

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»



На правах рукописи

ЖИЛИНА ВАЛЕРИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА
ОТ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ПРИМЕСЕЙ**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор
Самойлов Наум Александрович

Уфа 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	10
1.1. Химизм и механизм процесса.....	10
1.2. Параметры ведения процесса	13
1.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов	16
1.4. Технологические схемы процесса гидроочистки	22
1.5. Математическое моделирование процесса	29
Выводы к главе 1	37
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
2.1. Объекты экспериментальных исследований.....	39
2.1.1. Сырьевая дизельная фракция.....	39
2.1.2. Катализатор процесса гидроочистки	40
2.1.3. Сульфидирование катализатора	41
2.1.4. Регенерация катализатора	42
2.2. Методики экспериментальных исследований.....	43
2.2.1. Установка для простой перегонки	43
2.2.2. Методика тестирования катализатора	43
2.2.3. Установка для исследования процессов, протекающих в проточном режиме в условиях повышенного давления	44
2.2.4. Методика определения общей серы	47
2.2.5. Методики исследования физико-химических свойств катализатора.....	49
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ 180-320 °С НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ	54
3.1. Результаты экспериментов по гидроочистке дизельной фракции	

на лабораторной установке	54
3.2. Анализ кинетики гидроочистки дизельной фракции	58
3.3. Определение характерных значений константы скорости реакции гидродесульфуризации.....	66
Выводы к главе 3	72
ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА	74
4.1. Недостатки характеристики сырья гидроочистки по классам серосодержащих примесей в виде псевдокомпонентов	74
4.2. Обоснование понятия «сераорганический псевдокомпонент узкой фракции».....	81
4.3. Обоснование распределения констант скоростей реакции гидродесульфуризации по сераорганическим псевдокомпонентам узких фракций.....	85
4.4. Обоснование необходимого числа узких фракций для описания исходного сырья	88
4.5. Верификация математической модели гидроочистки дизельного топлива с представлением состава сырья по серосодержащим примесям в виде сераорганических псевдокомпонентов, распределенных по узким фракциям исходного сырья	92
4.6. Математическое моделирование реакторных блоков установки гидроочистки дизельного топлива при ее модернизации	94
4.7. Влияние количественного распределения общей серы в исходном сырье на позицию границы деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции с их последующим отдельным гидрированием	101
4.8. Алгоритм экспериментально-аналитической оптимизации двухреакторного блока гидроочистки дизельного топлива с отдельным гидрированием сырья	115
4.9. Моделирование отдельной гидроочистки предварительно фракционированного сырья с последующим компаундированием полученных	

гидрогенизаторов	118
4.10. Оценка увеличения производительности установки гидроочистки при раздельном гидрировании легкой и тяжелой фракций предварительно фракционированного исходного сырья	122
Выводы к главе 4	125
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СО-МО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	130
5.1. Анализ физико-химических характеристик свежего и отработанного Со-Мо катализатора	130
5.2. Анализ каталитических свойств свежего и регенерированного отработанного Со-Мо катализатора	139
Выводы к главе 5	141
ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ	143
6.1. Конструкция каталитического реактора.....	143
6.2. Способ гидроочистки дизельного топлива	147
6.3. Экономическая оценка предложенных рекомендаций по совершенствованию процесса гидроочистки	158
Выводы к главе 6	166
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	168
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	170
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	171
ПРИЛОЖЕНИЯ	193

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Дизельное топливо – один из важнейших продуктов российского экспорта в страны Европейского союза, где с 2015 г. действует стандарт Евро-6, допускающий содержание серы в моторном топливе не более 10 ppm. Предназначенная для удаления серусодержащих и других ухудшающих эксплуатационные характеристики топлив примесей гидроочистка остается основным процессом для повышения качества дизельного топлива. Гидроочистка относится к сложно моделируемым крупнотоннажным процессам нефтепереработки, в первую очередь, из-за наличия в составе исходного сырья десятков сернистых соединений разной реакционной активности. Поиск способов характеристики исходного сырья по серусодержащим веществам и учета их количественного изменения в ходе химического превращения является одной из базовых задач физического и математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива.

Актуальность работы заключается в комплексном, сочетающем теоретические и экспериментальные исследования, подходе к разработке математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей для использования при проектировании новых и модернизации действующих установок гидроочистки.

Степень разработанности темы исследования

Два основных направления совершенствования гидроочистки дизельного топлива: интенсификация процесса и разработка высокоактивных катализаторов с применением природо- и ресурсосберегающих технологий. Исследованиями и разработкой катализаторов успешно занимаются Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Климов О.В. и др.), ФГБОУ ВО «СамГТУ» (Пимерзин А.А., Никульшин П.А.), иностранные производители (Axens, Honeywell UOP, Haldor Topsøe и т.д.). Промышленной гидроочистке посвящены работы Логинова С.А., Капустина В.М., Тараканова Г.В. и др. Математические

модели процесса описаны Иванчиной Э.Д., Ивашкиной Е.Н., Vannatham P., Jibri B.Y. и др. Однако единство мнений отсутствует в способе описания протекающих химических превращений с помощью математических уравнений, учитывающих варьирование режимных параметров и особенности фракционного состава исходного сырья с распределением в нем сернистых примесей.

Цель работы – исследование процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей для получения математической модели процесса, описывающей раздельное гидрирование исходного сырья.

В ходе работы для достижения поставленной цели решался ряд теоретических, вычислительных и экспериментальных **задач**, в частности:

1. Критический анализ существующих технологий и предложенных математических моделей процесса гидроочистки дизельного топлива.

2. Экспериментальные исследования гидроочистки дизельного топлива на свежем и регенерированном отработанном Со-Мо катализаторе.

3. Изучение изменения физико-химических свойств Со-Мо катализатора в процессе его промышленной эксплуатации.

4. Разработка и верификация математической модели процесса раздельной гидроочистки двух широких фракций предварительно разделенного исходного дизельного топлива с формированием модели сырья.

5. Оценка влияния фракционного состава исходного сырья и характера распределения в нем серусодержащих примесей на расчетный проектный объем загружаемого в реакторный блок установки гидроочистки катализатора.

Научная новизна

1. Разработана математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с представлением исходного сырья в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сернистых соединений рассматривается как псевдокомпонент, характеризующийся содержанием общей серы.

2. Для процесса раздельной гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции обоснован поиск оптимальной температурной границы деления.

3. Предложено уравнение, позволяющее аналитически определить позицию температурной границы деления исходного дизельного топлива для минимизации объема, загружаемого в реакторный блок катализатора.

Теоретическая значимость работы заключается в новом подходе к моделированию процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей на основе концепции псевдокомпонентов, содержащихся в узких фракциях сырья и характеризующихся общим содержанием серы, и в обосновании минимизации объема загружаемого в реакторный блок катализатора при раздельном гидрировании двух широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья.

Практическая значимость работы. Обоснована перспективность процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с раздельной гидрообработкой широких фракций предварительно разделенного исходного сырья, позволяющей минимизировать объем загружаемого в реакторный блок катализатора. Предложенный принцип математического моделирования с характеристикой исходного сырья по сернистым соединениям в виде псевдокомпонентов будет использован для проектирования новых и модернизации действующих установок гидроочистки дизельного топлива ООО «НИПИ НГ «ПЕТОН». Разработаны и защищены патентами РФ способ гидроочистки дизельного топлива (RU 2691965) и каталитический реактор (RU 2674950).

Методология и методы исследований. Решение поставленных задач осуществлялось путем определения физико-химических свойств с помощью азотной порометрии, ИК спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа, элементного анализа и экспериментального исследования кинетики гидроочистки прямогонной дизельной фракции на лабораторной установке с последующей

статистической обработкой результатов эксперимента, а также путем математического моделирования для описания процесса гидроочистки дизельного топлива с решением уравнений математической модели численными методами и последующим написанием программного кода для осуществления расчетов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Представление исходного сырья процесса гидроочистки дизельного топлива в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических веществ рассматривается как псевдокомпонент.

2. Математическая модель процесса отдельной гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей предварительно фракционированного исходного сырья.

3. Методика определения оптимальной температурной границы предварительного фракционирования исходного дизельного топлива.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность полученных результатов основывается на применении стандартизированных и современных физико-химических методов исследования, выполнении параллельных серий экспериментов, а также подтверждается проведенной верификацией математической модели.

Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых российских журналах и были обсуждены на конференциях: V Международная научная конференция «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (Уфа, 2016); Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2017» (Уфа, 2017); Всероссийская конференция по квантовой и математической химии (Уфа, 2017); VIII Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки в современном мире» (Уфа, 2018); Международная научная конференция «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза» (Уфа, 2018); Международная научная конференция «Информационные системы и технологии: достижения и перспективы» (Сумгаит, 2018); XII Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2019»

(Уфа, 2019); Международная научная конференция «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии» (Сумгаит, 2019); XXIII и XXIV Международная научно-техническая конференция «Технология-2020» и «Технология-2021» (Северодонецк, 2020, 2021), XXXIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020); II Международная Российско-Азербайджанская научная конференция (Уфа, 2021).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 30 работ, в том числе 1 статья в журнале, индексируемом в международной базе Scopus, 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в других журналах, 17 публикаций в материалах российских и международных конференций, 2 патента РФ на изобретение и 2 свидетельства РФ о регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 152 наименований, и приложений, изложена на 212 страницах и содержит 40 таблиц и 42 рисунка.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Процесс гидроочистки дизельного топлива предназначен для улучшения его качества путем удаления сернистых, смолистых, непредельных соединений и других примесей, ухудшающих эксплуатационные характеристики топлив, до требуемых значений [1] под давлением водорода в присутствии катализатора. В результате проведения процесса для топлив повышается термическая стабильность, снижается коррозионная агрессивность, уменьшается образование осадка при хранении, улучшаются цвет и запах [2].

Типичное сырье процесса гидроочистки дизельного топлива – прямогонные дизельные фракции нефтей, выкипающие в пределах 180-330 °С, 180-360 °С и 240-360 °С, которые направляются непосредственно с установок атмосферно-вакуумной перегонки. Нередко к прямогонному сырью подмешивают фракции вторичного происхождения в количестве 10-30% об. Содержание влаги в сырье не должно превышать 0,02-0,03% масс. по причине снижения прочности катализатора, интенсификации коррозии оборудования установки, нарушения установившегося режима работы стабилизационной колонны. Кроме того, должны отсутствовать механические примеси, которые могут откладываться на поверхности катализатора, снижая его активность [3].

Целевой товарный продукт процесса – стабильное дизельное топливо с выходом около 97% масс. по отношению к очищаемому сырью. Побочные продукты: отгон (бензин) 0,5-1,5% масс., углеводородный газ (второй ступени сепарации и стабилизации) 0,97-2,3% масс., сероводород 0,5-2,5% и отдуваемый водородсодержащий газ [4].

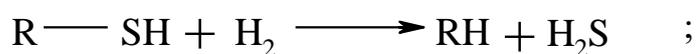
1.1. Химизм и механизм процесса

Процесс гидроочистки сопровождается рядом параллельных и

последовательных реакций с участием всех компонентов исходной сложной смеси. При одинаковом структурном строении устойчивость в реакциях гидрогенолиза повышается в ряду [4]: сераорганические соединения < кислородорганические соединения < азоторганические соединения.

Основные реакции серусодержащих соединений представляют собой реакции каталитического разложения в присутствии водорода с первичным разрывом связи углерод-сера [4]:

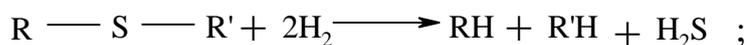
– меркаптаны



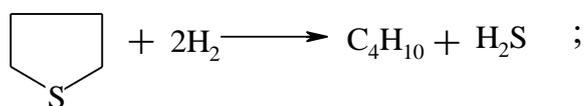
– дисульфиды



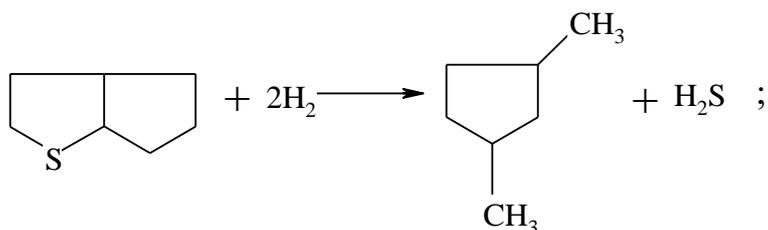
– ациклические сульфиды



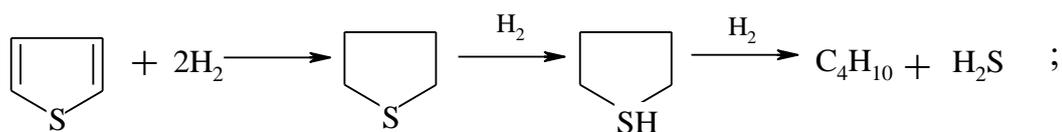
– моноциклические сульфиды



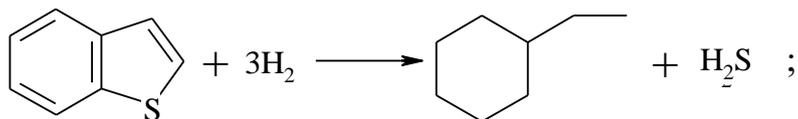
– бициклические сульфиды



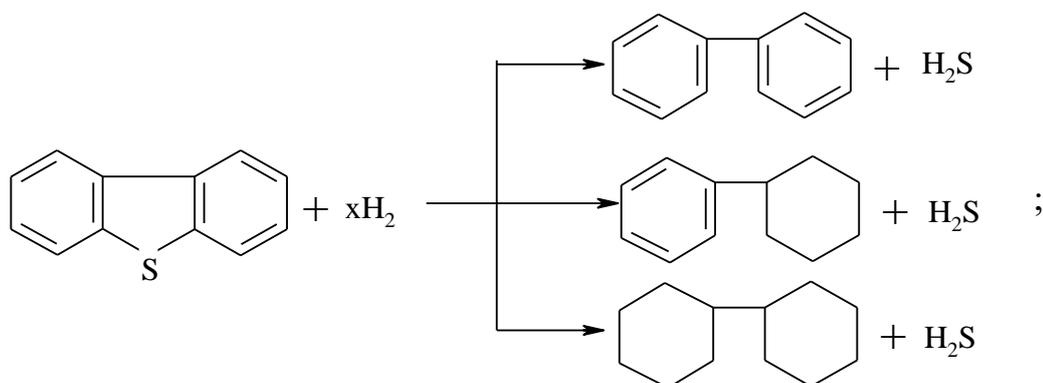
– тиофен



– бензотиофен



– дибензотиофен



Химическая активность сернистых соединений в реакциях гидродесульфуризации снижается в следующем ряду [4]: меркаптаны > дисульфиды > сульфиды > тиофены. Внутри каждого структурного класса скорость гидродесульфуризации уменьшается с увеличением молекулярной массы соединения.

В связи с высокой устойчивостью азоторганических соединений нефти азот удаляется при гидроочистке с большим трудом. Реакции гидрирования азоторганических соединений, протекающие с выделением аммиака, по-видимому, аналогичны реакциям гидрирования сераорганических соединений и сохраняют при этом закономерность химической активности для более трудногидрируемых циклических структур с азотом по сравнению с аминогруппами и устойчивость хинолиновой структуры относительно

изохинолиновой [4].

Кислородорганические соединения обычно легко вступают в реакции гидрирования с образованием воды и соответствующего углеводорода [4].

Основные реакции гидрирования углеводородов включают: насыщение алкеновых и ароматических связей, крекинг алканов и цикланов, их гидроизомеризацию, а также деалкилирование алкилбензолов [4].

Согласно данным о термодинамике [5] реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов экзотермичны и протекают без изменения объема или, в случае гидрогенолиза непредельных гетероорганических соединений (например, производных тиофена), с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом.

Скорости реакций гидродесульфуризации нефтяных фракций W удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением типа:

$$W = K * P_S^{n_1} * P_{H_2}^{n_2}, \quad (1.1)$$

где K – константа скорости реакции;

P_S, P_{H_2} – парциальные давления сернистых соединений и водорода, соответственно;

n_1, n_2 – порядок реакции по сере и водороду, соответственно, при этом кинетический порядок по сере может изменяться от 1 до 2 и более в зависимости от качественного и количественного содержания сернистых соединений, а порядок реакции по водороду зависит не только от свойств сырья, но и условий процесса: в газофазных процессах – от 1 до 0 в интервале парциального давления водорода от 0,1 до 3,5 МПа, в жидкофазных – первый порядок вплоть до давлений ≈ 10 МПа [6].

1.2. Параметры ведения процесса

В соответствии с описанным выше химизмом и механизмом процесса гидроочистки дизельного топлива скорость протекающих химических

превращений исходного сырья определяется природой сырья (фракционным и групповым составом), типом катализатора, парциальным давлением водорода, объемной скоростью подачи сырья, температурой, конструкцией аппарата.

Режимные параметры процесса должны обеспечивать максимальную скорость реакции гидродесульфуризации [7]. Однако при проведении гидроочистки с жесткими режимными параметрами продукт процесса имеет нестабильный цвет, а также снижается его смазывающая способность из-за разрушения естественных компонентов ее обеспечивающих [8].

Оптимальный диапазон температур в реакторе обеспечивает как требуемое качество получаемого продукта не только по содержанию примесей, но и физическим свойствам, так и длительность безрегенерационного пробега и общего срока службы катализатора. Для всех видов сырья сохраняется закономерность повышения глубины обессеривания с увеличением температуры при одинаковой активности катализатора и прочих равных режимных параметрах. Однако такое повышение ограничено температурной границей, после которой резко увеличивается скорость реакций разложения, что способствует нежелательному образованию газа, легких продуктов крекинга углеводородов и кокса, а также увеличению расхода водорода. Поэтому температуру необходимо поддерживать настолько низкой, насколько это совместимо с требуемым качеством продукта, чтобы минимизировать интенсивность дезактивации катализатора [4]. При этом во время работы промышленной установки по мере дезактивации катализатора для обеспечения требуемой степени гидроочистки сырья температуру в реакторе постепенно повышают [3].

Для всех видов сырья степень обессеривания возрастает с понижением ОСПС и ростом времени контакта сырья с катализатором, что в то же время приводит к снижению производительности установки по очищаемому сырью. Увеличение ОСПС для жидкого сырья ведет к снижению глубины всех каталитических и термических реакций с одновременным уменьшением расхода водорода и образования кокса на катализаторе. Для достижения требуемого качества топлива при высоких объемных скоростях требуется ужесточение

режима, т.е. применение более высоких температур и парциальных давлений [4].

Степень обессеривания увеличивается с возрастанием общего давления в реакторе или, точнее, парциального давления водорода, что может быть связано с дополнительным восстановлением активных центров на поверхности катализатора [9], однако повышение давления обладает меньшей эффективностью интенсификации процесса по сравнению с изменением других параметров. При этом замедляются реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов, уменьшается закоксовывание катализатора, продлевая таким образом, его непрерывную работу, ускоряются реакции насыщения водородом непредельных углеводородов и гидрогенизации ароматических углеводородов. При существенном повышении общего давления часть сырья, даже сравнительно легкого, поступает в реактор в жидком состоянии [7]. Высокое парциальное давление водорода обеспечивается только с помощью циркуляции ВСГ [2]. Хотя все положительные результаты достигаются за счет увеличения расхода водорода, целесообразно поддерживать общее давление и содержание водорода в циркуляционном газе на максимально возможном уровне, насколько это допускается ресурсами свежего ВСГ и экономическими соображениями [4].

При прочих неизменных условиях соотношение водород (H):углеводородное сырье (C) влияет на долю испаряющегося углеводорода, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором. Зависящая от них приемлемая степень обессеривания (выше 94%) обеспечивается при изменении мольного отношения H:C от 5:1 до 15:1. В промышленной практике объемное отношение H:C (или кратность циркуляции) выражается отношением объема водорода при нормальных условиях к объему сырья. Указанное отношение поддерживается циркулирующим водородсодержащим газом (ЦВСГ), для которого большое значение приобретает концентрация в нем водорода: чем она ниже, тем больше его нужно подавать на 1 м³ сырья для обеспечения заданного соотношения H:C. Если по условиям эксплуатации отсутствует возможность повысить концентрацию водорода в циркуляционном газе до оптимального значения, то следует идти по пути повышения общего давления

в системе. Энергетические затраты на сжатие ЦВСГ компрессором растут с увеличением кратности циркуляции и гидравлического сопротивления системы, оцениваемого по разности давлений циркулирующего газа на выходе из компрессора и на входе в него [4].

На промышленных установках гидроочистки дизельного топлива реакционный процесс обычно осуществляют при температуре 280-400 °С и давлении 4-6 МПа в избытке ВСГ 300-700 нм³/м³ с ОСПС 1,5-6,0 ч⁻¹ [2].

1.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты [10]:

- металлы VIII группы: никель, кобальт, платина, палладий;
- оксиды или сульфиды VI группы: молибден, вольфрам, иногда хром;
- термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью;
- модификаторы.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидро-гидрирующие свойства и способствуют прямому пути обессеривания серосодержащих соединений [11], но не обладают устойчивостью к отравляющему действию контактных ядов, особенно алкильных и азоторганических соединений [9], и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются n-полупроводниками (как Ni, Co, Pt и Pd), но значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd. Сульфиды же молибдена и вольфрама являются p-полупроводниками, что обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности, расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях, а также реакций уплотнения [12].

Сочетание никеля (кобальта) с молибденом (вольфрамом) придаёт их смесям и сплавам бифункциональные свойства для реализации одновременно гомо- и гетеролитических реакций, но самое главное – стойкость по отношению к отравляющему действию содержащихся в сырье катализаторных ядов [12]. Тройные же системы Ni-Mo-W в 4 раза активнее по сравнению с бинарными каталитическими системами [13].

Использование носителей позволяет снизить содержание активных дорогостоящих металлических компонентов катализаторов. Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств. Носители, обладающие кислотными свойствами (синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийсиликаты, фосфаты) придают дополнительно изомеризующие и расщепляющие (крекирующие) свойства [14]. Одним из направлений модификации катализаторов является синтез оригинальных, некоммерческих, носителей с более пористой структурой, высокой дисперсностью и устойчивостью к действию каталитических ядов [13, 15-23].

Современные промышленные катализаторы гидроочистки кроме активных и структурообразующих компонентов содержат различные неорганические модификаторы (Таблица 1.1) в количестве 1-20 (2-10)% в расчете на оксиды. Указанные добавки улучшают свойства катализаторов: активность, селективность, стабильность, механическую прочность, формуемость катализаторной массы и термостабильность пористой структуры гранул [10, 24, 25].

В мировой практике наибольшее применение получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденосиликатные (АНМС) катализаторы гидроочистки.

Таблица 1.1 – Модификаторы катализаторов гидроочистки

Наименование	Количество	Эффект	Превышение количества
Кремний	1-5%	- повышение механической прочности - возрастание термостабильности - увеличение удельной поверхности и объема пор	- снижение гидродесульфидирующего действия
Фосфор	до 1%	- повышение механической прочности - увеличение активности реакций гидродеазотирования	- дезактивация катализатора - увеличение степени деметаллизации
Титан и цирконий	Пропитка	- катализ реакции переноса водорода (процесс автогидроочистки) - повышение стабильности работы катализатора - увеличение селективности гидроочистки - улучшение регенерационных свойств - уменьшение скорости отложения кокса - увеличение степени очистки нефтяного сырья от серы и азота - повышенная селективность и стабильность	- частичная дезактивация катализатора
Магний	1-8%	- увеличение объема пор - увеличение гидродесульфидирующей активности - повышение стабильности катализатора	-
Калий	0,3-1,3%	- увеличение гидросульфидирующей активности - снижение степени закоксовывания поверхности катализатора	-
Литий	0,1-1,5%	- повышение стабильности катализаторов	- снижение начальной активности
Цеолиты	1-5%	- увеличение гидродесульфидирующей и гидродеазотирующей активности - повышение степени возрастания глубины гидроочистки с ростом температуры - увеличение межрегенерационного периода - регулирование пористой структуры гранул - интенсификация образования никельмолибдатов и алюмоникельмолибдатов	- увеличение расщепляющей активности - снижение активности катализатора
Фтор	Пропитка	- повышение активности в реакциях гидродеазотирования	-

На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла для увеличения каталитической активности катализаторы подвергают сульфидированию (осернению) обычно с использованием прямогонного облепченного сырья, обогащенного сульфидирующим агентом, состав которого влияет на размер и морфологию катализатора [14, 26, 27]. Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), формирующие при сульфидировании каталитически активные структуры сульфидного типа [8].

Сульфидированные катализаторы Co-Mo/Al₂O₃ в настоящее время являются наиболее изученной системой. Дисульфид молибдена имеет слоистую структуру: слой Mo⁴⁺, заключенный между двумя слоями ионов S²⁻. Ионы серы образуют треугольные призмы, половина которых содержит в центральной части ион молибдена. Промотирующие атомы кобальта также локализируются в тех же местах, что и атомы молибдена. Их роль сводится к формированию вакансий атомов серы, которые и представляют собой активные центры для реакции гидродесульфуризации [5]. При этом в реакции участвуют только активные центры, расположенные по краям плит из-за частичной ненасыщенности серы [28].

Обычно используют два-три функциональных катализатора, сочетающих высокую активность в реакциях превращения соединений серы и азота, гидрирования полициклических ароматических углеводородов, удаления металлоорганических соединений и, кроме того, обладающих оптимальным распределением радиусов пор для каждого вида сырья [29]. В последние годы распространение получили цеолитсодержащие катализаторы с добавлением цеолита в шариковой форме, что обеспечивает плотность упаковки, однородность и отсутствие значительной усадки слоя [30].

В то же время контакт реакционной массы с высокой концентрацией реагирующих веществ и верхнего слоя основного высокоактивного катализатора способствует образованию корки на границе с распределяющим поток материалом (фарфоровые шары и т.д.). Образование такой корки является одной из причин

появления большого, 0,126-0,128 МПа, перепада давления в реакторах, приводящего к внеплановому останову. С целью совершенствования процесса гидроочистки на действующих установках предлагается замена верхнего слоя фарфоровых шаров на катализатор защитного слоя (НКЮ-500, форконтакты ФОР-1, ФОР-2, ТНК-2103, N 108) [14, 31-33].

В процессе эксплуатации может происходить частичное рассернение катализатора под воздействием ВСГ, в связи с чем, ряд фирм отказался от очистки ЦВСГ от сероводорода, чтобы иметь его достаточное количество на входе в слой катализатора. Однако избыточное содержание сероводорода тормозит реакции гидродесульфуризации сернистых соединений и не позволяет достичь глубокого обессеривания [8].

Обычно катализаторы гидроочистки эксплуатируются в течение 2-4 лет в зависимости от компонентного состава очищаемого дизельного топлива, при этом происходит их постепенная дезактивация со скоростью 0,5-3,0 °С/месяц [34], которая может быть обусловлена целым рядом причин [2]:

- повышенная температура ведения процесса для увеличения глубины обессеривания, приводящая к нежелательным трудно контролируемым реакциям с дезактивацией катализатора, а также снижением выхода целевого продукта за счет образования газа и кокса;
- изменение состава катализатора (уменьшение активной поверхности спеканием катализатора, превращение активного компонента, например, оксида никеля в неактивный алюминат никеля и др.);
- потеря активного компонента катализатора (испарение триоксида молибдена при ~600 °С);
- недостаточная скорость десорбции образующихся продуктов с поверхности катализатора при недостаточном парциальном давлении водорода.

В процессе работы катализатор закоксовывается до содержания кокса 10-30%, основное количество которого отлагается в первые же часы работы катализатора на его кислотных центрах, не принимающих участия в реакциях гидрирования [31], в результате реакций полимеризации и поликонденсации [24]

и зависит от сырья, катализатора, режимных параметров, конструкции реактора и т.д. [34, 35]. Однако отложение кокса носит обратимый характер [36]: для восстановления первоначальной активности катализаторы нового поколения подвергают регенерации окислительным газовоздушным или паровоздушным выжигом отложений кокса и серы один раз в два года [14]. Процесс окисления отложений кокса начинается с разрушения связей в его конденсированных структурах, поэтому легкость окисления кокса и, соответственно, температура регенерации обратно пропорциональны степени конденсированности этих структур [24].

Эффективность катализатора находится в прямопропорциональной зависимости от дисперсности. Для достижения высоких значений дисперсности разработана пропиточная технология, обеспечивающая повышенную активность и стабильность катализатора. Тем не менее, часто применяется метод соэкструзии благодаря технологии, исключающей промежуточную термообработку [8].

В настоящее время стратегия развития российских нефтеперерабатывающих предприятий направлена на политику импортозамещения, в частности, на замену дорогостоящих импортных катализаторов продукцией отечественных предприятий [34]. В связи с этим в ближайшие годы будет возрастать актуальность разработок новых каталитических систем, способов их получения и активации.

На современном этапе развития отечественных технологий в области каталитических систем предложены:

- высокоэффективные массивные сульфидные катализаторы с высоким содержанием активной фазы (60-100%), основанные на синтезе наноструктур методом смешения [38];
- каталитические системы на основе электровзрывных и газофазных нанопорошков никеля, кобальта, молибдена, вольфрама и наноразмерного псевдобемита [39];
- способы получения и системы катализаторов для глубокой гидроочистки с повышенной активностью и селективностью к реакциям

гидродесульфуризации, гидродеазотирования, гидрирования олефинов и ароматических соединений [40-45];

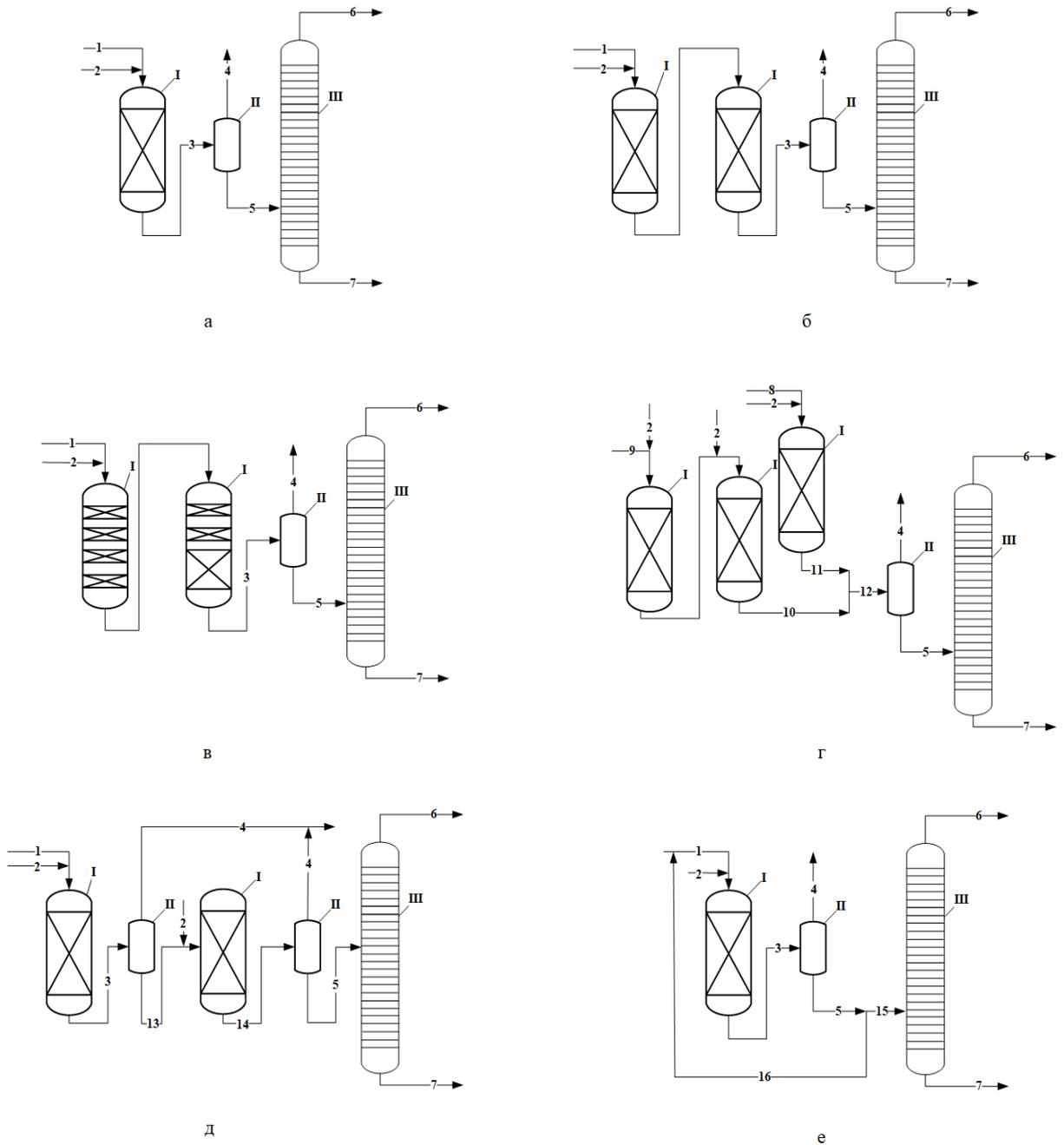
– способ активации катализаторов гидроочистки в присутствии небольшого количества одного сложного эфира ортофталевой кислоты [46];

– способ активации катализаторов гидроочистки дизельного топлива для образования достаточного количества активных центров перед формированием катализатора в присутствии раствора железофенилсилоксана с кавитационной гидродинамической обработкой в барботажно-кавитационном слое инертного газа [47].

Таким образом, дальнейшее совершенствование процесса гидроочистки с одновременным увеличением производительности действующих установок и качества товарного дизельного топлива невозможно без разработки новых высокоактивных катализаторов с развитой удельной поверхностью, оптимальным составом промоторов, повышенной механической и термостойкостью [48].

1.4. Технологические схемы процесса гидроочистки

Принципиальная схема отечественных установок гидроочистки дизельного топлива (Рисунок 1.1) включает контакт смеси исходного сырья и ВСГ с неподвижным слоем АКМ или АНМ катализатора в реакторе. Далее реакционная смесь охлаждается, конденсируется и разделяется на жидкие и газообразные продукты реакции и смесь ВСГ с сероводородом в системе сепараторов и ректификационной колонне стабилизации [49]. Пока требования по содержанию общей серы в товарной продукции оставались на уровне 0,035%, а перерабатываемое сырье содержало меньше примесей, преимущественно легкогидрируемых, можно было осуществлять гидроочистку только части исходной дизельной фракции, предварительно подвергнутой разделению на легко- и высококипящие фракции, с дальнейшим компаундированием гидрогенизата и неочищенной фракции [50, 51].



I – реактор, II – сепаратор, III – ректификационная колонна; 1 – сырье, 2 – ВСГ, 3 – продукты реакции, 4 – ВСГ в смеси с сероводородом, 5 – нестабильный гидрогенизат, 6 – углеводородные газы, 7 – очищенный дистиллят, 8 – фракция 180-300 °С дизельного топлива, 9 – фракция 300-360 °С дизельного топлива, 10 – жидкая фаза гидрогенизата первой ступени, 11 – гидрогенизат второй ступени, 12 – паровая фаза гидрогенизата первой ступени, 13 – циркуляционный нестабильный гидрогенизат

Рисунок 1.1 – Некоторые варианты реализации схемы процесса гидроочистки дизельного топлива

Ужесточение требований к товарному дизельному топливу привело к необходимости проведения модернизации действующих установок [52]. Последовательное добавление в схему процесса второго реактора (Рисунок 1.1, б), где при прочих равных условиях технологического режима температура на 10-30 °С выше, чем в первом [53], позволяет увеличить степень гидроочистки дизельного топлива без снижения производительности за счет увеличения объема катализатора и, следовательно, времени контакта газосырьевой смеси с катализатором [48, 54]. Частным случаем использования такой схемы является установка [55], включающая два параллельно расположенных реактора гидроочистки для разных видов нефтяного сырья, при этом выходящие из реакторов потоки объединяются для подачи в третий реактор гидроочистки.

На интенсификации процесса гидроочистки положительно сказывается использование оптимальных каталитических систем для селективного ведения гидрогенолиза сернистых соединений и изомеризационной депарафинизации, что учитывает возможность перехода установок с дистиллятного сырья на фракции вторичных процессов каталитического крекинга и замедленного коксования.

Для этого на технологическом потоке устанавливают два параллельно работающих реактора с одинаковой загрузкой катализатора (Рисунок 1.1, в) в виде четырех слоев неподвижного катализатора в каждом с межслойными зонами охлаждения между ними. При этом два слоя катализатора представлены высокоактивным катализатором для гидроочистки, а два других – специальным катализатором депарафинизации. Наличие межслойных зон охлаждения снижает риск появления и интенсивность побочных реакций крекинга, а также увеличивает межрегенерационный пробег катализатора [56]. Наиболее эффективно каталитические системы могут быть подобраны сообразно содержанию элементоорганических и n-парафиновых углеводородов при раздельном гидрировании фракции с температурой конца кипения 210-280 °С и фракции с температурой начала кипения 210-280 °С [57].

Поскольку трудногидрируемые сернистые соединения тиофенового ряда сконцентрированы в высококипящих фракциях очищаемого сырья, целесообразно

проводить раздельную гидроочистку легкой 180-300 °С и тяжелой 300-360 °С газойлевых фракций в одну и две ступени гидрообессеривания, соответственно (Рисунок 1.1, г) [58]. При таком способе реализации процесса гидроочистки удастся достичь более низких значений суммарного содержания серы в очищенном гидрогенизате, полученном путем смешения потоков после раздельного химического взаимодействия двух фракций по сравнению с переработкой всего объема исходного сырья путем последовательной, параллельной или иной эквивалентной одnoreакторной схеме реализации процесса гидроочистки [48, 54]. Легкую и тяжелую прямогонные дизельные фракции можно выделять при перегонке нефти и направлять для дальнейшего раздельного превращения, включающего, например, разное количество и качество стадий в зависимости от свойств этих фракций, в частности, температуры помутнения [59, 60].

