. Разом з тим необхідно віддавати собі звіт у тому, що сучасне використання нафти та газу – не найцивілізованіший шлях використання цього унікального й обмеженого багатства, адже більша його частину (газ, моторні, газотурбінні, котельні та інші палива) просто спалюється.

Таким чином, проблема раціональної глибокої переробки нафти, отримання якісних продуктів з покращеними екологічними властивостями є актуальною [3].

Регулювати виробництво одержуваних карбогідрогенних сумішей необхідного складу та якості дозволяє фізико-хімічна переробка карбогідрогенної сировини – це переробка, що характеризується протіканням фізичних процесів наряду з хімічними реакціями. Карбогідрогенний компонент, одержуваний у результаті фізико-хімічної переробки у порівнянні з фізичним методом отримання (наприклад, перегонка з ректифікацією, екстракція, сорбція) компоненту того ж самого фракційного складу, істотно відрізняється за фізико-хімічними властивостями з-за зміни структури карбогідрогенних молекул. До таких процесів відноситься процес каталітичного крекінгу – деструктивний процес переробки нафтової сировини. Для цього процесу характерне одночасне використання високих температур і каталізаторів при переробці карбогідрогенної сировини.

Каталітичний крекінг важких газойлевих фракцій, нафтових залишків, а також їх сумішей при температурах 470–540°C на алюмосилікатних цеолітвмісних каталізаторах проводять з метою отримання висооктанових компонентів бензину з одночасним утворенням газу, збагаченого пропан-

пропіленовою і бутан-бутіленовою фракціями. Цей процес забезпечує поглиблення процесу переробки нафти і вироблення компонентів автобензину та дизпалива. Досягнутий в цілому у вітчизняній нафтопереробці рівень розвитку каталітичного крекінга недостатній для необхідного поглиблення переробки нафти. До того ж більшість НПЗ України не мають процесу каталітичного крекінгу. При цьому вітчизняна глибина переробки у середньому складає 70% проти 95–98% за кордоном.

Виробництво високоякісних екологічно чистих бензинів з урахуванням тенденцій світового досвіду потребує у теперішній час дообладнання вітчизняних установок каталітичного крекінга блоками гідрофайнінга бензину, етерифікації легкого бензину ККФ метанолом для зниження вмісту олефінових карбогідрогенів, підвищення октанового числа, зниження різниці між октановим числом за дослідницьким та моторним методом і введення у карбогідрогенний склад бензину кисеньвмісних сполук. Також в технологічному комплекті каталітичного крекінга створюються процеси виробництва метил-трет-бутилового етеру на базі жирних газів ККФ. Процеси алкілування, виробництва диізопропілового етеру та виділення третинних ізоолефінів  $C_5-C_7$ , що етерифікуються в сватовій практиці, не використовуються взагалі [4].

У світовій практиці усі нові введення установок каталітичного крекінгу «флюїд» здійснюються, як правило, з попереднім гідрооблагородженням вихідної сировини. Такої ж тенденції притримувались при розташуванні цієї установки на Лисичанському НПЗ «ЛиНІК» у 1996 році.

Сира нафта має різновидні домішки, і під час переробки ці домішки можуть надавати негативний вплив на обладнання, каталізатори та якість готової продукції. Крім того, вміст багатьох домішок в нафтопродуктах офіційно чи неофіційно обмежується. Процес гідроочищення полягає у видаленні з карбогідрогенної сировини небажаних сірко-, азот- і кисеньвмісних компонентів з одночасним гідруванням олефінових сполук. Крім того, водородом насичуються деякі ароматичні карбогідрогени (у результаті чого може незначно зменшитися октанове число), та в деякій ступені гідрокрекуються нафтени. Будь-які метали,

що містяться у нафті, осаджуються на каталізаторі. Гідроочищення проводиться зі зміною структури до 10% карбогідрогенної сировини, оскільки для видалення сульфуру, азоту та металів необхідно в деякій мірі зруйнувати карбогідрогенний скелет.

Значення процесу гідроочищення постійно зростає внаслідок двох основних причин:

1. в загальному балансі нафтовидобування постійно збільшується частка сірчаної та важкої нафти;
2. видалення сірки і металів, що направляються на подальшу переробку, є важливим захистом каталізаторів;
3. згідно з законами про чисте повітря, допустимий вміст сірки постійно знижується, що потребує знесірчування нафтопродуктів або сировини.

Життєво важливим компонентом для процесу гідроочищення є водень, отже важливе значення для нафтопереробних заводів, що мають цю установку, набуває забезпечення їх воднем. Джерелом водню на НПЗ зазвичай є установка каталітичного риформінгу, а якщо водню виявляється недостатньо, то для його синтезу використовують установку конверсії метану з водяним паром [5].

Велике значення для процесу гідроочищення має вдосконалення реакторного, сепараційного, пічного та іншого допоміжного обладнання для роботи під більшим тиском для орієнтації на нові нормативи по вмісту сірки та глибше гідрування [4].

# 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ ТА ПРОМИСЛОВОЇ ПРАКТИКИ ВИРОБНИЦТВА КАТАЛІТИЧНОГО КРЕКІНГУ СТАДІЇ ГІДРООЧИЩЕННЯ СИРОВИНИ

## 1.1 Сучасний стан проблеми

Енергетичні кризи, що періодично трапляються в світі, підштовхнули високо розвинуті країни до інновацій з метою збільшення ресурсів нафти і нафтопродуктів, в тому числі за рахунок більш ефективного їх використання. Нафтовий сектор є найбільш інноваційновмістким і саме тому найбільш ефективним серед інших галузей паливно-енергетичного комплексу.

Особливий вплив на підвищення потреби у інноваціях мав світовий зріст цін на енергоносії. У результаті була сформована інноваційна система, що сконцентрувала у собі багаторічні досягнення з різних галузей промисловості, що дало можливість країнам Заходу ще на початку ХХІ сторіччя створити високотехнологічний базис, забезпечив зростаючі потреби світового ринку в нафті та нафтопродуктах для збільшення ефективності енергозбереження. Так, світове споживання нафтового палива досягло 3882,1 *млн. тон* (або 37,4% усіх енергоносіїв). Для порівняння в Україні ці показники складають 14,1 *млн. тон* (або 12,5%). Розвитку нафтового сектора сприяла гнучка система ціноутворення на нафту, яка забезпечила фінансування інноваційної діяльності [13].

Впродовж років останньої економічної кризи в нафтовому секторі високо розвинутих країн світу спостерігалась тенденція підвищення власного видобутку нафти на фоні загального спаду споживання нафти та продуктів її переробки. Так, за 2013 рік порівняно з 2012 видобуток нафти у світі зріс на 2,6% й досяг 3820,5 *млн. тон*, в США – на 7% і 325,3 *млн. тон* відповідно. Разом з тим споживання в світі за той же період знизилось на 1,7% до 3882,1 *млн. тон*, в США – на 4,9% до 842,9 *млн. тон* відповідно.

Більш економічне використання нафтопродуктів в США порівняно з світовими даними за 2008-2009 роки підтверджується падінням їх споживання по групам нафтопродуктів:

- автомобільних бензинів – на 0,3;
  - дизельного палива – на 0,9%;
  - мазуту – на 16,2%;
- (в цілому на 4,2%)

В Україні з початку 2011 року на квітень зростання цін на підприємствах видобутку нафти склало 16,7% у порівнянні з тим же періодом попереднього року [10].

Ціни на світових ринках нафти за станом на березень 2015 року складають: на нафту гатунку Brent – 114,73 \$/бар., «кошику» ОПЕК (сорту Sahara Blend, Girasol, Orient, Iran Heavy, Basra Light, Kuwait Export, Es Sider та інші) – 109,9 \$/бар., гатунку Dubai – 102,98 \$/бар.

В країнах ЄС на ціну нафтопродуктів впливає рівень оподаткування, і вона не дуже відрізняється від країни до країни. Рівень цін у країнах Євросоюзу на нафтопродукти, як показав аналіз цін за вересень 2010 – березень 2011, залежить від зміни цін на нафту. До цього слід додати, що розрахунок цін повинен стимулювати споживачів нафти і нафтопродуктів до їх економічного використання.

Маржа (або рентабельність) нафтопереробки в країнах ЄС характеризується різними тенденціями, що обумовлені динамікою цін на карбогідрогенну сировину і складала: в 2013 – 2,73 \$/бар., в 2014 – 3,72 \$/бар., в 2015 – 1,32 \$/бар. В Україні маржа НПЗ не розраховується, оскільки переробка нафти нерентабельна, що пояснюється низкою глибиною її переробки – 76,4% проти 90-95% за кордоном. Це призводить до більшого, ніж при досконалій технології, виробництву мазуту, ціна імпорту якого складає 533,1 \$/тону проти ціни на дизельне пальне – 733,9 \$/тону. За умови, що ціна тони нафти дорівнює 536 \$, тобто вище, ніж мазуту, більшості українських НПЗ вигідніше експортувати нафту, аніж переробляти її на Україні. До цього слід додати, що

вітчизняні НПЗ виробляють високу долю (більш половини) бензинів з октановим числом нижче 95 і дизельне пальне з підвищеним вмістом сірки, що значно дешевше в порівнянні з якіснішими нафтопродуктами.