Высокие капитальные и эксплуатационные затраты установки (Рисунок 1.1, г) можно снизить путем двухступенчатой каталитической гидроочистки (Рисунок 1.1, д). На первой ступени гидроочистке подвергают всю дизельную фракцию 180-360 °С, затем во время горячей сепарации гидрогенизата первой ступени получают паровую и жидкую фазы, последнюю подвергают гидроочистке на второй ступени с получением гидрогенизата второй ступени и его объединением с паровой фазой гидрогенизата первой ступени [61]. Другой способ снижения затрат установки – подача в качестве охлаждающего агента облегченной дизельной фракции в реактор гидроочистки тяжелой дизельной фракции [62].

Также возможно разделение жидкой фазы сепаратора на две части: первую часть насосом возвращают на смешение с исходным дизельным топливом, а оставшуюся часть нагревают и подают в ректификационную колонну (Рисунок 1.1, е) [63]. За счет рециркуляции части гидроочищенной жидкой фазы сепаратора в исходное сырье гидроочистке дополнительно подвергаются трудногидрируемые сернистые соединения, что способствует уменьшению содержания серы в получаемом гидрогенизате, снижая при этом производительность установки в целом [48].

В традиционно распространенных вариантах реакторных блоков (Рисунок 1.1, а-в) существенный рост производительности установки и глубины очистки дизельного топлива обеспечивают только экстенсивными путями решения задачи [52], а именно за счет значительного увеличения загрузки катализатора в реакторный блок при сохранении активности катализатора и постоянстве остальных технологических параметров (Таблица 1.2) [64]. Таким же экстенсивным методом модернизации является дооборудование ступенью экстракции [65, 66].

Перспективным интенсифицирующим развитием процесса гидроочистки следует считать многореакторные (обычно двухреакторные) блоки с отдельной гидроочисткой разных фракций исходного сырья (Рисунок 1.1, г-д), что позволяет обеспечивать в каждом аппарате оптимальный технологический режим и загрузку наиболее эффективного катализатора.

Самым привлекательным можно считать вариант с отдельной гидрообработкой легкой и тяжелой фракций при эффективных индивидуальных параметрах работы реакторов. Так, например, при двухреакторной (двухступенчатой) гидроочистке бензиновых фракций каталитического крекинга в реакторе первой ступени осуществляется гидроочистка всего сырья, полученный гидрогенизат фракционируют на легкую (хорошо очищенную фракцию) и тяжелую (плохо очищенную фракцию) фракции. Тяжелую фракцию подвергают гидроочистке в реакторе второй ступени, а полученный гидрогенизат смешивают с легкой фракцией [67]. В другом примере исходное сырье, представляющее собой легкую и тяжелую фракции дизельного топлива, выводимые отдельно с установки атмосферно-вакуумной перегонки, подвергают гидроочистке в разных реакторах [56, 68-70]. При этом мягкий режим первой ступени способствует уменьшению эксплуатационных и энергетических затрат для реализации процесса гидроочистки, продлевая также срок службы катализатора и, соответственно, длительность его межрегенерационного периода. В жестком же режиме второй ступени осуществляется переработка лишь небольшой части исходного сырья, что снижает долю нежелательных процессов

крекинга исходных углеводородов с образованием, в частности, склонного к отложению на поверхности катализатора кокса, также способствуя поддержанию активности катализатора на длительное время [54]. Для обеих предложенных технологий авторами получены хорошие результаты по гидрообессериванию. Однако температурные границы деления являются эмпирически полученными – для бензина предложено несколько вариантов деления (70-90 °С при переработке сырья с содержанием серы выше 0,16% и 90-120 °С – при переработке сырья с содержанием серы 0,005-0,16%) – или приведенными в соответствие с режимными параметрами смежных установок, откуда поступает исходное сырье, например, установки атмосферно-вакуумной перегонки, (для дизельного топлива легкая фракция имела пределы выкипания 180-300 °С, тяжелая – 300-360 °С). При этом жестко установленные температурные границы деления исходного сырья не учитывают его физико-химические свойства (реальный фракционный состав и реакционную активность сернистых соединений), лишая таким образом данные схемы возможности не только гибкого функционирования с адаптацией режима работы оборудования в зависимости от вида исходного сырья, но и получения гидрогенизата с низким содержанием серы при минимизации затрат на реализацию процесса в целом.

В этой связи интересно рассмотреть технологию гидроочистки дизельного топлива с предварительным фракционированием исходного сырья, которая позволит, таким образом, формировать в границах установки собственное сырье независимо от функционирования смежных установок с возможностью варьирования режимных параметров и вовлечения в процесс фракций различного происхождения, учитывая при этом индивидуальные характеристики сырья доступным практическим методом.

Таблица 1.2 – Результаты моделирования различных реакционных систем гидроочистки дизельного топлива [64]

Реакционная система	Расход рециркулянта, т/ч	Конечная концентрация общей серы, мг/кг	Продолжительность реакции, ч	Объем катализатора, м ³
Два последовательных или два параллельных реактора	0	2000	0,550	68,8
Два последовательных или два параллельных реактора	0	500	1,245	155,6
Два последовательных или два параллельных реактора	0	350	1,420	177,5
Два последовательных или два параллельных реактора	0	50	2,395	299,4
Два последовательных или два параллельных реактора	0	10	3,199	400,0
Реактор с рециркуляцией	10	500	1,220	164,7
Реактор с рециркуляцией	20	500	1,195	173,3
Реактор с рециркуляцией	30	500	1,175	182,1
Реактор с рециркуляцией	40	500	1,155	190,5
Реактор с рециркуляцией	50	500	1,130	197,7
Реактор с рециркуляцией	10	350	1,400	189,0
Реактор с рециркуляцией	20	350	1,375	199,4
Реактор с рециркуляцией	30	350	1,350	209,2
Реактор с рециркуляцией	40	350	1,330	219,4
Реактор с рециркуляцией	50	350	1,310	229,2
Реактор с рециркуляцией	10	50	2,370	319,9
Реактор с рециркуляцией	20	50	2,345	340,0
Реактор с рециркуляцией	30	50	2,325	360,4
Реактор с рециркуляцией	40	50	2,305	380,3
Реактор с рециркуляцией	50	50	2,285	399,8
Реактор с рециркуляцией	10	10	3,175	428,6
Реактор с рециркуляцией	20	10	3,149	456,7
Реактор с рециркуляцией	30	10	3,130	485,1
Реактор с рециркуляцией	40	10	3,105	512,3
Реактор с рециркуляцией	50	10	3,085	539,8

1.5. Математическое моделирование процесса

Пока невысокие требования к качеству дизельного топлива обеспечивались за счет снижения содержания общей серы в результате гидроочистки в 5-10 раз, не имело особого значения то, что различные сераорганические компоненты сырья имеют разную скорость гидрирования. Это позволяло использовать в расчетах квазигомогенную схему процесса обессеривания в целом [71-73] по обобщенной реакции:



где RS, H₂, RH, H₂S – соответственно совокупное сераорганическое вещество, водород, углеводород, сероводород.

В этом случае благодаря тому, что водород вводится в процесс гидроочистки в большом избытке (расход ВСГ 200-800 м³/м³ сырья), реакцию гидродесульфуризации можно было рассматривать как реакцию псевдопервого порядка, справедливой в первую очередь для индивидуальных серусодержащих соединений [13, 19, 28], с описанием кинетики по уравнению:

$$\frac{dC_{RS}}{d\tau} = -K C_{RS} , \quad (1.3)$$

где C_{RS} – концентрация обобщенной совокупности сераорганических компонентов в реакционной системе,

τ – время реакции,

K – константа скорости реакции гидродесульфуризации, носящая в силу принятых допущений эффективный характер.

По мере ужесточения требований к качеству дизельного топлива и снижения уровня допустимого содержания серы стандартами от Евро-3 (350 ppm) к Евро-5 (10 ppm) вместе с совершенствованием схем реакторных блоков установки гидроочистки и переходом от единичных реакторов к более сложным системам

стали углубляться математические модели гидроочистки [74-76]. При этом глубокому гидрообессериванию подвергаются наиболее трудногидрируемые соединения тиофенового ряда, сконцентрированные преимущественно в тяжелых фракциях, выкипающих выше 330 °С.

Увеличение температуры процесса гидроочистки способствует повышению степени гидрирования сернистых и непредельных соединений, а также дегидрогенизации нафтендов, однако при значениях выше 420 °С эффективность целевых реакций заметно снижается по причине перехода процесса в диффузионную зону, зато повышается скорость реакций крекинга, провоцирующих образование кокса, а сам катализатор начинает спекаться с разрушением пористой структуры. Поэтому основное внимание уделяется формированию математических моделей кинетики гидродесульфуризации в диапазоне температур 320-380 °С [64, 67, 68, 77-79] с альтернативными подходами к решению задачи представления исходного сырья.

Первый подход заключается в идентификации предельно полного набора сераорганических компонентов дизельного топлива и разработки банка данных возможных маршрутов реакций, например, в работе [77] приводится характеристика 38 реакций гидрирования сераорганических компонентов с числом атомов углерода в молекуле от 2 до 12, входящих в следующие группы веществ: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены, дибензотиофены. Однако реализовать кинетические эксперименты для получения необходимых для моделирования процесса физико-химических характеристик реакций, в первую очередь, констант уравнения Аррениуса (энергии активации и предэкспоненциального множителя) достаточно проблематично из-за микроконцентраций многих компонентов в реакционной смеси [76].

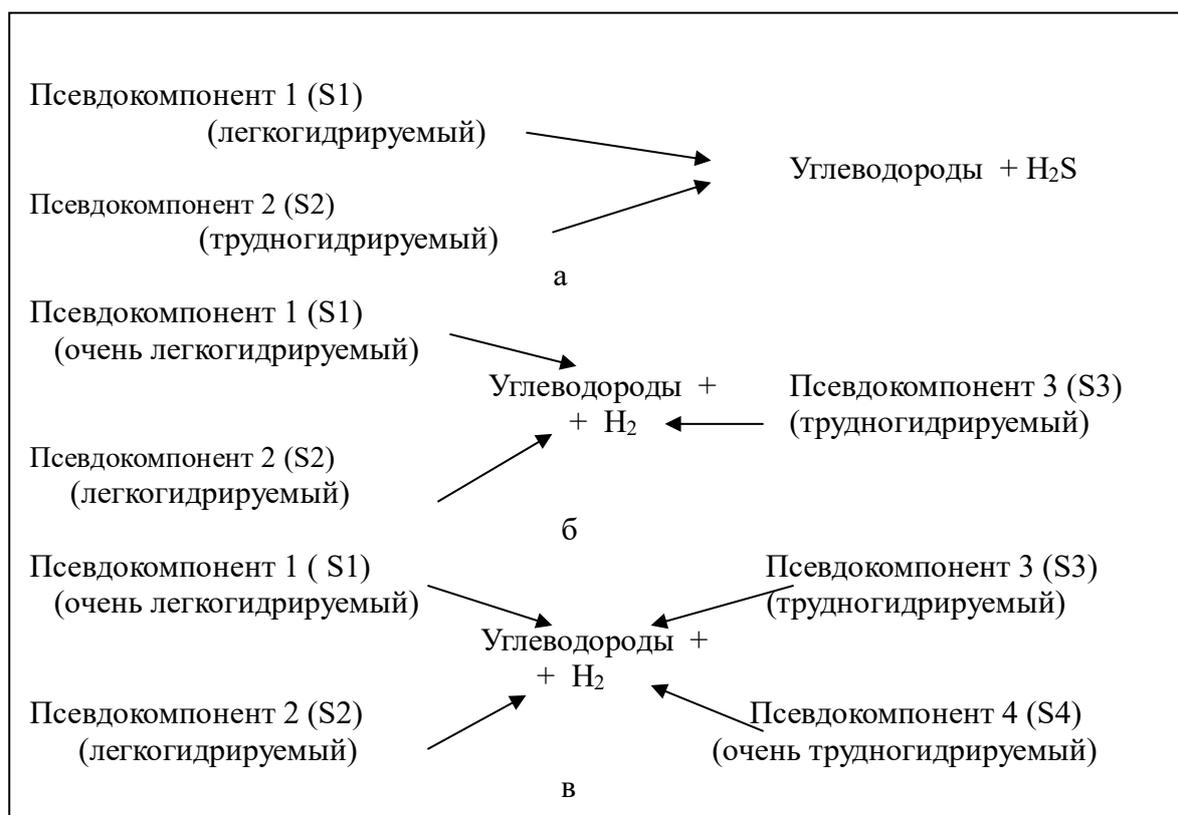
Второй подход заключается в определенной мере формальном объединении компонентов одной группы веществ в условный псевдокомпонент, но при этом рассчитываемые константы уравнения Аррениуса и сами константы скорости реакции носят эффективный характер и не позволяют сформировать объективный анализ реакционного процесса [76]. Например, в [78, 80-83] исследование

процесса обессеривания дизельного топлива выполнялось по следующим условным псевдокомпонентам: объединенные сульфиды, объединенные этилбензотиофены, объединенные пропилбензотиофены, объединенные бутилбензотиофены, дибензотиофен, объединенные метилдибензотиофены и объединенные этилдибензотиофены, а в [79] использовалась иная группировка: объединенные алифатические и негетероциклические серусодержащие компоненты, включая тиолы, сульфиды и тиофены, бензотиофен, объединенные бензотиофены с алкильными цепями от 1 до 5 углеродных атомов, дибензотиофен, объединенные дибензотиофены с алкильными цепями от 1 до 5 углеродных атомов, при этом в ходе математического моделирования процесса гидроочистки учитываются далеко не эквивалентные составы сырья, в том числе по сераорганическим компонентам (Таблица 1.3). С позиций непосредственного использования математических моделей для управления промышленными реакторами гидроочистки более рационально второе направление, однако при этом необходим детальный анализ процесса с учетом сераорганических компонентов, лимитирующих глубину гидродесульфуризации дизельного топлива.

Таблица 1.3 – Содержание псевдокомпонентов в дизельных топливах

Псевдокомпонент	Доля псевдокомпонента в серусодержащих веществах, % масс.	
	По данным [78]	По данным [79]
Объединенные алифатические и негетероциклические серусодержащие компоненты, тиолы, сульфиды, тиофены	-	3,2
Бензотиофен	-	11,5
Объединенные метилбензотиофены	-	14,1
Объединенные этилбензотиофены	21,5	17,9
Объединенные пропилбензотиофены	34,8	20,5
Объединенные бутилбензотиофены	33,2	23,2
Объединенные пентилбензотиофены	-	
Дибензотиофен	7,9	2,6
Объединенные метилдибензотиофены	2,4	6,4
Объединенные этилдибензотиофены	0,1	

Очевидно, что обеспечение глубины очистки дизельного топлива до уровня содержания серы 10 ppm определяется не общим содержанием серосодержащих компонентов, а совокупностью двух факторов: концентрации и реакционной способности наиболее характерных примесей, объединяемых в псевдокомпоненты. На Рисунке 1.2 представлены варианты обобщенных схем химизма процесса гидроочистки с различным числом условных псевдокомпонентов.



а – два псевдокомпонента, б – три псевдокомпонента, в – четыре псевдокомпонента

Рисунок 1.2 – Обобщенные схемы химизма процесса гидроочистки [79]

Модель кинетики процесса гидроочистки, например, для четырех псевдокомпонентов имеет вид системы уравнений [84]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -K_1 C_{S1} \\ \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -K_2 C_{S2} \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

$$\frac{dC_{S3}}{d\tau} = -K_3 dC_{S3}$$

$$\frac{dC_{S4}}{d\tau} = -K_4 dC_{S4}$$

$$C_{RS} = C_{S1} + C_{S2} + C_{S3} + C_{S4}, \quad (1.5)$$

где C_{Si} и K_i – концентрация i -го сераорганического псевдокомпонента и константа скорости i -й реакции, соответственно.

Наиболее трудно и, соответственно, медленно осуществляется гидрогенолиз дибензотиофенов в силу образования большого числа промежуточных продуктов по реакциям с низкими скоростями (Рисунок 1.3) [85].

По этой причине даже при незначительной доле содержания дибензотиофенов в общей совокупности сераорганических веществ в исходном сырье глубина очистки дизельного топлива во многих случаях будет определяться именно этими лимитирующими процесс гидроочистки дизельного топлива компонентами, в т.ч. стадией их адсорбции на активных центрах катализатора [86].

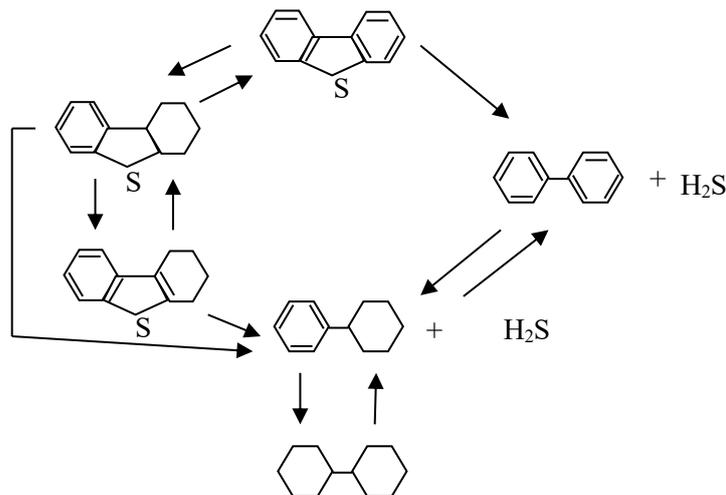
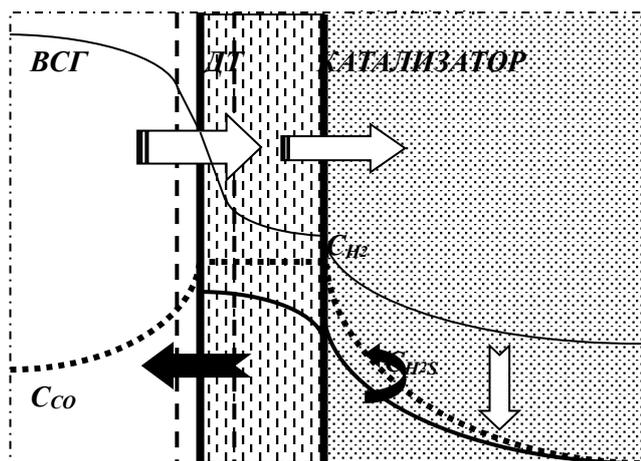


Рисунок 1.3 – Траектория переходов от дибензотиофена к сероводороду [85]

При переходе от лабораторного реактора с загрузкой катализатора (часто получаемого измельчением исходных гранул в 10-20 раз) всего в несколько граммов к промышленному аппарату возникает проблема масштабирования плохо согласующихся между собой геометрических, гидродинамических, тепловых и массообменных характеристик процесса гидроочистки. В связи с трехфазностью и другими специфичными особенностями системы (Рисунок 1.4) встает вопрос о разработке полной математической модели процесса гидроочистки, которая должна включать [84, 87]:

- уравнение гидродинамики движения ВСГ в пространстве между жидкими пленками, стекающими по поверхности частиц катализатора;
- уравнение гидродинамики движения жидкой пленки углеводородов между газовой средой и поверхностью частицы катализатора;
- уравнение гидродинамики диффузионного переноса реагентов в порах гранул катализатора;
- уравнение массопереноса водорода в объем движущейся жидкой пленки и обратного переноса сероводорода;
- уравнение массопереноса реагентов в порах гранул катализатора;
- учет гидродинамики и массопереноса в пограничных слоях потоков на границе раздела фаз газ-жидкость;
- модель кинетики процесса, учитывающую распределение сераорганических веществ по реакционной активности;
- тепловую модель, учитывающую тепловые эффекты протекающих реакций, приводящие к изменению температуры всех трех фаз;
- энергетическую модель, учитывающую влияние изменяющейся температуры процесса на константы скоростей реакций, плотность, вязкость, теплоемкость и другие физико-химические параметры потоков в паровой, жидкой и твердой фазах;
- модель дезактивации катализатора во времени при его эксплуатации.



ВСГ – водородсодержащий газ, ДТ – дизельное топливо, C_{H_2} – концентрация водорода, C_{H_2S} – концентрация сероводорода, CO – концентрация сероорганических веществ

Рисунок 1.4 – Графическая анаморфоза математической модели процесса гидроочистки [84]

Предлагаются разные кинетические модели для описания процесса гидродесульфуризации, частично учитывающие выше приведенные требования преимущественно с помощью различных вариаций уравнения Ленгмюра-Хиншельвуда [88, 89]. Например, для учета адсорбции сероводорода на поверхности катализатора используют вариант для расчета скорости реакции r с порядком реакции по общему содержанию серы $n > 1$ [90]:

$$-r = K \cdot \frac{C_S^N}{1 + K_{ад} \cdot C_S^N}, \quad (1.6)$$

где $K_{ад}$ – константа адсорбции.

Для анализа активности катализатора и качества гидрогенизата разработана программа [91], в основу которой заложена математическая модель, учитывающая превращения основных индивидуальных групп серосодержащих соединений (сульфиды, бензотиофены, дибензотиофены) в процессе гидроочистки:

$$-\frac{dG}{dt} = \Delta \cdot G_{\text{серы}}, \quad (1.7)$$

$$\Delta = 3600 \cdot (P_{H_2})^{1,4} \cdot k_1(T) \cdot (\rho_{\text{ФДТ}}(T^2))^{\alpha-1}, \quad (1.8)$$

где G , $G_{\text{серы}}$ – расход серы в парожидкостной смеси и сырьё, кг/ч;

Δ – безразмерный коэффициент изменения расхода серы;

P_{H_2} – парциальное давление водорода, МПа;

$\rho_{\text{ФДТ}}$ – плотность сырья, кг/м³;

T – температура проведения процесса, °С;

k_1 и α – эмпирические коэффициенты, учитывающие влияние марки катализатора на глубину гидроочистки.

Для прогнозирования изменения активности каталитической системы и, соответственно, остаточного срока ее эксплуатации получена модель, позволяющая учитывать изменение температуры по высоте реактора с помощью средневзвешенной температуры слоя катализатора $WABT^{-1}$ [92]:

$$\ln(K) = -\frac{E_{\text{ак}}}{R} \cdot WABT^{-1} + \ln(A), \quad (1.9)$$

где $E_{\text{ак}}$ – энергия активации, Дж;

$R=8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

A – предэкспоненциальный множитель.

Анализ 251 результата построения нейросетевой модели работы промышленной установки гидроочистки ЛГ-24/7 на основе 6 показателей состава сырья и 12 параметров технологического процесса с помощью программы Statistica [93] показал, что наиболее значимыми параметрами для целевой переменной – остаточного содержания общей серы в гидрогенизате – оказались следующие показатели (расположены в порядке убывания значимости): температура отгона 50% и 90% образца дизельной фракции, начальное

содержание серы, температура в первом реакторе, плотность дизельной фракции, температура отгона 96% образца.

Другие исследования [94], проведенные с помощью методологии поверхностного отклика, выявили более заметное влияние на конверсию сернистых соединений температуры ведения процесса T и ОСПС $LHSV$ по сравнению с давлением в реакционной зоне p с получением следующей закономерности:

$$HDS_{conv} = -4,074 + 0,277 \cdot T + 1,927 \cdot p - 92,181 \cdot LHSV + 0,0795 \cdot T \cdot LHSV + 14,144 \cdot LHSV^2 \quad (1.10)$$

В целом, несмотря на многолетнее и разносторонне изучение процесса гидроочистки, исследователи все еще не могут прийти к единству мнений по вопросу характера протекающих химических превращений компонентов сырья и такого адекватного его описания в виде математического уравнения, чтобы с достаточно высокой точностью можно было прогнозировать протекание процесса при варьировании тех или иных режимных параметров и учитывать особенности фракционного состава исходного сырья с распределением в нем сернистых примесей. При этом такая модель должна быть максимально адаптирована под решение практических задач, когда ограничено количество имеющихся исходных данных о процессе, в том числе при отсутствии экспериментально полученных значений эффективных констант или детального анализа сырья с представлением серусодержащих компонентов в виде структурных классов.

Выводы к главе 1

1. Основное направление совершенствования процесса гидроочистки с точки зрения уменьшения количества остаточной серы в гидрогенизате –

получение высокоактивных и устойчивых к ядам катализаторов, селективных к пути прямого гидрообессеривания сернистых соединений.

2. Известные схемы реакторных блоков установки гидроочистки дизельного топлива обладают следующими недостатками: наличие рецикла снижает производительность установки, а последовательное или параллельное расположение реакторов с соответствующим распределением сырья между ними эквивалентно нерациональной с точки зрения эффективности однореакторной схеме процесса. Перспективным в этой связи, выглядит раздельное гидрирование легкой и тяжелой фракций предварительно фракционированного исходного сырья с оптимально подобранными катализаторами и режимными параметрами для получения продукта требуемого качества.

3. При раздельном гидрировании легкой и тяжелой фракций исходного сырья отсутствует обоснование границы их деления.

4. Для существующих математических моделей процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей способы представления указанных примесей в сырье или чрезмерно трудоемки, или не могут адаптироваться под разные варианты обвязки реакторного блока установки.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Объекты экспериментальных исследований

2.1.1. Сырьевая дизельная фракция

В качестве исходного сырья процесса гидроочистки была использована прямогонная дизельная фракция с интервалом кипения 180-320 °С, полученная в ходе предварительного фракционирования исходной прямогонной дизельной фракции н.к.-360 °С филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» с отделением легкой части нк-180 °С и тяжелого остатка 320 °С-кк.

Выбранная фракция 180-320 °С по своему интервалу кипения соответствует прямогонному зимнему дизельному топливу, поступающему с установки ЭЛОУ АВТ-6, с соответствующими характеристиками [95].

Проведение исследования на примере сырья в виде прямогонной дизельной фракции с интервалом кипения 180-320 °С, кроме изучения закономерностей процесса для получения товарного гидрогенизата с требуемым содержанием серы на уровне 10 ppm, позволяет также рассмотреть возможность обеспечения более глубокого обессеривания легкой фракции для последующего компаундирования с недостаточно очищенной тяжелой фракцией исходного топлива.

По результатам простой перегонки исходной дизельной фракции (Рисунок 2.1) было получено три продукта: дизельная фракция с интервалом кипения 180-320 °С, легкая часть нк-180 °С и тяжелый остаток 320 °С-кк – для каждого из которых определено содержание общей серы (Таблица 2.1).

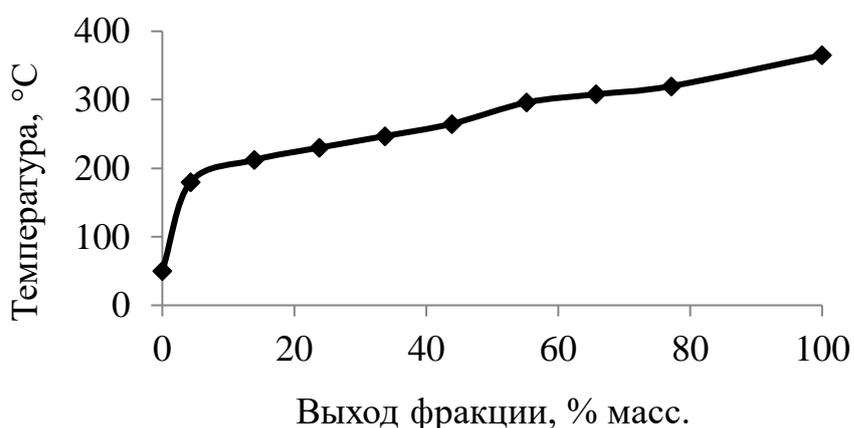


Рисунок 2.1 – Кривая разгонки прямогонной дизельной фракции

Таблица 2.1 – Характеристика прямогонной дизельной фракции

Фракция, °С	Выход, % масс.	Содержание общей серы, %
нк-180	4,30	0,4182
180-212	9,60	2,0851
212-230	14,15	
230-247	19,62	
247-265	24,27	
265-296	30,94	
296-308	34,82	
308-320	42,35	
320-кк	57,65	2,7551

2.1.2. Катализатор процесса гидроочистки

Процесс гидроочистки прямогонной дизельной фракции с интервалом кипения 180-320 °С был проведен на образцах свежего и регенерированного отработанного катализатора марки HR-626 после двухлетней эксплуатации на промышленной установке гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим», взятого из основного слоя катализатора в реакторе. Перед исследованием каталитической активности указанные образцы были подвергнуты анализу физико-химических свойств.

Катализатор HR-626 – предназначенный для гидродесульфуризации средних

дистиллятов (дизельные и керосиновые фракции) промышленный катализатор высокой активности фирмы Axens, который представляет собой оксиды кобальта и молибдена, нанесенные на высокочистую окись алюминия. Данная марка изготавливается с помощью усовершенствованной отработанной технологии ACE™ (Advanced Catalysis Engineering) с получением прокаленных частиц без каких-либо органических добавок [96].

Катализатор HR-626 (Таблица 2.2) поставляется в оксидной форме и требует проведения сульфидирования путем введения соответствующих агентов. Его гранулы внешне представляет собой экструдаты с сечением в виде многолистника серого цвета с диаметром 1,6 мм [96].

Таблица 2.2 – Характеристика катализатора HR-626 [96]

Показатель	Значение
Химический состав, % масс.:	
CoO	3,1
MoO ₂	14,8
Насыпная плотность, кг/м ³	710
Объемная прочность на раздавливание, МПа, не менее	1,5

2.1.3. Сульфидирование катализатора

Сульфидирование катализаторов проводили в реакторе сульфидирующей смесью в виде исходного сырья с добавлением диметилдисульфида в количестве 13 г на 1 л дизельной фракции в несколько этапов:

- 1) нагрев реактора до температуры 130 °С со скоростью нагрева 70 °С/ч в токе водорода $0,19 \cdot 10^{-4}$ г/с при давлении 3,5 МПа в течение 0,5 ч;
- 2) смачивание прямогонной гидроочищенной бензиновой фракцией 113-171 °С при ОСПС 1 ч⁻¹ и соотношении водород:сырье 800:1 в течение 1 ч;
- 3) нагрев реактора до температуры 240 °С при ОСПС 1 ч⁻¹, соотношении водород:сырье 900:1 и расходе водорода $0,21 \cdot 10^{-4}$ г/с в течение 1 ч;

4) сульфидирование катализатора сульфидирующей смесью при температуре 240 °С, ОСПС 1 ч⁻¹ и соотношении водород:сырье 900:1 в течение 1 ч;

5) нагрев реактора до температуры 340 °С при ОСПС 1 ч⁻¹, соотношении водород:сырье 900:1 и расходе водорода $0,32 \cdot 10^{-4}$ г/с в течение 1 ч;

6) сульфидирование катализатора сульфидирующей смесью при температуре 340 °С, ОСПС 1 ч⁻¹ и соотношении водород:сырье 900:1 в течение 1 ч;

7) промывание дизельной фракцией с предварительным повышением температуры реактора до 360 °С при объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и соотношении водород:сырье 900:1 в течение 1 ч.

Общее время сульфидирования составляет 6,5 ч.

2.1.4. Регенерация катализатора

Регенерация образца отработанного катализатора проводилась в токе азото-кислородной смеси пятью циклами выжигания:

1) регенерация в токе азота: расход газообразного азота не менее 300 м³/ч⁻¹ на 1 м³ катализатора;

2) регенерация в токе азото-кислородной смеси: температура 310-320 °С, расход газообразного азота не менее 300 м³/ч⁻¹ на 1 м³ катализатора, содержание кислорода – 1,5-2,0% об.;

3) регенерация в токе азото-кислородной смеси: температура 400 °С, расход газообразного азота не менее 300 м³/ч⁻¹ на 1 м³ катализатора, содержание кислорода – 1,5-2,0% об.;

4) регенерация в токе азото-кислородной смеси: температура 470 °С, расход газообразного азота не менее 300 м³/ч⁻¹ на 1 м³ катализатора, содержание кислорода – 1,5-2,0% об.;

5) регенерация в токе чистого воздуха: температура 520-530 °С; расход чистого воздуха не менее 300 м³/ч⁻¹ на 1 м³ катализатора.

После завершения регенерации система охлаждалась до 340 °С в токе газообразного азота. Общее время регенерации составляет 100-120 ч.

2.2. Методики экспериментальных исследований

2.2.1. Установка для простой перегонки

Установка для простой перегонки при атмосферном давлении включает: колбонагреватель, перегонную колбу Вюрца с припаянной к горлу трубкой для отвода паров кипящей жидкости в холодильник, термостат, нисходящий холодильник Либиха, алонж и приемник конденсата. В качестве приемника конденсата может выступать коническая склянка или круглодонная колба. Приемник присоединяют к холодильнику с помощью алонжа с отводной трубкой, служащей для отвода не сконденсировавшихся вредных или опасных паров газов в безопасное место или в промывную склянку с соответствующим поглотителем (нейтрализатором).

Перегонную колбу нагревают с помощью колбонагревателя таким образом, чтобы нагрев исходной смеси шел равномерно без локальных перегревов, но достаточно интенсивно для образования паров. Во время интенсивного кипения из-за перегрева паров в колбе возникает повышенное давление, и измеряемая температура не соответствует фактической температуре кипения данной фракции при атмосферном давлении. Скорость перегонки считается приемлемой, если из холодильника стекает 30-35 капель конденсата в минуту.

2.2.2. Методика тестирования катализатора

Исследование каталитической активности образцов свежего и регенерированного отработанного катализатора в процессе гидроочистки дизельной фракции 180-320 °С было проведено в проточном режиме на лабораторной установке с варьированием температуры и объемной скорости

подачи сырья (ОСПС) согласно Таблице 2.3 под давлением 5,0 МПа при соотношении водород:сырье 400:1.

Таблица 2.3 – Параметры технологического режима проведения процесса гидроочистки на лабораторной установке

№ опыта	Температура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Время опыта, ч
1	250	2,0	1,5
2	275	2,0	1,5
3	300	2,0	0,5
4	300	2,0	0,5
5	300	2,0	0,5
6	300	2,0	0,5
7	300	2,0	0,5
8	300	2,0	0,5
9	325	2,0	1,5
10	350	2,0	1,5
11	250	6,0	1,5
12	275	6,0	1,5
13	300	6,0	0,5
14	300	6,0	0,5
15	300	6,0	0,5
16	300	6,0	0,5
17	300	6,0	0,5
18	300	6,0	0,5
19	325	6,0	1,5
20	350	6,0	1,5

2.2.3. Установка для исследования процессов, протекающих в проточном режиме в условиях повышенного давления

Определение каталитической активности свежего и регенерированного отработанного катализатора в процессе гидроочистки дизельной фракции 180-320 °С ввиду необходимости поддержания давления в реакторе на уровне 5,0 МПа было проведено на лабораторной установке АО «Институт Нефтехимпереработки» для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления, в проточном режиме или режиме вытеснения.

На Рисунке 2.3 с использованием условных обозначений согласно Таблице 2.4. представлена технологическая схема этой установки, которая состоит из:

- блока подготовки сырья и водорода, включающего мерную емкость исходного сырья, жидкостной насос, баллон водорода и противопыльный фильтр с соответствующими вентилями и регуляторами;
- реакторного блока, содержащего реактор, электрическую (однозонную) печь и систему обратных клапанов;
- блока разделения продуктов, представленного прямоточным холодильником и сепаратором высокого давления.

Жидкий исходный реагент из мерной емкости ME (~50 мл), подключенной через шаровой вентиль к реакторному блоку, подается на жидкостной насос НЖ плунжерного типа, работающий без пульсаций.

Водород подается из баллона в реакторный блок через вентиль запорный ВЗ.3, регулятор давления РПС.2, вентиль запорный ВЗ.4 и противопыльный фильтр Ф на регулятор расхода газа РРГ1. Далее водород последовательно через запорный клапан ВЗ.5 и обратный клапан ОК подается в каталитический реактор, предварительно смешиваясь с жидким исходным сырьем.

Газосырьевая смесь поступает в реакторный блок. Реактор выполнен в виде трубы из нержавеющей стали с внутренним диаметром 12 мм, обеспечивающей объем загружаемого катализатора в количестве 10,0 см³, в слое которого расположена контролирующая термопара. Верхний участок корпуса реактора используется для предварительного нагрева, испарения и подготовки исходной реакционной смеси.

Гидрогенизат выводится из реактора в блок разделения продуктов. После разделения продуктов в сепараторе блока разделения продуктов жидкость сливается через клапан регулирующий КР.2 в приемник конденсата Е, а газ отводится последовательно через боковой штуцер, клапан запорный КЗ.2 и редуктор обратного давления РДС в вытяжную вентиляцию и в систему аналитического контроля.