В Україні за 2010-2011 роки спостерігалось скорочення видобутку нафти з власних родовищ на 10,8%, а імпорт зріс на 3,1%. У той час як світові потужності по нафтопереробці використовувались на 80%, в Україні в 2014 році цей показник склав 20,6% (загальна потужність 15,98 млн. тон/рік), у тому числі за найкрупнішими НПЗ:

- «Укртатнафта» - 19,4% (18,6 млн. тон/рік);
- «ЛиНИК» - 29,9% (15,98 млн. тон/рік);
- «Нефтехимик Прикарпатье» - 7,3% (2,6 млн. тон/рік);
- «НПК Галичина» - 12,0% (3,22 млн. тон/рік);
- «Одесский НПЗ» - 51,7% (2,8 млн. тон/рік);
- «Херсоннефтепереработка» (7,09 млн. тон) вже декілька років не працює

з-за нерентабельності технології переробки нафти, що потребує модернізації.

Ринок нафти порівняно з іншими ринками енергоносіїв найбільш уразливий до підвищення цін, в тому числі по політичним міркуванням. Так, підвищення цін на нафту в 17 разів у 1970-1980 роках призвело до першого енергетичної кризи. Для її ліквідації багато засобів було виділено на розробку альтернативних джерел енергії. Наступний обвал цін у 1986 стимулював більш інтенсивне впровадження високих технологій на Заході, а також розробку шельфів (від 300м у 1984 році до 2500м у 2006 і 3500м у 2010) та скорочення витрат на освоєння родовищ більш на 75%. Вклади у цей сектор на впровадження нових технологій на розробку шельфу Північного моря склали на той час 5 млрд. долл. За прогнозами британської компанії Douglas-West-Wood Ltd., витрати на буріння шельфових родовищ в найближчі 5 років збільшаться до 189 млрд. дол. Усі ці питання важливі і для України, котра має шельфові поклади Азовського та Чорного морів.

Дія фактору зростаючої ціни особливо позначилось на впровадженні капіталомістких технологій видобутку високов'язкої нафти, запаси котрої

складають 750 млрд. тон. Відкрито 1680 родовищ такої нафти, і половина з 96 нафтовидобувних країн світу займаються їх розробкою. Об'єми її видобутку сягають 85млн. тон/рік. Проте на жаль в Україні цьому питанню не надають належної уваги.

В 1980-1996 роках у світі було зупинено 45 нерентабельних НПЗ. Сьогодні в Україні зупинен Херсонський НПЗ, що свідчить про те, що в нашій країні повторюються світові тенденції, хоча й з запізненням. До цього слід додати, що малопотужні підприємства виводились з експлуатації частіше порівняно з великими НПЗ. Це пояснюється тим, що на великих НПЗ ефективніше впроваджуються заходи щодо зниження витрат на виробництво і їх легше перевести на глибоку переробку нафти та екологічно чисті технології, бо це потребує значно менших питомих капіталовкладень, аніж на малопотужних НПЗ. Таким чином, в нових кризових умовах великі НПЗ стають більш конкурентоспроможними, що підтверджує досвід України.

Важливим фактором, що збільшує ресурси нафтопродуктів, є підвищення рівня енергозбереження. В країнах ЄС з цією метою проводилось широкомасштабне впровадження високих технологій в промисловості, завдяки чому на електростанціях та котельно-пічних установках досягається високий коефіцієнт корисної дії, а у населення виховувався ринковий менталітет, котрий формувався в атмосфері конкурентної боротьби впродовж десятиліть. В цих умовах технологічна схема сучасного НПЗ була концептуально переглянута. У 80-90 роках ХХ століття автоматизацією було охоплено окремі установки або виробництва, а на початку ХХІ сторіччя в окремих розвинутих країнах були розроблені концептуальні проекти ПЗ майбутнього (Японія) і модель «інтелектуального» НПЗ (США). Серед ключових ідей для проектування НПЗ нового покоління більшість пов'язана з автоматизацією:

- 1) мінімальне технічне обслуговування;
- 2) тривалість роботи без зупинок;
- 3) створення виробничих центрів;
- 4) безпечність;

5) гнучкість процесу;

6) простота процесу.

Гнучкість технологічної схеми такого НПЗ дозволяє регулювати виробництво бензину та дизельного пального в залежності від ринкового попиту. Повністю автоматизовані НПЗ побудували такі компанії, як Shell, Exxon/Mobil та деякі інші.

Для досягнення в Україні світового рівня в нафтовому секторі необхідно переглянути технологічну політику держави, зробивши акцент на її розвитку в напрямку впровадження інновацій для більш ефективного використання сировини і збільшення якості нафтопродуктів. Треба більше ефективно використовувати державне регулювання цін на енергоносії, зробивши їх головним фактором формування інвестиційного фонду для фінансування інновацій в нафтовидобувну та нафтопереробну промисловість [13].

## **1.2 Обґрунтування обраного напрямку роботи**

Широкий розвиток термогідрокаталітичні процеси набули в результаті безперервного збільшення в загальному балансі частки сірчаних та високосірчаних нафт при одночасному збільшенні екологічних вимог до якості товарних нафтопродуктів. Процес гідроочищення найбільш м'який з усіх процесів термокаталітичного гідрогенлізу.

Мета процесу гідрооблагородження може бути різна. З моторних палих необхідно видаляти сполуки сірки, азоту, кисню, миш'яку, галогенів та металів. У процесі гідруються ненасичені карбогідрогени. Також в результаті проведення процесу покращуються експлуатаційні характеристики, зменшується корозійна агресивність палив та їх схильність до створення осаду, скорочуються викиди в атмосферу [1].

### **1.2.1 Параметри гідроочищення**

Від вмісту гетеродомішок у сировині та її походження залежить витрата водню на гідрогенізацію. Гідрогенвмісний газ – основна стаття витрат в економіці



процесу, його витрати складають від 6% до 30% від загальної суми витрат на переробку. Це витрата водню на реакцію, віддув ГВГ для підтримки заданої концентрації водню, витрата на розчинення та втрати через нещільності системи. Знизити витрату водню на реакцію можливо пом'якшенням процесу та зниженням об'ємної швидкості рідкої сировини [4].

На швидкість та глибину процесу впливає температура, об'ємна швидкість та тиск. Необхідна стосовно газойлю ступінь знесірчення 90÷95% досягається при температурі 370 – 410°C, тиску 4÷5 МПа та об'ємній швидкості 1÷2 год<sup>-1</sup>. Для кожного виду сировини і каталізатору існує оптимальний інтервал режимних параметрів [1].

Таблиця 1.1 – Оптимальні режимні параметри в залежності від виду сировини

Показник	Бензин/гас	Дизельне пальне	Вакуумний газойль	Нафтові залишки
Температура, °C	300 - 400	340 - 400	380 - 410	380 - 410
Тиск, МПа	1,5 – 2,0	2,5 – 4,0	4,0 – 5,0	7,0 – 15,0
Об'ємна швидкість, год <sup>-1</sup>	5,0 – 10,0	3,5 – 5,0	1,0 – 2,0	0,5 – 1,0
Циркуляція ГВГ, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	150	200	500	до 1000
Залишкова сірка, %	0,0001	0,1 – 0,2	0,1 – 0,5	0,3 – 0,5
Ступінь знесірчення, %	99	92 - 97	85 - 95	70 – 75

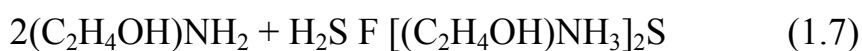
### 1.2.2 Устаткування процесів гідроочищення

Кожна установка гідроочищення складається з ряду блоків.

1. Реакційний блок. В його склад входять теплообмінники для підігріву сировини, підігрівальна піч, власне реактор або два реактора, сепаратори та контур циркулюючого газу з компресорами. Тут відбувається знесірчення та розподіл газопродуктової суміші на рідину, карбогідрогенний газ та циркулюючий ГВГ.

2. Блок очищення циркулюючого ГВГ та карбогідрогенних газів від сірководня розчином моноетаноламіну (МЕА). Очищення проводиться в абсорберах колонного типу, що мають в якості контактних пристроїв тарілки S – подібного типу. Наверх абсорберов подається 10-15% розчин МЕА, котрий

контактує на тарілках з сірководнем, що підіймається. Реакція проходить при температурі 30 - 40°C через утворення комплексу:



А при температурі 100°C комплекс руйнується з виділенням сірководню.

3. Блок регенерації MEA має в своєму складі регенератор-десорбер, паровий підігрівач-рибойлер та теплообмінну апаратуру. Регенерацію здійснюють у колонному апараті, устаткованим контактними пристроями тарільчатого типу. Температура низу колони 120 – 125°C. Сірководень зверху регенератора подається на процес Клауса, а знизу регенований розчин MEA повертається на блок очищення газів [2].

Конструкція реакційного апарату базується на принципі прямоочного струменевого реактора, який добре зарекомендував себе у промисловості. Враховуючи розвиток технологічних схем, значну увагу приділяють розробці внутрішніх пристроїв реакторів гідроочищення. Річ у тому, що при застосуванні високоактивних каталізаторів утворюються зони перегріву, які породжують цілу низку негативних моментів. Внутрішні пристрої повинні забезпечувати повне змішування, корекцію будь-яких відхилень у розподілі температури і концентрації з перепадом тиску при використанні мінімального об'єму реактора.

Реактори гідроочищення оснащені збірною тарілкою з розташованим по центру ковпачком, спеціальні відбійні перегородки оточують ковпачок. Холодний квенчинг-газ вводять вище збірної тарілки та ретельно змішують з гарячим газом та рідкою сумішшю, яка надходить до міжшарової зони з вище розташованого шару каталізатору. Усі потоки проходять через відбійні перегородки, які індукують завихрення та змішування холодних і гарячих газів та рідин. Суміш газу та рідини надходить у центральний ковпачок. Спеціальні отвори навколо ковпачка призначені для руйнування та розсіювання кутового моменту рідини, що завихрюється.

Також застосовуються високоефективні розпилюючі сопла, які забезпечують рівномірний розподіл газу та рідини в шарі каталізатору у широкому діапазоні швидкостей надходження, це підвищує коефіцієнт його

використання. Рівномірне змочування каталізатору знижує потенційну можливість коксування та каналотворення в шарі.

Для зменшення пристінкового ефекту, тобто бай пасу рідини через стікання по стінкам, у розподільній тарілці поблизу стінок реактора маються ковпачки з відхиленням потоку від вертикалі. Покращення пристінкового змочування каталізатору важливе для досягнення поршнеподібного потоку по всьому перерізу реактора.

В переробці високосірчаної сировини високий парціальний тиск сірководню в реакторі перешкоджає знесірченню. Деякі ліцензіари пропонують застосовувати потік водню в нижній частині реактора для підвищення парціального тиску водню, а також для зниження температури, що позитивно впливає на рівноважну гідрогенізацію ароматики. Проте в процесі експлуатації такого реактора важко забезпечити потрібний температурний контроль.

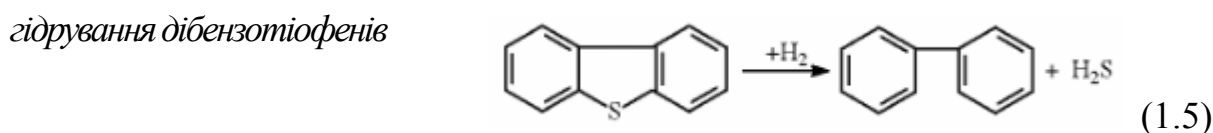
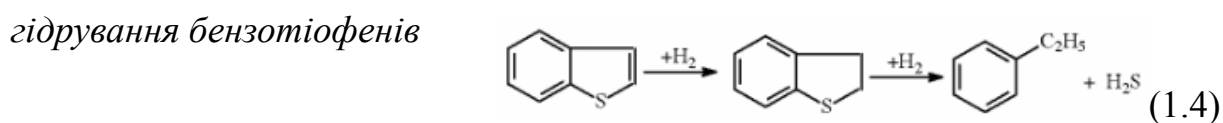
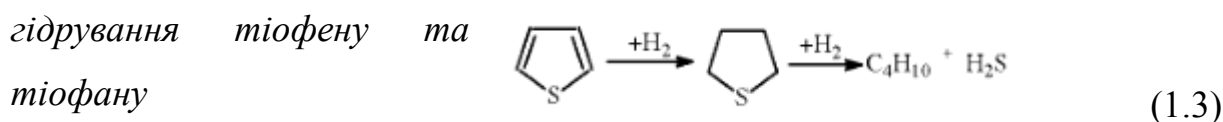
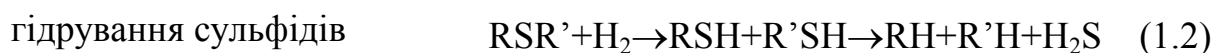
Сьогодні прибуток на капітал, вкладений в установки знесірчення, залежить від терміну роботи та експлуатаційної готовності устаткування. Приміром, установка гідроочищення може бути нерентабельною через високу концентрацію дисперсних твердих часток у сировині, які осідають у порожнинах між гранулами каталізатору. Дрібні частки, розміром до 2 мкм можуть утворювати місток до 40 мкм поперек течії рідини. Містковий ефект викликає нарощення перепаду тиску. В таких випадках потрібно перекриття потоку, реактор відключається та охолоджується, і високошвидкісний зворотній потік видаляє шар твердих часток. Отже, для захисту реактора та нормального функціонування каталізаторів знесірчення встановлюють систему попередньої фільтрації для уловлювання часток [8].

### 1.3 Термодинаміка процесу, кінетика й механізм процесу, фізико-хімічні властивості сировини, напівпродуктів, продуктів та каталізаторів

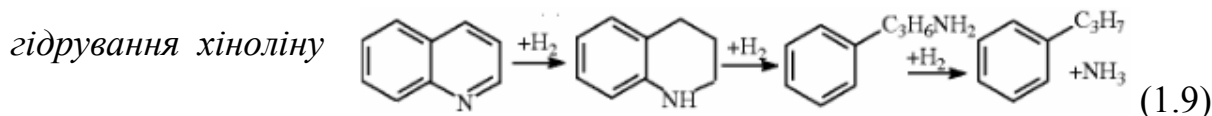
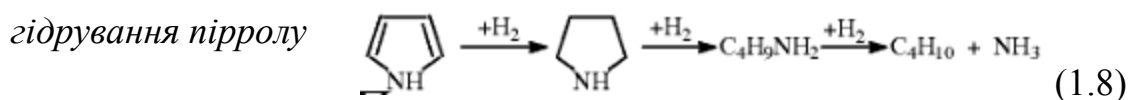
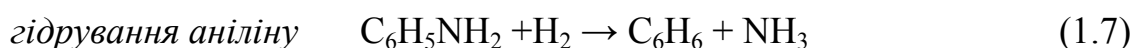
#### 1.3.1 Хімізм та кінетика гідрогенолізу

Процес гідроочищення зводиться до деструкції зв'язків C – S, C – N, C – O і зачіпає на 10% зв'язок C – C. Гетероатоми відокремлюються від сировини у вигляді сірководню, аміаку та води. Легше за все видаляється сірка, далі кисень, найбільш стійким є азот.

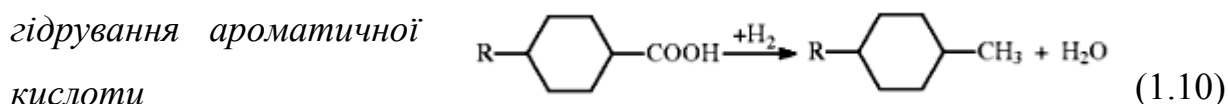
Швидкість гідрогенолізу сірчанних сполук зростає у ряду: тіофени та діарилсульфіди < алкілсульфіди < тіациклопентани < меркаптани. Схеми реакцій представлені нижче:



Виділення азоту здійснюється складніше, ніж сірки. Найлегше гідруються аміни, значно важче – анілін, найважче – циклічні структури, такі як піррол та хінолін.



Кисень в середніх нафтових дистиллятах внесений спиртами, ефірами, фенолами, нафтовими кислотами та циклічними сполуками.



Олефіни гідруються за подвійним зв'язком. Металорганічні сполуки в нафтових фракціях в умовах гідроочищення розкладаються з виділенням вільного металу на 75-95%. Частково гідруються полі циклічні ацени.

Небажаними є реакції гідрокрекінгу алканів та нафтенів, а також реакції коксоутворення, що призводить до падіння активності каталізатору [1].

### 1.3.2 Каталізатор гідрогенізації та механізм його дії

В каталізаторах гідроочищення повинна переважати функція гідрування та в незначній мірі функція розщеплення, яка необхідна для руйнування . Отже, каталізатор гідрування складається з трьох компонентів:

1. метали VII групи – Ni, Co, Pt, Pd, що виконують гідруючу/дегідруючу функції;
2. оксиди та сульфідні VI групи – Mo, W, Cr, кислотний компонент;
3. кислотні носії (алюмосилікати, цеоліти, фосфати), які забезпечують розщеплення зв'язків C – S, C – N, C – O в гетерогенних сполуках та надають крокуючу та ізомеризуючу функцію, інколи оксидні носії; вони надають каталізатору міцності.

У світі найбільш розповсюджені такі каталізатори гідрогенізації:

- АКМ – алюмокобальтмолібденовий (2-4% Co та 9-15% MoO<sub>3</sub> на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- АНМ – алюмонікельмолібденовий (2-4% Ni та 9-15% MoO<sub>3</sub> на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- АНМС – алюмонікельмолібденсилікатні.