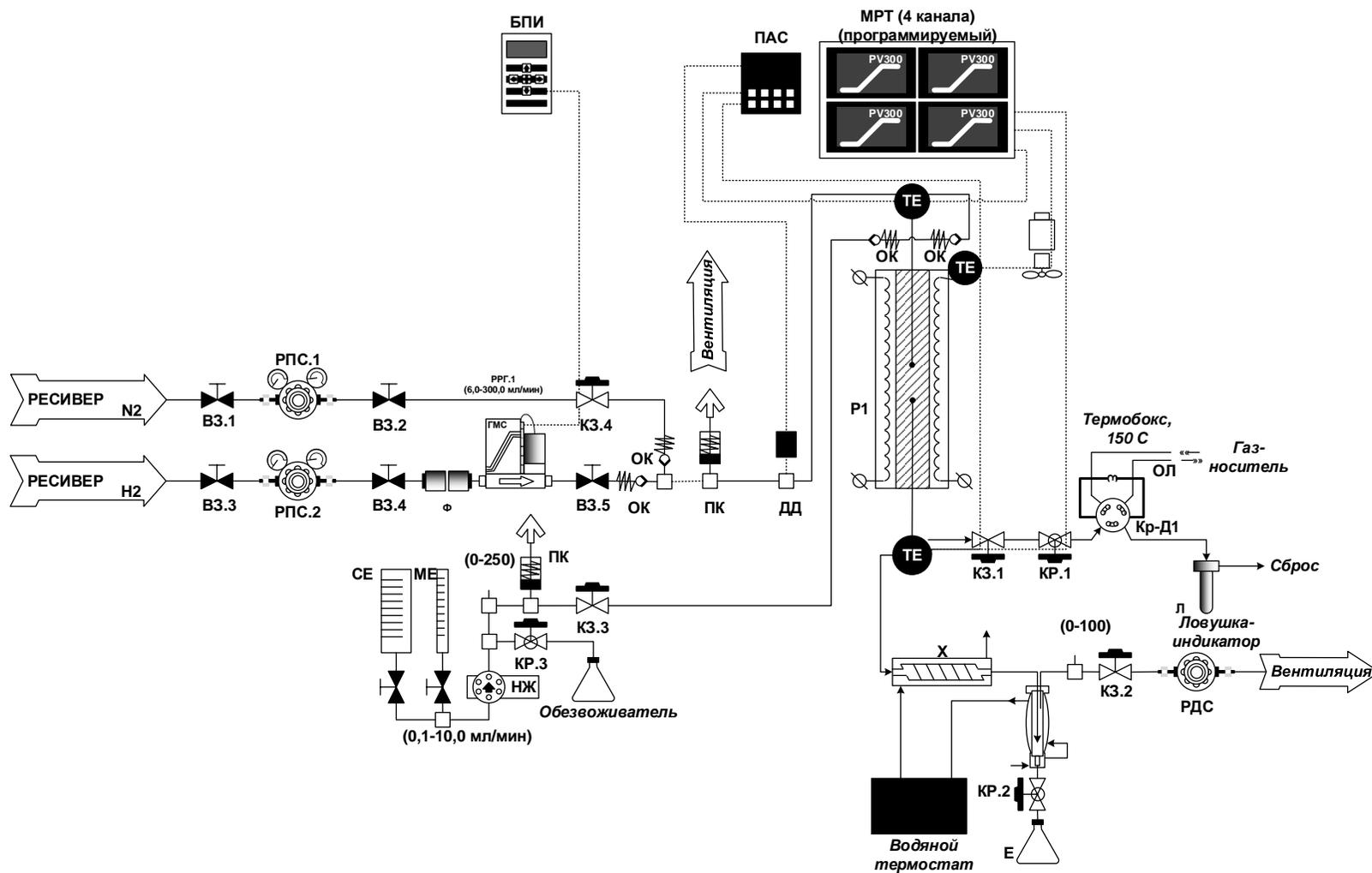


Рисунок 2.2 – Технологическая схема лабораторной установки для исследования процессов, протекающих в проточном режиме в условиях повышенного давления

Азот для продувки системы разбавления реакционной смеси аналогично подают из баллона: с помощью ручки регулятора давления РПС.1 выставляют необходимое давление, контролируемое по манометрам, установленным в корпусе регулятора, и далее через вентиль ВЗ.2 и КЗ.3 газ поступает в реакторный блок.

Таблица 2.4 – Перечень условных обозначений на технологической схеме

Условное обозначение	Расшифровка
ВЗ	вентиль запорный
РПС	регулятор давления газа «после себя»
СЕ	сырьевая емкость
МЕ	мерная емкость
НЖ	насос жидкостной дозировочный
Ф	противопыльный фильтр
РРГ	регулятор расхода газа
ОК	обратный клапан
М	манометр показывающий
МК	манометр контактный
ПК	предохранительный клапан
ТЕ	термоэлектрический преобразователь ТХА
Р	реактор высокого давления
Х	трубчатый холодильник
СВД	сепаратор высокого давления
КЗ	клапан запорный
КР	клапан регулирующий
МО	манометр образцовый
ДД	датчик давления
Е	емкость приемная
РДС	регулятор давления газа «до себя»
БПИ	блок питания/управления/индикации
ПАС	прибор аварийной сигнализации
МРТ	микропроцессорный регулятор температуры

2.2.4. Методика определения общей серы

Определение общей серы образцов прямогонной дизельной фракции н.к.-360 °С, легкого н.к.-180 °С и тяжелого 320 °С-к.к. остатков перегонки прямогонной дизельной фракции, дизельной фракции 180-320 °С и ее

гидрогенизата проводилось на приборе СПЕКТРОСКАН SUL, предназначенном для определения массовой доли серы в диапазоне от 0,0150% до 5,00% в нефти и нефтепродуктах по ГОСТ Р 51947-2002.

Принцип действия анализатора основан на том, что анализируемая проба, установленная в пробозагрузочное устройство, в рабочем положении облучается низкоэнергетическим рентгеновским излучением с помощью рентгеновской трубки. При этом возникает вторичное флуоресцентное излучение, энергетический спектр которого характеризует элементный состав анализируемой пробы, выделяется аналитическая линия серы, и измеренное значение ее интенсивности автоматически пересчитывается в массовую концентрацию серы. В качестве детектора рентгеновского излучения в анализаторе используется газовый пропорциональный счетчик. Для управления анализатором используют встроенное микропроцессорное устройство [97, 98].

Данный метод в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 устанавливает определение содержания серы в диапазоне от 0,0150% до 5,00% со следующими параметрами прецизионности [99]:

– сходимостъ r – расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на идентичных испытуемых материалах в длительном процессе работы при правильном выполнении метода испытания, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$r = 0,02894 \cdot (X + 0,1691), \quad (2.1)$$

где X – массовая доля серы, %;

– воспроизводимостъ R – расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале

в длительном процессе работы, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$R = 0,1215 \cdot (X + 0,05555). \quad (2.2)$$

2.2.5. Методики исследования физико-химических свойств катализатора

Азотную порометрию для определения текстурных характеристик образцов проводили, измеряя изотермы адсорбции азота при 77 К на автоматизированном приборе Quadrasorb-EVO Quantachrome (США), состоящем из двух независимых блоков: блок для предварительной подготовки с нагреванием исследуемых образцов, помещённых в измерительные ячейки прибора, в динамическом вакууме, создаваемом с помощью форвакуумного насоса и блок для измерения изотерм адсорбции. Температура дегазации составила 150 °С. Подготовку завершали после достижения устойчивого остаточного давления менее $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. По окончании подготовки ампулы охлаждали до комнатной температуры, заполняли сухим азотом до атмосферного давления, взвешивали, и переставляли во второй блок, в котором проводили измерение изотерм адсорбции. Использованные методики измерения и расчёта текстурных параметров соответствуют стандартам ASTM D3663, ASTM D4820, ASTM D1993, UOP425-86.

Полученные результаты адсорбции обрабатывают с помощью уравнения БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) [100]:

$$\frac{P}{a(P_0 - P)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C-1}{x_m C} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (2.3)$$

где P – давление газа, при котором измеряют количество адсорбированного веществ;

P_0 – давление насыщенных паров газа,

a – масса адсорбата в нормальных условиях в момент измерения (величина адсорбции);

x_m – искомое значение массы адсорбата в нормальных условиях при образовании монослоя;

C – константа, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и характеризующая взаимодействие адсорбент/адсорбат.

Зависимость (2.3) представляет собой уравнение прямой, решаемое графически путем определения тангенса угла наклона прямой $tg\alpha$ и величины отрезка ординаты b , куда входит искомая величина x :

$$tg\alpha = \frac{C-1}{xC}, b = \frac{1}{xC}. \quad (2.4)$$

Отсюда:

$$x = \frac{1}{tg\alpha + b} \quad (2.5)$$

Окончательно поверхность навески вычисляют по формуле:

$$s = \frac{x}{22400} \cdot N_A \cdot A_m \cdot 10^{-20}, \quad (2.6)$$

где N_A – число Авогадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹,

A_m – элементарная площадка, занимаемая молекулой адсорбата, Å^2 .

С помощью изотермы десорбции адсорбата определяют распределение пор по объему с учетом их размера (диаметра) (распределением пор по размерам [100]. Расчет размеров мезопор (радиус пор) r_m – радиуса, при котором происходит конденсация при относительном давлении P/P_0 , производится с помощью уравнения Кельвина для пор цилиндрического вида:

$$r_m = \frac{-2\gamma \cdot V_L}{R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)}, \quad (2.7)$$

где γ – поверхностное натяжение адсорбата в точке кипения, Дж/см³;

V_L – молекулярный объем жидкого адсорбата, см³/моль;

T – температура кипения адсорбата, К.

Истинный радиус пор r_p вычисляется по уравнению:

$$r_p = r_m + t, \quad (2.8)$$

где t – толщина адсорбированного слоя.

С помощью радиуса пор производится расчет объема пор V_p при различных относительных давлениях:

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{Kn} + \frac{\Delta t_n}{2}} \right)^2 \cdot (\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j), \quad (2.9)$$

где r_K – радиус капиллярных каналов, через которые происходит испарение при снижении P/P_0 ;

ΔV – изменение десорбированного объема адсорбата;

Δt – изменение толщины физически адсорбированного слоя;

$A c_j$ – площадь опорожненных пор, из которых физически адсорбат десорбировался на каждом шаге процесса десорбции j .

Метод Баррета-Джойнера-Халенды (БДЖХ) рассчитывает $\sum A c_j$ для каждого шага изменения давления, предполагая, что все поры, освободившиеся от конденсата при снижении относительного давления имеют средний радиус \bar{r} , рассчитанный из полученных по уравнению Кельвина (2.7) наибольшего и наименьшего значений радиусов на шаг снижения P/P_0 . Средний радиус капилляров рассчитывается как:

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_{\bar{r}} \quad (2.10)$$

где $t_{\bar{r}}$ – толщина адсорбированного слоя для пор среднего радиуса для данного шага снижения относительного давления.

ИК спектроскопия, предназначенная для качественного анализа катализатора с помощью поглощения инфракрасного излучения определенной, характерной для определенного типа связи частоты, проведена на ИК-Фурье спектрометре BOMEM MB-102 (Канада) в диапазоне частот 4000–250 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Для измерения образцы измельчают в фарфоровой ступке до образования мелкодисперсного порошка, подвергаемого дегазации и прессованию по стандартной методике в таблетку 1,5 мг.

Порошковая рентгеновская дифракция проведена на приборе Bruker D8, $\text{CuK } \alpha$ -излучение, фокусирующая геометрия θ - 2θ . Съёмка проведена в сканирующем режиме. Для образцов 1-2 выбирался диапазон углов $2\theta=15\div 80^\circ$, шаг 0,05, время накопления в точке – 5 с. Для детектирования сигнала использовался многоканальный детектор LynxEye (Bruker). Перед измерениями образцы измельчали в фарфоровой ступке до образования мелкодисперсного порошка. Для проведения фазового анализа использовалась база данных ICDD PDF-2 и программный пакет для автоматического поиска EVA.

Сканирующая электронная микроскопия позволяет визуализировать топографию поверхности катализатора. Для получения изображений использован растровый электронный микроскоп JSM-6460 LV (Jeol), позволяющий получать микроснимки поверхности твердых тел с увеличением 5-300000 крат и разрешением 3 нм. Перед измерениями гранулы образцов раскалывали и на поверхность скола наносили тонкую (~10 нм) плёнку золота. Электронные микрофотографии были выполнены с увеличением 60, 10000 и 30000 крат.

Термогравиметрический анализ для определения количества кокса проведен на установке для дифференциально-термического анализа и термогравиметического анализа «Thermoskan-2» (USB, ТГА модификация) путем измерения изменений массы изучаемого образца в процессе нагрева в кварцевом сосудике с помощью термопары до 400°C со скоростью нагрева 10 °C/мин.

Элементный анализ проведён методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) с помощью прибора Optima 4300 DV (Perkin-Elmer, США) путем регистрации спектра образца, возбуждаемого в индуктивно-связанной (аргоновой) плазме. Для измерений образцы измельчают в фарфоровой ступке до образования мелкодисперсного порошка с последующим растворением в хлороводородной кислоте.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРООЧИСТКИ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ 180-320 °С НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

3.1. Результаты экспериментов по гидроочистке дизельной фракции на лабораторной установке

Результаты проведенных экспериментов по гидроочистке прямогонной дизельной фракции 180-320 °С с начальным содержанием общей серы $C_{S0}=2,0851\%$ масс. на лабораторной установке на образцах свежего и регенерированного отработанного Со-Мо катализатора под давлением 5,0 МПа при соотношении водород:сырье 400:1 в диапазоне температур 250-350 °С с ОСПС 2 и 6 ч⁻¹ и временем контакта τ , соответственно, 30 и 10 мин. приведены в Таблице 3.1.

В ходе исследования процесса на прямогонной дизельной фракции 180-320 °С экспериментально были достигнуты значения остаточного содержания общей серы в гидрогенизате ниже установленных нормативными документами 0,001% масс.: 0,0009 и 0,0003% масс. с глубиной обессеривания 99,96 и 99,98%, соответственно.

Для оценки качества эксперимента выполнена статистическая обработка серии параллельных опытов по определению содержания общей серы в гидрогенизате, полученном во время проведения гидроочистки дизельной фракции 180-320 °С при температуре 300 °С и ОСПС 2 ч⁻¹ на образце свежего Со-Мо катализатора. Проведение данной обработки связано с тем, что в параллельных опытах не удалось достичь полного совпадения условий эксперимента: реальная температура изменялась в пределах 299-303 °С, а ОСПС – в пределах 1,860-2,040 ч⁻¹.

Таблица 3.1 – Результаты гидроочистки прямогонной дизельной фракции 180-320 °С на образцах Со-Мо катализатора

№ опыта	Образец свежего Со-Мо катализатора				Образец регенерированного отработанного Со-Мо катализатора			
	Температура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Содержание общей серы в гидрогенизате, % масс.	Глубина обессеривания, %	Температура, °С	ОСПС, ч ⁻¹	Содержание общей серы в гидрогенизате, % масс.	Глубина обессеривания, %
1	249	2,000	1,5166	27,27	250	2,147	1,5314	26,56
2	275	1,967	1,3566	34,94	275	2,247	1,0266	50,77
3	300	1,900	0,8457	59,44	300	2,220	0,7665	63,24
4	300	1,980	0,7667	63,23	300	2,420	0,8100	61,15
5	301	2,040	0,7780	62,69	300	2,020	0,8181	60,77
6	303	1,860	0,7590	63,60	300	1,880	0,7990	61,68
7	299	1,900	0,7728	62,94	300	2,080	0,3685	82,33
8	301	1,980	0,7731	62,92	300	2,120	0,6536	68,66
9	325	2,027	0,3053	85,36	325	2,193	0,1229	94,11
10	350	1,987	0,0015	99,93	350	2,040	0,0017	99,92
11	250	5,380	1,7986	13,74	250	4,913	1,5016	27,99
12	275	6,200	1,4123	32,27	276	4,713	1,1966	42,61
13	300	6,180	0,8049	61,40	301	4,100	0,5020	75,93
14	300	6,260	0,6991	66,47	292	5,800	0,7866	62,28
15	301	6,200	0,6775	67,51	301	6,420	1,0027	51,91
16	300	6,100	0,6957	66,64	300	6,120	0,8103	61,14
17	300	6,080	0,6605	68,32	301	5,880	0,7531	63,88
18	300	6,180	0,6565	68,52	301	6,320	0,6966	66,59
19	325	6,140	0,0195	99,06	325	6,120	0,3650	79,86
20	350	6,067	0,0009	99,96	350	5,913	0,0003	99,98

Статистическая обработка выполнялась в следующем порядке [101]:

- 1) определение простого среднего арифметического \bar{x} для одинаковой частоты каждого значения x_i :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \quad (3.1)$$

где x_i – содержание серы в гидрогенизате в i -ом опыте, %;

n – количество параллельных экспериментальных наблюдений;

2) нахождение средней квадратической ошибки отдельного наблюдения

σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x}-x_i)^2}{n-1}}; \quad (3.2)$$

3) определение наибольшей возможной ошибки Δ отдельного измерения и проверка отклонения результатов наблюдений от среднего арифметического на величину не больше Δ :

$$\Delta = 3 \cdot \sqrt{\frac{\sum(\bar{x}-x_i)^2}{n-1}}; \quad (3.3)$$

4) определение средней квадратической ошибки σ_0 среднего арифметического:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}; \quad (3.4)$$

5) расчет сходимости r и воспроизводимости R по формулам 2.1 и 2.2, соответственно.

Результаты статистической обработки серии параллельных опытов №3-8 представлены в Таблице 3.2.

Недоброкачественные наблюдения, которые могут быть отклонены, отсутствуют, следовательно, все значения содержания серы в гидрогенизате должны быть учтены. Однако для доверительной вероятности 0,95, установленной ГОСТ Р 51947-2002, не выполняется условие сходимости для одного опыта из шести, если же учесть степень свободы равную 5

в соответствии с объемом выборки из 6 параллельных опытов, то с учетом значения t-критерия Стьюдента доверительная вероятность полученных опытных данных оказывается равной 0,995.

Таблица 3.2 – Результаты статистической обработки серии параллельных опытов

№ опыта	Содержание серы в гидрогенизате, % масс.	\bar{x} , %	$\bar{x} - x_i$, %	$(\bar{x} - x_i)^2$	σ , %	Δ , %	σ_0 , %	r, %	R, %
3	0,8457	0,7826	-0,0631	0,003988	0,0316	0,0949	0,0129	0,0275	0,1018
4	0,7667		0,0159	0,000251					
5	0,7780		0,0046	0,000021					
6	0,7590		0,0236	0,000555					
7	0,7728		0,0098	0,000095					
8	0,7731		0,0095	0,000089					

Полученные значения содержания общей серы в гидрогенизате для разных режимных параметров достаточно хорошо согласуются с известными теоретическими закономерностями процесса гидроочистки [4]. Наблюдаемое повышение степени гидрообессеривания с увеличением температуры на входе в реактор в диапазоне 250-300 °С при прочих равных условиях предполагает кинетическую область реакционного взаимодействия. Допускаемое на основе экспериментально полученных результатов внешнедиффузионное торможение процесса в области более высоких температур предположительно вызвано особенностями проведения испытаний на лабораторной установке, в первую очередь – размером реактора с допустимым объемом загружаемого в него катализатора 10,0 см³, потребовавшим уменьшения размера гранул исследуемого катализатора в 1,5 раза для снижения пристенного эффекта. При проведении процесса на полноразмерных гранулах в промышленных условиях можно предположить увеличение влияния внутридиффузионного сопротивления

на реакционное взаимодействие. Образцы свежего и регенерированного отработанного катализатора обеспечивают близкую глубину обессеривания исходного сырья при прочих равных условиях, что свидетельствует о стабильной активности исследованного катализатора и возможности дальнейшего использования отработанного катализатора после проведения операций по его регенерации.

3.2. Анализ кинетики гидроочистки дизельной фракции

С целью дальнейшего получения математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих соединений на основе экспериментально полученных данных (Таблица 3.1) для определения численных характеристик закономерностей химического превращения сернистых веществ выполнено тестирование общего уравнения кинетики реакций гидродесульфуризации:

$$\frac{dC_S}{d\tau} = -KC_S^n, \quad (3.5)$$

где C_S – концентрация общей серы;

K – константа скорости реакции гидродесульфуризации;

n – порядок реакции по общей сере.

Значение истинной константы скорости реакции можно рассчитать только для отдельных индивидуальных серусодержащих соединений через соответствующие термодинамические параметры (энтальпия и энергия Гиббса в зависимости от условий проведения реакции). Однако для большинства сернистых веществ необходимые теоретические сведения отсутствуют, а на практике затруднена качественная и количественная идентификация индивидуальных соединений в сложных смесях, примером которой является исходная прямогонная дизельная фракция. Кроме того, истинная константа скорости реакции является адекватной только для описания процессов,

протекающих сугубо в кинетической области без диффузионных процессов, и не учитывает как изменение ее значения во времени по мере увеличения глубины обессеривания со снижением концентрации реагирующих веществ, так и перемены реакционного характера вступающих в химическое взаимодействие соединений с легко- на трудногидрируемые. Поэтому в данном случае для учета всех особенностей процесса следует использовать эффективную константу скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$, которая может быть рассчитана на основе эмпирически полученных данных для конкретных условий (исходное сырье, катализатор, режимные параметры и т.д.) вместе с эффективной энергией активации реакции гидродесульфуризации $E_{ак}$ [72, 92]:

$$K_{эф} = \omega \cdot \ln \frac{C_S}{C_{S0}}, \text{ при } n=1, \quad (3.6)$$

$$K_{эф} = \frac{\omega}{n-1} \cdot \left(\frac{1}{C_S^{n-1}} - \frac{1}{C_{S0}^{n-1}} \right), \text{ при } n \neq 1, \quad (3.7)$$

$$E_{ак} = -R \cdot \operatorname{tg} \alpha, \quad (3.8)$$

где ω – объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} , вместо которой также можно использовать величину $1/\tau$;

C_{S0} – начальная концентрация общей серы;

α – угол наклона линейной анаморфозы уравнения Аррениуса.

Эффективные значения константы скорости $K_{эф}$ и энергии активации $E_{ак}$ реакции гидродесульфуризации были рассчитаны по уравнениям (3.6)-(3.8) для $n=0,8$, $n=1$ и $n=2$ согласно математическим моделям процесса гидроочистки, известным из опубликованных источников [71, 72, 92], на основе экспериментально полученных данных (Таблица 3.1). Результаты расчетов представлены в Таблице 3.3.

Для полученных значений эффективных констант скоростей и энергии активации реакции гидродесульфуризации независимо от принятого порядка реакции и связанных с ним особенностей расчета наблюдается повышение в 3 раза $K_{эф}$ и в 1,4 раза $E_{ак}$ при трехкратном увеличении ОСПС, что указывает

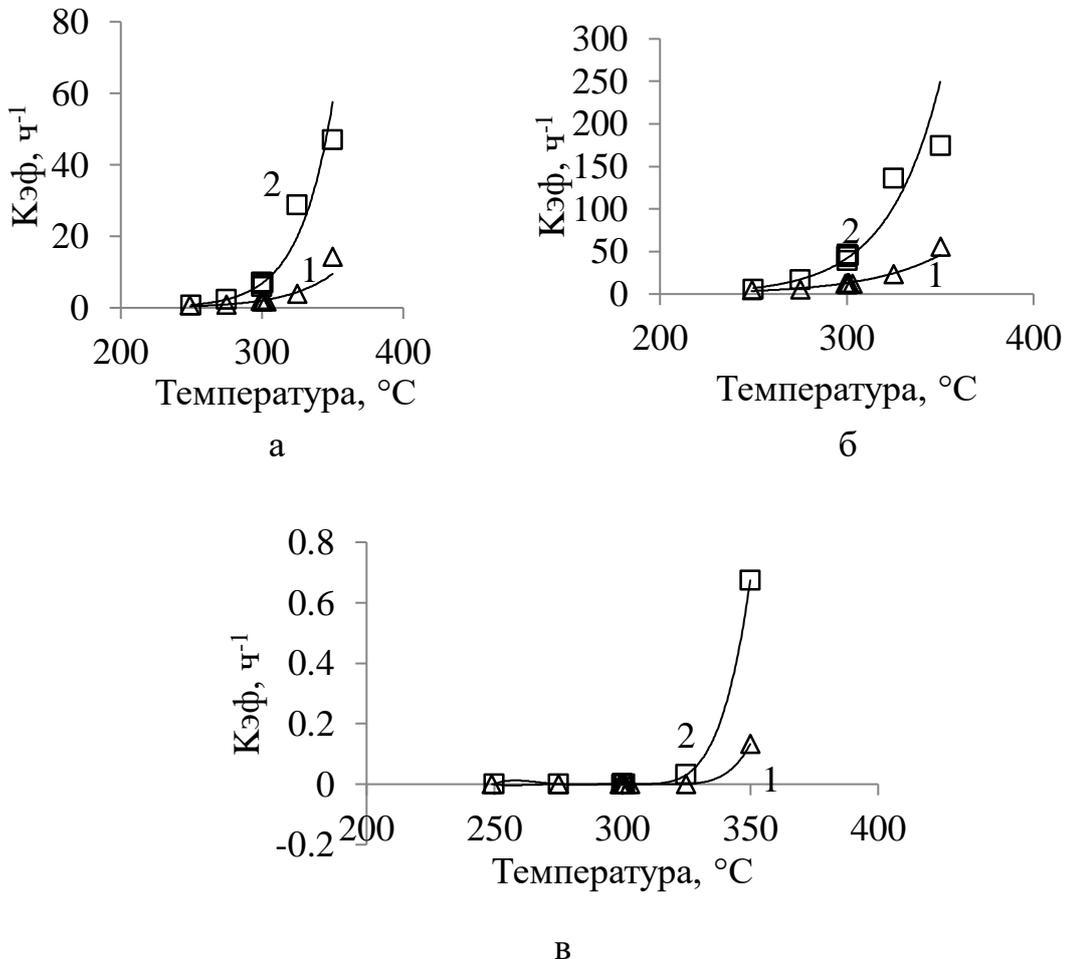
на наличие внешнедиффузионного сопротивления при ведении процесса гидроочистки на лабораторной установке. Для первого порядка реакции значения $E_{ак}$ лежат в пределах 81036-114969 Дж/моль, что предполагает равноценность двух маршрутов протекания реакций гидродесульфуризации: прямого гидрирования и гидрогенолиза.

Таблица 3.3 – Расчетные эффективные значения константы скорости $K_{эф}$ и энергии активации $E_{ак}$ реакции гидродесульфуризации для опытов на образце свежего Со-Мо катализатора

№ опыта	Температура, °С	n=1		n=0,8		n=2	
		$K_{эф}, ч^{-1}$	$E_{ак}, Дж/моль$	$K_{эф}, ч^{-1}$	$E_{ак}, Дж/моль$	$K_{эф}, ч^{-1}$	$E_{ак}, Дж/моль$
1	249	0,637	81036	4,509	67415	0,000036	191537
2	275	0,845		5,921		0,000051	
3	300	1,715		11,466		0,000134	
4	300	1,981		13,122		0,000163	
5	301	2,011		13,341		0,000164	
6	303	1,880		12,439		0,000156	
7	299	1,886		12,502		0,000155	
8	301	1,965		13,023		0,000161	
9	325	3,894		23,629		0,000567	
10	350	14,378		55,525		0,132349	
11	250	0,795	114969	5,729	97161	0,000041	261084
12	275	2,416		16,986		0,000142	
13	300	5,883		39,149		0,000471	
14	300	6,841		44,912		0,000595	
15	301	6,970		45,620		0,000618	
16	300	6,696		43,938		0,000584	
17	300	6,990		45,637		0,000629	
18	300	7,142		46,606		0,000645	
19	325	28,687		136,237		0,031193	
20	350	47,004		174,619		0,673783	

Графическое представление зависимости $K_{эф}$ от температуры процесса (Рисунок 3.1) имеет экспоненциальный вид в области низких температур до 320-330 °С, характерный для кинетической области гетерогенного катализа,

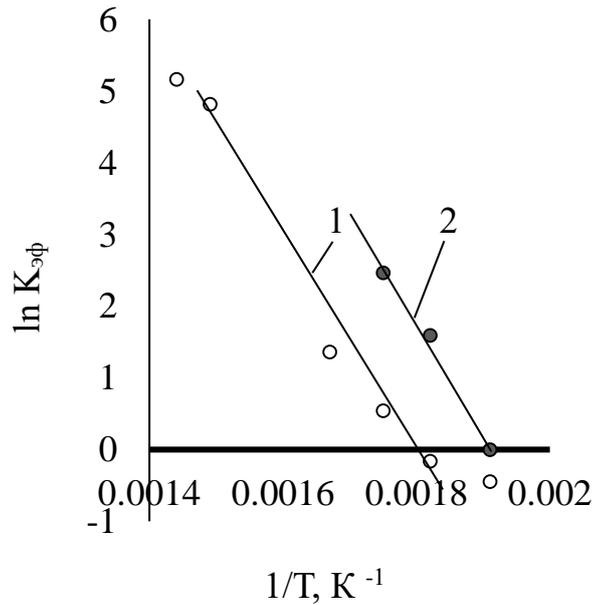
осложненной внешнедиффузионным сопротивлением, поскольку в диапазоне температур 250-350 °С $K_{эф}$ при ОСПС 6 ч⁻¹ примерно втрое выше, чем при 2 ч⁻¹. При дальнейшем повышении температуры с 350 °С до 420 °С процесс гидроочистки дизельного топлива предположительно полностью переходит во внешнедиффузионную область [102]. Кривые для порядков реакции гидродесульфуризации $n=1$ (кривая а) и $n=0,8$ (кривая б) демонстрируют большую восприимчивость к изменению температуры по сравнению с $n=2$ (кривая в). Описанные закономерности одинаково распространяются на свежий и регенерированный отработанный катализатор с незначительной поправкой на снижение активности последнего.



1 – ОСПС 2 ч⁻¹, 2 – ОСПС 6 ч⁻¹; а – для $n=1$; б – для $n=0,8$; в – для $n=2$

Рисунок 3.1 – Зависимость эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ от температуры на свежем Со-Мо катализаторе

Представление зависимости эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ от температуры процесса в линейной анаморфозе уравнения Аррениуса (Рисунок 3.2) показало, что энергия активации реакции гидродесульфуризации для регенерированного отработанного катализатора осталась на том же уровне, что и для свежего катализатора, соответственно, 81,1 и 80,5 кДж/моль.



1 – свежий катализатор, 2 – регенерированный отработанный катализатор

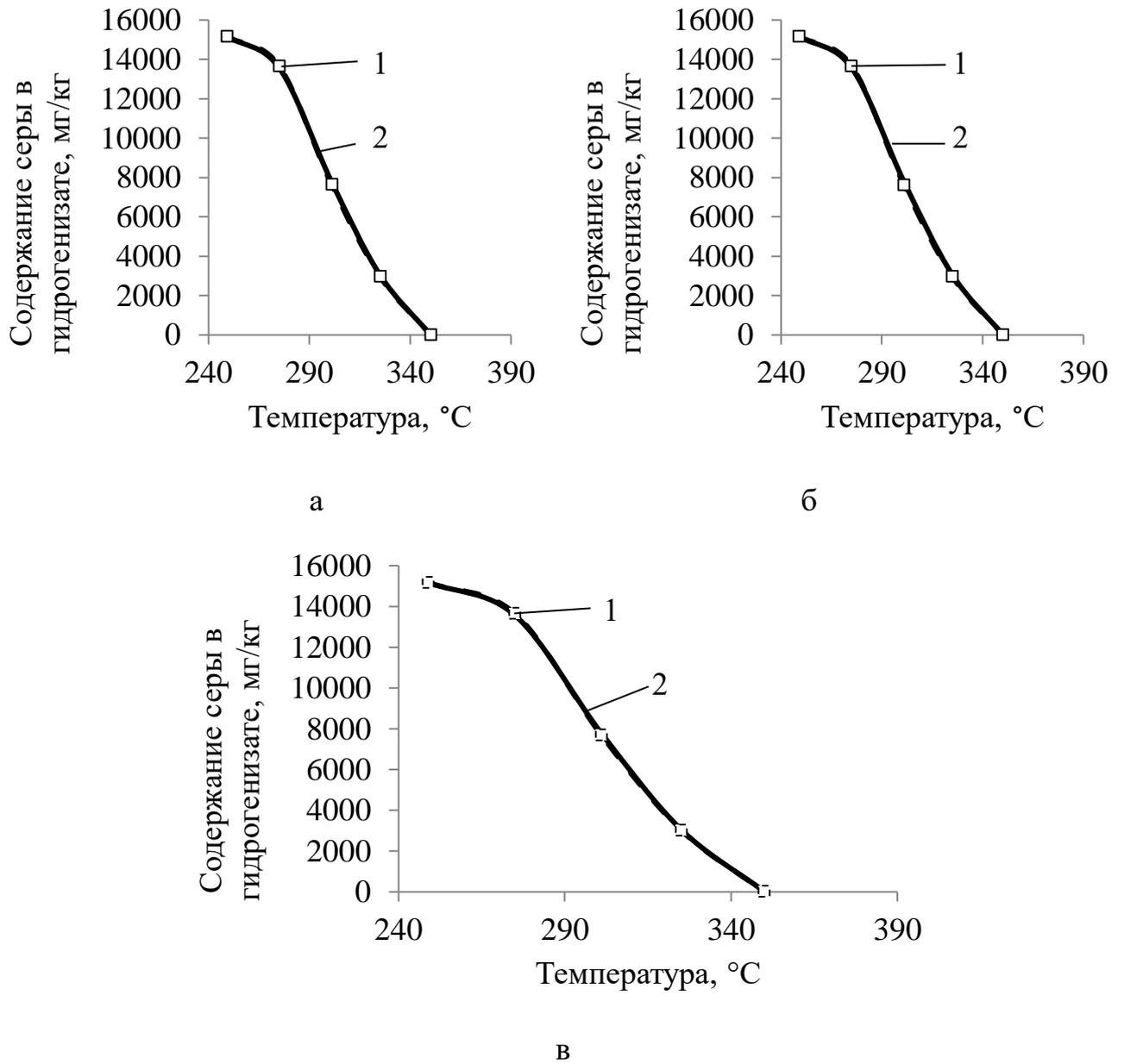
Рисунок 3.2 – Линейная анаморфоза уравнения Аррениуса для зависимости константы скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ от температуры T при ОСПС 2 ч⁻¹ [102]

Полученные значения $K_{эф}$ (Таблица 3.3) можно использовать для решения прямой задачи химической кинетики с определением концентрации сернистых соединений в зависимости от времени проведения реакции τ (Рисунок 3.3) с помощью преобразованного уравнения (3.6):

$$\ln C_S = -K_{эф} \cdot \tau + \ln C_{S0}, \quad (3.9)$$

откуда:

$$C_S = C_{S0} \cdot e^{-K_{\text{эф}}\tau}. \quad (3.10)$$



1 – экспериментальная глубина гидродесульфуризации, 2 – расчетная глубина гидродесульфуризации; а – $n=1$; б – $n=0,8$; в – $n=2$

Рисунок 3.3 – Зависимость глубины гидродесульфуризации от температуры на свежем катализаторе при ОСПС 2 ч⁻¹

При этом с известными значениями $K_{эф}$ и $E_{ак}$, исходя из уравнения:

$$K_{эф} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_{ак}}{R \cdot T}}, \quad (3.11)$$

можно рассчитать предэкспоненциальный множитель k_0 .

Вклад порядка реакции гидродесульфуризации для рассмотренных точек $n=0,8$; $n=1$ и $n=2$, по-видимому, равноценен для решения задачи моделирования процесса на основе уравнения (3.5), поскольку в соответствии со значением n идет соответствующая корректировка значений эффективной константы скорости и энергии активации реакции гидродесульфуризации, которые используются в последующих расчетах содержания общей серы в гидрогенизате. Сравнение экспериментального и расчетного содержания общей серы в гидрогенизате в зависимости от температуры ведения процесса гидроочистки (Рисунок 3.3) показывает высокую сходимость для результатов, полученных при поддержании стационарного режима работы, в частности, расхода исходного сырья независимо от значений.

Учитывая, что уравнения реакций взаимодействия различных групп сернистых соединений с водородом имеют первый порядок по стехиометрическим коэффициентам в связи с избытком водорода, целесообразно принять для дальнейшего формирования модели процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей для различного аппаратного оформления реакторных блоков порядок реакции гидродесульфуризации $n=1$ аналогично работе [72].

Таким образом, очевидно, что эффективные характеристики реакционного взаимодействия с незначительной степенью погрешности, но с формированием достаточно четких закономерностей могут быть использованы для описания гидродесульфуризации исходного сырья без необходимости усложнения кинетических уравнений процесса путем введения дополнительных членов для учета отклонения гидродинамического режима от условий идеального вытеснения, особенностей структуры катализатора, тепловых эффектов реакций и

т.д. Это позволяет избежать математического моделирования процесса на основе теории многоуровневых расчетов, требующих, кроме временных затрат, большого количества исходных данных для получения максимально точных промежуточных показателей и конечных результатов.

В тех случаях, когда необходимо расчетным путем сопоставить эффективность различных технологических схем одного процесса, вполне допустимо рассматривать упрощенную математическую модель без ее чрезмерной детализации. Поэтому в дальнейшем будем рассматривать квазигомогенную изотермическую модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей, реализуемую в реакторе идеального вытеснения, где отсутствует продольная и радиальная диффузия, в стационарном режиме, когда параметры процесса не меняются во времени, по произвольному сераорганическому компоненту или общей сере:

$$\frac{\partial C_s}{\partial \tau} = -K_{\text{эф}} C_s + w \cdot \frac{\partial C_s}{\partial l}, \quad (3.12)$$

где w – линейная скорость подачи сырья, м/с;

l – длина реактора, м;

r_s – скорость реакции гидродесульфуризации.

Длина пути, пройденного элементом реакционной смеси, при постоянной скорости: $dl=w \cdot dt$ [103], с учетом этого уравнение (3.10) принимает вид:

$$r_s = \frac{dC_s}{dt}. \quad (3.13)$$

и приравнивается к уравнению (3.5).

Выполненные эксперименты показали, что эффективная константа скорости реакции гидродесульфуризации может изменяться в пределах от 0,6 до 47,0 ч⁻¹. Для обеспечения большего уровня достоверности результатов дальнейшего математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива

отсерусодержащих примесей на модельных системах на основе независимых литературных данных были определены характерные значения констант скорости реакции гидродесульфуризации.

3.3. Определение характерных значений константы скорости реакции гидродесульфуризации

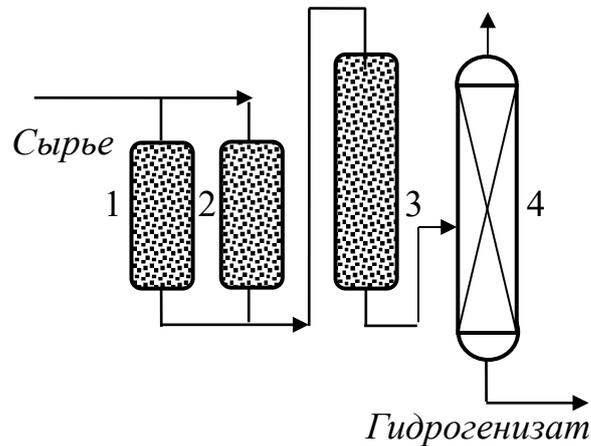
В данном разделе приводятся результаты расчета значения констант скоростей реакции гидродесульфуризации, полученные при математической обработке ряда литературных данных.

В работе [104] был выполнен обширный цикл параллельных исследований процесса гидроочистки дизельного топлива при температуре 340-350 °С и давлении 3,8-3,9 МПа: для фракции с более высоким содержанием общей серы 1,05-1,25% масс. при ОСПС 1,75-1,80 ч⁻¹ до остаточного содержания общей серы 0,03-0,05% масс. и для фракции с более низким содержанием общей серы 1,00-1,10% масс. при ОСПС 1,65-1,75 ч⁻¹ до остаточного содержания общей серы 0,03-0,10% масс. – на трехреакторном блоке, где в первых двух ректорах параллельно осуществлялась предварительная очистка, а затем объединенный поток гидрогенизата доочищался в третьем реакторе (Рисунок 3.4).