Активация каталізаторів проводиться їх сульфидуванням, тому свіжий каталізатор подають в потоці сірководню. Вважається, що в якості активних центрів утворюється біметалічна сполука Co-Mo-S, яка формує мультишарову структуру MoS<sub>2</sub>. Встановлено, що утворення сірководню відбувається за участю

сірки каталізатору, SH – група може виступати джерелом гідрогену в каталітичному циклі.

Залежно від типу взаємодії з носієм, фаза Co-Mo-S може реалізуватися у вигляді структури I або II типу з різними каталітичними властивостями. Фаза Co-Mo-S I типу утворюється при низькотемпературному сульфидуванні (<400 °C) і пов'язана з поверхнею Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> якірними зв'язками Mo-O-Al. Високотемпературне сульфидування призводить до розриву Mo-O-Al зв'язків (фаза II типу). У найбільш активних промислових каталізаторах гідроочищення присутня фаза II типу.

У каталізаторах з фазою II типу можна спостерігати формування «багатошарової» структури MoS<sub>2</sub>. Передбачається, що моношарова MoS<sub>2</sub> кластери з атомами Co на краях, можливо, є Co-Mo-S фазою I типу, в той час як багатошарові MoS<sub>2</sub> кластери з Co, не включених в базові шари – фазою II типу. Згідно з іншою думкою, багатошарове укладання може бути «побічним ефектом» слабкої взаємодії кластерів з носієм. Важливо звернути увагу, що тільки верхній шар багатошарової стопки має специфічні крайові центри, які відіграють ключову роль в реакціях гідрування. Таким чином, морфологія MoS<sub>2</sub> кластерів, зокрема, пропорції шаруватої структури (тобто бічна довжина / товщина кластера), а також співвідношення розмірів кристалітів і молекули сульфурвмісного з'єднання, сильно впливають на швидкість каталітичного перетворення, незалежно від присутності промоторів Co або Ni.

Більш того, показано, що в промислових умовах гідроочищення руйнуються спочатку сформовані багатошарові кристаліти і стабілізуються моношарові MoS<sub>2</sub>-подібні наночастинки. За допомогою квантохімічних розрахунків також показано, що природа і концентрація активних центрів і форма кристалітів MoS<sub>2</sub> може сильно змінюватися в залежності від хімічного потенціалу середовища, в якому вони знаходяться.

Каталітична дія Co-Mo-S структур залежить також від орієнтації кластерів MoS<sub>2</sub> на носії. Верхні крайові центри на пов'язаних краями кластерах MoS<sub>2</sub>, які перпендикулярні поверхні носія, більш слабо взаємодіють з носієм, ніж одношарові базально пов'язані (паралельні носію) кластери MoS<sub>2</sub>. Крім того,

верхні крайові центри на пов'язаних краями кластерах  $\text{MoS}_2$  менш стерически обмежені, ніж крайові центри на базально пов'язаних кластерах  $\text{MoS}_2$  або крайові центри на підставі базально пов'язаних багат шарових  $\text{MoS}_2$  кластерах.

На підставі розрахунку структури  $\text{MoS}_2$  і  $\text{Co-Mo-S}$  методом теорії функціонала щільності був зроблений висновок, що енергія зв'язку  $\text{Mo-S}$  має першорядне значення для каталітичної активності. Промотуючий ефект  $\text{Zn}$  був пояснений зменшенням енергії зв'язку  $\text{Mo-S}$ , внаслідок чого зростає число активних центрів (мабуть, сульфідних вакансій, що утворюються в середовищі водню) [20].

В реакторах гідроочищення каталізатори завантажують якомога щільніше та пошарово. Ступінчата двокаталізна система складається з  $\text{NiMo}$  каталізатору на високоактивному  $\text{CoMo}$  каталізаторі. Це забезпечує максимальний рівень перетворення з мінімальною втратою активності каталізатору.

Термін служби каталізатору без регенерації – близько 3 років, а повний термін експлуатації – близько 10. Регенерація каталізатору проводять при температурах  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ , при  $600^\circ\text{C}$  випарюється триоксид молібдену, а при  $760^\circ\text{C}$  відбувається спікання каталізатору [8].

## 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ ТА ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Таблиця 2.1 – Характеристика вихідної сировини, матеріалів, реагентів, напівфабрикатів, виготовленої продукції

Найменування сировини, каталізаторів та готової продукції	Показники якості, обов'язкові для перевірки	Норма по нормативним документам	Область використання
1	2	3	4
а) вихідна сировина			
1. Негідроочищений дистилат (фр.350-580°C)	Густина, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад - 10% відгону, °C - кінець кипіння, °C Доля сірки, % (мас.) Коксованість, % Доля мех. домішок, %	≤ 0,920  не норм. ≤ 580 ≤ 2,0 ≤ 0,6 не норм.	Сировина для гідроочищення
2. Гідроочищений вакуумний дистилат (фр.350-580°C)	Густина, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад, °C Доля сірки, % (мас.) Коксованість, % Доля ванадію, % (мас.)	не норм. не норм. ≤ 0,4 не норм. ≤ 0,2	Сировина каталітичного крекінгу
3. Гідрогенвмісний газ: - свіжий	Компонентний склад: - доля метану, % (об.) - доля водню, % (об.) - доля СО,СО <sub>2</sub> , % (об.) - доля N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , % (об.) Густина, г/дм <sup>3</sup>	≤ 3,8 ≥ 96,0 ≤ 0,2 не норм. не норм.	Сировина для гідроочищення
- циркулюючий після очищення та змішування зі свіжим	Компонентний склад: -доля карбогідрогенів,%(об.) - доля гідрогену, % (об.) - доля СО,СО <sub>2</sub> , % (об.) - доля N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , % (об.) - доля H <sub>2</sub> S, % (об.) Густина, г/дм <sup>3</sup>	не норм. ≥ 76,0 не норм. не норм. ≤ 0,01 не норм.	Сировина для гідроочищення
б) матеріали			
1. Моноетаноламін технічний (МЕА)	Доля МЕА, % (мас.)	≥ 90,0	Для приготування розчину МЕА
2. Розчин МЕА - регенований	Доля МЕА, % (мас.) Концентрація H <sub>2</sub> S, г/дм <sup>3</sup>	≥ 12,0 ≤ 6,0	Для очищення газів від сірководня
- насичений	Концентрація H <sub>2</sub> S, г/дм <sup>3</sup>	не норм.	На регенерацію на установку Клауса
3. Карбонат натру (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), водний розчин			Для регенерації каталізатору гідроочищення



## Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
г) готова продукція			
1. Нестабільний бензин гідроочищення (фр. НК – 205 <sup>0</sup> С)	Густина при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад: - початок кипіння, °С - відгін 50%, °С - відгін 90%, °С - кінець кипіння, °С Доля сірки (мас.), %	не норм. ≥ 30 не норм. не норм. ≤ 205 ≤ 0,1	Використовується як компонент автобензину
2. Фракція 205-350 <sup>0</sup> С гідроочищення вакуумного дистилляту	Густина при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад: - відгін 50%, °С - відгін 96%, °С Доля сірки (мас.), % Випробування на мідній пластинці В'язкість кінематична, мм <sup>2</sup> /с Коеф. фільтруваності	не норм. ≤ 285 ≤ 370 ≤ 0,2 витримує 3 ÷ 6 не норм. ≥ 40	Компонент дизельного палива
	Цетанове число		
3. Паливний газ високого тиску («Сухий газ»)	Доля сірководню (об.), % Компонентний склад: - доля СО, СО <sub>2</sub> , Н <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , О <sub>2</sub> , % - доля карбогідрогенів (об.) Густина при н.у., кг/м <sup>3</sup> Теплота згоряння, ккал/м <sup>3</sup>	≤ 0,5 не норм. не норм. не норм. не норм.	Використовується в якості палива для технологічних печей
4. Паливний газ низького тиску	Доля сірководню (об.), % Компонентний склад: - доля СО, СО <sub>2</sub> , Н <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , О <sub>2</sub> , % - доля карбогідрогенів (об.) Густина при н.у., кг/м <sup>3</sup> Теплота згоряння, ккал/м <sup>3</sup>	≤ 0,5 не норм. не норм. не норм. не норм.	Використовується в якості палива для технологічних печей
5. Пропан - пропіленова фракція	Компонентний склад: - доля суми С <sub>1</sub> , С <sub>2</sub> (мас.) % - доля пропілену (мас.), % - доля пропану (мас.), % - доля суми С <sub>4</sub> (мас.), % - доля суми С <sub>5</sub> , С <sub>6</sub> (мас.) % Доля сірководню і меркаптанової сірки (мас.), % в т.ч. Н <sub>2</sub> С Густина, кг/м <sup>3</sup>	≤ 2,75 ≥ 60 ≤ 35 ≤ 4,0 ≤ 0,5 ≤ 0,044 ≤ 0,004 не норм.	Сировина для виробництва поліпропілену
6. Бутан - бутиленова фракція	Карбогідрогенний склад: - доля суми С <sub>1</sub> , С <sub>2</sub> , (мас.) % - доля суми С <sub>3</sub> (мас.), % - доля суми С <sub>4</sub> (мас.), % - доля суми С <sub>5</sub> і вище (мас.), %	≤ 0,5 ≤ 3,0 ≥ 65,0 ≤ 3,0	Сировина для МТБЕ; компонент скрапленого побутового газу

## Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
	- доля ізобутилену (мас.)% Доля сірководня і меркаптанової сірки (мас.), % в т.ч. H <sub>2</sub> S Густина, кг/м <sup>3</sup> Доля азотовмісних сполук на N (мас.), % Вміст вільної води Вміст лугу NaOH	≥ 10 ≤ 0,013 ≤ 0,003 не норм. ≤ 0,001 відсут. відсут.	
7. C <sub>4</sub> – C <sub>5</sub> фракція вуглеводнів	Карбогідрогенний склад: - доля C <sub>3</sub> , (мас.)% - доля C <sub>4</sub> (мас.), % в т. ч. ізобутилену - доля C <sub>5</sub> (мас.), % в т. ч. ізопентанів - дивініл - доля C <sub>6</sub> і вище (мас.), %	≤ 1,0 60 ÷ 100 8 ÷ 16 ≤ 40 ≤ 11 ≤ 0,5 ≤ 0,5	Газова вуглеводнева сировина, що використовується ВЕК
	Доля сірковмісних сполук (мас.), % Вміст вільної води Вміст лугу Густина	≤ 0,013 відсут. відсут. не норм.	
8. Стабільний бензин (фр. C <sub>5</sub> – 215°C) каталітичного крекінгу	Густина при 20°C, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад: - початок кипіння літнє °C зимове °C - відгін 10%, °C - відгін 50%, °C - відгін 90%, °C - кінець кипіння, °C Випробування на мідній пластинці Доля сірки (мас.), % Тиск насичених парів, кПа (мм.рт.ст.) Індукційний період, хв. Октанове число - дослідницький метод - моторовий метод	не норм.  не норм. ≥ 30 ≤ 75 ≤ 120 ≤ 190 ≤ 217  витримує ≤ 0,1 79,9 (600) не норм.  ≥ 90 ≥ 80	Висооктановий компонент автобензину
9. Фр. 215 – 350°C каталітичного крекінгу	Густина при 20°C, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад: - відгін 50%, °C - відгін 96%, °C Доля сірки (мас.), % Випробування на мідній пластинці Цетанове число Темпер. застигання, °C	не норм.  ≤ 285 ≤ 370 ≤ 0,5  витримує ≥ 25 ≤ -10	Компонент дизельного палива

## Продовження таблиці 2.1

1	2	3	4
	Доля мех.. домішок (мас.), % Коеф. фільтрованості В'язкість кінематична при 20 °C, мм <sup>2</sup> /с	не норм. 25  3 ÷ 6	
10. Фракція 180–290°C, легка частина легкого газойлю	Густина при 20°C, г/см <sup>3</sup> Фракційний склад: - початок кипіння, °C - відгін 10%, °C - відгін 50%, °C - відгін 90%, °C - відгін 98%, °C Випробування на мідній пластинці Цетанове число Доля сірки (мас.), % Темпер. застигання, °C	не норм.  ≥ 180 не норм. не норм. не норм. ≤ 280  витримує ≥ 35,0 не норм. ≤ -10	Компонент дизельного палива
	Доля мех. домішок (мас.), % Коеф. фільтрованості В'язкість кінематична при 20 °C, мм <sup>2</sup> /с	не норм. не норм.  3 ÷ 6	
11. Фракція 310 (350) – 420°C і фракція понад 420°C каталітичного крекінгу	Густина при 20°C, г/см <sup>3</sup> Доля мех.. домішок (мас.), % Доля каталізатору В'язкість кінематична при 20 °C, мм <sup>2</sup> /с Доля сірки (мас.), % Темпер. застигання, °C	не норм.  не норм. не норм.  не норм. не норм. не норм.	Компонент котлового палива



Вакуумний дистилат поступає на всмоктування сировинними насосами Н-101/1,2 та двома паралельними потоками подається на змішування з гідроген вмісним газом, температурою 150-200°C та тиском 5,8 МПа. Газосировинна суміш поступає у міжтрубний простір теплообмінників Т-101, де підігрівається за рахунок потоку газопродуктової суміші, що подається в теплообмінники з реакторів гідроочищення Р-101/1,2. Остаточний підігрів газосировинної суміші до температури реакції здійснюється у трубчатій печі П-101 (режим роботи:  $p=3,2\div 5,5$  МПа,  $t=330\div 400^\circ\text{C}$ ), звідки спадним потоком поступає в два паралельно роблячих реактора Р-101/1,2.

В реакторах при режимі реакції на каталізаторі здійснюється вилучення сірчаних, азот- та кисеньвмісних сполук з утворенням сірководню, аміаку та води, а також частковий гідрокрекінг з утворенням карбогідрогенного газу, бензинових та дизельних фракцій (режим реакції:  $p=3,2\div 5,5$  МПа,  $t\leq 420^\circ\text{C}$ , режим регенерації каталізатору:  $p=1,9$  МПа,  $t\leq 500^\circ\text{C}$ ).

Газопродуктова суміш та надлишковий ГВГ з реакторів Р-101/1,2 поступає в трубний простір теплообмінників Т-101, де віддає тепло газосировинної суміші і з температурою не вище 350°C поступає в гарячий сепаратор високого тиску Е-101 на сепарацію ( $p=3,0\div 5,3$  МПа,  $t\leq 320^\circ\text{C}$ ). При цьому циркулюючий ГВГ відділяється від гідрогенізату. З сепаратору Е-101 ГВГ разом із парами нафтопродуктів проходить до змішувача И-102, де промивається хімічною водою для запобігання утворенню сульфатів амонію, проходить апарати повітряного охолодження Хв-101/1-3, доохолоджувач Х-104, холодний сепаратор високого тиску Е-102 ( $p=5,0$  МПа,  $t\leq 40^\circ\text{C}$ ), сепаратор Е-105 та поступає на блок очищення газу моноетаноламіном в абсорбер К-102. Очищений циркулюючий ГВГ після колони К-102 поступає в сепаратор Е-104. Туди ж, з метою підтримки заданої концентрації водню, подається свіжий ГВГ з установки отримання гідрогену. З сепаратору Е-104 змішаний ГВГ поступає на всмоктування компресорів ПК-101/1,2, після чого спрямовується на вузол змішування з негідроочищеним вакуумним дистилатом. Нестабільний гідрогенізат з сепаратору Е-101 поступає у піч П-102 (режим роботи:  $t=380^\circ\text{C}$ ) чотирма

потоками та виходить з печі чотирма потоками, котрі потім об'єднуються в один й одним трансферним трубопроводом спрямовуються в стабілізаційну колону К-101. Тиск у колоні 0,15 МПа. Вниз колони подається водяна пара. Температура низу 360°C, верха – 120°C. Зверху виходять пари бензину, карбогідрогенний газ та водяна пара. Бензин після сепаратору Е-106 спрямовується на очищення від сірчаних сполук в екстрактор К-104 та виводиться з установки, карбогідрогенний газ – на установку очищення МЕА в абсорбер К-105. Боковий відбір колони К-101 – компонент дизельного пального (фр.205-350°C) поступає в відпарну колону К-108, звідки після охолодження в Хв-103 виводиться з установки як товарний продукт або як розчинник мазуту. Знизу колони гідроочищений вакуумний дистилят подається насосами Н-101 на блок каталітичного крекінгу.

Гідроочищений вакуумний дистилят (зі стадії 100) подається насосом Н-101 на змішування з вторинною сировиною (шлам зі шламівідстійника Е-201), та по дев'ятьом форсункам подається в ліфт-реактор Р-201 за температурою не вище 340°C і тиском від 2,0 до 7,0 МПа. Сюди ж подається пара температурою 250-300°C й тиском 1,2 МПа на розприскування. Для розприскування сировини зі шламом також подається водяна пара.

Розприснута водяною парою сировина зі шламом змішуються в реакторі Р-201 з регенованим каталізатором, що поступає з регенератора Р-202. При контактування паро-рідинної суміші з гарячим каталізатором, рідка фаза випарюється, знижуючи температуру каталізатору. Для транспорту каталізатору до реактора через шість форсунок подається водяна пара температурою 300°C й тиском 5,0 МПа. Пари нафтопродуктів, рухаючись знизу догори в прямоточному реакторі піддаються каталітичному крекуванню. На виході з реактору встановлено двоступеневі сепаратори для розділення основної маси каталізатору від парів нафтопродуктів, що діють на основі інерційних та центробіжних сил. Частки каталізатору, спіймані на обох ступенях сепарації, поступають по пилезбірному стояку сепаратора до псевдозрідженого шару відпарної секції. Очищені парогазові продукти крекінгу поступають у чотири групи одноступінчатих циклонів із спіральним введенням продуктів розподілу, де відділяється захоплений каталізаторний пил, та надходять до збірної камери реактору

P-201. Каталізатор, що було вловлено циклонами, повертається у відпарну секцію між прямоточним реактором та стінкою P-201, в цій секції відбувається відпарка продуктів крекінгу парою. Якщо відпарка буде відбуватись неякісно, то можливий перегрів зверху регенератора внаслідок згоряння вуглеводнів, що призведе до руйнування циклонів та підвищеного виносу каталізатору з продуктами.

Продукти крекування з реактору P-201 спрямовуються в ректифікаційну колону K-201.

Закоксований каталізатор, за рахунок різниці напорів каталізатору в реакторі та регенераторі, самопливом по похилій транспортній лінії поступає на регенерацію до зони випалювання коксу регенератору P-202. Випалювання коксу здійснюється за рахунок повітря, що поступає від компресорів ЦК-201,1/2 до печі П-201, а звідти до повітряного розподільвача регенератора. Димові гази регенерування, відокремившись від захопленого ними каталізаторного пилу у відстійній зоні регенератора і циклонах, поступають до апарату підготовки газів до рекуперації. Вловлений каталізатор може повернутись у процес. А регенований каталізатор поступає самопливом по похилій транспортній лінії на змішування з сировиною в реактор P-201.

Пари продуктів крекінгу з реактора P-201 поступають до сепараційної секції ректифікаційної колони K-201, що обладнана трьома сітчасто-просічними двопотоковими тарілками. На тарілках відбувається контакт пари з реактора, забрудненої каталізатором, з нижнім циркулюючим зрошенням колони K-201. На тарілках відбувається відмив від каталізатору та часткова конденсація високо-киплячих вуглеводнів. У кубічній частині колони відбувається відстій каталізаторного пилу. А пари поступають до концентраційної частини колони на ректифікацію.

Фракція понад  $350^{\circ}\text{C}$  з 31-ої тарілки змішується з фракцією понад  $42^{\circ}\text{C}$  та виводиться з установки в парк готової продукції. З 22-ої тарілки фр.  $215-350^{\circ}\text{C}$  самопливом поступають до відпарної колони K-202, з якої легкі фракції повертаються до колони K-201, а фракція  $215-350^{\circ}\text{C}$  виводиться до парку готової продукції. З 8-ої тарілки відбирається фракція  $180-290^{\circ}\text{C}$ , яка виконує роль верхнього циркуляційного зрошення. Від неї відділяється легка частина у відпарній колоні K-202/1. Зверху колони K-201 вуглеводневий газ, бензин та водяна пара поступають в конденсатор-

холодильник повітряного охолодження Хв-201, де конденсуються пари та газоконденсатна суміш поступає у доохолоджувачі Х-201, потім у газовідвод О-201, де розподіляється на нестабільний бензин та жирний газ і воду, що подаються до секції 300.

Карбогідрогенний жирний газ з газовідводу О-201 поступає компресором ЦК-301 в сепаратор змішування Е-307, звідки конденсат поступає до насосу Н-316, а пари разом із нестабільним бензином блоку 200 поступають до абсорбера К-303/1, температура в якому не більше 55°C. Також подається стабільний бензин у якості доабсорбенту. Тут здійснюється деетанізація й абсорбція «жирного» газу, що поступає з сепаратора змішування Е-307. Стабільний бензин відбирається знов до сепаратору Е-307. «Сухий» газ зверху абсорбера виводиться на блок очищення від МЕА, а потім в паливну мережу заводу.

Нестабільний бензин з сепаратору змішування Е-307 насосом Н-316 поступає в стабіліційну колону К-304, що має 54 тарілки, в ньому відбувається ректифікація, та фракція  $C_3-C_4$  відділяється від нестабільного бензину. Газ проходить апарат повітряного охолодження Хв-306 та збирається в рефлюксійній ємності Е-304, звідки частина відбирається на зрошення колони, а балансова частина відбирається в пропанову ємність. Знизу колони К-304 стабільний бензин перетікає до підігрівача Т-317, звідки пари повертаються на нижню тарілку в якості «гарячого» струменя. Частково стабільний бензин відбирається в якості доабсорбента до абсорбера К-303/1. Каталізатор спрямовується до парку готової продукції на компаундування.

В пропановій колоні К-306 відбувається розподіл на пропан-пропіленову (ППФ) та бутан-бутіленову фракції (ББФ). ППФ очищують моноетаноламіном, а ББФ після демеркаптанізації відправляють на виробництво МТБЕ [9].



## 4 МАТЕРІАЛЬНІ І ТЕПЛОВІ БАЛАНСИ

Технологічні параметри гідроочищення в кожному конкретному випадку визначаються відповідно якості перероблюваної сировини, вимог до якості отримуваної продукції, типом каталізатору, що використовується. Нижче приведено розрахунок деяких параметрів гідроочищення вакуумного газойля на алюмонікельмолібденовому та алюмокобальтмолібденовому каталізаторах. В умовах проведення процесу практично всі реакції гідрування органічних сполук сірки і ненасичених вуглеводнів безостачі зміщені вправо, та глибина гідрогенолізу визначається кінетичними факторами.

Вихідні дані:

1. Продуктивність установки за сировиною  $G=2,1$  млн. т/рік

2. Характеристика сировини:

фракційний склад 350-580°C

густина  $\rho_0=920$  кг/м<sup>3</sup>

вміст сульфуру  $S_0=1,7\%$ (мас.), в т.ч.:

меркаптанової  $S_M=0,1\%$  (мас.),

сульфідної  $S_c=0,8\%$  (мас.),

дисульфідної  $S_d=0,2\%$  (мас.),

тіофенової  $S_T=0,6\%$  (мас.),

вміст олефінів 10% (мас.) на сировину;

3. Залишковий вміст сірки  $S_R=0,085\%$  (мас.), тобто глибина

гідрознесірчення складає  $\xi = \frac{1,7 - 0,085}{1,7} \cdot 100\% = 95\%$ ;

4. Гідроочищення проводиться на АКМ та АНМ каталізаторах при тиску  $P=4$  МПа, кратності циркуляції ГВГ  $\chi=500$  нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, вмісту гідрогену у свіжому ГВГ 96%(об.) та у циркулюючому – 76% (мас.);

5. Кінетичні константи процесу  $k_0=4,62 \cdot 10^6$ ,  $E=67040 \text{ кДж/моль}$ ,  $n=2$ .

### Розрахунок виходу вакуумного дистилляту

Вихід гідроочищеного вакуумного дистилляту на вихідну сировину:

$$\omega_{д.т.} = 100 - \omega_B - \omega_G - \Delta S \quad (4.1)$$

де  $\omega_B$  – вихід бензину,  $\omega_G$  – вихід газу та  $\Delta S$  – кількість видаленої сірки,  $\%(мас.)$ ;

Бензин і газ утворюються при гідрогенолізі сірчаних сполук. При середній молекулярній масі сировини  $370,42 \text{ кг/м}^3$  в  $100 \text{ кг}$  сировини міститься  $100:370,42=0,27 \text{ кмоль}$ ,  $1,7 \text{ кг}$  сірки містять  $1,7:32=0,053 \text{ кмоль}$ , тобто сульфурвмісні молекули складають  $19,62\%$  загального числа молекул.

Якщо прийняти рівномірний розподіл атомів сульфуру по довжині вуглецевого ланцюга, то при гідрогенолізі у атома сульфуру вихід бензину та газу складе:

$$\omega_B = \Delta S = 1,7 \cdot 0,085 = 1,615 \%(мас.); \quad \omega_G = 0,3 \Delta S = 0,4548 \%(мас.);$$

$$\omega_{д.т.} = 100 - 1,615 - 0,4548 - 1,615 = 96,29 \%(мас.).$$

### Витрата гідрогену на гідроочищення

1) Витрати гідрогену на гідрогеноліз сіркоорганічних сполук

$$G_1 = \sum m_i S_i \quad (4.2)$$

де  $G_1$  – витрата  $100\%$  гідрогену,  $\%(мас.)$ ;  $m_i$  – коефіцієнт, відповідний масі сірчаних сполук (для меркаптанів –  $0,062$ , для циклічних та аліфатичних сульфідів –  $0,125$ , для дисульфідів –  $0,0938$ , для тіофенів –  $0,250$ );  $S_i$  – кількість видаленої сірки.