При описании экспериментов авторами [104] не указано время контакта реакционной смеси с катализатором, поэтому при расчете констант скоростей реакции гидродесульфуризации по данным [104] была принята продолжительность реакции 1 ч, в связи с чем расчетные значения констант реакции гидродесульфуризации носят условный эффективный характер, но их соотношения могут быть использованы при моделировании процесса.

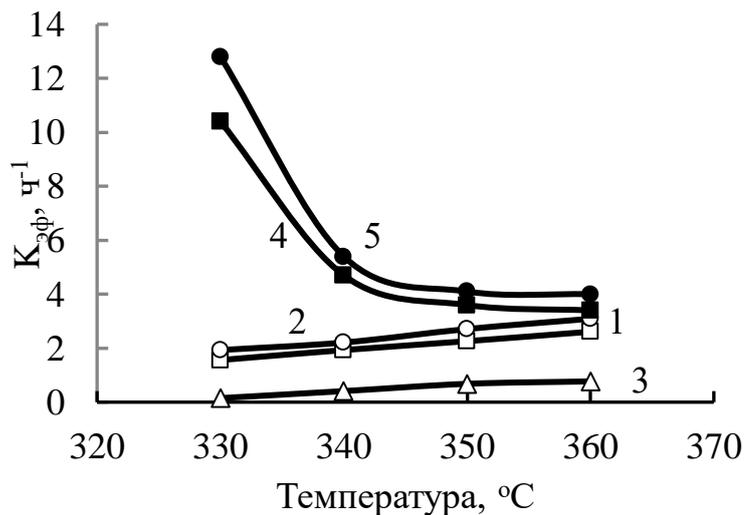
На Рисунке 3.5 приведены данные по эффективным константам скорости реакции гидродесульфуризации k_1 , k_2 , k_3 по общей сере в реакторах Р-1, Р-2 и Р-3, соответственно. Их соотношения k_1/k_3 и k_2/k_3 , характеризующие относительную интенсивность химического превращения в различных реакторах, достаточно объективны и лежат в пределах 4-15. Эффективные константы скорости реакции

гидродесульфуризации k_1 и k_2 в реакторах гидрирования легкой фракции P-1 и P-2 близки между собой (расхождения в значениях связаны с небольшими отличиями в режиме работы P-1 и P-2) и вдвое больше k_3 в реакторе гидрирования тяжелой фракции P-3 [105].



1,2,3 – реакторы, 4 – стабилизатор

Рисунок 3.4 – Трехреакторный блок гидроочистки дизельного топлива с последовательной подачей потоков в реакторы [104]



1 – P-1, 2 – P-2, 3 – P-3, 4 – k_1/k_3 , 5 – k_2/k_3

Рисунок 3.5 – Зависимость эффективных констант скорости реакции реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ от температуры [104]

Аналогично на основе литературных данных [69], полученных в ходе исследования скорости реакции гидродесульфуризации дизельной фракции 180-360 °С и составляющих ее фракций 180-300 °С и 300-360 °С с содержанием общей серы 1,17% масс., 0,92% масс. и 1,47% масс., соответственно, на пилотной установке при температурах 340 °С, 350 °С, 360 °С, давлении 4,0 МПа с варьированием ОСПС, были рассчитаны эффективные показатели кинетических уравнений гидроочистки для первого порядка реакции гидродесульфуризации по общей сере (Таблицы 3.4-3.6). Полученные результаты хорошо соотносятся с результатами расчетов на основе опытных данных (раздел 3.1.), демонстрируя схожие закономерности изменения характеристик процесса: уменьшение содержания общей серы в гидрогенерате с повышением температуры, а также увеличение эффективной константы скорости реакции и энергии активации реакции гидродесульфуризации с повышением ОСПС.

Соответственно изменению содержания общей серы в исходном сырье с его фракционным утяжелением повышается значение средней $E_{ак}$, что предполагает вступление в реакцию трудногидрируемых сернистых соединений.

На основе расчетных данных Таблиц 3.4-3.6 построены графики зависимости $K_{эф}$ от ОСПС для каждой фракции при температурах 340, 350 и 360 °С (Рисунок 3.6) [105].

Для всех кривых на Рисунке 3.6 наблюдается увеличение $K_{эф}$ с повышением температуры, как и для экспериментально полученных данных (Таблица 3.3), однако для одной и той же ОСПС $K_{эф}$ изменяется примерно в пределах единицы при повышении температуры с 340 °С до 360 °С. Наблюдаемые для высоких ОСПС=4-6 ч⁻¹ большие значения констант реакции гидродесульфуризации при одновременном снижении глубины гидрообессеривания объясняются высокой реакционной способностью легкогидрируемых сернистых соединений, чья доля в содержании общей серы по мере утяжеления сырья сокращается, в то время, как более трудногидрируемые компоненты не успевают за столь малый промежуток времени вступить в реакцию, оставаясь непревращенными и составляя общую серу гидрогенерата. В этой связи особый интерес представляет график

зависимости для фракции 300-360 °С (Рисунок 3.6 (в)), где $K_{эф}$ меняется незначительно, как при повышении температуры, так и при росте ОСПС, выходя в дальнейшем на асимптоту к горизонтальной прямой.

Таблица 3.4 – Эффективные константы скорости и энергия активации реакции гидродесульфуризации для фракции 180-300 °С с содержанием общей серы 0,92% масс.

ОСПС, ч ⁻¹ [69]	Температура, °С [69]	Содержание общей серы в гидрогенерате, % масс. [69]	$K_{эф}$, ч ⁻¹	$E_{ак}$, Дж/моль	Средняя $E_{ак}$, Дж/моль
1	340	0,020	3,8	11689	15748
	350	0,017	4,0		
	360	0,015	4,1		
2	340	0,035	6,5	15789	
	350	0,030	6,8		
	360	0,025	7,2		
3	340	0,050	8,7	11912	
	350	0,044	9,1		
	360	0,040	9,4		
4	340	0,068	10,4	17973	
	350	0,060	10,9		
	360	0,050	11,6		
5	340	0,080	12,2	17938	
	350	0,071	12,8		
	360	0,060	13,7		
6	340	0,095	13,6	20360	
	350	0,080	14,7		
	360	0,070	15,5		
7	340	0,110	14,9	14576	
	350	0,097	15,7		
	360	0,090	16,3		

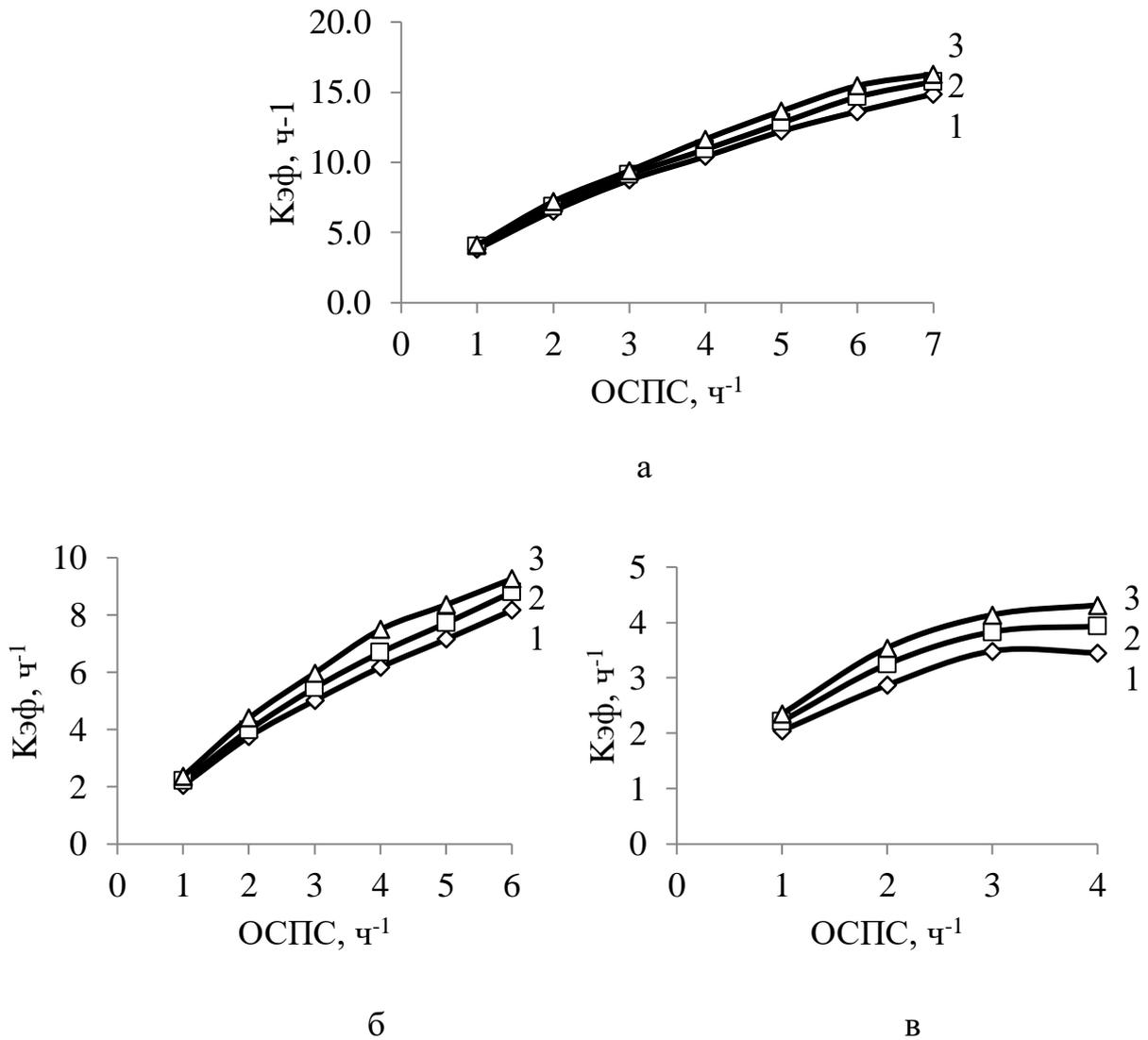
Таблица 3.5 – Эффективные константы скорости и энергия активации реакции гидродесульфуризации для фракции 180-360 °С с содержанием общей серы 1,17% масс.

ОСПС, ч ⁻¹ [69]	Температура, °С [69]	Содержание общей серы в гидрогенизате, % масс. [69]	К _{эф} , ч ⁻¹	Е _{ак} , Дж/моль	Средняя Е _{ак} , Дж/моль
1	340	0,15	2,1	22666	25513
	350	0,13	2,2		
	360	0,11	2,4		
2	340	0,18	3,7	25808	
	350	0,16	4,0		
	360	0,13	4,4		
3	340	0,22	5,0	28114	
	350	0,19	5,5		
	360	0,16	6,0		
4	340	0,25	6,2	31082	
	350	0,22	6,7		
	360	0,18	7,5		
5	340	0,28	7,2	25122	
	350	0,25	7,7		
	360	0,22	8,4		
6	340	0,30	8,2	20288	
	350	0,27	8,8		
	360	0,25	9,3		

Таблица 3.6 – Эффективные константы скорости и энергия активации реакции гидродесульфуризации для фракции 300-360 °С с содержанием общей серы 1,47% масс.

ОСПС, ч ⁻¹ [69]	Температура, °С [69]	Содержание общей серы в гидрогенизате, % масс. [69]	К _{эф} , ч ⁻¹	Е _{ак} , Дж/моль	Средняя Е _{ак} , Дж/моль
1	340	0,19	2,0	22446	30010
	350	0,16	2,2		
	360	0,14	2,4		
2	340	0,35	2,9	33988	
	350	0,29	3,2		
	360	0,25	3,5		
3	340	0,46	3,5	27706	
	350	0,41	3,8		
	360	0,37	4,1		

ОСПС, ч ⁻¹ [69]	Температура, °С [69]	Содержание общей серы в гидрогенизате, % масс. [69]	$K_{эф}$, ч ⁻¹	$E_{ак}$, Дж/моль	Средняя $E_{ак}$, Дж/моль
4	340	0,62	3,5	35899	
	350	0,55	3,9		
	360	0,5	4,3		



1 – 340 °С, 2 – 350 °С, 3 – 360 °С; а – фракция 180-300 °С, б – фракция 180-360 °С, в – фракция 300-360 °С

Рисунок 3.6 – Зависимость эффективных констант скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ от ОСПС

Рассчитанные как на основе литературных данных для лабораторных и

промышленных экспериментов, так и выполненных опытов, значения эффективных констант скоростей реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ (Таблица 3.7) преимущественно лежат в диапазоне значений в пределах от 1 до 20 ч⁻¹ для различного фракционного состава исходного сырья независимо от количественного содержания и вида серусодержащих примесей что позволяет с учетом определенных в разделе 3.1 значений $K_{эф}=0,6-47,0$ ч⁻¹, представляющих максимально возможные границы отклонения в диапазоне температур 250-350 °С, использовать для дальнейшего математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей значения констант скорости реакции гидродесульфуризации в диапазоне 1-16 ч⁻¹.

Таблица 3.7 – Диапазон значений расчетных $K_{эф}$ для литературных и опытных данных

Исходное сырье	Содержание общей серы, % масс.	Глубина обессеривания, %	Диапазон температур, °С	Диапазон значений $K_{эф}$, ч ⁻¹	Ссылки
Фракция 180-320 °С	2,09	26,56-99,98	250-350	0,6-47,0	Таблицы 3.1, 3.3
1 поток	1,05-1,25	97,1-97,6	330-360	6,1-6,2	[102]
2 поток	1,0-1,10	90,0-97,3			
Фракция 180-360 °С	1,17	74,4-90,6	340-360	2,1-9,3	[67]
Фракция 180-300 °С	0,92	88,0-90,5		3,8-16,3	
Фракция 300-360 °С	1,47	57,8-90,5		2,0-4,3	

Выводы к главе 3

1. Полученные на лабораторной установке результаты гидроочистки прямогонной дизельной фракции 180-320 °С предполагают кинетическую область протекания процесса, осложненную внешнедиффузионным сопротивлением, о чем свидетельствует уменьшение содержания общей серы в гидрогенерате при повышении температуры и увеличение эффективной константы скорости

реакции гидродесульфуризации при сохранении глубины обессеривания с повышением ОСПС, соответственно.

2. Для математического моделирования процесса гидроочистки от серусодержащих примесей при описании реакций гидродесульфуризации удовлетворительно может быть использовано уравнение кинетики с первым порядком реакции по общей сере.

3. На основе литературных данных для лабораторных и промышленных экспериментов и выполненных опытов значения эффективных констант скоростей реакций гидродесульфуризации $K_{эф}$ для дальнейшего математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей приняты в диапазоне 1-16 ч⁻¹.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

4.1. Недостатки характеристики сырья гидроочистки по классам серусодержащих примесей в виде псевдокомпонентов

Рассмотренные кинетические модели процесса гидроочистки [71, 72, 92] с количественным представлением сернистых соединений с помощью значения общей серы никак не учитывают реакционную активность индивидуальных серусодержащих соединений и ограничены только определением соответствующих этим значениям эффективных характеристик кинетических уравнений.

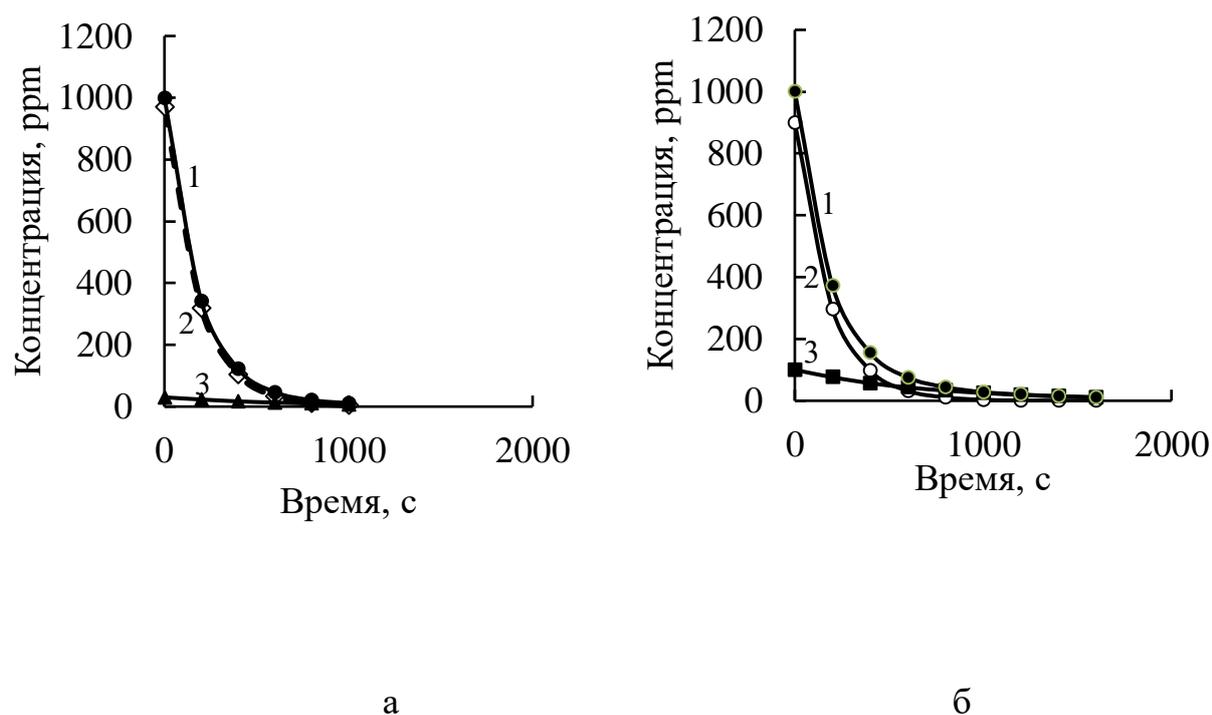
Наболее адекватный с теоретических позиций подход к решению задачи путем описания исходного сырья процесса гидроочистки по каждому индивидуальному серусодержащему соединению очевидно неприемлем с аналитической точки зрения, поскольку не все соединения из их многообразия могут быть идентифицированы, особенно при низких значениях концентраций. Этот подход также неприемлем с практических позиций, поскольку для расчета констант скорости и энергии активации реакции гидродесульфуризации в модельных системах каждого сераорганического компонента потребуется его сложно реализуемое выделение из исходного сырья в количестве, достаточном для неоднократных опытных пробегов с целью исследования кинетики гидроочистки. Если же ограничиться отслеживанием изменений концентрации отдельных легко идентифицируемых компонентов (бензотиофен, 4,6-диметилдибензотиофен и т.д.), то неучтенными могут оказаться соединения, относимые к легкогидрируемым, например, дисульфидам, но при этом трудно вступающие в реакцию взаимодействия с водородом из-за длинной углеводородной части [4]. Ко всему прочему, возможность качественного и количественного определения индивидуальных серусодержащих соединений

непосредственно на лабораторной установке в потоке без дополнительного оборудования отсутствует, а длительные пилотные и промышленные исследования процесса гидроочистки сопровождаются многочисленными возмущениями (колебания расходов сырья и его состава по сераорганике, температуры процесса, продолжительности контакта сырья с катализатором, дезактивация катализатора), что не позволяет достаточно верно рассчитывать константы кинетических уравнений. Получение более точных значений последних требует проведения широкого ряда экспериментов с разнообразным варьированием параметров, что в последствии затрудняет адаптацию указанных моделей под изменение исходного сырья, поступающего на установку.

Использование понятия «псевдокомпонент» в трактовке разных авторов [78, 79, 106] при математическом моделировании процесса гидроочистки от серусодержащих примесей может приводить к неопределенности формирования исходных данных для такого моделирования, поскольку отсутствуют обоснованные критерии формирования псевдокомпонентов, что не позволяет затем однозначно оценивать конечные результаты расчетов. Это объясняется разными причинами: некоторой условностью деления сернистых примесей по степени реакционной активности, которую трудно определить экспериментально и теоретически для многих индивидуальных соединений, с одной стороны, а с другой, в качестве одного псевдокомпонента может выступать целая совокупность серусодержащих соединений, имеющих различную скорость превращения даже в границах гомологического ряда одного структурного класса, не говоря уже о разных классах веществ. Кроме того, на целевую функцию, характеризующую оптимальную эффективность технологии по величине объема загружаемого в реакторный блок процесса гидроочистки катализатора, будет существенно влиять продолжительность контакта реакционной смеси с катализатором до достижения требуемой глубины очистки исходного сырья по всей совокупности сераорганических компонентов с учетом как их количественных (содержание суммарное и индивидуальное), так и

качественных (константа скорости и энергия активации реакции гидродесульфуризации) показателей.

Расчет нескольких вариантов процесса гидроочистки модельного дизельного топлива с одинаковым значением содержания общей серы равным 1000 ppm, но с различным соотношением легко- и трудногидрируемых условных псевдокомпонентов с константами скорости реакции гидродесульфуризации, соответственно, 20 и 5 ч⁻¹, показал, что для процесса, реализуемого в единичном реакторе, по мере увеличения концентрации трудногидрируемых сераорганических псевдокомпонентов в исходном сырье лимитирующая качество очистки дизельного топлива роль постепенно переходит от легкогидрируемого к трудногидрируемому псевдокомпоненту (Рисунок 4.1).



1 – общее содержание сераорганических веществ; 2 – легкогидрируемые вещества (псевдокомпонент 1); 3 – трудногидрируемые вещества (псевдокомпонент 2);
 а – доля трудногидрируемого компонента $Z=0,03$,
 б – доля трудногидрируемого компонента $Z=0,1$

Рисунок 4.1 – Результаты расчета кинетики гидроочистки модельного дизельного топлива [107]

Если при доле трудногидрируемого псевдокомпонента в общем количестве серусодержащих веществ $Z=0,03$ содержание общей серы в гидрогенизате составляет 50 ppm, причем концентрация легкогидрируемого псевдокомпонента составляет 36,76 ppm, а трудногидрируемого – 13,24 ppm при времени гидрирования 589 с, и процесс гидрирования в целом по времени лимитируется количеством легкогидрируемого псевдокомпонента, то при увеличении доли трудногидрируемого псевдокомпонента до $Z=0,1$ с прежней концентрацией общей серы в очищенном дизельном топливе 50 ppm концентрация легкогидрируемого псевдокомпонента составляла 22,43 ppm, а трудногидрируемого – 27,57 ppm при времени гидрирования 657 с и процесс гидрирования в целом по времени стал лимитироваться содержанием трудногидрируемого псевдокомпонента. Дальнейшее увеличение Z до 0,3 привело к увеличению продолжительности гидрирования до 1035 с. Увеличение глубины гидрообессеривания дизельного топлива до 10 ppm в условиях приведенного выше расчета показало, что продолжительность гидрирования резко возросла, соответственно, до 1000 (Рисунок 4.1, а), 1400 (Рисунок 4.1, б) и 2200 с. Таким образом, углубление очистки в 5 раз требует двукратного увеличения времени контакта реакционной смеси с катализатором и, соответственно, объема загружаемого в реактор катализатора (Таблица 4.1) [84, 87].

Выполненные расчеты показали, что представление совокупности серусодержащих примесей даже в виде всего двух псевдокомпонентов с найденной экспериментально константой скорости реакции гидродесульфуризации может привести к существенной ошибке в расчете реактора при изменении концентраций индивидуальных сераорганических соединений в очищаемом дизельном топливе. Для значительного числа реальных сераорганических веществ в составе псевдокомпонента ошибки расчета могут возрасти в еще большей мере, что подчеркивает необходимость более корректного учета псевдокомпонентов и их реакционных характеристик при создании математической модели процесса.

Таблица 4.1 – Влияние доли трудногидрируемого псевдокомпонента в общем количестве серусодержащих веществ в модельном дизельном топливе (Z) на показатели гидроочистки исходного сырья до уровня 95% [84, 87]

Параметры	Массовая доля трудно гидрируемого псевдокомпонента в общем количестве серусодержащих веществ					
	0,20	0,15	0,10	0,07	0,05	0,03
Содержание серы в исходном сырье, ppm						
– общей	1000	1000	1000	1000	1000	1000
– легкогидрируемой	800	850	900	930	950	970
– трудногидрируемой	200	150	100	70	50	30
Содержание серы в гидрогенизате, ppm						
– общей	50	50	50	50	50	50
– легкогидрируемой	2,54	6,19	14,43	22,43	29,09	36,76
– трудногидрируемой	47,45	43,81	35,56	27,57	20,90	13,24
Продолжительность процесса до достижения степени очистки, с						
– 95%	1035	886	744	670	627	589
– 99%	2200	1950	1600	1400	1200	1000

Но если использование эффективных характеристик в вычислениях позволяет хотя бы судить об общей специфике и закономерностях химических превращений тех или иных псевдокомпонентов в определенных условиях, то объективные проблемы возникают при расчете реакторных блоков, отличных от однореакторных или эквивалентных им схем с последовательным и/или параллельным расположением реакторов, являющихся менее эффективными по сравнению с технологиями, предусматривающими раздельное гидрообессеривание предварительно разделенного на две фракции сырья разного состава. Это связано с тем, что соединения одного гомологического ряда имеют большой разброс по температурам кипения (Таблица 4.2). Следовательно, при использовании для проектирования таких установок самостоятельных для каждого реактора математических моделей с различными характеристиками

сырья потребуется в зависимости от количества реакторов двух- или трехкратное увеличение аналитических исследований состава исходного сырья, чтобы для каждого реактора учесть содержание каждого структурного класса или их совокупности в поступающем сырье.

Таблица 4.2 – Температуры кипения серусодержащих веществ [108]

Серусодержащее вещество	Температура кипения, °С
Диаллилдисульфид	180
Фенилвинилсульфид	180
Дибутилсульфид	188
Метилфенилсульфид	188
Дипропилдисульфид	196
Н-октилмеркаптан	199
Этилфенилсульфид	204
Диизопентилсульфид	211
Н-нонилмеркаптан	220
Бензотиофен	221
Аллилфенилсульфид	224
Дипентилсульфид	229
Дибутилдисульфид	236
Н-децилмеркаптан	240
Метилбензотиофены	243±9
2-фенилтиофен	256
Н-ундецилмеркаптан	257
Этилбензотиофены	258±9
Дигексилсульфид	260
Пропилбензотиофены	274±9
Н-додecilмеркаптан	277
Бутилбензотиофены	291±9
Дифенилсульфид	294
Дигептилсульфид	298
Пентилбензотиофены	307±11
Дифенилдисульфид	310
Дибензотиофен	333
Дибензилсульфид	335

Метилдибензотиофены	349 ± 11
Этилдибензотиофены	359 ± 11
Пропилдибензотиофены	372 ± 11

Как следует из Таблицы 4.2, серусодержащие вещества различных классов имеют близкие температуры кипения, например, н-нонилмеркаптан и метилтиофен кипят при 220 и 221 °С, соответственно.

Авторами [68] были проанализированы составы нескольких дизельных фракций с содержанием общей серы 0,6% масс., 1,0 % масс. и 1,7% масс. (Таблица 4.3). Сопоставление группового состава серусодержащих примесей показало их одинаковый качественный групповой состав для различных видов исходного сырья при отличном друг от друга количественном содержании отдельных структурных групп. Таким образом, серусодержащие соединения, принадлежащие к одной структурной группе, могут произвольно распределяться по всем фракциям исходного сырья, что делает невозможным корректное моделирование схем реакторных блоков с отдельной гидроочисткой легкой и тяжелой широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья по псевдокомпонентам, объединяющим серусодержащие примеси одной структурной группы.

Таблица 4.3 – Состав серусодержащих примесей в исходном сырье с различным содержанием общей серы [68]

Наименование	Содержание общей серы, % масс.		
	0,6	1,0	1,7
Сумма серусодержащих примесей, % масс.	4,1	6,2	10,1
В том числе:			
Диалкилсульфиды	0,50	0,60	0,80
Тиамонцикланы	0,20	0,40	0,70
Тиацикланы	0,20	0,45	0,80
Тиатрицикланы	0,60	0,70	0,90
Тиатетрацикланы	0,20	0,25	0,30
Нафтенобензотиофаны	0,10	0,15	0,20
Динафтенобензотиофаны	0,10	0,15	0,20
Нафтенотиофены	0,30	0,40	0,50
Алкилтиофены	0,40	0,70	1,20
Бензотиофены	1,00	1,60	2,80
Нафтенобензотиофены	0,20	0,40	0,90
Динафтенобензотиофены	-	-	0,1
Дибензотиофены	0,30	0,40	0,70

4.2. Обоснование понятия «сераорганический псевдокомпонент узкой фракции»

Поскольку характеристика исходного сырья процесса гидроочистки на основе псевдокомпонентов, объединяющих серусодержащие примеси одного или нескольких гомологических рядов становится неприемлемой при разработке реакторных схем с отдельным гидрированием двух широких фракций, полученных ректификацией исходного сырья, то предлагается новый принцип формирования псевдокомпонентов.

Для решения задачи адекватного представления сырья гидроочистки предлагается условно разделять исходное дизельное топливо на N узких фракций, в каждой из которых совокупность сернистых соединений рассматривается как один псевдокомпонент, характеризуемый общим содержанием серы, для которого

константа скорости реакции гидродесульфуризации может быть достаточно легко определена экспериментально. Один псевдокомпонент может включать в себя сераорганические вещества с близкими температурами кипения как одного структурного класса, так и различных классов. Например, фракция 220-230 °С может содержать *n*-нонилмеркаптан, бензотиофен, аллилфенилсульфид и дипентилсульфид с температурами кипения, соответственно, 220, 221, 224, 229 °С при существенно разной истинной скорости реакции гидродесульфуризации индивидуальных серусодержащих соединений.

Таким образом, исходное сырье – прямогонная дизельная фракция с содержанием общей серы 3-0,6% об. в зависимости от природы нефти – подвергается разгонке (Рисунок 4.3) с выделением узких 5-10% об. фракций, в каждой из которых все серусодержащие примеси рассматриваются совокупно без идентификации индивидуальных соединений и даже классов соединений как один обобщенный сераорганический компонент (псевдокомпонент), характеризуемый анализом на общую серу [107].

Диапазон пределов температур кипения фракций может быть как одинаков для всех псевдокомпонентов, так и различен, но для компьютерных расчетов удобнее использовать узкие фракции с одинаковыми и конечными, неприближенными, объемными вкладами в очищаемом сырье, например, 10 фракций по 10% об. или 16 фракций по 6,25% об. [107].

Приемлемость предложенного метода формирования сераорганических псевдокомпонентов оценивалась методом математического моделирования на основе сопоставления процессов гидроочистки моделей дизельного топлива в реакторных блоках с различными технологическими особенностями.

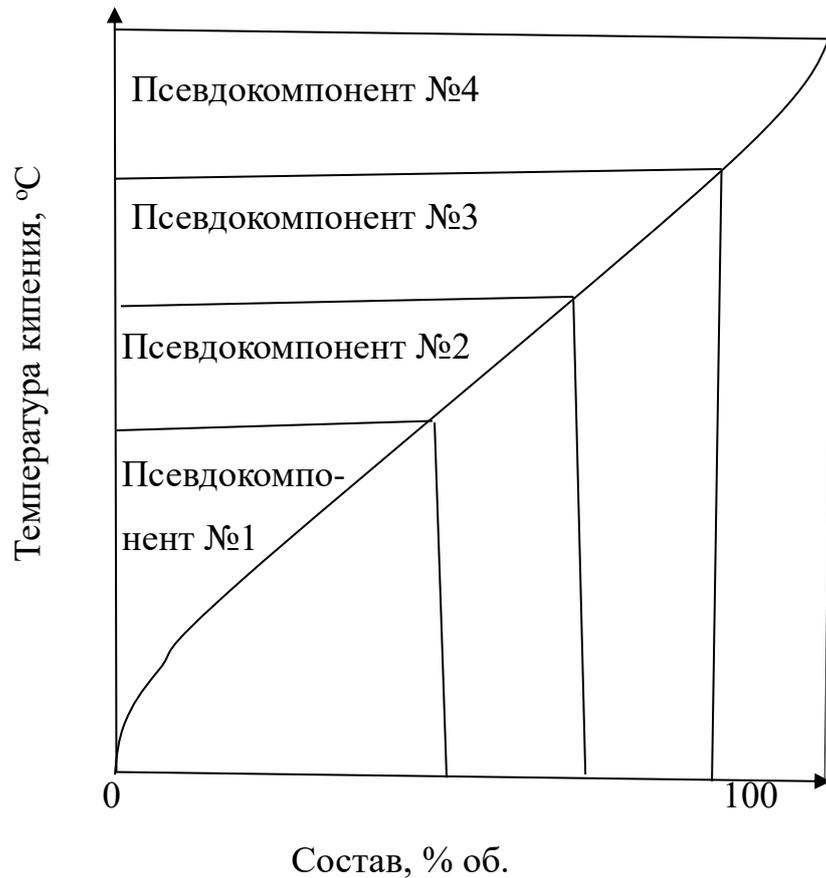


Рисунок 4.3 – Формирование узких фракций исходного сырья с четырьмя сераорганическими псевдокомпонентами по кривой разгонки [107]

В качестве допущения при формировании математической модели было принято, что реакции гидродесульфуризации псевдокомпонентов описываются как изотермические реакции первого порядка, протекающие в реакторе с гидродинамикой идеального вытеснения без специфичных диффузионных ограничений при постоянстве прочих параметров (расход сырья, давление, температура, расход ВСГ, активность катализатора и удельный объемный расход сырья по отношению к объему катализатора), что позволяло достаточно корректно сопоставлять между собой результаты расчета при варьировании числа узких фракций и распределения общей серы между ними.

Модель кинетики процесса гидроочистки, например, для N сераорганических псевдокомпонентов имеет следующий вид системы уравнений [107, 109]:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dC_{S1}}{d\tau} &= -K_1 C_{S1} \\
 \frac{dC_{S2}}{d\tau} &= -K_2 C_{S2} \\
 \frac{dC_{S3}}{d\tau} &= -K_3 C_{S3} \\
 &\dots \\
 \frac{dC_{SN}}{d\tau} &= -K_N C_{SN}
 \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

где C_{Si} и K_i – концентрация i -ого сераорганического псевдокомпонента и константа скорости реакции гидродесульфуризации i -ого псевдокомпонента, соответственно.

Полученная модель позволяет рассчитать время контакта реакционной смеси с катализатором τ для достижения концентрации общей серы C_{RS_τ} меньше допустимой концентрации общей серы в гидрогенизате $C_{SДОП}$:

$$C_{RS_\tau} = C_{S1} + C_{S2} + C_{S3} + \dots + C_{SN} < C_{SДОП}. \quad (4.2)$$

Для выполнения численных расчетов по математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива с характеристикой исходного сырья по сераорганике как псевдокомпонентов, содержащихся в узких фракциях, была разработана универсальная компьютерная программа расчета, позволяющая рассчитывать как единичный реактор гидроочистки, так и блок из двух реакторов с отдельной гидроочисткой сырья, предварительно разделенного на широкие легкую и тяжелую фракции. Программа, защищенная свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ [110], позволяет варьировать число узких фракций, концентрацию в них сераорганических псевдокомпонентов и значения их констант скоростей реакции гидродесульфуризации, рассчитывать изменение концентрации сераорганических псевдокомпонентов во времени, время пребывания реакционной смеси в реакторе до достижения необходимой глубины

очистки сырья, объем катализатора в каждом реакторе в зависимости от распределения узких фракций исходного сырья между легкой и тяжелой широкими фракциями, а также определять наиболее рациональную границу деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции (приложение 1). В приложении 2 приведен пример расчета двухреакторного блока.

4.3. Обоснование распределения констант скоростей реакции гидродесульфуризации по сераорганическим псевдокомпонентам узких фракций

В качестве способа учета разной реакционной способности сернистых соединений исходного сырья в математической модели принята эффективная константа скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ для сераорганического компонента каждой узкой фракции, которая в соответствии с теоретическими представлениями о реакции гидродесульфуризации уменьшается сообразно увеличению температуры кипения узких фракций, описывающих состав исходного сырья. Для реального сырья $K_{эф}$ может быть экспериментальным путем определена индивидуально для всех сераорганических псевдокомпонентов в ходе отдельной гидрообработки предварительно разделенного на узкие фракции исходного сырья.

По литературным данным лабораторных и промышленных экспериментов и выполненным опытам значения эффективных констант скоростей реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ лежат в диапазоне 1-16 ч⁻¹, но отличаются большим разбросом значений, связанным с видом очищаемого сырья и условиями проведения процесса. Поскольку лимитирующее действие на время протекания реакции до достижения требуемой глубины обессеривания, а, следовательно, на объем необходимого для этого катализатора оказывают наиболее трудногидрируемые сернистые соединения, то наиболее важной величиной при математическом моделировании абстрактного исходного сырья становится

соответствующее реакционной активности таких компонентов минимальное значение константы скорости реакции гидродесульфуризации.

В Таблице 4.4 представлены результаты математического моделирования единичного реактора при представлении исходного сырья в виде 16 узких фракций с разными диапазонами значений эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$: 1-16 ч⁻¹, 2-32 ч⁻¹, 0,5-8 ч⁻¹, 1-8 ч⁻¹ и 1-4 ч⁻¹.