Оскільки найменш придатними до гідрування є тіофени, то приймаємо, що вся залишкова сірка в гідрогенізаті – тіофенова.

$$G_1 = m_M \cdot S_M + m_C \cdot S_C + m_D \cdot S_D + m_T \cdot (S_T - S_R) = 0,062 \cdot 0,1 + 0,125 \cdot 0,8 + 0,938 \cdot 0,2 + 0,250 \cdot (0,6 - 0,085) = 0,2537,1 \%(мас.) \text{ на сировину}$$

2) Витрата гідрогену на гідрування ненасичених карбогідрогенів:

$$G_2 = 2 \frac{\Delta G_H}{M_{cp}} \quad (4.3)$$

де  $G_2$  – витрати  $100\%$  гідрогену;  $\Delta G_H$  – різниця вміст олефінів в сировині і гідрогенізаті,  $\%(мас.)$ , приймаючи, що ступінь гідрування олефінів і сірчаних сполук однакова, вона дорівнює  $\Delta G_H = 0,95 \cdot (10 - 0) = 9,5\%$ ;  $M_{cp}$  – середня

молекулярна маса сировини, яку можна розрахувати за емпіричною формулою:

$$M_{cp} = \frac{44,29 \cdot d_{15}^{15}}{1,03 - d_{15}^{15}} = \frac{44,29 \cdot 0,920}{1,05 - 0,920} = 370,42$$

$$G_2 = 2 \frac{9,5}{370,42} = 0,051 \%(мас.) \text{ на сировину}$$

### 3) Витрати гідрогену з рідким гідрогенізатором

Мольну долю гідрогену, розчиненого у гідрогенізаті, можливо розраувати з умов фазової рівноваги в газосепараторі високого тиску, для якого константа рівноваги при 40°C буде дорівнювати  $K_p=30$ :

$$x'_{H_2} = \frac{y'_{H_2}}{K_p} = \frac{0,76}{30} = 0,0253$$

де  $x'_{H_2}$  та  $y'_{H_2}$  – мольні частки гідрогену в рідинній та паровій фазі ( $y'_{H_2}$  прирівнюємо до вмісту гідрогену у циркулюючому ГВГ).

Тоді витрати гідрогену на розчинення у гідрогенізаті:

$$G_3 = \frac{x'_{H_2} M_{H_2} \cdot 100}{x'_{H_2} M_{H_2} + (1 - x'_{H_2}) M_{cp}} = \frac{0,0253 \cdot 2 \cdot 100}{0,0253 \cdot 2 \cdot 100 + (1 - 0,0253) \cdot 370,42} = 0,01382 \%(мас.) \quad (4.4)$$

4) Крім цього, мають місце витрати гідрогену за рахунок дифузії через стінки апаратів та втрати через нещільності, т.н. механічні втрати, що на практиці дорівнюють близько 1% від загального об'єму ГВГ на сировину:

$$G_4 = \frac{\chi \cdot 0,01 \cdot M_{H_2} \cdot 100}{\rho \cdot 22,4} = \frac{0,01 \cdot 500 \cdot 2 \cdot 100}{920 \cdot 22,4} = 0,049 \%(мас.) \quad (4.5)$$

### Втрати гідрогену з віддухом

Для нормальної експлуатації установок гідрочищення вміст гідрогену у циркулюючому повинен підтримуватись на рівні 76%(об.). Його концентрація може знижуватися внаслідок хімічному споживанню на реакції гідрування, розчинення у гідрогенізаті, що виводиться з установки, утворення газів крекінгу, що розчиняють гідроген. Підвищення концентрації можливе за рахунок розчинення карбогідрогенних газів у гідрогенізаті. Для підтримання постійного тиску в системі об'єм газу, що надходить та утворюється, повинен дорівнювати об'єму газу, що виходить з системи та поглинається в ході хімічної реакції.

Об'ємний баланс за гідрогеном та карбогідрогенними газами має вигляд:

$$\begin{cases} V_0 y'_0 = V_p + V_{\text{віддув}} (1 - y') \\ V_0 (1 - y'_0) + V_{\text{Г.К.}} = V_a + V_{\text{віддув}} (1 - y') \end{cases} \quad (4.6)$$

де  $V_0$  – об'єм свіжого ГВГ,  $V_p$  – ГВГ, що хімічно реагує,  $V_{\text{віддув}}$  – об'єм віддуву,  $V_{\text{Г.К.}}$  – об'єм газів крекінгу,  $V_a$  – об'єм адсорбованих газів;  $y'_0, y'$  – об'ємні концентрації гідрогену в свіжому та циркулюючому ГВГ.

Якщо балансві газив повністю не сорбуються, то частина їх виводиться з віддухом. Умова режиму без віддуву, коли гідроген повністю сорбується в сепараторі:

$$V_0(1-y'_0)+V_{\text{Г.К.}} \leq V_a. \quad (4.7)$$

Знаходимо об'єми газу у свіжому ГВГ  $V_0=0,387 \cdot 22,4/2=4,34 \text{ м}^3$  та газів крекінгу  $V_{\text{Г.К.}}=0,54 \cdot 22,4/M_{\text{Г.К.}}=0,54 \cdot 22,4/37=0,33 \text{ м}^3$ , якщо середню молекулярну масу газів крекінгу знайти як алгебраїчну суму  $C_1, C_2, C_3$  та  $C_4$ .

Кількість карбогідрогенних газів, сорбованих рідких гідрогенізатом, можливо визначаємо за вмістом окремих компонентів в циркулюючому газі та константами фазової рівноваги в умовах сепаратору високого тиску.

Таблиця 4.1 – Вміст деяких компонентів у циркулюючому ГВГ та константи фазової рівноваги

Компонент	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
Вміст компоненту $y'_i$ , мол. частка	0,240	0,05	0,02	0,01
Константа фазової рівноваги $K_{p_i}$	3,85	1,2	0,47	0,18

Кількість абсорбованого компоненту:

$$v_i = \frac{g_i \cdot 22,4}{M_i} = \frac{x_i \cdot 22,4}{M_{cp}} = \frac{y_i \cdot 22,4}{K_{p_i} \cdot M_{cp}} \quad (4.8)$$

Об'єм кожного компоненту, розчиненого в гідрогенізаті:

$$v_{\text{CH}_4} = \frac{24 \cdot 22,4}{3,85 \cdot 370,42} = 0,376 \text{ м}^3; \quad v_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{5 \cdot 22,4}{1,2 \cdot 370,42} = 0,253 \text{ м}^3;$$

$$v_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{2 \cdot 22,4}{0,47 \cdot 370,42} = 0,257 \text{ м}^3; \quad v_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{1 \cdot 22,4}{0,18 \cdot 370,42} = 0,336 \text{ м}^3.$$

Сумарний об'єм карбогідрогенних газів, що поступають до сепаратора:

$$v_a = \sum v_i = 0,376 + 0,252 + 0,257 + 0,336 = 1,251 \text{ м}^3$$

Виконуємо перевірку умови віддуву карбогідрогенних газів:

$$4,34(1-0,85)+0,33=0,98 < v_a=1,251$$

Оскільки виконується умова (4.7), то можлива робота без віддуву частини циркулюючого ГВГ. Таким чином сумарна витрата 100% гідрогену в процесі гідроочищення буде складатися з наступних доданків:

$$G_{H_2}=G_1+G_2+G_3+G_4=0,25371+0,051+0,01382+0,049=0,36753\%(мас.)$$

Витрата свіжого ГВГ в процесі:

$$G^0_{H_2}=G_{H_2}/g^0_{H_2}=0,36753/0,29=1,267\%(мас.)$$

### Матеріальний баланс установки

Спочатку розраховуємо вихід сірководню:

$$\omega_{H_2S} = \frac{\Delta S \cdot M_{H_2S}}{M_S} = \frac{1,615 \cdot 34}{32} = 1,72\%(мас.) \quad (4.9)$$

Таким чином кількість гідрогену, що поглинається балансовим сірководнем:  $1,72-1,615=0,105\%(мас.)$ . Кількість водню, що увійшла при гідруванні в склад вакуумного дистилляту:  $G_1+G_2-0,105=0,25371+0,051-0,105=0,2\%(мас.)$ .

Уточнений вихід гідроочищеного вакуумного дистилляту:

$$\omega_{В.Д.}=96,29+0,2=96,49\%(мас.)$$

Вихід сухого газу, що виводиться з установки, складається з карбогідрогенних газів, що поступають разом із свіжим ГВГ, газів, що утворились при гідрогенолізі, а також адсорбованого гідрогенізатором гідрогену:

$$\omega_{С.Г.}=1,267(1-0,29)+0,54+0,01382=1,45\%(мас.) \quad (4.10)$$

Таблиця 4.2 – Матеріальний баланс установки гідроочищення

	% (мас.)	т/рік	т/добу**	кг/год
<b>Вхідні потоки</b>				
1. Сировина	100	2100000	6176,47	257352,94
2. ГВГ, в т.ч.:	1,267	26607	78,26	3260,66
100% гідроген	0,36753	7718,13	22,70	945,85
Σ	101,267	2126607	6254,73	260613,60
<b>Вихідні потоки</b>				
1. Очищ. В.Д.	96,49	2026290	5959,68	248319,85
2. Сірководень	1,72	36120	106,24	4426,47
3. Сухий газ*	1,45	30450	92,8	3731,62
4. Бензин	1,607	33747	99,26	4135,66
Σ	101,267	2126607	6254,73	260613,60

\*До виходу сухого газу додаються механічні втрати

\*\*Враховуємо 340 робочих днів

## Матеріальний баланс реактора гідроочищення

В таблиці 4.3 наведено склад циркулюючого ГВГ.