Таблица 4.4 – Результаты математического моделирования единичного реактора при представлении исходного сырья в виде 16 узких фракций с разными диапазонами значений эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$

Время, ч	Концентрация общей серы, ppm, при представлении исходного сырья в виде 16 узких фракций с изменением $K_{эф}$ в диапазоне				
	$K_{эф} = 1-16 \text{ ч}^{-1}$	$K_{эф} = 2-32 \text{ ч}^{-1}$	$K_{эф} = 0,5-8 \text{ ч}^{-1}$	$K_{эф} = 1-8 \text{ ч}^{-1}$	$K_{эф} = 1-4 \text{ ч}^{-1}$
0	17000,00	17000,00	17000,00	17000,00	17000,00
1,0	751,93	272,78	1257,74	763,52	772,79
2,0	272,81	36,66	751,95	276,91	281,71
3,0	99,85	-	452,15	100,98	102,87
4,0	36,66	-	272,82	36,95	37,61
5,0	13,48	-	164,95	13,55	13,77
6,0	-	-	99,86	-	-
7,0	-	-	60,50	-	-
8,0	-	-	36,67	-	-
9,0	-	-	22,23	-	-
10,0	-	-	13,48	-	-
Конечное время, ч	5,30	2,65	10,60	5,30	5,32

При слишком высоком принятом значении константы скорости реакции гидродесульфуризации для самой трудногидрируемой узкой фракции $K_{16} = 2 \text{ ч}^{-1}$ процесс гидроочистки может неадекватно резко ускоряться, сокращая конечное время пребывания реакционной смеси в реакторе в 2 раза с 5,30 ч до 2,65 ч по сравнению с $K_{16} = 1 \text{ ч}^{-1}$ ввиду незначительного (6,25% об.) содержания

трудногидрируемых компонентов относительно общего количества серосодержащих примесей. Заниженное же значение $K_{16}=0,5 \text{ ч}^{-1}$ будет искусственно увеличивать данный показатель (10,60 ч). Максимальное же значение эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации самого легкогидрируемого псевдокомпонента по существу ограничено только рациональным подходом к составлению модели из-за своего незначительного вклада в общее время реакции ввиду содержания в количестве 6,25% об. по отношению ко всему объему исходного сырья ($K_{эф}=1-8 \text{ ч}^{-1}$ и $K_{эф}=1-4 \text{ ч}^{-1}$). Поэтому для дальнейших расчетов по математической модели принят диапазон значений эффективных констант скорости реакции гидродесульфуризации для узких фракций $K_{эф}=1-16 \text{ ч}^{-1}$, обеспечивающий ведение процесса при слегка завышенных времени реакции гидродесульфуризации и объеме загружаемого в реактор катализатора, соответственно, но позволяющий выполнять сопоставление результатов расчетов различных вариантов ведения процесса.

В качестве закона изменения эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации псевдокомпонентов для каждой i -ой узкой фракции принят как наиболее простой и отражающий теоретические представления о процессе линейный принцип их уменьшения по мере перехода от низкокипящих к высококипящим фракциям по уравнению:

$$K_i=N-(i-1). \quad (4.3)$$

Кроме того, эффективный, включающий в себя влияние различных факторов условий процесса, характер константы скорости реакции гидродесульфуризации также позволяет в определенной мере учитывать активность катализатора в зависимости от его свойств. Тогда значения констант скорости реакции гидродесульфуризации $K_{эф}$ в диапазоне $1-16 \text{ ч}^{-1}$ можно считать характерными для активного катализатора, диапазон $K_{эф}=2-32 \text{ ч}^{-1}$ будет соответствовать сверхактивному катализатору, а диапазон $K_{эф}=0,5-8 \text{ ч}^{-1}$ сможет характеризовать

малоактивный катализатор.

4.4. Обоснование необходимого числа узких фракций для описания исходного сырья

Число узких фракций, на которое разделяется исходное сырье, и, соответственно, число сераорганических псевдокомпонентов принимается расчетчиком из следующих соображений: увеличение числа узких фракций должно увеличить степень адаптации модельного сырья к реальному, повышая при этом адекватность математической модели, но, с другой стороны, увеличение числа узких фракций приводит к возрастанию объема предварительного эксперимента по разделению исходного сырья на узкие фракции и проведению гидроочистки каждой из них для определения эффективной константы скорости реакции гидродесульфуризации соответствующего псевдокомпонента.

С целью определения влияния числа узких фракций на точность решения задачи гидроочистки было выполнено математическое моделирование единичного реактора гидроочистки мощностью $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ по исходному модельному дизельному топливу, в котором серусодержащие примеси группировались в 1, 2, 4, 8 или 16 сераорганических псевдокомпонентов, последовательно объединяющих все более трудно гидрируемые сернистые соединения по мере увеличения их температур кипения и молекулярной массы. Предполагается гидрирование исходного сырья целиком и с условным разделением на 2, 4, 8 и 16 узких фракций, в каждой из которых находился один сераорганический псевдокомпонент с рассчитанной по уравнению (4.3) константой скорости реакции гидродесульфуризации для каждой i -ой узкой фракции.

Концентрация сераорганических компонентов для модельного дизельного топлива в соответствующих узких фракциях принята последовательно возрастающей и равной содержанию общей серы:

$$C_{Si}=2000*i, \quad (4.4)$$

Допустимое содержание общей серы в очищенном дизельном топливе принято равным 10 ppm. При гидрировании исходного сырья без условного деления его на узкие фракции, т.е. при $N=1$, константа скорости реакции гидродесульфуризации обобщенного сераорганического псевдокомпонента принята равной 1 ч^{-1} с допущением, что процесс гидроочистки лимитируется наиболее трудногидрируемым псевдокомпонентом, находящимся в 16-ой фракции и имеющим одновременно наиболее высокую концентрацию. При $N=2, 4, 6, 8$ значения констант скоростей реакции гидродесульфуризации разрабатываемых узких фракций приравнивались к меньшей константе скорости исходной узкой фракции деления сырья на 16 фракций, формирующей данную узкую фракцию. Например, первая из 8 узких фракций имела константу скорости второй из 16 узких фракций, первая из 4 формируемых узких фракций имела константу скорости четвертой из 16 узких фракций, первая из 2 формируемых узких фракций имела константу скорости восьмой из 16 узких фракций. Это естественно приводило к некоторому избытку рассчитываемого объема загружаемого в реактор катализатора, но гарантировало обеспечение заданной глубины очистки дизельного топлива – 10 ppm. Результаты расчета приведены в Таблице 4.5.

Как следует из Таблицы 4.5, более высокий уровень детализации состава исходного сырья позволяет рассчитать более точное и существенно меньшее значение объема загружаемого в реактор катализатора. Результаты расчета подтверждают необходимость деления сырья на большее количество узких фракций, чтобы исключить влияние возможных погрешностей вычислений при использовании приблизительных значений констант скоростей реакции гидродесульфуризации.

Поскольку выполняемый по данной методике расчет объема загружаемого в реактор катализатора неизбежно оказывается несколько завышенным, был рассмотрен ряд вариантов расчета реактора, когда константа скорости реакции

гидродесульфуризации объединенных псевдокомпонентов не минимизировалась, а приравнивалась к средней величине.

Таблица 4.5 – Результаты математического моделирования единичного реактора для разного количества узких фракций при минимизации значения константы скорости реакции гидродесульфуризации для объединенных сераорганических псевдокомпонентов

Время, ч	Концентрация общей серы, ppm, при числе узких фракций				
	16	8	4	2	1
0	17000,00	17000,00	17000,00	17000,00	17000,00
1,0	751,93	1446,76	2675,85	4598,54	6253,64
2,0	272,81	525,42	981,14	1691,52	2300,47
3,0	99,85	192,95	360,90	622,25	846,25
4,0	36,66	70,96	132,76	228,90	311,30
5,0	13,48	26,10	48,84	84,20	114,52
6,0	-	-	17,97	30,98	42,13
7,0	-	-	-	11,39	15,50
Конечное время, ч	5,30	5,96	6,59	7,13	7,44
Объем катализатора, м ³	529,84	595,95	658,59	713,06	743,81
Значение констант, ч ⁻¹	16;15;14;13;12; 11;10;9; 8;7;6;5;4;3;2;1;	15; 13; 11; 9; 7; 5; 3;1	13;9;5;1	9;1	1

В Таблице 4.6 приведены результаты математического моделирования единичного реактора со значениями констант скоростей скорости реакции гидродесульфуризации для каждой формируемой узкой фракции, принятыми равными среднему значению из констант для формирующих ее узких фракций при делении исходного сырья на 16 узких фракций. Так, для первой узкой фракции для исходного сырья, описываемого с помощью 8 узких фракций, константа скорости реакции гидродесульфуризации принята равной среднему значению констант скорости реакции гидродесульфуризации первой и второй узких фракции при делении исходного сырья на 16 узких фракций.

Таблица 4.6 – Результаты математического моделирования единичного реактора для разного количества узких фракций при усреднении значения константы скорости реакции гидродесульфуризации для объединенных сераорганических псевдокомпонентов

Время, ч	Концентрация общей серы, ppm, при числе узких фракций				
	16	8	4	2	1
0	17000,00	17000,00	17000,00	17000,00	17000,00
0,5	1257,72	1906,59	2128,75	1321,15	242,05
1,0	751,93	877,45	596,90	138,73	-
1,5	452,14	410,58	170,50	14,61	-
2,0	272,81	193,27	48,82	-	-
2,5	164,95	91,17	13,98	-	-
3,0	99,85	43,04	-	-	-
3,5	60,49	20,33	-	-	-
4,0	36,66	-	-	-	-
4,5	22,23	-	-	-	-
5,0	13,48	-	-	-	-
Конечное время, ч	5,30	3,97	2,63	1,58	0,87
Объем катализатора, м ³	529,84	397,29	263,42	158,43	87,48
Значение констант, ч ⁻¹	16;15; 14; 13;12; 11; 10;9; 8; 7; 6; 5; 4; 3; 2; 1;	15,5; 13,5; 11,5; 9,5; 7,5; 5,5; 3,5;1,5	14,5; 10,5;6,5; 2,5	12,5;4,5	8,5

Сравнение двух вариантов учета констант скоростей реакции гидродесульфуризации при объединении сераорганических псевдокомпонентов (Таблицы 4.5 и 4.6) показало, что принцип усреднения констант неприемлем в силу чрезмерно заниженных результатов конечного времени пребывания реакционной смеси в реакторе из-за принятия высоких значений констант скоростей реакции гидродесульфуризации. Для одинаковых исходных данных расчета с разбивкой исходного сырья на 16 узких фракций расчетный объем загружаемого катализатора 529,84 м³ на 28,7% меньше, чем значение (743,81 м³) при описании сырья в виде единого потока с общим усредненным псевдокомпонентом и минимальной константой скорости реакции

гидродесульфуризации равной 1 ч^{-1} , то есть погрешность расчета завышена и относительно невелика. При описании исходного сырья в виде единого потока с общим усредненным псевдокомпонентом и усредненной константой скорости реакции гидродесульфуризации равной $8,5 \text{ ч}^{-1}$ расчетный объем загружаемого катализатора составляет всего $7,48 \text{ м}^3$ и является явно ошибочным.

Анализ результатов расчетов показал, что увеличение числа узких фракций, на которое разбивают исходное сырье гидроочистки с соответствующим объединением всех сераорганических компонентов каждой фракции в один псевдокомпонент, позволяет повысить точность расчета процесса гидроочистки по модели. При этом для получения достаточно приемлемого решения задачи расчета реакторного блока (с несколько завышенными результатами по продолжительности контакта реакционной смеси с катализатором и объема загружаемого в реактор катализатора, соответственно) приемлемо ограничиться делением сырья на 8-16 узких фракции, для которых экспериментально могут быть определены физико-химические характеристики процесса гидроочистки.

4.5. Верификация математической модели гидроочистки дизельного топлива с представлением состава сырья по серусодержащим примесям в виде сераорганических псевдокомпонентов, распределенных по узким фракциям исходного сырья

В качестве контрольного объекта для оценки валидации разработанной математической модели была принята установка гидроочистки дизельного топлива Л-24-6 Рязанского НПЗ, параметры работы которой детально изложены в [104]. Реакторный блок этой установки из трех реакторов функционировал с последовательной подачей потоков в реакторы гидроочистки (Рисунок 3.4). Поскольку эта схема эквивалентна единичному реактору с загрузкой катализатора, равной суммарной загрузке всех трех аппаратов, то по математической модели был рассчитан единичный реактор, для которого был подобран вариант

распределения общей серы C_{Si} по 16 псевдокомпонентам (Рисунок 4.5) в форме, учитывающей повышенное содержание трудногидрируемых сераорганических компонентов в высококипящих фракциях исходного сырья:

$$C_{Si} = 15000 - 300 \cdot G_i + 3 \cdot G_i^2, \quad (4.5)$$

где G_i – отбор i -ой узкой фракций с 1 по 16, % об.

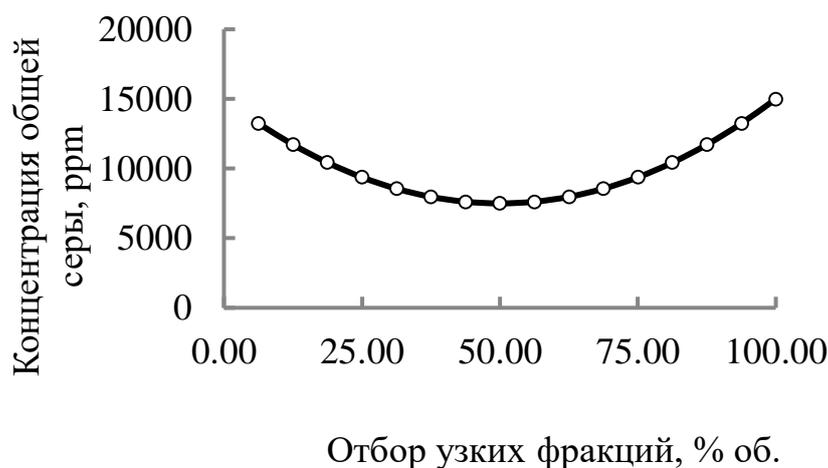


Рисунок 4.4 – Распределение общей серы по псевдокомпонентам узких фракций [111]

В расчете также была принята насыпная плотность загружаемого в реакторы катализатора 750 кг/м^3 . Результаты моделирования единичного реактора приведены в Таблице 4.7.

Загрузка катализатора в единичный реактор, эквивалентный по эффективности промышленным реакторам [104] (P-1 и P-2 работают параллельно, суммарный гидрогенизат поступает в P-3), составила 56,1 т, что всего на 0,71% отн. меньше фактической суммарной загрузки 56,5 т.

Таблица 4.7 – Сравнение расчетных и контрольных данных при моделировании реактора гидроочистки с учетом 16 узких фракций [111, 112]

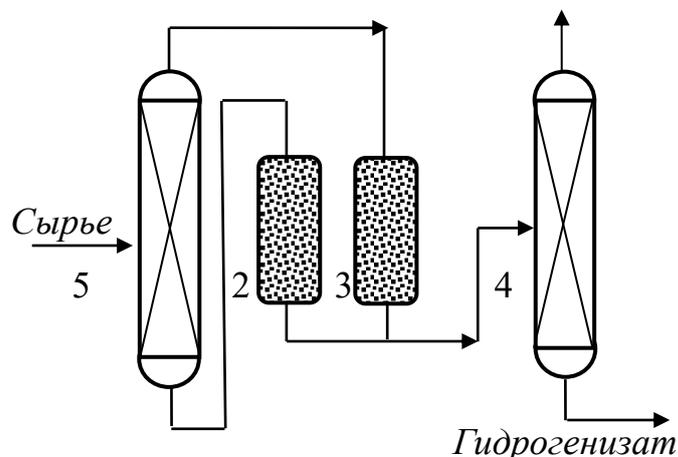
Параметры	Промышленный блок (Рисунок 3.4) [104]		Расчетный блок
	Р-1 и Р-2	Р-3	Один реактор
Расход исходного сырья, м ³ /ч	68 и 68	136	136
Концентрация серы, ppm:			
– на входе в реактор	10500-12500	655	10000
– на выходе из реактора	500 и 810	300	300
ОСПС, ч ⁻¹	1,75-1,80	1,75-1,80	2
Температура, °С	360	360	360
Время реакции, ч	0,55-0,58	0,55-0,58	1,1
Объем катализатора, м ³	–	–	74,8
Катализатор, т	12,5 и 12,6	31,4	56,1

Таким образом, анализ результатов расчетов единичного моделируемого реактора и характеристик соответствующего промышленного реакторного блока установки гидроочистки позволяет считать разработанную математическую модель вполне приемлемой для оценки расчетной эффективности сопоставляемых схем реакторных блоков процесса гидроочистки дизельного топлива.

4.6. Математическое моделирование реакторных блоков установки гидроочистки дизельного топлива при ее модернизации

Обоснованная расчетами приемлемая сходимость результатов математического моделирования и данных для промышленного реактора (раздел 4.5) позволила далее перейти к моделированию работы различных схем компоновки реакторных блоков. Было оценено необходимое изменение загрузки катализатора в реакторный блок модернизируемой установки Л-24-6 для обеспечения углубления очистки дизельного топлива от серы с 300 до 10 ppm, а также рассмотрен вариант реконструкции установки, когда исходное сырье предварительно фракционируется на легкую и тяжелую широкие

фракции, которые далее гидрируются отдельно (Рисунок 4.5).



5 – ректификационная колонна, 2 – реактор Р-1 для гидрирования легкой широкой фракции исходного сырья, 3 – реактор Р-2 для гидрирования тяжелой широкой фракции исходного сырья, 4 – стабилизатор

Рисунок 4.5 – Компоновка реакторного блока с отдельным гидрированием исходного сырья, предварительно разделенного на легкую и тяжелую широкие фракции

Специфика алгоритма моделирования реакторного блока с отдельным гидрированием легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья позволяет просчитать все возможные варианты первичного фракционирования исходного сырья с загрузкой двух широких фракций в Р-1 и Р-2 как в различном количестве, так и с различным содержанием общей серы, учитывая число узких фракций, попадающих с сырьем в конкретный реактор (Таблица 4.8), при этом каждый вариант обеспечивает достижение допустимого содержания общей серы в гидрогенизате $C_{SДОП}=10$ ppm.

Таблица 4.8 – Варианты распределения 16 узких фракций по реакторам:
P-1 (легкая фракция сырья) и P-2 (тяжелая фракция сырья) [113]

Вариант	Ввод узких фракций в реакторы		Вариант	Ввод узких фракций в реакторы		Вариант	Ввод узких фракций в реакторы	
	P-1	P-2		P-1	P-2		P-1	P-2
1	1	2...16	6	1...6	7...16	11	1...11	12...16
2	1, 2	3...16	7	1...7	8...16	12	1...12	13...16
3	1...3	4...16	8	1...8	9...16	13	1...13	14...16
4	1...4	5...16	9	1...9	10...16	14	1...14	15, 16
5	1...5	6...16	10	1...10	11...16	15	1...15	16

Поскольку реализация каждого варианта работы реакторного блока обеспечивается соответствующей индивидуальной загрузкой катализатора, легко выбрать вариант схемы, решающий поставленную задачу при минимизации суммарного объема загружаемого в оба реактора катализатора G_{ksum} , рассматриваемой как критерий оптимальности решаемой задачи по распределению легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья между реакторами:

$$G_{ksum} = \sum_{z=1}^i \frac{G \cdot G_i}{100} \cdot \tau + \sum_{N+1}^{Z+1} \frac{G \cdot G_i}{100} \cdot \tau, \quad (4.6)$$

где i – порядковый номер узкой фракции;

Z – количество узких фракций в сырье первого реактора P-1, формирующих легкую широкую фракцию;

N – общее количество узких фракций, на которое делится исходное сырье;

G – расход исходного сырья, m^3/c ;

G_i – объемная доля i -ой узкой фракции, % об.;

τ – время контакта реакционной смеси с катализатором, с.

Уравнение (4.6) в развернутой форме как критерий оптимизации работы реакторного блока Rs имеет вид [114, 115]:

$$Rs = G_{ksum} = \sum_{i=1}^{i=Z} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{Si}}{C_{Siend}}}{R1_{F/C} K_i} + \sum_{i=Z+1}^{i=N} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{Si}}{C_{Siend}}}{R2_{F/C} K_i} = \min, \quad (4.7)$$

при следующих условиях:

$$\sum_{i=1}^{i=Z} C_{Siend} = C_{сдоп} \quad \text{и} \quad \sum_{i=Z+1}^{i=N} C_{Siend} = C_{сдоп}, \quad (4.8)$$

G_{Fi} – расход i -й узкой фракции, м³/ч;

C_{Si} – начальная концентрация i -го псевдокомпонента в i -й узкой фракции перед гидроочисткой, ppm;

C_{Siend} – конечная концентрация i -го псевдокомпонента в i -й узкой фракции после гидроочистки, ppm;

K_i – эффективная константа скорости реакции гидродесульфуризации i -го псевдокомпонента в i -й узкой фракции, ч⁻¹;

$R1_{F/C}$ и $R2_{F/C}$ – соответственно удельная объемная производительность катализатора в первом и втором реакторах, м³ сырья/(м³ катализатора).

В Таблице 4.9 приведены результаты расчета суммарного объема загружаемого в реакторы катализатора по схемам, приведенным на Рисунках 3.4 и 4.5 при углублении очистки исходного сырья до содержания общей серы 10 ppm, что требует четырехкратного увеличения загрузки катализатора по схеме последовательного гидрирования исходного сырья (Рисунок 3.4) и двукратного по схеме отдельного гидрирования предварительно фракционируемого сырья (Рисунок 4.5). Необходимо также отметить, что близкие значения объемов загружаемого в реакторы Р-1 и Р-2 катализатора позволяют оборудовать реакторный блок аппаратами одного типоразмера. При соответствующем изменении ОСПС и температуры количество катализатора в обоих реакторах несложно уравнивать.

Таблица 4.9 – Результаты моделирования реакторных блоков, обеспечивающих снижение содержания общей серы в дизельном топливе до уровня 10 ppm [112]

Параметры	Промышленный блок по [104]	Модернизация блока (Рисунок 3.4)	Реконструкция блока (Рисунок 4.5)	
			P-1	P-2
Число реакторов	3	3	P-1	P-2
Расход исходного сырья, м ³ /ч	136	136	109,5	26,5
Концентрация общей серы на входе в реактор, ppm	10500-12500	10000	9257	13320
ОСПС, ч ⁻¹	1,75-1,80	2	2	2
Температура, °С	360	360	360	360
Концентрация общей серы на выходе из блока, ppm	300	10	10	10
Время реакции, ч	–	4,5	1,1	6,2
Загрузка катализатора, т	56,5	227,5	44,7	58,3

На Рисунке 4.6 показано, как изменяется суммарный объем загружаемого в реакторы катализатора установки гидроочистки для реконструируемого блока (Таблица 4.9) в зависимости от границы деления исходного сырья на легкую и тяжелую фракции, каждая из которых характеризуется соответствующим числом узких фракций (исходное сырье рассматривалось как совокупность 16 узких фракций сераорганических псевдокомпонентов).

Как следует из Рисунка 4.6, при фракционировании исходного сырья гидроочистки на легкую и тяжелую широкие фракции необходимо обеспечить отбор легкой широкой фракции как совокупности 13 узких фракций, то есть 81,25% об. от исходной прямоугольной дизельной фракции, тогда гидроочистка будет обеспечиваться за счет 103 т катализатора. При очистке всего исходного сырья в одном реакторе (или в любой многореакторной схеме, эквивалентной единичному реактору) потребуется загрузить 227 т катализатора.



1 – загрузка катализатора в реактор P-1, 2 – загрузка катализатора в оба реактора

Рисунок 4.6 – Загрузка катализатора в зависимости от числа узких фракций Z , вводимых в реактор P-1 [111]

Выполнен также ряд расчетов двухреакторных схем с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья при сокращении числа узких фракций и псевдокомпонентов, представляющих его состав, до 8 и 4. При этом в первом случае каждая узкая фракция представляла собой совокупность двух узких фракций 16-кратного деления сырья на узкие фракции, во втором случае – совокупность четырех узких фракций.

Поскольку априори трудно сказать, какие из компонентов, объединяемых в новые расширенные узкие фракции, будут лимитировать процесс их гидрообессеривания, то для гарантии обеспечения глубины очистки константа скорости реакции гидродесульфуризации принималась минимальной из исходных узких фракций для каждой новой расширенной фракции псевдокомпонента. Например, при объединении четырех псевдокомпонентов исходных узких фракций с эффективными константами скорости реакции 5, 6, 7 и 8 ч⁻¹ при расчете расширенной узкой фракции использовалась константа, равная 5 ч⁻¹, что несколько увеличивало продолжительность реакции и, опосредованно, необходимую загрузку катализатора при гарантированной степени очистки этой фракции.

В Таблице 4.10 приведены параметры реакторов Р-1 и Р-2 для реконструированного блока при характеристике исходного сырья с помощью разного числа узких фракций псевдокомпонентов. Моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива показало, что при переходе представления исходного сырья от 16 к 4 узким фракциям расчетная загрузка катализатора увеличивается на 30%, оставаясь при этом все равно почти в два раза меньше по сравнению с единичным реактором, детально рассчитанном для 16 узких фракций. Соответственно, можно предположить, что при дальнейшем увеличении числа узких фракций для характеристики исходного сырья будет происходить уточнение как температурной границы деления на легкую и тяжелую фракции, так и объема загружаемого катализатора. Однако очень сильная детализация выглядит неоправданно из-за практической трудности поддержания температурной границы деления при диапазоне температуры кипения узкой фракции до 10 °С.

Таблица 4.10 – Влияние числа узких фракций на результаты моделирования двухреакторного блока установки гидроочистки с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья

Число узких фракций в исходном сырье	Реактор Р-1			Реактор Р-2			Суммарная загрузка катализатора в два реактора, м ³	Загрузка катализатора в единичный реактор, м ³
	Число узких фракций	Время реакции, ч	Загрузка катализатора, т	Число узких фракций	Время реакции, ч	Загрузка катализатора, т		
16	13	1,1	89,4	3	6,2	116,6	206,0	454,0
8	7	1,7	147,8	1	7,2	90,6	238,4	517,2
4	3	1,1	84,6	1	7,1	178,4	263,0	575,2

Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [106], рекомендующей при моделировании процесса гидроочистки использовать 5-6 псевдокомпонентов. Поскольку при уменьшении числа узких фракций

необходимо обеспечивать снижение погрешности расчетов, для определения границы деления сырья на легкую и тяжелую фракции можно рекомендовать следующие варианты деления сырья на фракции по истинным температурам кипения или по кривой разгонки по мере роста температур кипения фракций:

- при делении сырья на 4 фракции: 60%, 10%, 10%, 10%;
- при делении сырья на 5 фракций: 50%, 10%, 10%, 10%, 10%;
- при делении сырья на 6 фракций: 60%, 8%, 8%, 8%, 8%, 8%,

что должно приблизить результаты расчетов, в которых принято умеренное число фракций, к варианту с 16 равными узкими фракциями псевдокомпонентов с помощью учета большего влияния на время реакции именно трудногидрируемых сернистых соединений высококипящих фракций исходного сырья.

4.7. Влияние количественного распределения общей серы в исходном сырье на позицию границы деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции с их последующим раздельным гидрированием

Путем математического моделирования реакторного узла установки гидроочистки с раздельным гидрированием легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья (Рисунок 4.5) проведена оценка влияния характера распределения серусодержащих примесей (псевдокомпонентов) по узким фракциям, на которое условно делится исходное сырье, учитывая их число, на температурную границу деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции и объем загружаемого в реакторы катализатора, необходимый для достижения требуемой глубины гидроочистки с получением товарного дизельного топлива.

В качестве базового исходного сырья процесса гидроочистки была взята прямая фракция дизельного топлива 180-320 °С с установки Л-24-5 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» с содержанием общей серы

20000 ppm. Основой математического моделирования служило разбиение кривой разгонки (Рисунок 4.7) на N равных узких фракций, например, по 6,25% об. при N=16, серусодержащие примеси в каждой из которых рассматривалась как псевдокомпонент, характеризуемый общим содержанием серы.

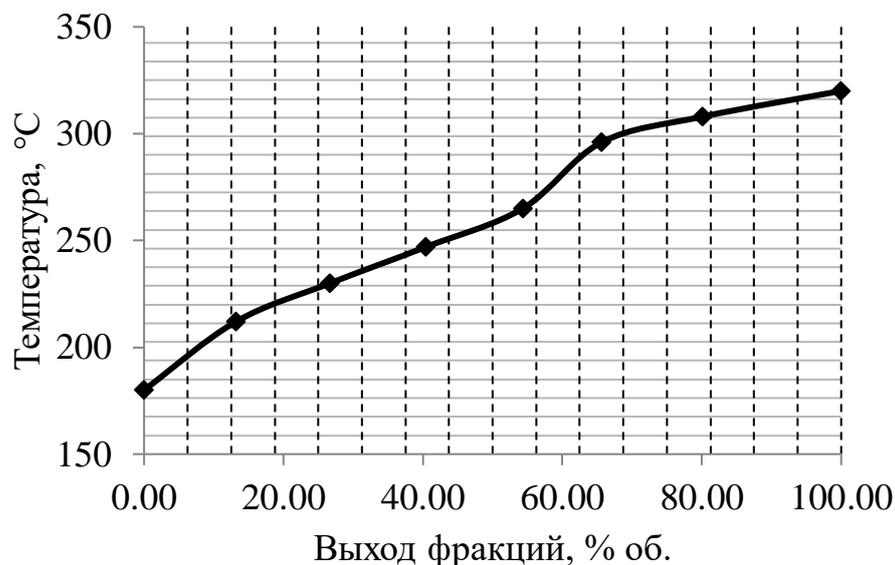


Рисунок 4.7 – Кривая разгонки прямогонная фракция дизельного топлива 180-320 °C [113]

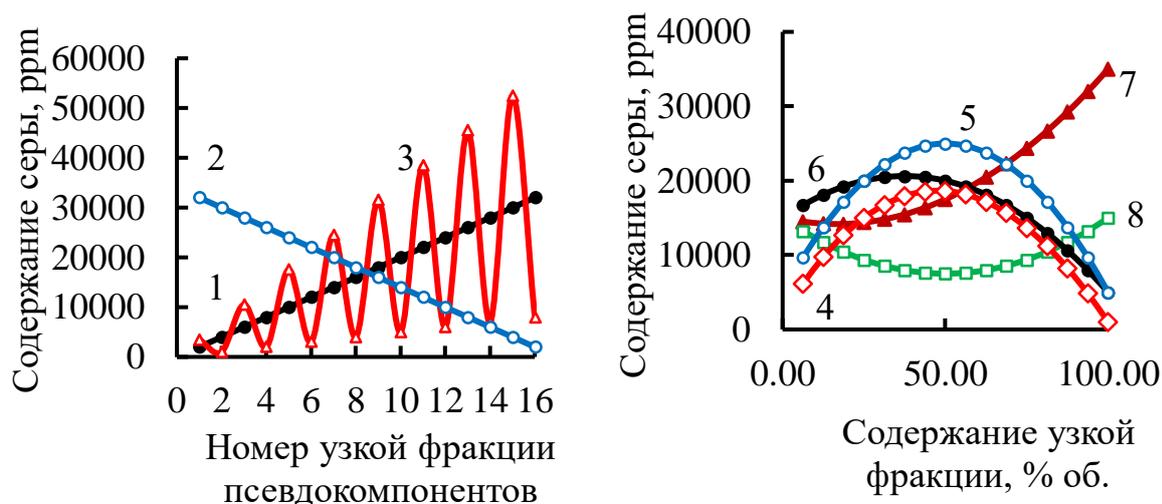
Исследование процесса гидроочистки при делении исходного сырья установки гидроочистки на 16 узких фракций было выполнено для 15 вариантов деления на две широкие фракции (Таблица 4.7). Выполнялось также исследование гидроочистки исходного сырья при делении его на 8 и 4 узких фракции, каждая из которых являлась совокупностью, соответственно, двух и четырех узких фракций начальных 16 узких фракций, с соответствующим исчерпывающим варьированием состава широких фракций, отдельно поступающих в два реактора.

Таблица 4.11 – Характеристика модельного сырья по распределению содержания общей серы в узких фракциях [113]

Номер варианта модельного сырья	Формула для расчета концентрации общей серы в i-ой узкой фракции	Характер распределения	Диапазон концентраций общей серы, ppm	Средняя концентрация общей серы, ppm
1	$C_{Si}=2000*i$	линейное	2000-32000	17000
2	$C_{Si}=2000*(17-i)$	линейное	2000-32000	17000
3	$C_{Si}=2000+(-1)^{i+1}*1500*i$	переменное	1000-52500	16250
4	$C_{Si}=2000+720*G_i-8,2*G_i^2+0,009*G_i^3$	нелинейное	1000-18625	12841
5	$C_{Si}=5000+800*G_i-8*G_i^2$	нелинейное	5000-25000	18281
6	$C_{Si}=15000+300*G_i-4*G_i^2$	нелинейное	5000-20625	16328
7	$C_{Si}=15000-100*G_i+3*G_i^2$	нелинейное	14180-35000	20645
8	$C_{Si}=15000-300*G_i+3*G_i^2$	нелинейное	7500-15000	10020

Модель легко адаптируется под любое исходное сырье при изменении его состава по общей сере путем задания ее концентрации в соответствующем псевдокомпоненте по фактическим аналитическим данным или функцией распределения общей серы по псевдокомпонентам при решении аналитических задач, поэтому было исследовано 8 гипотетических вариантов распределения общей серы по 16 псевдокомпонентам в пределах от 2000 ppm до 52500 ppm (Таблица 4.11, Рисунок 4.8), отражающих антибатные линейные распределения (варианты 1 и 2), линейно возрастающее с переменной амплитудой колебаний концентрации общей серы, отражающее произвольное распределение серы по псевдокомпонентам (формально – переменное, вариант 3), нелинейные с экстремумом типа максимум (варианты 4-6), нелинейное с экстремумом типа минимум (вариант 7), нелинейное возрастающее (вариант 8). Рассмотренные варианты модельного сырья по распределению сераорганических компонентов в дизельном топливе в большинстве случаев соответствуют реальным прямогонным дизельным фракциям российских нефтей (варианты 1, 4-8).

Линейно убывающее содержание общей серы в исходном сырье по мере утяжеления фракции (вариант 2) и исходное сырье с переменной амплитудой содержания общей серы (вариант 3) маловероятны и рассматривались для доказательства независимости полученных закономерностей раздельной гидроочистки предварительно фракционированного дизельного топлива от характера распределения общей серы в исходном сырье [113].



1-8 – номер варианта модельного сырья по Таблице 4.11

Рисунок 4.8 – Распределение общей серы в исходном сырье гидроочистки [113]

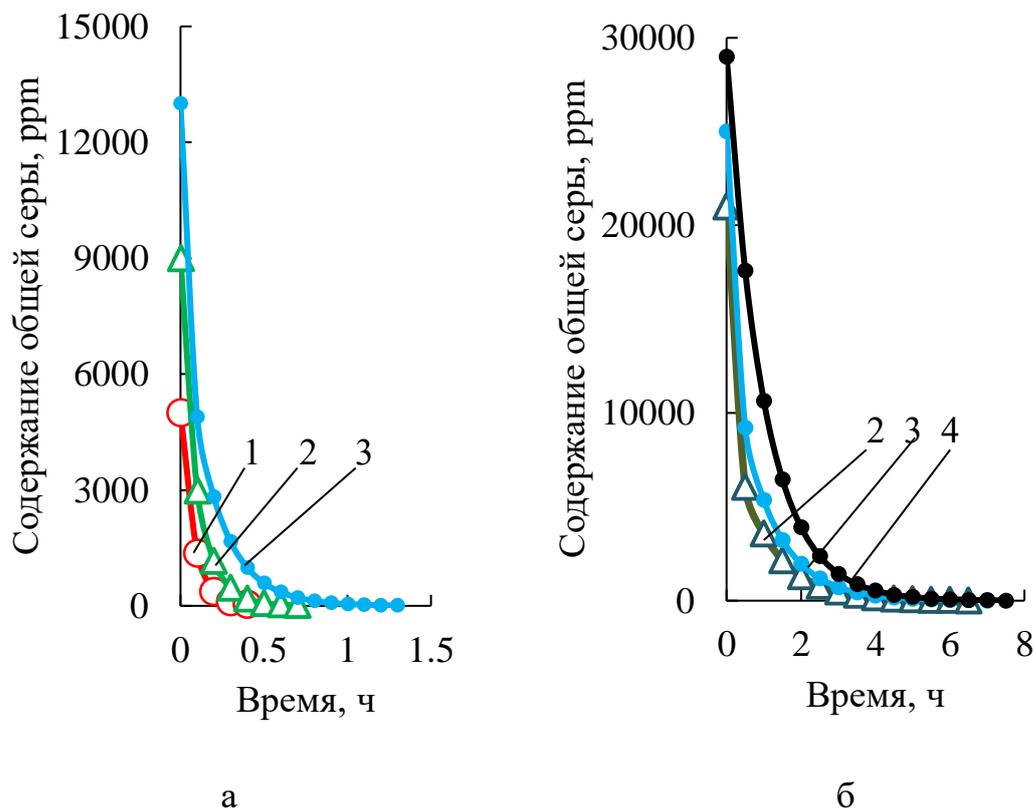
Численные значения эффективных констант скорости реакции гидродесульфуризации для 16 узких фракций псевдокомпонентов приняты в порядке убывания от 16 ч^{-1} для первой узкой фракции с легкогидрируемыми серусодержащими соединениями до 1 ч^{-1} для шестнадцатой узкой фракции с трудногидрируемыми серусодержащими соединениями, что отражает теоретические представления о характере химической активности различных сернистых соединений, в том числе лимитирующий характер трудногидрируемых компонентов. При разделении сырья на 4 и 8 фракций псевдокомпонентов для каждой фракции принималось наименьшее значение константы скорости реакции гидродесульфуризации из составляющих ее узких фракций.

В качестве критерия оптимальности был выбран минимальный суммарный объем загружаемого в реакторы катализатора для обеспечения глубины очистки $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ исходного сырья до уровня $C_{\text{сдоп}}=10 \text{ ppm}$.

Всего было выполнено по 25 вариантов расчета двухреакторного блока процесса гидроочистки для каждого из 8 вариантов модельного сырья (Таблица 4.11). Для варианта модельного сырья № 1 ($C_{\text{Si}}=2000 \cdot i$) результаты моделирования для 16, 8 и 4 узких фракций приведены в Таблице 4.12, некоторые результаты расчетов для 4 узких фракций графически представлены на Рисунке 4.9.

По мере увеличения общей серы в легкой и тяжелой широких фракциях исходного сырья в первом и втором реакторе, соответственно, увеличивается и время их пребывания в реакторах (Таблица 4.12). Необходимый уровень гидрообессеривания для легкогидрируемых псевдокомпонентов при любом принимаемом числе узких фракций в исходном сырье (16, 8, 4) составляет всего около 1 ч, тогда как для трудногидрируемых псевдокомпонентов этот процесс протекает в течение 8 ч. В качестве примера на Рисунке 4.9, а приведены кинетические кривые для псевдокомпонентов № 1, 2, 3 в реакторе Р-1, а на Рисунке 4.9, б – для псевдокомпонентов № 2, 3, 4 в реакторе Р-2 при представлении исходного сырья с помощью 4 псевдокомпонентов. Для анализируемой двухреакторной схемы гидроочистки (Рисунок 4.5) за счет разного расхода легкой и тяжелой широких фракций, загружаемых в реактора Р-1 и Р-2, целесообразно большую легкогидрируемую часть исходного сырья с преобладанием соответствующих псевдокомпонентов очистить до необходимой глубины в реакторе Р-1 с небольшим объемом загружаемого катализатора, а меньшую трудногидрируемую часть исходного сырья очистить до необходимой глубины в реакторе Р-2 при большей загрузке катализатора, что обеспечивает снижение суммарного объема загружаемого в оба реактора катализатора (Рисунок 4.10). Более того, при увеличении числа псевдокомпонентов наблюдается характерное их распределение по реакторам и, соответственно,

эквивалентная этому распределению температурная граница деления на легкую и тяжелую широкие фракции сырья, при которой процесс гидроочистки может быть реализован с минимизацией суммарного объема загружаемого в оба реактора катализатора.



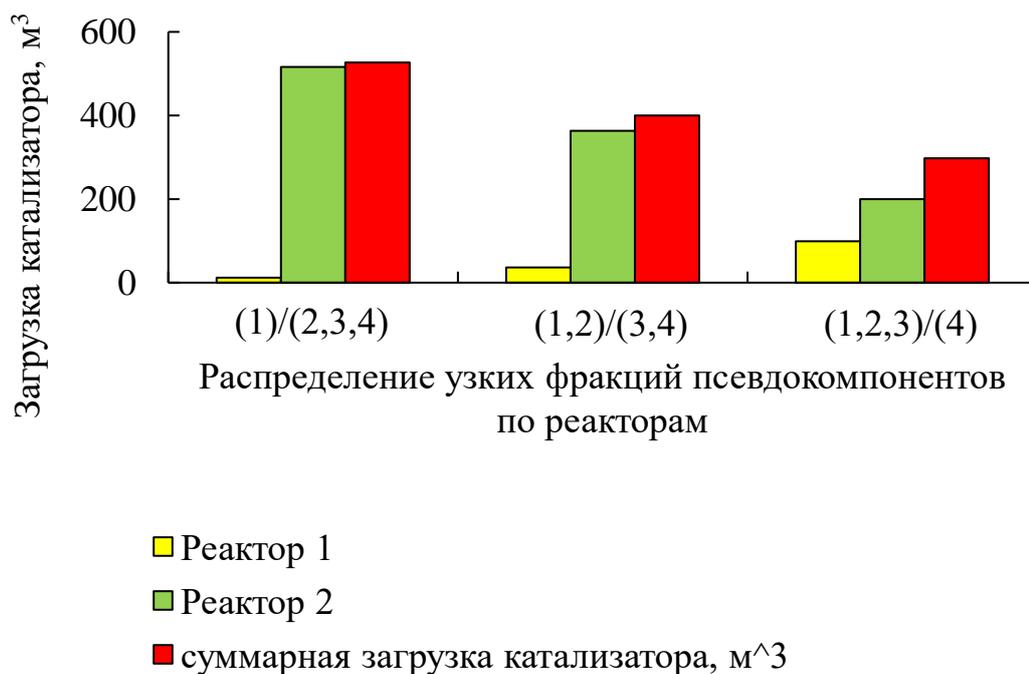
1, 2, 3, 4 – номера псевдокомпонентов;
а – P-1, б – P-2

Рисунок 4.9 – Кинетические кривые по псевдокомпонентам варианта модельного сырья №1 [113]

Аналогичные закономерности наблюдались и во всех остальных вариантах распределения общей серы в исходном сырье (варианты 2-8, Таблица 4.11), поэтому для них в Таблице 4.13 приведены сводные данные по общей загрузке катализатора в оба реактора, графически отображенные на Рисунках 4.11 и 4.12.

Таблица 4.12 – Результаты гидроочистки дизельного топлива (вариант модельного сырья №1) при различном распределении псевдокомпонентов по легкой и тяжелой широким фракциям [113]

Псевдокомпоненты	P-1			P-2			Загрузка катализатора в два реактора,	P-1			P-2			Загрузка катализатора в два реактора,
	Время пребывания, ч	Загрузка катализатора, м ³	Псевдокомпоненты	Время пребывания, ч	Загрузка катализатора, м ³	Псевдокомпоненты		Время пребывания, ч	Загрузка катализатора, м ³	Псевдокомпоненты	Время пребывания, ч	Загрузка катализатора, м ³	Псевдокомпоненты	
16 псевдокомпонентов							8 псевдокомпонентов							
1	0,33	2,06	2...16	5,36	502,76	504,84	1	0,38	4,74	2...8	6,09	533,12	537,88	
1, 2	0,36	4,54	3...16	5,43	475,28	479,82	1, 2	0,45	11,40	3...8	6,24	468,52	479,94	
1...3	0,38	7,3	4...16	5,50	447,36	454,66	1...3	0,54	20,36	4...8	6,42	401,82	422,20	
1...4	0,41	10,42	5...16	5,58	418,94	429,38	1...4	0,66	33,18	5...8	6,65	332,62	365,82	
1...5	0,45	14,06	6...16	5,67	390,02	404,08	1...5	0,85	53,28	6...8	6,94	260,24	313,52	
1...6	0,48	18,34	7...16	5,76	360,52	378,88	1...6	1,19	89,40	7,8	7,34	183,6	273,00	
1...7	0,53	23,48	8...16	5,87	330,38	353,88	1...7	1,98	173,72	8	8,03	100,48	274,20	
1...8	0,59	29,76	9...16	5,99	299,56	329,34								
1...9	0,66	37,6	10...16	6,12	267,96	305,56								
1...10	0,76	47,66	11...16	6,27	235,46	283,14	4 псевдокомпонента							
1...11	0,88	61,08	12...16	6,46	201,92	263,00	1	0,47	11,94	2...4	6,87	515,52	527,46	
1...12	1,06	79,86	13...16	6,68	167,10	246,96	1, 2	0,72	36,02	3,4	7,27	363,94	399,96	
1...13	1,32	107,98	14...16	6,97	130,72	238,72	1...3	1,31	98,26	4	7,97	199,30	297,56	
1...14	1,76	154,84	15, 16	7,37	92,22	247,06								
1...15	2,65	248,54	16	8,07	50,44	298,98								



1, 2, 3, 4 – номера псевдокомпонентов

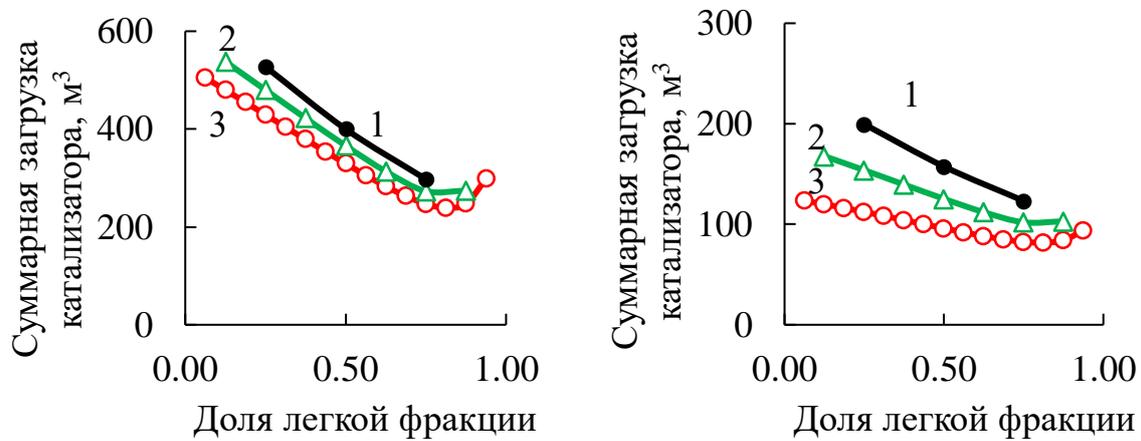
Рисунок 4.10 – Гистограмма загрузки катализатора по реакторам в зависимости от деления варианта модельного сырья №1 по псевдокомпонентам [113]

Анализ сводных данных Таблиц 4.12 и 4.13 для вариантов модельного сырья №1-3, характеризующихся по сущности линейными законами распределения общей серы, показал, что при учете 16 узких фракций в исходном сырье граница деления, обеспечивающая минимизацию объема загружаемого катализатора в оба реактора смещается с позиции 13/14 на позицию 14/15 по мере увеличения концентрации сераорганики в широкой тяжелой фракции с 32000 до 52500 ppm. При разделении исходного сырья на 8 и 4 узких фракций расчет процесса становится менее чувствительным и во всех трех вариантах границей деления является температура деления между шестой и седьмой узкими фракциями и третьей и четвертой узкими фракциями, соответственно.

Таблица 4.13 – Сводные данные по зависимости суммарного объема загружаемого катализатора в два реактора для различных вариантов сырья [113]

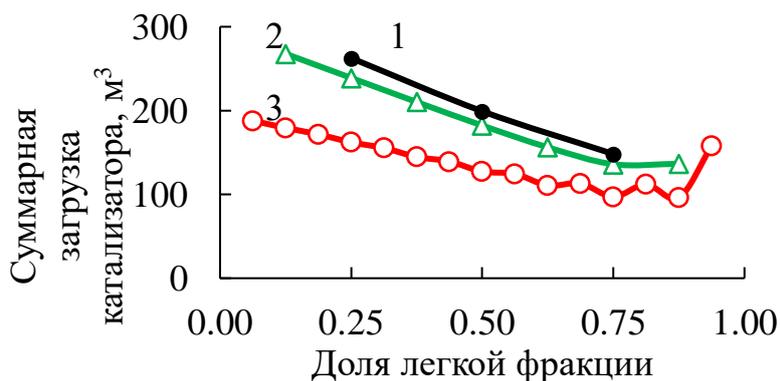
Количество узких фракций в исходном сырье	Распределение узких фракций по реакторам Р-1 и Р-2	Суммарный объем загружаемого в два реактора катализатора, м ³ , для вариантов модельного сырья						
		Вариант №2: $C_{Si}=2000* (17-i)$	Вариант №3: $C_{Si}=2000+(-1)^{i+1}*1500*i$	Вариант №4: $C_{Si}=2000+720*G_i-8,2*G_i^2+0,009*G_i^3$	Вариант №5: $C_{Si}=5000+800*G_i-8*G_i^2$	Вариант №6: $C_{Si}=15000+300*G_i-4*G_i^2$	Вариант №7: $C_{Si}=15000-100*G_i+3*G_i^2$	Вариант №8: $C_{Si}=15000-300*G_i+3*G_i^2$
16	1/2...16	247,0	375,8	184,6	331,8	332,0	514,0	434,6
	1, 2/3...16	239,8	358,6	181,4	318,8	319,0	488,8	414,6
	1...3/4...16	232,4	343,2	177,8	305,6	305,8	463,0	394,0
	1...4/5...16	224,6	324,4	174,2	292,2	292,2	437,2	373,0
	1...5/6...16	216,6	310,6	170,4	278,8	278,6	411,2	351,8
	1...6/7...16	208,4	289,4	166,6	265,4	265,0	385,2	330,2
	1...7/8...16	200,2	278,6	162,8	252,2	251,4	359,6	308,8
	1...8/9...16	192,0	254,6	159,2	239,2	238,0	334,2	287,4
	1...9/10...16	184,0	249,0	156,0	226,8	225,0	309,8	266,4
	1...10/11...16	176,4	221,4	153,6	215,2	212,8	286,6	246,6
	1...11/12...16	170,0	226,0	152,4	205,2	202,0	265,8	228,6
	1...12/13...16	165,0	194,6	153,2	198,0	193,8	249,4	214,0
	1...13/14...16	163,2	224,0	157,8	195,8	190,0	240,8	206,0
	1...14/15, 16	168,0	192,4	169,0	203,4	196,0	249,4	212,2
1...15/16	188,0	316,4	192,6	234,8	225,6	302,4	256,0	
8	1/2...8	335,6	535,6	332,2	413,0	402,4	545,8	470,2
	1, 2/3...8	307,6	477,8	304,2	373,8	364,8	487,2	421,8
	1...3/4...8	279,0	420,4	276,2	334,8	326,6	428,2	372,4
	1...4/5...8	250,6	364,4	249,0	296,6	289,4	370,4	323,0
	1...5/6...8	224,0	312,2	224,4	261,8	254,8	316,6	276,2
	1...6/7...8	203,8	272,0	207,4	235,8	228,4	275,2	239,4
	1...7/8	205,8	273,0	215,0	240,0	230,6	276,0	238,4
4	1/2...4	399,0	525,2	414,8	459,6	443,4	533,8	466,4
	1, 2/3...4	314,8	398,4	325,6	356,8	344,8	404,0	355,8
	1...3/4	247,0	375,8	184,6	331,8	332,0	514,0	434,6

Отгон широкой легкой фракции, подаваемой в реактор Р-1, от поступающего на гидроочистку исходного сырья оптимально составляет от 81,25 до 75% об. (Рисунок 4.11, в), что существенно выше 60% об., примененных в [104] и, вероятно, ограниченных особенностями фракционирования на промышленной установке, например, теплоподводом в низ колонны. Наличие двух минимумов и не монотонность расчетной загрузки катализатора для варианта модельного сырья №3 в диапазоне доли легкой фракции 0-0,8 объясняется специфическим законом распределения общей серы в этом сырье (Рисунок 4.8).



а

б

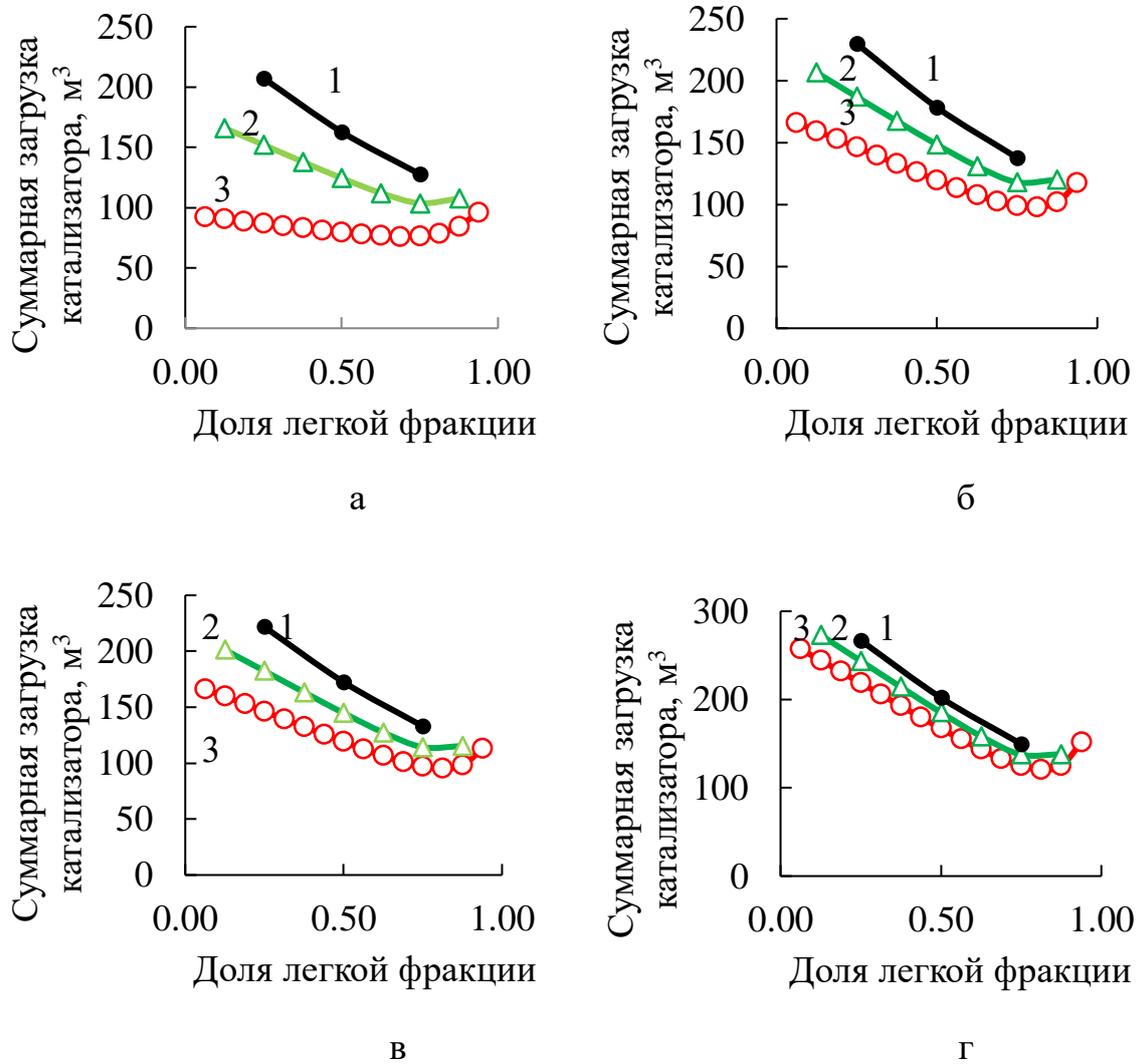


в

1 – 4 узкие фракции псевдокомпонентов, 2 – 8 узких фракций псевдокомпонентов,
3 – 16 узких фракций псевдокомпонентов;
а – сырье №1, б – сырье №2, в – сырье №3

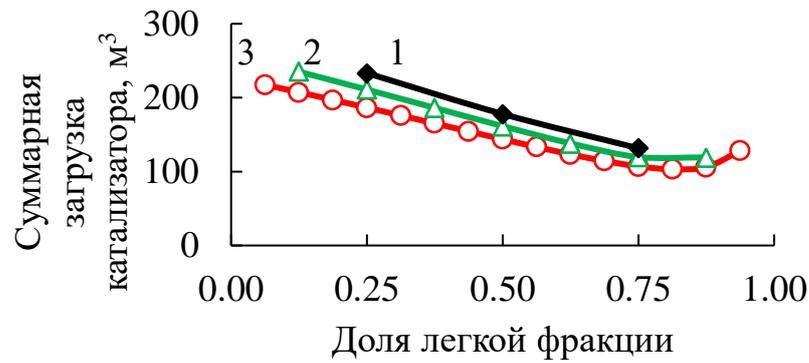
Рисунок 4.11 – Зависимость суммарной загрузки катализатора от доли легкой фракции в сырье [113]

Для вариантов модельного сырья №4-8 полученные закономерности во многом близки ранее рассмотренным для иных вариантов составов сырья (Рисунки 4.12-4.13).



1 – 4 узкие фракции псевдокомпонентов, 2 – 8 узких фракций псевдокомпонентов,
3 – 16 узких фракций псевдокомпонентов;
а – сырье №4, б – сырье №5, в – сырье №6, г – сырье № 7

Рисунок 4.12 – Зависимость суммарной загрузки катализатора от доли легкой фракции в исходном сырье [113]

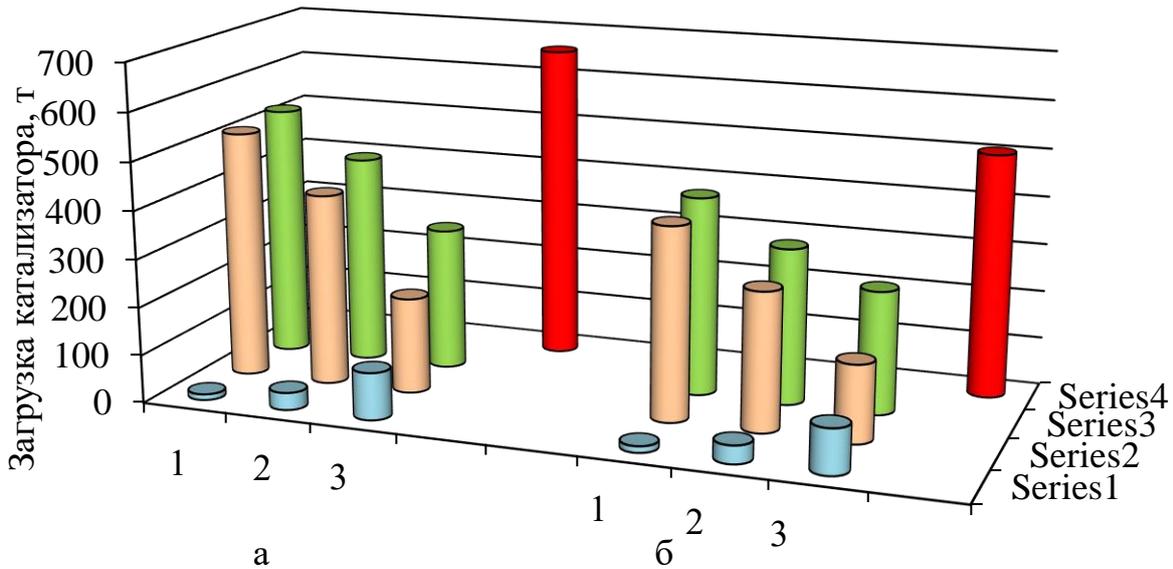


1 – 4 узкие фракции псевдокомпонентов, 2 – 8 узких фракций псевдокомпонентов, 3 – 16 узких фракций псевдокомпонентов;

Рисунок 4.13 – Зависимость суммарной загрузки катализатора от доли легкой фракции в исходном сырье №8 [113]

Следует отметить некоторые характерные особенности гидроочистки дизельного топлива, выявленные в результате математического моделирования процесса. Заметна относительная близость результатов расчета суммарной загрузки катализатора в два реактора для вариантов модельного сырья №1, №7 и №8 при его представлении в виде 16, 8 и 4 узких фракций, в которых трудногидрируемые псевдокомпоненты имеют существенно более высокую концентрацию по сравнению с легкогидрируемыми. Для вариантов модельного сырья №2, №4, №5 и №6 уменьшение числа узких фракций в два раза вызывает почти одинаковый градиент увеличения загрузки катализатора, связанный с тем, что трудногидрируемые псевдокомпоненты имеют существенно меньшую концентрацию по сравнению с легко- или среднегидрируемыми псевдокомпонентами.

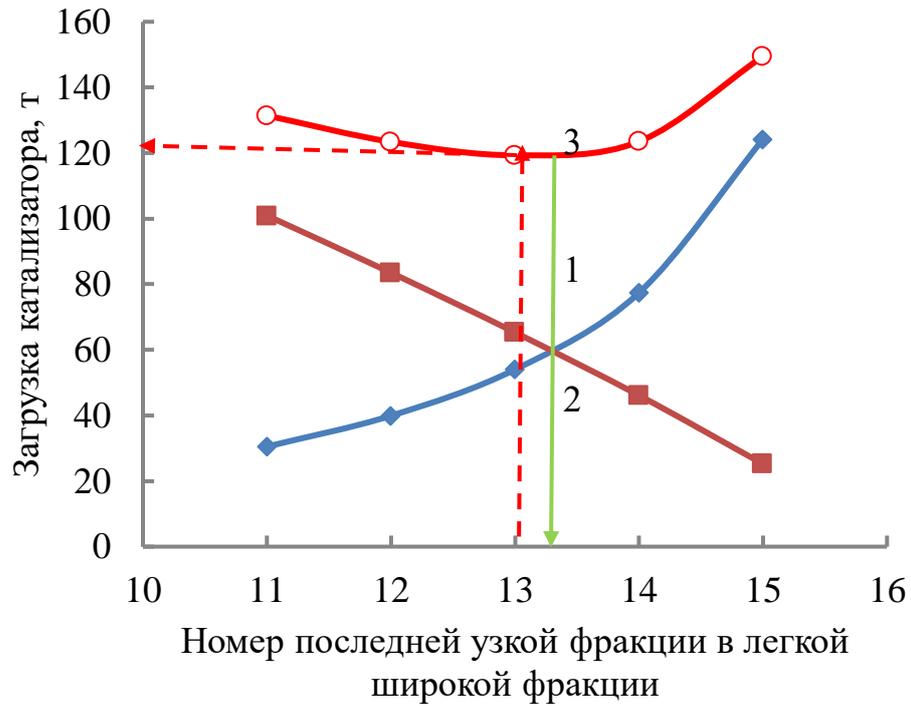
Для 200 рассчитанных вариантов (Таблицы 4.12 и 4.13) гидроочистки с отдельным гидрированием исходного сырья, предварительно фракционированного на легкую и тяжелую широкие фракции (Рисунок 4.5), суммарная загрузка катализатора в оба реактора всегда в 1,5-2 раза меньше, чем для типовых схем гидроочистки, эквивалентных единичному реактору (Рисунок 4.14) [105].



1 – (1)/(2,3,4), 2 – (1,2)/(3,4), 3 – (1,2,3)/(1);
 ряд 1 – P-1, ряд 2 – P-2, ряд 3 – (P-1+P-2), ряд 4 – единичный реактор;
 а – сырье №1, б – сырье №4

Рисунок 4.14 – Загрузка катализатора в реакторы при различной границе деления широких фракций сырья по реакторам P-1 и P-2 [115]

Оптимальную границу деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции можно уточнить, дополнив расчетные данные, полученные в ходе математического моделирования, графоаналитическими, что позволяет рассчитать реакторы с одинаковым объемом загружаемого катализатора (Рисунок 4.15). Математическая модель с дискретизацией узких фракций показала, что границей деления сырья является 13 узкая фракция, тогда получаем легкую широкую фракцию по кривой разгонки (Рисунок 4.7) н.к.-305,28 °С и тяжелую широкую фракцию 305,28-320 °С с загрузкой катализатора в реактор P-1 108 т катализатора и в P-2 – 130,6 т. Графоаналитическая коррекция по Рисунок 4.15 позволяет рекомендовать разделение 14-й узкой фракции по температуре 311,73 °С с получением широких легкой фракции по кривой разгонки (Рисунок 4.7) н.к.-311,73 °С и тяжелой фракции 311,73-320 °С с равными загрузками катализатора в реакторы P-1 и P-2 по 119,3 т катализатора в каждый.



1 – загрузка в реактор P-1, 2 – загрузка в реактор P-2, 3 – загрузка в оба реактора

Рисунок 4.15 – Графическое определение равных загрузок катализатора в реакторы [113]

Разработанная математическая модель является однопараметрической относительно числа узких фракций, но легко может быть дополнена учетом влияния температуры на процесс гидроочистки заменой констант скоростей реакции гидродесульфуризации на соответствующие им уравнения Аррениуса с оптимизацией процесса гидроочистки по объему загружаемого катализатора и определением оптимальной температурной границы деления исходного сырья при его фракционировании и температурного режима в каждом из реакторов.

В этом случае целевая функция (4.5) принимает следующую форму:

$$RS = \sum_{i=1}^{i=Z} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{Si}}{C_{Siend}}}{R_{1F/C} K_{0i} e^{\frac{E_i}{RT}}} + \sum_{i=Z+1}^{i=N} \frac{G_{Fi} \ln \frac{C_{Si}}{C_{Siend}}}{R_{2F/C} K_{0i} e^{\frac{E_i}{RT}}} = \min, \quad (4.9)$$

где K_{0i} и E_i – предэкспоненциальный множитель и энергия активации для соответствующих i -ых узких фракций.

Для решения этой задачи разработана универсальная программа оптимизации целевой функции для любого числа оптимизируемых параметров на основе симплексного метода аналитической оптимизации (приложение 3), защищенная свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ [116, 117].

4.8. Алгоритм экспериментально-аналитической оптимизации двухреакторного блока гидроочистки дизельного топлива с отдельным гидрированием сырья

Как показал выполненный ранее сопоставительный анализ различных схем гидроочистки дизельного топлива, независимо от вариации реализуемой схемы (однореакторная, двухреакторная с параллельным вводом сырья, двухреакторная с последовательным вводом сырья) необходимый объем загружаемого дорогостоящего катализатора в реакторный блок является одинаковым. Существенно (в 1,5-2,0 раза) можно сократить загрузку катализатора в реакторы установки гидроочистки при предварительном фракционировании исходного сырья на две фракции: легкую (с фракционным составом низкой температуры кипения) и тяжелую (с фракционным составом высокой температуры кипения) – и дальнейшим их отдельным гидрированием в разных реакторах. Оптимально низкий расход катализатора можно обеспечить при правильно выбранной температурной границе деления сырья на легкую и тяжелую широкие фракции, что требует как экспериментальной проработки процесса, так и компьютерных расчетов (Рисунок 4.16).

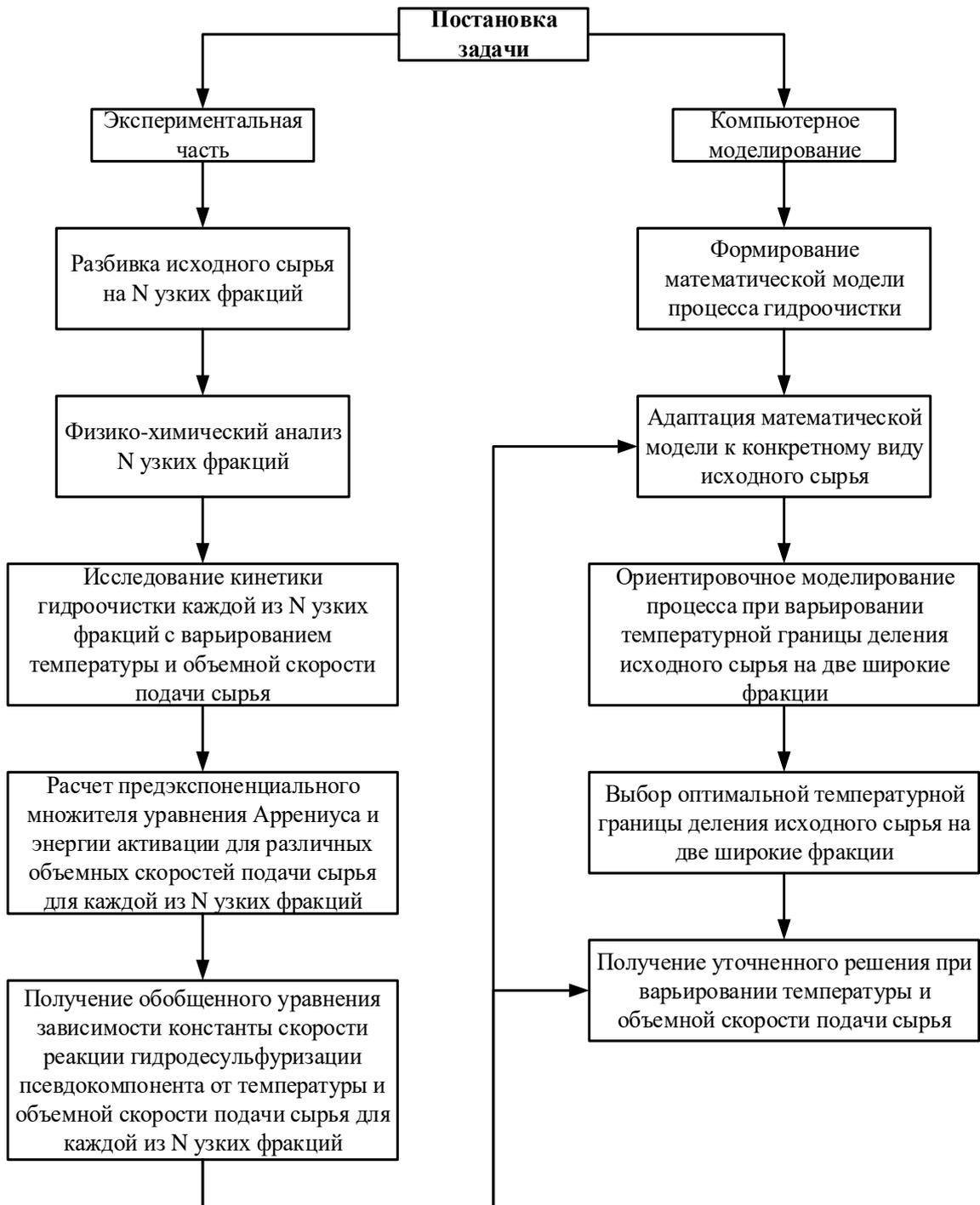


Рисунок 4.16 – Принципиальный алгоритм экспериментально-аналитической оптимизации двухреакторной схемы гидроочистки дизельного топлива с предварительным фракционированием исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции [118]

По результатам экспериментальной стадии моделирования определяется совокупность данных, необходимых для выполнения компьютерных расчетов,

для этого [118]:

- выполняется разделение исходного сырья 180-360 °С на N узких фракций (4-8 узких фракций), при этом относительное соотношение масс узких фракций должно постепенно уменьшаться по мере их утяжеления, например, для 6 узких фракций 40% (180-240 °С), 30% (240-290 °С), 15% (290-315 °С), 7% (315-340 °С), 5% (340-355 °С), 3% (355-360 °С), отражая таким образом распределение серусодержащих примесей в исходном сырье по следующим основным структурным группам сернистых соединений: меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензотиофены, дибензотиофены;

- в каждой из N узких фракций определяют необходимые физико-химические характеристики, в том числе содержание общей серы, рассматриваемое далее как условный сераорганический псевдокомпонент конкретной узкой фракции;

- для каждой из N узких фракции выполняют исследование кинетики гидроочистки по условному псевдокомпоненту с варьированием температуры и ОСПС, рассчитывают константы скоростей реакции гидродесульфуризации и константы уравнения Аррениуса.

При необходимости обобщают полученные кинетические характеристики методом наименьших квадратов, получая для каждого псевдокомпонента зависимость константы скорости реакции гидродесульфуризации от температуры процесса и ОСПС.

На стадии компьютерного моделирования осуществляют [118]:

- формирование и апробацию в общем виде полной математической модели реактора гидроочистки с учетом возможных частных случаев (кинетика, гидро- и термодинамика и т.д.);

- адаптацию математической модели реактора к конкретному виду исходного сырья, то есть при работе на различных вариантах представления легкой или тяжелой широких фракций исходного сырья, формируемых из N узких фракций, например, при 6 узких фракциях, переходя последовательно от варианта легкая фракция (1+2+...+N-1 узкая фракция) и тяжелая фракция

(N-я узкая фракция) к варианту легкая фракция (1-я узкая фракция) и тяжелая фракция (2+3+...+N-я узкая фракция), что позволяет определить оптимальную температуру деления исходного сырья на компоуемые легкую и тяжелую широкие фракции по величине минимального суммарного объема загружаемого в оба реактора гидроочистки катализатора. При этом для сокращения количества расчетов моделирование целесообразно вести при одинаковых в обоих реакторах входных параметрах (температура, ОСПС) и выходном параметре (допустимое содержание общей серы в гидрогенизате $C_{S\text{доп}}$);

- дальнейшую оптимизацию процесса гидроочистки путем минимизации объема загружаемого катализатора в систему в целом за счет варьирования температуры процесса и ОСПС с учетом полученной на экспериментальной стадии моделирования обобщенной зависимости для расчета констант скоростей реакции гидродесульфуризации по псевдокомпонентам.

4.9. Моделирование отдельной гидроочистки предварительно фракционированного сырья с последующим компаундированием полученных гидрогенизатов

В качестве дальнейшего способа оптимизации технологии отдельного гидрирования предварительно фракционированного исходного сырья (Рисунок 4.5) можно рассмотреть компаундирование полученных гидрогенизатов с разным остаточным содержанием общей серы для получения в товарном дизельном топливе требуемых 10 ppm. Для этого при моделировании фиксируется более низкое значение остаточного содержания общей серы в первом реакторе, где гидроочистке подвергается легкая широкая фракция, а остаточное содержание общей серы в гидрогенизате второго реактора определяется сообразно с расходом тяжелой широкой фракции так, чтобы при их смешении обеспечить необходимую глубину обессеривания.

На Рисунке 4.17 представлены 6 вариантов получения из 100 м³/ч исходного

варианта модельного сырья №1 при начальном содержании общей серы 17000 ppm, представленного в виде 16 узких фракций, характеризуемых эффективной константой скорости реакции гидродесульфуризации K_i в диапазоне 1-16 ч⁻¹, товарного дизельного топлива с остаточным содержанием общей серы 10 ppm:

- вариант 1 – в единичном реакторе или эквивалентном ему реакторном блоке;
- вариант 2 – при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций до 10 ppm каждой;
- вариант 3 – при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций с очисткой легкой широкой фракции до 8 ppm;
- вариант 4 – при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций с очисткой легкой широкой фракции до 5 ppm;
- вариант 5 – при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций с очисткой легкой широкой фракции до 3 ppm;
- вариант 6 – при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций с очисткой легкой широкой фракции до 1 ppm.

Результаты расчетов компаундирования легкой и тяжелой широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья после их отдельного гидрирования по вариантам 1-6 представлены в Таблице 4.14. Уменьшение суммарного объема загружаемого в два реактора катализатора обеспечивается за счет более глубокого обессеривания легкогидрируемых сернистых соединений легкой широкой фракции большего расхода и пропорционального повышения значения допустимого содержания общей серы в гидрогенизате трудногидрируемой тяжелой широкой фракции меньшего расхода со снижением таким образом времени реакции и объема необходимого катализатора, к которому могут быть снижены требования по активности благодаря отдельному гидрированию легкой и тяжелой широких фракций в индивидуальных аппаратах, не говоря уже о подборе оптимальных режимных параметров в каждом из реакторов.