Таблиця 4.3 – Склад ЦГВГ

Компонент	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Вміст компоненту $y'_i$ , мол. частка	0,76	0,240	0,05	0,02	0,01
Вміст компоненту $y_i$ , масова частка	0,192	0,427	0,201	0,103	0,077

Середня молекулярна маса ЦГВГ:

$$M_{\text{ЦВВГ}} = \sum M_i \cdot y'_i = 2 \cdot 0,76 + 16 \cdot 0,24 + 30 \cdot 0,05 + 44 \cdot 0,02 + 58 \cdot 0,01 = 8,32 \text{ кг/моль}$$

$$G_{\text{ЦВВГ}} = \frac{100 \cdot \chi \cdot M_{\text{ЦВВГ}}}{\rho_0 \cdot 22,4} = \frac{100 \cdot 500 \cdot 8,32}{920 \cdot 22,4} = 20,18 \text{ кг на } 100 \text{ кг сировини} \quad (4.11)$$

Таблиця 4.4 – Матеріальний баланс реактора

	% (мас.)	кг/год
Вхідні потоки:		
1. Сировина	100,00	257352,94
2. Свіжий ГВГ	1,267	3260,66
3. Циркулюючий ГВГ	20,18	51933,82
Σ	121,447	312547,42
Вихідні потоки:		
1. Очищений вакуумний дистилят	96,49	248319,85
2. Сірководень	1,72	4426,47
3. Сухий газ	1,45	3731,62
4. Бензин	1,607	4135,66
5. Циркулюючий ГВГ	20,18	51933,82
Σ	121,447	312547,42

## Теплоенергетичні розрахунки основних стадій процесу

Рівняння теплового балансу реактора можна записати так:

$$Q_c + Q_{\text{Ц}} + Q_S + Q_H = \sum Q_{\text{см}} \quad (4.12)$$

де  $Q_c$ ,  $Q_{\text{Ц}}$  – тепло, що вноситься в реактор разом зі свіжою сировиною та ЦГВГ,  $Q_S$ ,  $Q_H$  – тепло, що виділяється у реакції гідрогеноліза сірчаних та ненасичених сполук;  $\sum Q_{\text{см}}$  - тепло, що відводиться з реактора реакційною сумішшю.

Через середню теплоємність можна записати:

$$G\bar{c}t_{\Delta S} + \Delta S q_S + \Delta C_H q_H = G\bar{c}t \quad (4.13)$$

$$t = t_{\Delta S} + \frac{(\Delta S q + \Delta C_H q_H)}{G \bar{c}} \quad (4.14)$$

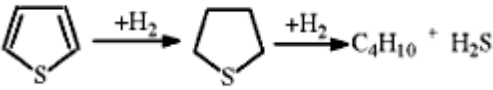
де  $G$  – сумарна кількість реакційної суміші,  $\%(мас.)$ ,  $\bar{c}$  – середня теплоємність реакційної суміші,  $кДж/кг \cdot K$ ,  $\Delta S$  – кількість сірки, видаленої сировини,  $\Delta C_H$  – кількість про гідрованих олефінів,  $t$  – температура на виході з ректору,  $t_{\Delta S}$  – температура в реакторі при видаленні сірки.

- 1) Мінімум сумарних затрат досягається при температурі  $t_0=350^\circ C$ ;
- 2) Сумарна кількість реакційної суміші на вході 121,447  $\%$  (табл.4.4);
- 3)  $\Delta S = 1,615\% (мас.)$ ,  $\Delta C_H = 10 \cdot 0,95 = 9,5\% (мас.)$ ;
- 4) Кількість тепла, що виділяється при гідрогенолізі на 100 кг сировини при глибині обессірчення 95%:

$$Q_s = \sum q_s \cdot g_s \quad (4.15)$$

де  $q_s$  – теплові ефекти гідрогеноліза сірчаних сполук,  $кДж/кг$ ;  $g_s$  – кількість сірчаних сполук на 100 кг сировини,  $\% (мас.)$

Таблиця 4.5 – Теплові ефекти гідрогенолізу при 800K

Реакція	$q_s, кДж/кг$
$RSH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$	2100
$RSR' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$	3500
$RSSR' + 3H_2 \rightarrow RH + R'H + 2H_2S$	5060
	8700

$$Q_s = 2100 \cdot 0,1 + 3500 \cdot 0,8 + 5060 \cdot 0,2 + 8700 \cdot 0,6 = 9242 \text{ кДж}$$

- 5) Кількість тепла, що виділяється при гідруванні ненасичених карбогідрогенів, приймається 126  $кДж/моль$ , тоді тепловий ефект:

$$Q_H = \frac{\Delta C_H \cdot q_H}{M_{cp}} = \frac{9,5 \cdot 126000}{370,42} = 3231,47 \text{ кДж} \quad (4.16)$$

- 6) Теплоємність циркулюючого гідрогенвмісного газу:

$$c_{ц} = \sum c_p \cdot y_i \quad (4.17)$$

де  $c_p$  – теплоємність окремих компонентів з урахуванням виправлень на температуру,  $y$  – масова частка кожного з компонентів циркулюючого газу.

Таблиця 4.6 – Теплоємність індивідуальних компонентів

Теплоємність	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
c <sub>p</sub> , кДж/кг	14,57	3,35	3,29	3,23	3,18
y <sub>i</sub> , масова частка	29,4	19,4	26,0	15,2	10,0

$$c_{ц} = 0,192 \cdot 14,57 + 1,427 \cdot 3,35 + 0,201 \cdot 3,29 + 0,103 \cdot 3,23 + 0,071 \cdot 3,18 = 5,45 \text{ кДж}$$

7) Ентальпія парів сировини при 350<sup>0</sup>С визначається графічно за довідниковими даними:  $i^{350} = 1020 \text{ кДж/кг}$ .

Поправку на тиск знаходять за значеннями приведених температури та тиску. Абсолютна критична температура:  $T_{кр} = 525 + 273 = 798 \text{ К}$ . Приведена температура:  $T_{пр} = 350 + 273 / 798 = 0,78$ .

$$\text{Критичний тиск: } P_{кр} = \frac{K \cdot 0,1 \cdot T_{кр}}{M_{ср}} = \frac{11,29 \cdot 0,1 \cdot 798}{370,43} = 2,73 \text{ МПа} \quad (4.18)$$

$$\text{де } K = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T_0}}{d_{15}^{15}} = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{350 + 273}}{0,920} = 11,29 \quad (4.19)$$

$$\text{Приведений тиск: } P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{4}{2,73} = 1,47 \quad (4.20)$$

За знайденими значеннями визначаємо за довідниковим графіком:

$$\frac{\Delta i \cdot M_{ср}}{t_0} = 11,2, \text{ звідки } \Delta i = \frac{11,2 \cdot 4,2(350 + 273)}{370,42} = 79,11$$

Ентальпія парів з поправкою на тиск:  $i^{350} = 1020 - 79,11 = 940,89 \text{ кДж/кг}$

Теплоємність сировини з поправкою на тиск:  $c_c = 940,89 / 350 = 2,69 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$

8) Середня теплоємність реакційної суміші складе:

$$\bar{c} = c_c + \frac{c_w \cdot 17,44}{121,447} = 2690 + \frac{5,45 \cdot 17,44}{121,447} = 2,69078 \text{ кДж/кг} \quad (4.21)$$

Підставляємо знайдені значення до вихідної формули (4.14) та знаходимо температуру на виході з реактору гідроочищення:

$$t = 350 + \frac{9242 + 3231,47}{121,47 \cdot 2,69} = 38,18 + 350 = 388,18 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Будуємо графік в координатах  $\Delta S - T$  для визначення температури реакційної суміші на виході з реактору при різних глибинах знесірчення. Залежність має лінійний вигляд



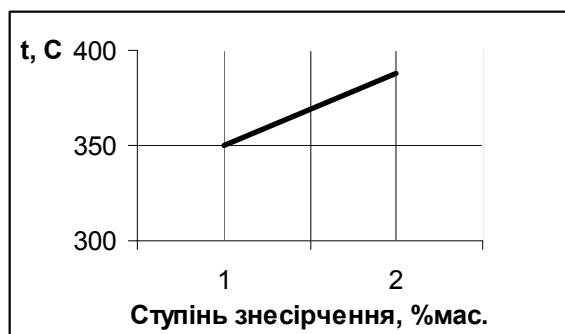


Рисунок 4.1. – Залежність температури на виході від  $\Delta S$

Складаємо тепловий баланс реактору.

$$Q_c = 2,69 \cdot 121,447 \cdot 350 = 113917,3 \text{ кДж}; \quad Q_{\text{Ц}} = 5,45 \cdot 20,18 = 109,981 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{см}} = 121,47 \cdot 388,18 \cdot 2,69 = 126815,12 \text{ кДж [7]}.$$

Таблиця 4.7 – Тепловий баланс реактору гідроочищення

Вхідні потоки	Дж
1. Теплота, що надходить з реакційною сумішшю $Q_c$	113917300
2. Теплота, що вноситься циркулюючим ГВГ, $Q_{\text{Ц}}$	109981
3. Теплота реакцій гідрогенлізу, $Q_{\Delta S}$	9242000
4. Теплота реакцій гідрування олефінів, $Q_{\text{H}}$	3231470
$\Sigma$	126500800
Вихідні потоки	
Теплота, що виноситься з гідрогенізатором, $Q_{\text{см}}$	126815120
$\Sigma$	126815120