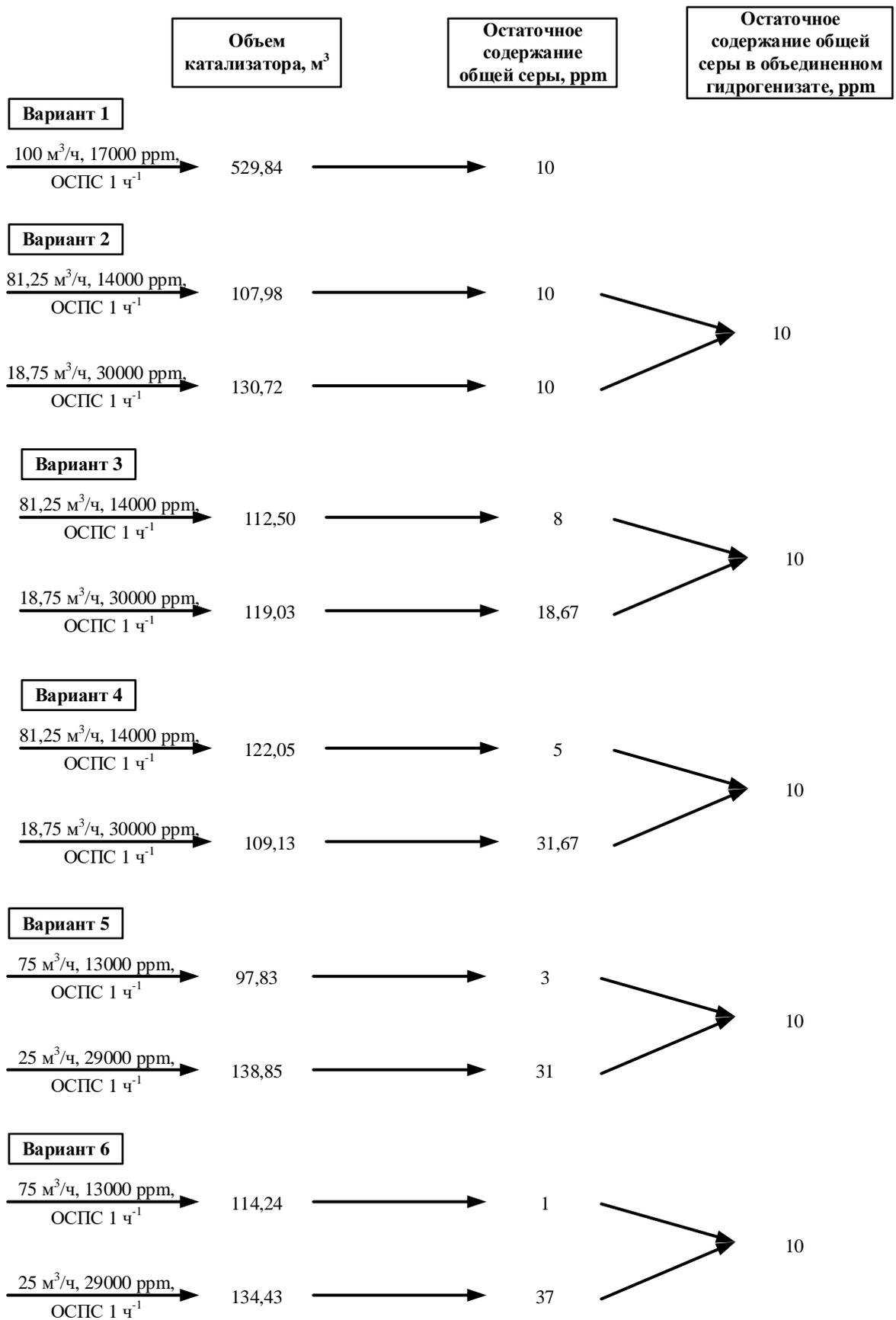


Рисунок 4.17 – Варианты переработки исходного сырья с получением товарного дизельного топлива с содержанием общей серы 10 ppm

Таблица 4.14 – Объем загружаемого в реакторы катализатора при компаундировании легкой и тяжелой широких фракций после их отдельного гидрирования

Показатель	Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3	Вариант № 4	Вариант № 5	Вариант № 6
Реактор P-1						
Расход сырья, м ³ /ч	100,00	81,25	81,25	81,25	75,00	75,00
Начальное содержание общей серы, ppm	17000	14000	14000	14000	13000	13000
Остаточное содержание общей серы, ppm	10,00	10,00	8,00	5,00	3,00	1,00
Объем катализатора, м ³	529,84	107,98	112,50	122,05	97,83	114,24
Реактор P-2						
Расход сырья, м ³ /ч	-	18,75	18,75	18,75	25,00	25,00
Начальное содержание общей серы, ppm	-	30000	30000	30000	29000	29000
Остаточное содержание общей серы, ppm	-	10,00	18,67	31,67	31,00	37,00
Объем катализатора, м ³	-	130,72	119,03	109,13	138,85	134,43
Суммарный объем катализатора, м ³	529,84	238,70	231,53	231,18	236,68	248,67

При этом увеличение глубины обессеривания легкой широкой фракции до 8 и 5 ppm по сравнению с контрольными 10 ppm позволяет снизить требования к качеству гидроочистки тяжелой широкой фракции в 2 и 3 раза, соответственно. Однако существенного влияния на загрузку катализатора компаундирование не оказывает, максимально снижаясь на 7,52 м³. Для значения остаточного содержания общей серы в гидрогенизате легкой фракции 1 ppm объем катализатора, наоборот, даже увеличивается по сравнению с одинаковой

глубиной обессеривания в обоих реакторах до 10 ppm, что связано с необходимостью гидрирования менее реакционноспособных серусодержащих примесей легкой широкой фракции.

Тем не менее, такой подход обеспечивает более полное гидрообессеривание легкогидрируемых компонентов. При этом температурная граница деления исходного сырья не меняется вплоть до остаточного содержания общей серы в гидрогенизате первого реактора 3 ppm, что позволяет непосредственно уже во время эксплуатации реакторного блока установки гидроочистки проводить малозатратные операции оптимизации технологии и режимных параметров в зависимости, например, от вида исходного сырья.

4.10. Оценка увеличения производительности установки гидроочистки при раздельном гидрировании легкой и тяжелой фракций предварительно фракционированного исходного сырья

На основе полученной математической модели проведена расчетная оценка возможности увеличения производительности установки гидроочистки по исходному сырью при реконструкции типового проточного двухреакторного блока, эквивалентного однореакторной схеме процесса, на блок с раздельным гидрированием легкой и тяжелой широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья. Для вариантов модельного сырья №1 и №6 был рассчитан объем загружаемого в единичный, эквивалентный проточной схеме, реактор катализатора, обеспечивающий получение товарного дизельного топлива с содержанием общей серы 10 ppm при объемном расходе исходного сырья 100 м³/ч. Далее была определена суммарная загрузка катализатора в два реактора для схемы раздельного гидрирования без изменения качества получаемого товарного топлива при оптимальном делении сырья, представленного в виде 16 узких фракций, с последовательным увеличением расхода исходного сырья до тех пор, пока значение суммарной загрузки катализатора не станет равным объему катализатора в единичном реакторе.

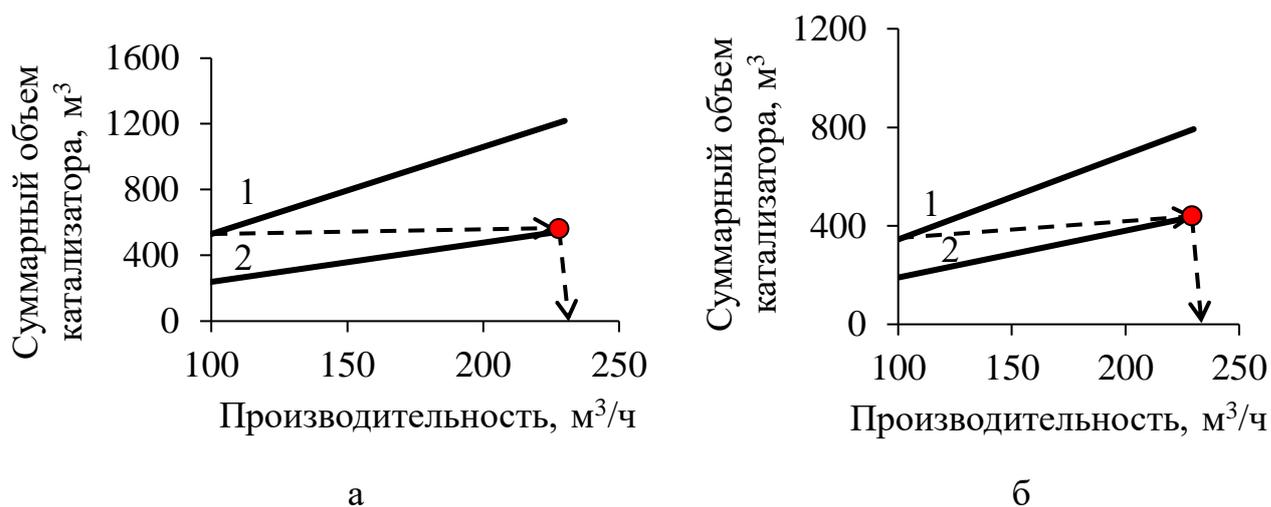
Возможность увеличения производительности установки по исходному сырью появляется за счет разницы между загрузкой катализатора в типовой, эквивалентный однореакторной схеме, блок и меньшим количеством катализатора, обеспечивающим требуемую глубину обессеривания, для отдельной гидроочистки оптимально разделенного исходного сырья. Согласно выполненным расчетам, результаты которых представлены в Таблице 4.15, производительность установки гидроочистки с проточным реакторным блоком после ее реконструкции с перераспределением потоков между реакторами без изменения объема загружаемого в реакторы катализатора можно увеличить на 80-90% по сравнению с действующей. При этом граница деления исходного сырья на две широкие фракции остается неизменной, следовательно, увеличение объемного расхода не потребует дополнительных корректировок в режим работы установки.

В соответствии с графиками на Рисунке 4.18 линейная зависимость загрузки катализатора от расхода исходного сырья при отдельном гидрировании двух широких фракций имеет более пологий вид, что предполагает меньшее негативное влияние на качество товарной продукции незначительных колебаний качественного и количественного состава исходного сырья.

В Таблице 4.16 приведены увеличенные производительности установки гидроочистки, которые могут быть достигнуты после реконструкции проточного реакторного блока на блок с отдельным гидрированием легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья. При этом для оценки такой возможности были использованы данные об оптимальном ведении процесса из Таблицы 4.13 для всех восьми вариантов модельного сырья при разном количестве узких фракций, представляющих исходное сырье.

Таблица 4.15 – Загрузка катализатора при изменении расхода исходного сырья

Расход исходного сырья, м ³ /ч	Вариант модельного сырья № 1			Вариант модельного сырья № 6		
	Оптимальная суммарная загрузка катализатора в оба реактора, м ³	Оптимальное распределение узких фракций по реакторам P-1 и P-2	Загрузка катализатора в единственный реактор, м ³	Оптимальная суммарная загрузка катализатора в оба реактора, м ³	Оптимальное распределение узких фракций по реакторам P-1 и P-2	Загрузка катализатора в единственный реактор, м ³
100	238,72	1...13/14...16	529,84	190,04	1...13/14...16	344,51
110	262,59	1...13/14...16	582,82	209,04	1...13/14...16	378,96
120	286,46	1...13/14...16	635,81	228,04	1...13/14...16	413,41
130	310,34	1...13/14...16	688,79	247,05	1...13/14...16	447,86
140	334,21	1...13/14...16	741,78	266,05	1...13/14...16	482,31
150	358,08	1...13/14...16	794,76	285,05	1...13/14...16	516,77
160	381,95	1...13/14...16	847,74	304,06	1...13/14...16	551,22
170	405,82	1...13/14...16	900,73	323,06	1...13/14...16	585,67
180	429,70	1...13/14...16	953,71	342,07	1...13/14...16	620,12
190	453,57	1...13/14...16	1006,70	361,07	1...13/14...16	654,57
200	477,40	1...13/14...16	1059,68	380,07	1...13/14...16	689,02
210	501,31	1...13/14...16	1112,66	399,08	1...13/14...16	723,47
220	525,18	1...13/14...16	1165,65	418,08	1...13/14...16	757,92
230	549,06	1...13/14...16	1218,63	437,08	1...13/14...16	792,37



1 – загрузка в единичный реактор, 2 – суммарная загрузка в два реактора при раздельном гидрировании;
а – сырье №1, б – сырье №6

Рисунок 4.18 – Зависимость загрузки катализатора от расхода исходного сырья

Как следует из Таблицы 4.16, увеличение производительности установки гидроочистки определяется функцией по распределению содержания общей серы в узких фракциях, поскольку связано с концентрацией самого трудногидрируемого псевдокомпонента, оказывающего лимитирующее действие на реакцию гидродесульфуризации и увеличивающего необходимое для достижения требуемой глубины обессеривания время контакта. Значения температурных границ деления исходного сырья на две широкие фракции, также зависящие от распределения общей серы, подтверждают выдвинутую гипотезу о наличии собственной температурной границы деления исходного сырья для каждого вида сырья.

Таблица 4.16 – Производительность установки гидроочистки при раздельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья для разного количества узких фракций в исходном сырье

Кол-во узких фракций в сырье	Вариант модельного сырья	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
1	Загрузка катализатора в единичный реактор, м ³	529,8	371,9	369,6	357,9	373,5	344,5	381,6	345,5
16	Оптимальное распределение узких фракций по реакторам Р-1 и Р-2	1...13/14...16		1...14/15, 16	1...11/12...16	1...13/14...16			
	Температурная граница деления, °С	305,28		311,73	291,06	305,28			
	Оптимальная суммарная загрузка катализатора в оба реактора, м ³	238,7	163,2	192,4	152,4	195,8	190,0	240,8	206,0
	Увеличенная производительность, м ³ /ч	222,0	227,9	192,1	234,8	190,8	181,3	158,5	167,7
8	Оптимальное распределение узких фракций по реакторам Р-1 и Р-2	1...6/7...8							
	Температурная граница деления, °С	298,39							
	Оптимальная суммарная загрузка катализатора в оба реатора, м ³	273,0	203,8	272,0	207,4	235,8	228,4	275,2	239,4
	Увеличенная производительность, м ³ /ч	194,1	182,5	135,9	172,6	158,4	150,8	138,7	144,3
4	Оптимальное распределение узких фракций по реакторам Р-1 и Р-2	1...3/4							
	Температурная граница деления, °С	298,39							
	Оптимальная суммарная загрузка катализатора в оба реактора, м ³	297,4	246,4	296,4	255,6	275,4	265,8	299,2	263,0
	Увеличенная производительность, м ³ /ч	178,1	150,9	124,7	140,0	135,6	129,6	127,5	131,4

Выводы к главе 4

1. Представление исходного сырья по серусодержащим примесям путем их различного деления на псевдокомпоненты с эффективными характеристиками химического взаимодействия не только аналитически трудоемко, но и ограничено применением для однореакторных и эквивалентных им реакторных блоков установки гидроочистки.

2. Разработаны математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с представлением исходного сырья по сераорганике в виде псевдокомпонентов, содержащихся в узких фракциях, и универсальная компьютерная программа расчета, позволяющая определить необходимые для обеспечения требуемого содержания общей серы в гидрогенизате время контакта реакционной смеси и объем загружаемого катализатора для реакторных блоков установки гидроочистки различной конфигурации с варьированием характеристик исходного сырья.

3. В качестве контрольного обоснован для дальнейших расчетов по математической модели диапазон значений эффективных констант скорости реакции гидродесульфуризации для узких фракций $K_{эф} = 1-16 \text{ ч}^{-1}$, оптимально характеризующий химизм процесса и активность катализатора.

4. Проведена верификация математической модели путем сравнения расчета единичного моделируемого реактора и характеристик соответствующего промышленного реакторного блока установки гидроочистки с получением приемлемых результатов для проведения дальнейших расчетов и их оценки.

5. Приемлемо с несколько завышенными результатами по продолжительности контакта реакционной смеси с катализатором и объема загружаемого в реактор катализатора, соответственно, делить исходное сырье на 8-16 узких фракции, для которых экспериментально определяются физико-химические характеристики процесса гидроочистки.

6. Раздельная гидрообработка легкой и тяжелой широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья позволяет практически

вдвое уменьшить объем загружаемого в реакторы катализатора по сравнению с единичным реактором независимо от количества узких фракций, используемых для представления исходного сырья. При этом с уменьшением количества узких фракций от 16 к 4 расчетная загрузка катализатора увеличивается на 30%.

7. По результатам выполненных 200 расчетов двухреакторного блока процесса отдельной гидроочистки предварительно фракционированного исходного сырья для 8 вариантов модельного сырья объем загружаемого катализатора в два реактора всегда в 1,5-2 раза меньше, чем для типовых схем гидроочистки, эквивалентных единичному реактору, при этом температурная граница деления, обеспечивающая минимизацию объема загружаемого катализатора в оба реактора, для 16 узких фракций смещается с позиции 13/14 на позицию 14/15 по мере увеличения концентрации сераорганики в широкой тяжелой фракции с 32000 до 52500 ppm, а для 8 и 4 узких фракций остается между шестой и седьмой узкими фракциями и третьей и четвертой узкими фракциями, соответственно.

8. Разработанную однопараметрическую математическую модель можно дополнить учетом влияния режима работы реакторов на процесс гидроочистки, оптимизируя объем загружаемого катализатора с помощью универсальной программы оптимизации целевой функции для любого числа оптимизируемых параметров на основе симплексного метода аналитической оптимизации.

9. Описан алгоритм экспериментально-аналитической оптимизации двухреакторного блока гидроочистки дизельного топлива с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья, учитывающий подготовительные и расчетные этапы решения задачи.

10. Рассмотрена возможность компаундирования подвергнутых отдельной гидроочистке легкой и тяжелой широких фракций, позволяющая оптимизировать процесс путем минимизации суммарного объема загружаемого катализатора или перераспределения широких фракций с изменением температурной границы деления при оптимальных режимных параметрах в каждом из реакторов.

11. Обоснована возможность увеличения производительности установки гидроочистки на 80-90% при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья, а также показано, что при реконструкции проточного двухреакторного блока на блок с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходно сырья можно определить такую границу деления, при которой обеспечивается одинаковая загрузка катализатора в реакторы.

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СО-МО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ

5.1. Анализ физико-химических характеристик свежего и отработанного Со-Мо катализатора

Падение активности катализаторов гидроочистки в ходе их эксплуатации обычно объясняют следующими причинами: около 50% от общего падения активности связано с образованием на поверхности углеродистых отложений преимущественно в виде кокса, около 35% – со структурными изменениями активного компонента и не более 15% – с действием каталитических ядов в виде отложений натрия, кремния, мышьяка и тяжелых металлов, которые могут содержаться в исходном сырье процесса, причем с увеличением их концентрации увеличивается по мере утяжеления фракционного состава сырья, а также в виде продуктов коррозии оборудования [119]. В целом изменение активности катализаторов во времени довольно специфично и обуславливается различными факторами: от структуры самого катализатора до параметров ведения процесса.

Величина дезактивации активных центров катализатора растет пропорционально времени эксплуатации и компенсируется повышением температуры в реакторе. Если на свежем катализаторе температура процесса гидроочистки составляет 300-320 °С, то к концу цикла эксплуатации может достигать 380 °С. Градиент роста температуры составляет 0,5-1,2 °С/месяц [92, 120] в зависимости от происхождения очищаемого дизельного топлива. Для углубления гидроочистки температура процесса может достигать 420-435 °С, дальнейшее же повышение нецелесообразно как по причине интенсификации дезактивации катализатора, так и ввиду ухудшения качества получаемой товарного топлива из-за повышенного содержания продуктов крекинга. Аналогично каталитической дезактивации адсорбентов наблюдаемый линейный характер дезактивации катализаторов гидроочистки может быть отнесен к пролонгированной дезактивации, когда содержание дезактивирующих

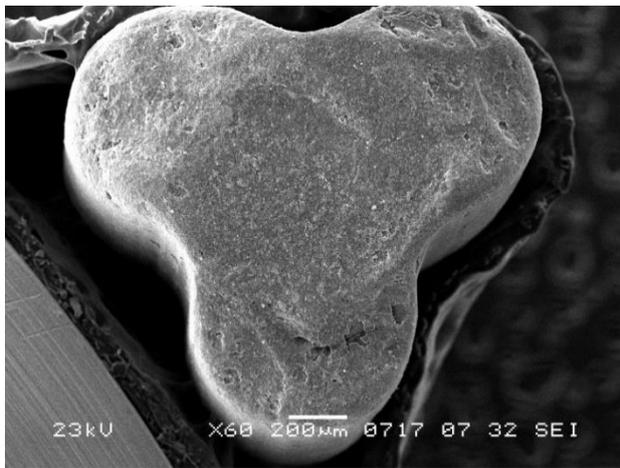
компонентов в очищаемом сырье многократно меньше числа потенциально дезактивируемых активных центров [121, 122]. Частичное восстановление каталитической активности катализаторов гидроочистки после длительной эксплуатации может быть достигнуто путем окислительной регенерации с удалением углеродистых отложений и дополнительных стадий пропитки, сушки, прокаливания [123-128].

Одной из задач диссертационной работы была оценка изменения свойств Со-Мо катализатора в ходе его промышленной эксплуатации.

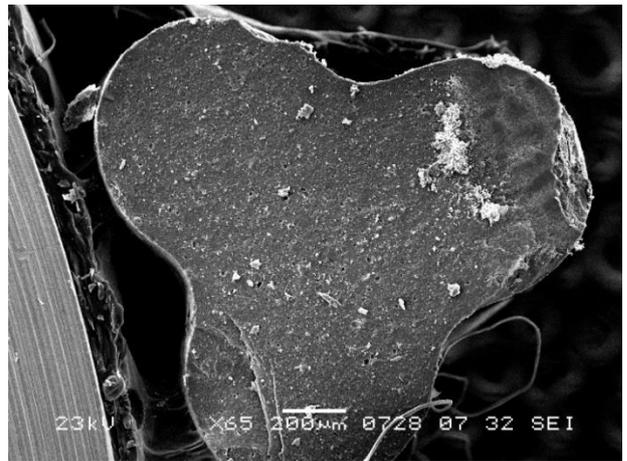
Для решения этой задачи было выполнено исследование физико-химических свойств свежего и отработанного на промышленной установке гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» после двухлетней эксплуатации Со-Мо катализатора со сравнением характеристик указанных образцов. Полученные материалы качественно сопоставлялись с литературными данными по физико-химическим свойствам отработанного в течение четырех лет Со-Мо катализатора [36], что позволило в определенной мере проанализировать динамику изменения свойств катализатора в ходе процесса гидроочистки дизельного топлива.

Зауглероживание катализатора в ходе двухлетней эксплуатации привело к увеличению его насыпной плотности на 19,1% (в среднем для серии измерений с $0,772 \text{ г/см}^3$ для свежего до $0,925 \text{ г/см}^3$ для отработанного катализатора). Это позволяет допустить, что содержание кокса в виде углеводородных и серусодержащих макромолекул и коксоподобных вкраплений [120] близко к 19%.

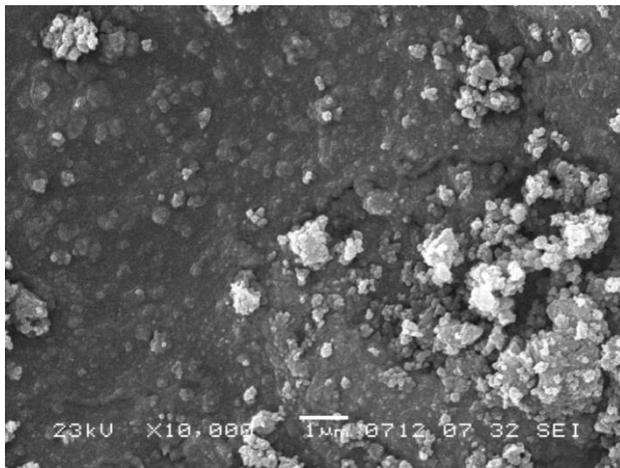
Анализ электронных микрофотографий, представленных на Рисунке 5.1, выполненных с увеличением до 30000 крат, показал, что структурные элементы исследованного Со-Мо катализатора представляют собой шпинельные дендриты с открытопористой супрамолекулярной системой переменной пористости. Характерные размеры микрочастиц катализатора варьируются в широких пределах от десятков нм до десятков мкм [126].



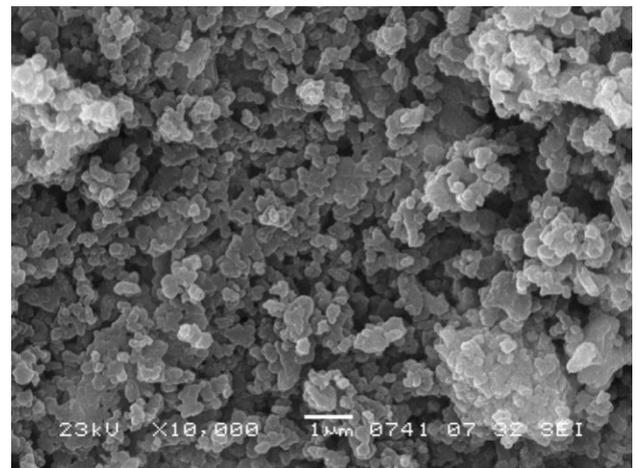
а



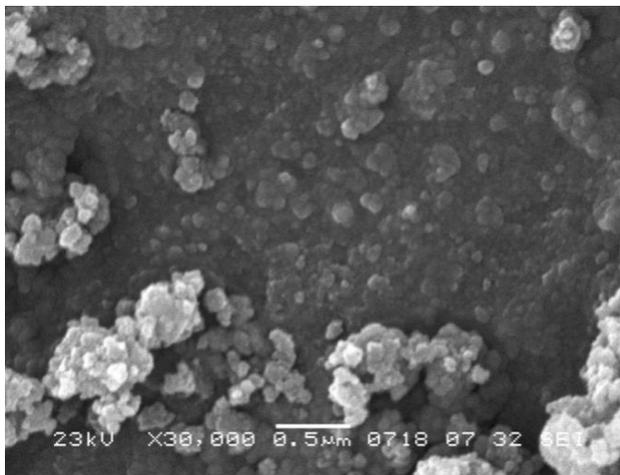
б



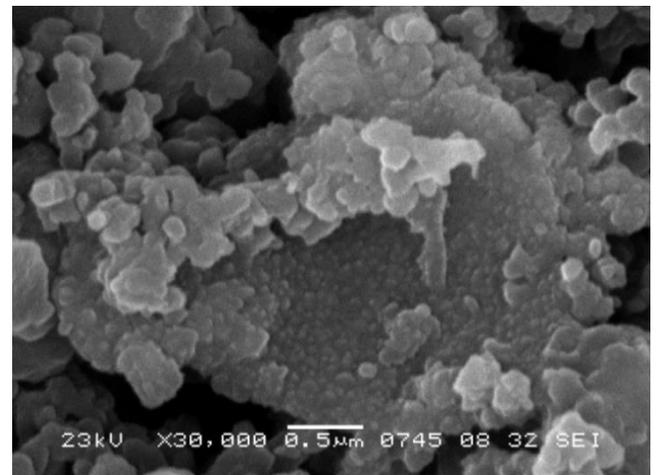
в



г



д



е

а, б – 60-кратное увеличение; в, г – 10000-кратное увеличение; д, е – 30000-кратное увеличение;
а, в, д – свежий Со-Мо катализатор; б, г, е – отработанный Со-Мо катализатор

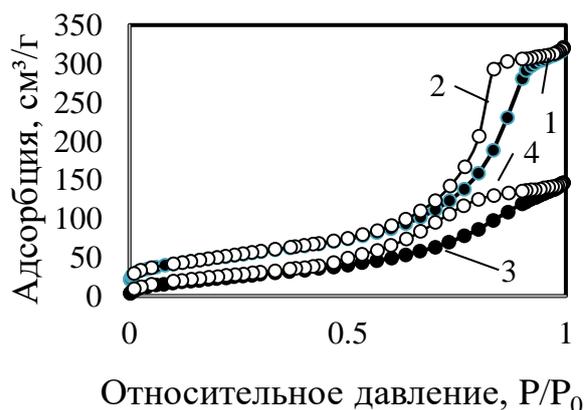
Рисунок 5.1 – Микрофотографии образцов свежего и отработанного Со-Мо катализатора

Изотермы адсорбции азота при 77 К, представленные на Рисунке 5.2, можно отнести к типу IV, а вид петли гистерезиса – к типу H2 (b) по классификации ИЮПАК, что характеризует исследованный Co-Mo катализатор как мезопористый материал [129]. Удельная поверхность рассчитана из изотерм адсорбции методами БЭТ, для расчёта распределений пор по размерам использован метод БДЖХ. Численные характеристики пористой структуры приведены в Таблице 5.1.

Удельные, приведённые к массе материала, текстурные характеристики снижаются при коксовании. Для корректного учёта изменения массы необходимо анализировать отношения текстурных характеристик, как они приведены в Таблице 5.1. В целом, с учётом изменения массы, все параметры уменьшаются приблизительно на 40%. Снижение объёма пор и удельной поверхности свидетельствует о том, что кокс заполняет внутреннее пространство пор исходного катализатора в течение всего времени его работы, по-видимому, полностью заполняя часть пор, поскольку в случае сохранения удельной поверхности можно было бы предположить равномерное нанесение кокса в виде плёнки или островков, а в случае её увеличения – в виде отдельных частиц [102, 129].

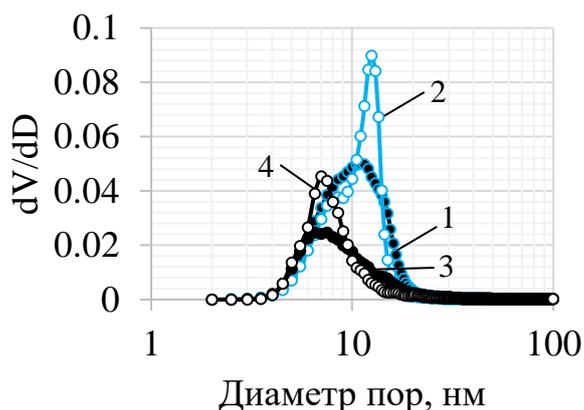
Распределение объёмов мезопор V по размерам пор D согласно изотермам адсорбции азота на свежем и отработанном катализаторе (Рисунок 5.3) вслед за электронными микрофотографиями (Рисунок 5.1) свидетельствует о существенном негативном изменении параметров текстуры катализатора в ходе его эксплуатации. Все мезопоры свежего катализатора находятся в диапазоне 4-20 нм, соответствующие распределения, рассчитанные по обеим ветвям изотермы, можно охарактеризовать как бимодальные с широкими модами в районе 7 и 15 нм. После закоксовывания интенсивность моды в районе 15 нм существенно снижается, в то время как мода при 7 нм остаётся, что видно на обоих распределениях. На основе наблюдаемых изменений текстурных характеристик можно предположить, что кокс, образующийся в результате протекания различных побочных реакций, отлагается и полностью заполняет поры с активным компонентом, постепенно выводя как поры, так и находящийся

в них активный компонент из реакционного взаимодействия [102, 129, 130].



1, 3 – изотерма адсорбции;
2, 4 – изотерма десорбции

Рисунок 5.2 – Изотермы адсорбции и десорбции на свежем (1, 2) и отработанном (3, 4) катализаторе



1, 3 – изотерма адсорбции;
2, 4 – изотерма десорбции

Рисунок 5.3 – Распределение объемов мезопор V по размерам пор D по изотермам адсорбции азота на свежем (1, 2) и отработанном (3, 4) катализаторе

Таблица 5.1 – Параметры текстуры Co-Mo катализаторов по данным азотной порометрии

Образец катализатора	Суммарный объем мезопор, см ³ /г	БЭТ		БДЖХ					
		Удельная поверхность, м ² /г	Константа C	Адсорбция			Десорбция		
				Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем мезопор, см ³ /г	Характерный размер пор ^{**} , нм	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный объем мезопор, см ³ /г	Характерный размер пор ^{**} , нм
Свежий	0,47	179	87	239	0,55	12,1	265	0,56	9,5
Отработанный	0,21	93	23	150	0,27	8,8	189	0,29	6,2
Отношение	0,55*	0,64*	-	0,77*	0,61*	0,73	0,88*	0,64*	0,65

* - С учётом изменения массы по общей формуле $V/V_0(1-X)$, где V и V_0 – текстурная характеристика отработанного и свежего катализатора, X – массовая доля кокса;
** - Рассчитан, как медианный размер распределений $VvsD$.

О разрушении активного компонента свидетельствуют результаты элементного анализа, приведенные в Таблице 5.2. При этом существенное увеличение количества редких элементов (никеля, ванадия и др.) не отражают достоверной картины протекающих в катализаторе изменений, даже если принять, что эти металлы отложились на поверхности катализатора ввиду высокотемпературных превращений содержащего их исходного сырья установки. В гораздо большей степени полученные данные можно трактовать как необратимые разрушения катализатора, неподдающиеся идентификации доступными средствами анализа. Согласно данным Таблицы 5.2 при уменьшении содержания активных компонентов катализатора Mo и Co на 4,9% и 1,48%, соответственно, их соотношение повышается с 4,44 до 5,59 [130, 131]. Таким образом, увеличивается доля компонента, отвечающего за гидрогенолиз серусодержащих соединений, и, соответственно, можно сделать предположение о том, что после регенерации отработанного катализатора с удалением нежелательных отложений кокса и частичным восстановлением определенной структуры катализатора увеличится селективность данного маршрута реакций гидродесульфуризации по сравнению с параллельно протекающим прямым гидрированием, способствуя эффективному удалению сернистых соединений.

Таблица 5.2 – Элементный состав катализаторов

Элемент	Содержание, %	
	свежий	отработанный
Na	0,1	0,42
Fe	<0,003	0,66
Ni	<0,003	1,72
Co	2,93	1,45
Al	36,0	38,0
Mo	13,0	8,10
V	<0,002	1,70
P	1,16	1,18
Pb	<0,0001	<0,0001
As	<0,002	<0,002
Si	0,07	0,54

Полученные в ходе исследования результаты (Таблицы 5.1-5.2) близко соотносятся с результатами исследования [36], где удельная поверхность отработанного катализатора уменьшилась по сравнению со свежим катализатором на 47,9%, а объем пор на 59,2%, что свидетельствует о большей закоксованности образца ввиду четырехлетней эксплуатации Co-Mo катализатора и меньшего размера мезапор 1-14 нм, связанного с технологией получения катализатора, использованного в [36]. Соотношение же активных компонентов катализатора Mo и Co, наоборот, уменьшается с 4,14 до 3,8 при условии, что содержание данных элементов в свежем катализаторе было изначально больше. К сожалению, отсутствие в [36] информации о параметрах процесса гидроочистки дизельного топлива (содержание серы в исходном сырье, температурный режим и т.д.) не позволяет выполнить более детальный анализ процесса дезактивации катализатора при его длительной эксплуатации.

Особое внимание также следует обратить на изменение содержания ряда примесей (Fe, V, Na), которых в исследованном образце отработанного катализатора оказывается на порядок больше, что может быть связано с особенностями эксплуатации катализатора, в частности, с возможным наличием этих примесей в исходном сырье процесса.

К подобному выводу о существенных необратимых разрушениях структуры катализатора приводят и полученные рентгенограммы с фазовым анализом катализатора (Рисунок 5.4 и 5.5), где для отработанного Co-Mo катализатора (Рисунок 5.5) наблюдаемые пики могут быть идентифицированы соответствующим оборудованием только в качестве фаз, которые в принципе не могут содержаться в образце свежего катализатора, например, металлический кремний, содержание которого согласно элементному анализу (Таблица 5.2) увеличилось в 7,7 раз. В итоге по результатам рентгенограмм свежего катализатора однозначно можно судить о присутствии фазы гамма-формы оксида алюминия, а ввиду наличия в составе катализатора кобальта, способного формировать изоструктурные оксиду алюминия соединения со структурой шпинели, предположительно формирование оксида кобальта Co_3O_4 и смешанной

Co-Al шпинели, однако на рентгенограмме эти пики не разделяются. По присутствию характерного пика при $2\theta=26,5^\circ$ можно также утверждать о формировании молибдата кобальта CoMoO_4 . Фазовый анализ отработанного Co-Mo катализатора менее информативен и не позволяет сделать однозначные выводы по причине диффузного характера всех пиков на рентгенограмме, поскольку характерные линии разнообразных оксидов перекрываются линиями оксида алюминия [102, 132].

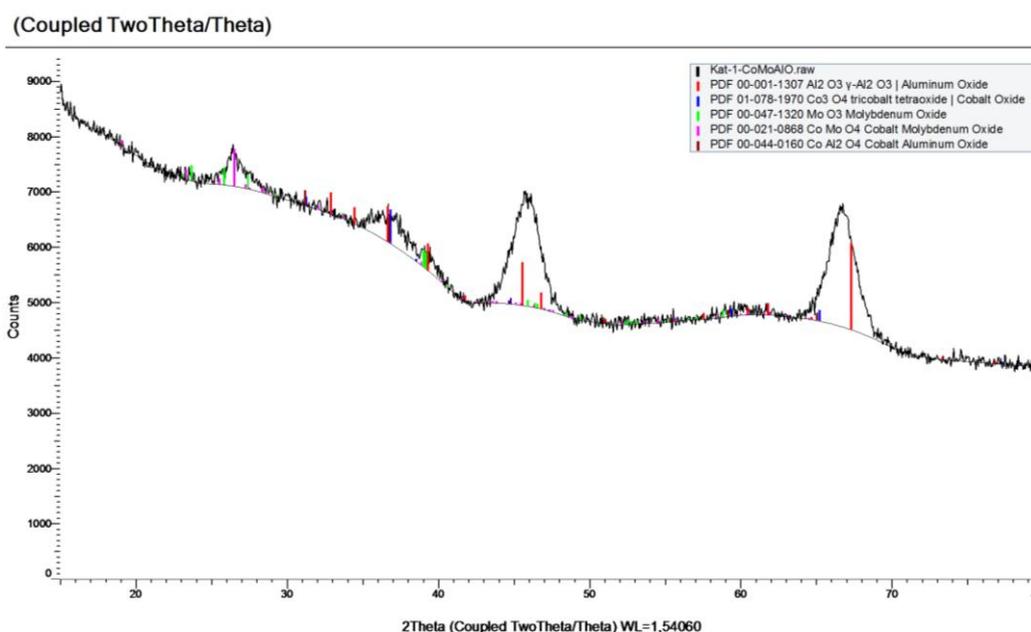


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма свежего Co-Mo катализатора с фазовым анализом

Согласно результатам ИК-спектроскопии (Рисунок 5.6) общее поглощение для образца отработанного катализатора существенно выше в сравнении со свежим, что связано со значительным количеством естественных отложений углерода. При этом на всех спектрах не проявляется полоса 3640 см^{-1} , соответствующая изолированным ОН группам, но присутствует широкая полоса $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующая ассоциированной адсорбированной воде. Интенсивная полоса $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ для отработанного Co-Mo катализатора вновь соответствует валентным колебаниям Si-O, дублируя этим рентгенограмму (Рисунок 5.5) [102, 132].

(Coupled TwoTheta/Theta)

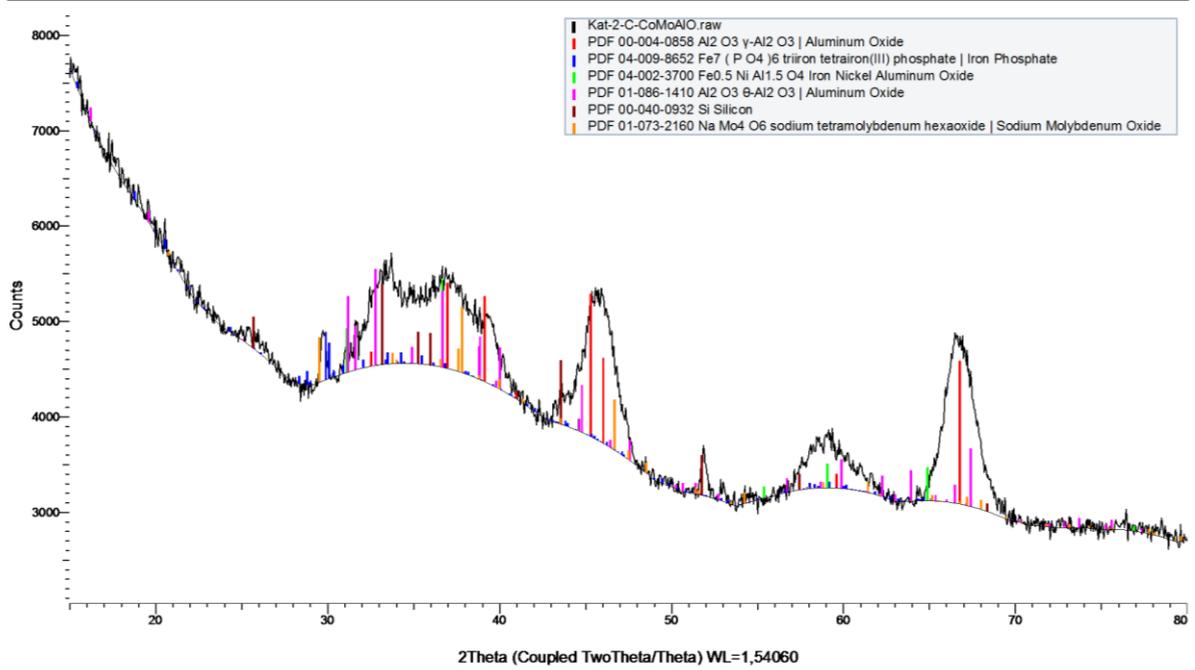
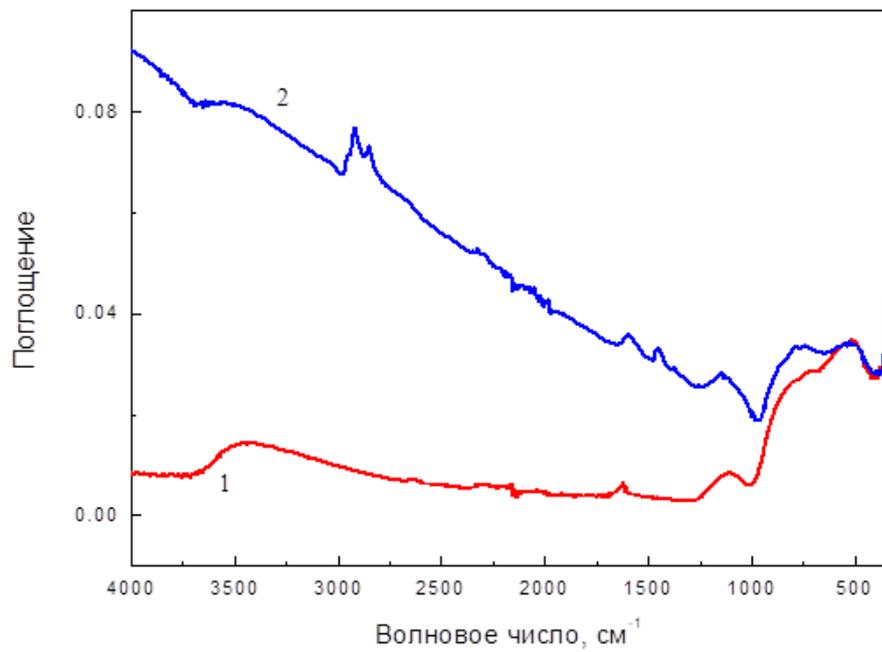


Рисунок 5.4 – Рентгенограмма отработанного Со-Мо катализатора с фазовым анализом



1 – свежий Со-Мо катализатор; 2 – отработанный Со-Мо катализатор

Рисунок 5.6 – ИК-спектр для катализатора

По результатам проведенных исследований физико-химических свойств свежего и отработанного после двухлетней эксплуатации Со-Мо катализатора и их сопоставления с литературными данными [36] для четырехлетней эксплуатации можно предположить повышение зауглероженности не только поверхности, но и пор катализатора, вместе с дальнейшим отложением тяжелых металлов, содержащихся в исходном сырье, что приводит к постепенному снижению активности катализатора.

5.2. Анализ каталитических свойств свежего и регенерированного отработанного Со-Мо катализатора

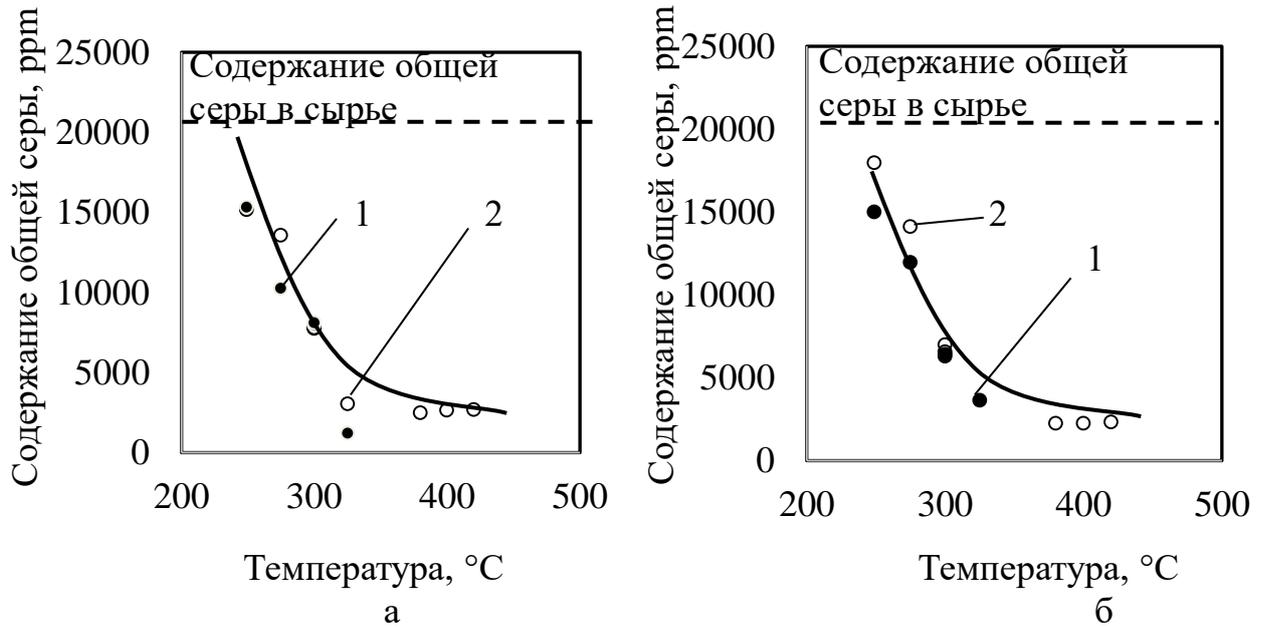
Выполнен анализ результатов гидроочистки прямогонной дизельной фракции 180-320 °С с начальным содержанием общей серы $C_{S0}=2,0851\%$ на лабораторной установке на образцах свежего и регенерированного отработанного после двухлетней эксплуатации на промышленной установке гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» Со-Мо катализатора.

Установлено, что при увеличении температуры процесса содержание серы (Таблица 3.1) в пробах дизельного топлива, очищенного на свежем и регенерированном отработанном катализаторах, достаточно близко друг к другу (Рисунок 5.7) и может достигать значений ниже 0,001%. При этом в обоих случаях сохраняются закономерности влияния изменения параметров процесса на глубину гидроочистки: с увеличением температуры количество общей серы в гидрогенизате сокращается, а увеличение расхода сырья, наоборот, снижает эффективность процесса [132].

На основе расчетных эффективных показателей химического взаимодействия (Таблица 3.3) по результатам исследований на лабораторной установке можно сделать предположение, что диффузионный характер протекания процесса гидроочистки приводит к вовлечению в реакцию всё более глубоко расположенных пор, поэтому в целом каталитические свойства незначительно

ухудшаются с течением времени. Интересно отметить, что в условиях проведения гидроочистки кокс может находиться в жидкоподобном состоянии и диффундировать к местам с наибольшей отрицательной кривизной, т.е. к порам наименьшего размера. Это наблюдалось ранее при зауглероживании Al_2O_3 [133]. В работах [134, 135] было отмечено, что при наличии на поверхности носителя центров, способных иммобилизовать лабильные предшественники кокса, последние будут отлагаться вокруг этих центров. В данном случае можно предположить, что поверхностная диффузия предшественников кокса в Co-Mo катализаторах существенным образом ограничена по сравнению с Al_2O_3 без этого активного компонента. В результате кокс отлагается в местах его преимущественного формирования, т.е. в крупных порах, где расположен активный компонент [129]. При этом можно также предположить отсутствие блокировки коксом входов в мезо- и микропоры гранул [136], поскольку закупориванию прежде всего подвержены поры наименьшего размера, а согласно распределениям мезопор по размерам, такие поры остаются доступными.

При условии отмеченного зафиксированного изменения текстуры образца Co-Mo катализатора после длительной эксплуатации (Таблица 5.1) при сохранении его высокой эффективности в процессе гидроочистки дизельного топлива, можно предположить, что количество активных центров на доступной поверхности катализатора отработанного катализатора вполне достаточно для реализации процесса гидроочистки в диффузионной области, а изменение элементного состава катализатора приводит к увеличению вовлеченности в химическое превращение молибденовой составляющей активного компонента, способствующей протеканию гидрогенолиза гетероатомных углеводородов. Следовательно, при возможности осуществления регенерации катализатора вполне реализуема дальнейшая эксплуатация Co-Mo катализатора в процессе гидроочистки дизельного топлива без существенного изменения параметров ведения процесса и ухудшения качества гидроочистки дизельного топлива [129].



1 – свежий Co-Mo катализатор; 2 – отработанный Co-Mo катализатор
 а – ОСПС 2 ч⁻¹, б – ОСПС 6 ч⁻¹

Рисунок 5.7 – Зависимость содержания серы в гидрогенизате от температуры процесса [132]

Выводы к главе 5

1. Исследованные образцы Co-Mo катализатора продемонстрировали высокую активность в реакциях гидродесульфуризации серосодержащих примесей дизельной фракции с обеспечением высокой глубины гидрообессеривания как для свежего катализатора, так и для регенерированного отработанного после двухлетней эксплуатации на промышленной установке катализатора.

2. В ходе эксплуатации катализатора гидроочистки происходит разрушение активного компонента и закоксовывание поверхности и пор катализатора ввиду высоких температур, приводящих к побочным реакциям углеводородного сырья с образованием кокса.

3. Характер дезактивации катализатора и элементный состав отложений на его поверхности определяются текстурными характеристиками катализатора в зависимости от методики получения и режимных параметров ведения процесса, в первую очередь, качественным составом поступающего на гидроочистку исходного сырья.

ГЛАВА 6. РАЗРАБОТКА ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ

6.1. Конструкция каталитического реактора

Основным аппаратом при реализации каталитических процессов, к которым относится в том числе и гидроочистка дизельного топлива, является реактор: его работа определяет не только качество товарной продукции, но и результирующие экономические показатели установки. Один из самых простых по конструкции и эксплуатации – реактор с неподвижным слоем катализатора, который нашел широкое применение для крупнотоннажных процессов [6].

При всех преимуществах конструкции реактор такого типа обладает главным недостатком – значительным разбросом по продолжительности пребывания реагирующих веществ вследствие внутренней циркуляции, канального проскальзывания и пристенного эффекта из-за аксиального ввода сырья в аппарат [4]. Для улучшения условий контактирования и равномерного распределения очищаемого сырья реактор снабжают распределительным устройством [137] для изменения направления потока или устанавливают дополнительные внутренние устройства [138]. Для решения же проблемы отвода из реакционной зоны тепла, повышающего температуру процесса с образованием нежелательных побочных продуктов, предлагаются к использованию оригинальные конструкции аппаратов, например, радиально-спирального типа с блоками теплопередающих элементов [139], а также монтаж средств отвода тепла реакции в корпусе [140] или ввод смачивающей текучей среды [141].

Описанные способы усовершенствования конструкции аппаратов в лучшем случае компенсируют только один из указанных недостатков реактора с неподвижным слоем катализатора, чрезмерно усложняя при этом аппаратное оформление процесса.

Разработан каталитический реактор, корпус которого разделен двумя или более слоями твердого катализатора с образованием промежуточной зоны между слоями [142, 143]. Промежуточная зона включает штуцер ввода

квенчингового газа, коллекторную тарелку, внешняя часть которой выполнена в форме усеченного конуса, обращенного вершиной вниз по ходу движения потока газопродуктового флюида, а внутренняя – в форме конуса, обращенного вершиной вверх по ходу движения потока газопродуктового флюида, сопряженную с камерой смешения газопродуктового флюида с квенчинговым газом в форме кольцевого стакана, заполненного катализатором, у которого внешняя и внутренняя стенки, а также кольцевое днище выполнены проницаемыми. Промежуточную зону, расположенную после штуцера ввода квенчингового газа, снабжают отбойником, а также дополнительно устанавливают горизонтальную кольцевую пластину, сопряженную с нижней кромкой проницаемой внешней стенки камеры смешения и с корпусом реактора.

Проницаемые стенки и днище камеры смешения могут быть выполнены из материала любого вида, например, металлической сетки или из перфорированной в форме щелей или круглых отверстий металлической пластины, главное условие, чтобы размер сетки или отверстий был меньше диаметра гранул катализатора, чтобы исключить его унос с реакционным потоком.

Целесообразно также проницаемое кольцевое днище камеры смешения выполнять подвижным в горизонтальной плоскости, что позволит во время ремонтных работ сначала открыть кольцевое днище, обеспечивая последовательную выгрузку отработанного катализатора из вышележащего слоя катализатора в нижележащий, а затем закрыть, обеспечивая загрузку свежего катализатора последовательно от нижележащего слоя катализатора к вышележащему. Подвижность проницаемого кольцевого днища камеры смешения можно обеспечить, например, путем горизонтального перемещения его в пазах, закрепленных на горизонтальной кольцевой пластине, или горизонтального вращения его вокруг установочной шпильки, соединяющей проницаемое кольцевое днище камеры смешения и горизонтальную кольцевую пластину [142].

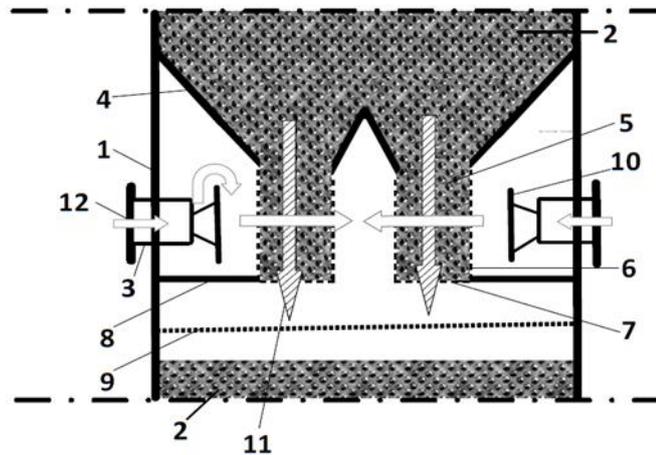
Целесообразно для обеспечения подвижности частиц катализатора при его выгрузке из реактора усеченные конусы, образующие коллекторную тарелку,

выполнять с углами относительно горизонтального сечения корпуса больше угла естественного откоса влажного катализатора [142].

Для эффективного перемешивания квенчингового газа и равномерного прохождения его сквозь слой катализатора в кольцевом стакане камеры смешения промежуточную зону обеспечивают несколькими штуцерами ввода квенчингового газа.

В промежуточной зоне корпуса 1 каталитического реактора, представленной на Рисунке 6.1, реакционное взаимодействие, в частности, гидрообработка дизельного топлива осуществляется следующим образом. Газопродуктовый флюид 11, полученный в вышележащей каталитической секции реактора, по наклонным внутренней и внешней частям коллекторной тарелки 4 стекает в камеру смешения 5, выполненную в форме кольцевого стакана с проницаемыми стенками 6 и кольцевым днищем 7, отверстия которых меньше диаметра гранул катализатора. Через вмонтированные в корпус 1 штуцера ввода квенчингового газа 3 подают квенчинговый газ 12, представляющий собой ВСГ с температурой ниже температуры газопродуктового флюида. Квенчинговый газ 12, предварительно распределенный по всему свободному сечению реактора в пространстве между корпусом 1, коллекторной тарелкой 4, горизонтальной кольцевой пластиной 8 и камерой смешения 5 при помощи отбойника 10, проходит через проницаемые стенки 6 камеры смешения 5 перпендикулярно движению потока газопродуктового флюида 11 вдоль камеры смешения 5, заполненной катализатором. Это обеспечивает снижение температуры потока газопродуктового флюида 11 за счет его смешения с квенчинговым газом 12 путем интенсивной турбулизации обоих потоков благодаря уменьшению их площади сечения с одновременным насыщением газопродуктового флюида 11 свежим ВСГ для дальнейшего химического взаимодействия, а также предотвращает перегрев катализатора в камере смешения 5. Квенчинговый газ 12, прошедший насквозь камеру смешения 5 через проницаемые стенки 6, смешивается с газопродуктовым флюидом 11 и поступает в нижележащий слой катализатора 2, предварительно подвергаясь равномерному перераспределению потока по всему сечению корпуса

1 с помощью распределительного устройства 9 [142].



1 – корпус; 2 – слой катализатора; 3 – штуцер ввода квенчингового газа;
 4 – коллекторная тарелка; 5 – камера смешения; 6 – проницаемая стенка;
 7 – проницаемое кольцевое днище; 8 – горизонтальная кольцевая пластина;
 9 – распределительное устройство; 10 – отбойник; 11 – газопродуктовый флюид

Рисунок 6.1 – Промежуточная зона корпуса каталитического реактора [142, 143]

При загрузке в каталитический реактор свежего катализатора проницаемые кольцевые днища 7 камер смешения 5 находятся в открытом положении, что позволяет засыпать катализатор через верхний загрузочный люк. После заполнения нижележащего слоя катализатора выполняют перекрытие находящейся над ним камеры смешения 5 при помощи проницаемого кольцевого днища 7 и начинают заполнение вышележащего слоя катализатора. Аналогичные операции выполняют до полного заполнения реактора катализатором.

При выгрузке из реактора отработанного дезактивированного катализатора проницаемые кольцевые днища 7 камер смешения 5 сначала находятся в закрытом положении. Открытие нижнего разгрузочного люка реактора позволяет высыпать нижний слой катализатора. После удаления нижележащего слоя катализатора при помощи проницаемого кольцевого днища 7 открывают находящуюся над ним камеру смешения 5 и опорожняют вышележащие слои катализатора. Аналогичные операции выполняют до полного опорожнения реактора от катализатора.

Предлагаемая конструкция реактора позволяет также дополнительно вводить с помощью реагентов тепло в зону реакции в случаях эндотермического эффекта реакции, снижающего ее скорость, что в ином варианте реализации потребовало бы увеличения габаритов реактора и дополнительной загрузки катализатора [143].

6.2. Способ гидроочистки дизельного топлива

Модернизация стандартной принципиальной схемы установки гидроочистки [49] связана с необходимостью увеличения глубины обессеривания очищаемого сырья и имеет следующие основные направления: рецикл жидкой фазы [144, 63], многоступенчатое последовательное [61] и параллельное [145] гидрирование сырья. Из всех известных способов наиболее перспективно предварительное фракционирование сырья гидроочистки на легкую и тяжелую фракции с последующим их отдельным гидрированием в разных реакторах [58, 67].

Указанные технологии гидроочистки дизельного топлива обладают рядом общих недостатков [108]:

- 1) отсутствие учета влияния качества очищаемого сырья на режимные параметры процесса, представленные в виде широкого диапазона значений, для достижения требуемой глубины очистки;
- 2) обеспечение требуемого качества гидрогенизата в ущерб производительности установки по очищаемому сырью;
- 3) низкая гибкость технологической схемы, не учитывающая фракционный и химический состав очищаемого сырья со сложным качественным и количественным содержанием сернистых соединений, различных по степени активности в реакциях гидродесульфуризации, что ограничивает достижение максимально возможной глубины обессеривания при изменении вида сырья;
- 4) отсутствие обоснования и оптимизации выбора границы деления исходного сырья на две фракции для отдельного гидрирования.

Разработан способ гидроочистки дизельного топлива с предварительным фракционированием прямогонного дизельного топлива на легкую и тяжелую широкие фракции и их отдельной гидроочисткой в двух параллельно установленных реакторах, при этом границу деления определяют путем покомпонентного анализа количества индивидуальных сераорганических соединений в очищаемом сырье с включением в легкую фракцию в основном моноциклических сульфидов и тиофенов, а в тяжелую – в основном бициклических тиофенов и сопутствующих им сульфидов [146]. Допустимую степень гидрообессеривания легкой и тяжелой широких фракций в реакторах ограничивают оптимальными концентрацией и скоростью реакции условных сераорганических компонентов каждой фракции таким образом, чтобы минимизировать суммарный объем загружаемого в реакторы катализатора.

Прямогонные дизельные топлива (фракция нефти 180-365 °С) могут содержать большое число серосодержащих соединений разных классов (Таблица 6.1), которые отличаются температурой кипения, строением, реакционной способностью, причем по мере увеличения температуры кипения их реакционная способность уменьшается, что является дополнительным фактором, осложняющим процесс. При разделении сырья гидроочистки – прямогонной дизельной фракции – на легкую и тяжелую фракции в легкой концентрируются, в основном, моноциклические сульфиды и тиофены, а также меркаптаны, в тяжелой – бициклические сераорганические соединения. В зависимости от наличия и концентрации в прямогонном дизельном топливе конкретных серосодержащих веществ характер лимитирующего сопротивления при реализации глубокой гидроочистки дизельного топлива определяется не одним конкретным соединением, а может переходить от одного класса соединений к другому. Кроме того, лимитирующее сопротивление определяется суперпозицией концентрации и скорости реакции гидродесульфурзации, поскольку увеличение концентрации гидрируемого условного сераорганического компонента в сырье увеличивает продолжительность процесса, а увеличение константы скорости реакции гидродесульфурзации уменьшает

продолжительность процесса. При этом температурная граница деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции может смещаться как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения, и определяется минимальной величиной критерия оптимальности процесса гидроочистки, в качестве которого принят минимальный суммарный объем катализатора в двух реакторах, определяющий экономичность процесса.

Таблица 6.1 – Температуры кипения серусодержащих веществ с вариантами их распределения между легкой и тяжелой широкими фракциями [146]

Серусодержащее вещество	Температура кипения, °С	Варианты деления прямогонного дизельного топлива на легкую и тяжелую широкие фракции			
		Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
1	2	3	4	5	6
Диаллилдисульфид	180	Легкая фракция 180-300 °С	Легкая фракция 180-320 °С	Легкая фракция 180-257 °С	Легкая фракция 180-275 °С
Фенилвинилсульфид	180				
Дибутилсульфид	188				
Метилфенилсульфид	188				
Дипропилдисульфид	196				
Н-октилмеркаптан	199				
Этилфенилсульфид	204				
Диизопентилсульфид	211				
Н-нонилмеркаптан	220				
Бензотиофен	221				
Аллилфенилсульфид	224				
Дипентилсульфид	229				
Дибутилдисульфид	236				
Н-децилмеркаптан	240				
Метилбензотиофены	243±9				
2-фенилтиофен	256				
Н-ундецилмеркаптан	257				
Этилбензотиофены	258±9	Тяжелая фракция 257–КК °С			
Дигексилсульфид	260				
Пропилбензотиофены	274±9				

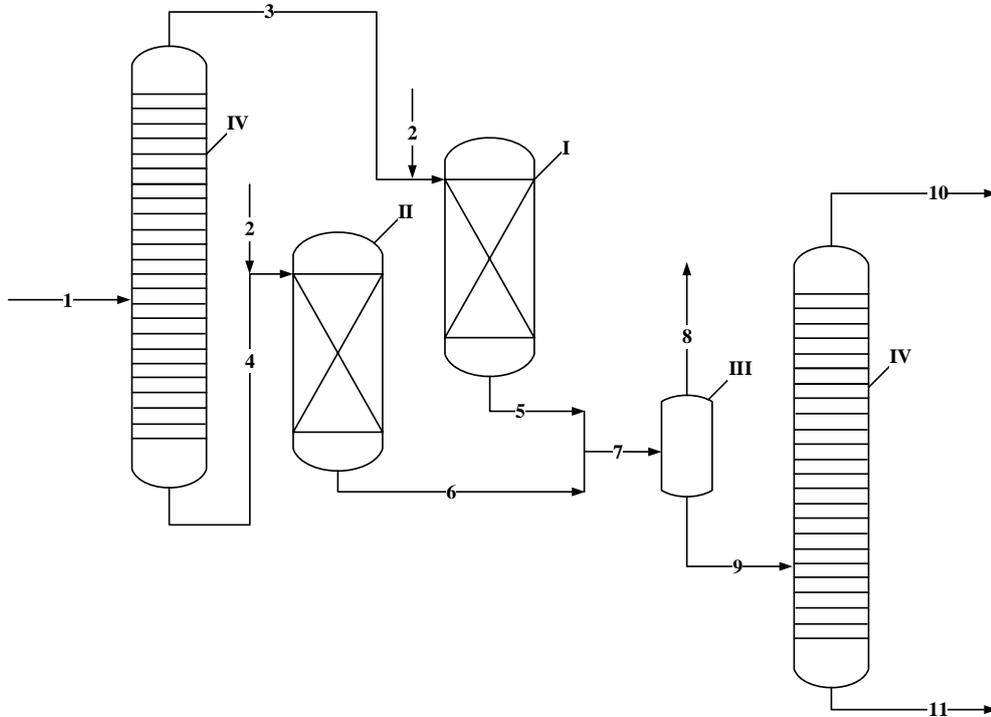
1	2	3	4	5	6
Н-додецилмеркаптан	277	Легкая фракция 180-300 °С	Легкая фракция 180-320 °С	Тяжелая фракция 257–КК °С	Тяжелая фракция 275–КК °С
Бутилбензотиофены	291±9				
Дифенилсульфид	294				
Дигептилсульфид	298				
Пентилбензотиофены	307±11	Тяжелая фракция 300-КК °С	Тяжелая фракция 320-КК °С		
Дифенилдисульфид	310				
Дибензотиофен	333				
Дибензилсульфид	335				
Метилдибензотиофены	349±11				
Этилдибензотиофены	359±11				
Пропилдибензотиофены	372±11				

Целесообразно проводить разделение прямогонного дизельного топлива на легкую и тяжелую фракции дизельного топлива на установке первичной переработки с отводом легкой и тяжелой фракций обособленными боковыми погонами из атмосферной ректификационной колонны сразу на установку гидроочистки для сокращения энергетических и капитальных затрат на подготовку очищаемого сырья каждого из реакторов или непосредственно на установке гидроочистки для упрощения деления исходного сырья с выводом легкой и тяжелой фракций непосредственно в реактора, соответственно, из верхней и нижней частей одной ректификационной колонны.

Способ гидроочистки дизельного топлива для случая фракционирования прямогонного дизельного топлива непосредственно на установке гидроочистки, представленный на Рисунке 6.2, осуществляется следующим образом.

Сырьевой поток прямогонной дизельной фракции, поступающий с установки первичной переработки, по трубопроводу 1 подается в ректификационную колонну IV для разделения на легкую и тяжелую широкие фракции дизельного топлива сообразно с границей деления, определенной с помощью анализа содержания индивидуальных сераорганических соединений в исходном сырье. Легкая фракция дизельного топлива из верхней части

ректификационной колонны IV по трубопроводу 3 отводится в первый реактор I, заполненный катализатором гидроочистки, объединяясь при этом с потоком ВСГ, поступающим на установку по трубопроводу 2.



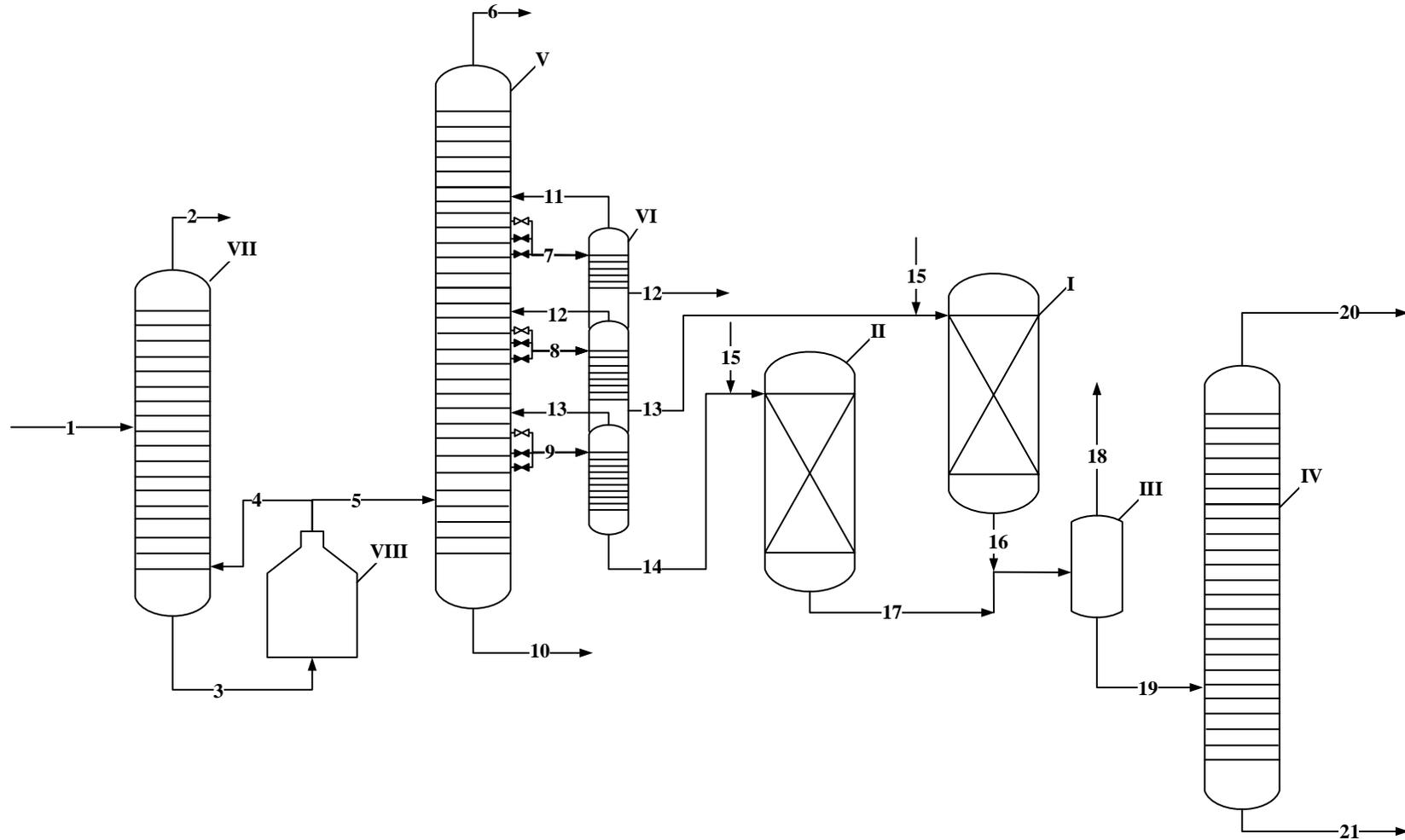
I – первый реактор; II – второй реактор; III – сепаратор;
IV – ректификационная колонна; 1-11 – трубопроводы

Рисунок 6.2 – Принципиальная технологическая схема способа гидроочистки дизельного топлива с фракционированием непосредственно на установке гидроочистки [146]

Тяжелая фракция дизельного топлива из нижней части ректификационной колонны IV по трубопроводу 4 отводится во второй реактор II, заполненный катализатором гидроочистки, также объединяясь при этом с потоком ВСГ, поступающим на установку по трубопроводу 2. Для обоих реакторов подбирается оптимальный режим ведения процесса гидроочистки из соответствующих диапазонов значений: температура 280-400 °С, давление 4-6 МПа, расход ВСГ по отношению к сырью 300-700 $\text{нм}^3/\text{м}^3$, ОСПС 1,5-6,0 ч^{-1} .

Газопродуктовая смесь из параллельно работающих реакторов I и II по трубопроводам 5 и 6, соответственно, подается в сепаратор III для разделения газовой и жидкой фаз. Отделенная в сепараторе III смесь ВСГ и сероводорода по трубопроводу 8 поступает на дальнейшую очистку. Нестабильный гидрогенизат из сепаратора III по трубопроводу 9 направляют в ректификационную колонну IV для разделения на углеводородные газы, поступающие из верхней части колонны по трубопроводу 10 на охлаждение и выделение кислой воды, и очищенный дистиллят, отводимый из нижней части по трубопроводу 11 сначала на охлаждение, а затем в товарный парк.

На Рисунке 6.3 представлена технологическая схема способа гидроочистки дизельного топлива для случая разделения прямогонного дизельного топлива на легкую и тяжелую фракции на установке первичной переработки. На блоке атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6 обезвоженная и обессоленная нефть по трубопроводу 1 поступает в отбензинивающую колонну VII для отделения легкой бензиновой фракции, отводимой для дальнейшей переработки по трубопроводу 2. Отбензиненная нефть из куба отбензинивающей колонны VII подается по трубопроводу 3 в атмосферную печь VIII для подогрева. Часть нагретого потока подается по трубопроводу 4 в качестве орошения отбензинивающей колонны VII, а другая по трубопроводу 5 поступает для разделения в атмосферную колонну V, сверху которой по трубопроводу 6 отводят тяжелую бензиновую фракцию для дальнейшей переработки, по трубопроводам 7-9 – топливные фракции для их выделения в секциях отпарной колонны VI, а снизу по трубопроводу 10 – мазут. Топливные фракции с температурами кипения 180-350 °С стабилизируются в секциях отпарной колонны VI путем удаления более легкокипящих фракций, возвращаемых по трубопроводам 11-13 в качестве орошения, и далее керосиновая фракция отводится по трубопроводу 12 для дальнейшей переработки, а легкая и тяжелая фракции дизельного топлива по трубопроводам 13 и 14 поступают в первый I и второй II, соответственно, реакторы установки гидроочистки для удаления серосодержащих примесей в присутствии ВСГ, подаваемого по трубопроводу 15.



I – первый реактор; II – второй реактор; III – сепаратор; IV – ректификационная колонна; V – атмосферная колонна;
 VI – отпарная колонна; VII – отбензинивающая колонна; VIII – атмосферная печь; 1-21 – трубопроводы

Рисунок 6.3 – Принципиальная технологическая схема способа гидроочистки дизельного топлива с фракционированием на установке первичной переработки

При этом отбор топливных фракций из атмосферной колонны V реализуют с помощью так называемой «гребеночной системы», которая позволяет варьировать температурные границы кипения извлекаемых фракций в зависимости от фракционного состава и содержания общей серы исходного сырья (обезвоженная и обессоленная сырая нефть) для обеспечения оптимальных условий ведения процесса с достижением требуемой глубины очистки.

Для оценки реализации предложенного способа выполнено математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива [146]. Было принято, что в прямогонном дизельном топливе с пределами кипения 180-365 °С содержатся 4 условных сераорганических компонента с различной реакционной способностью:

- компонент 1 с константой скорости реакции гидродесульфуризации 15 ч^{-1} во фракции 180-280 °С (50% от исходного дизельного топлива);
- компонент 2 с константой скорости реакции гидродесульфуризации 9 ч^{-1} во фракции 280-320 °С (25% от исходного дизельного топлива);
- компонент 3 с константой скорости реакции гидродесульфуризации 5 ч^{-1} во фракции 320-350 °С (10% от исходного дизельного топлива);
- компонент 4 с константой скорости реакции гидродесульфуризации 1 ч^{-1} во фракции 350-365 °С (15% от исходного дизельного топлива).

Наиболее быстро вступает в реакцию гидродесульфуризации компонент 1, наиболее медленно – компонент 4.

Результатом моделирования является определение времени реакции и необходимого объема катализатора для четырех вариантов реализации способа при условии, что концентрация серы в конечном гидрогенизате не превышает 0,001% (10 ppm):

- 1) исходное сырье в количестве $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ поступает в один реактор;
- 2) отделенная легкая фракция включает компонент 1, тяжелая – компоненты 2, 3 и 4;
- 3) отделенная легкая фракция включает компоненты 1 и 2, тяжелая – компоненты 3 и 4;

4) отделенная легкая фракция включает компоненты 1, 2 и 3, тяжелая – компонент 4.

Пример 1. Условные сераорганические компоненты прямогонного дизельного топлива находятся в следующих концентрациях: компонент 1 – 1,2%, компонент 2 – 0,8%, компонент 3 – 0,3%, компонент 4 – 0,5%.

По результатам расчетов согласно примеру 1, приведенным в Таблице 6.2, минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора составляет 176,67 м³, причем легкая фракция представляет собой 85% от исходного сырья, а тяжелая – 15%, тогда как гидроочистка всего сырья в одном реакторе потребовала увеличения загрузки катализатора до 529,5 м³, то есть в три раза.

Таблица 6.2 – Результаты расчета для примера 1 [146]

Номер варианта	Распределение компонентов в реакционной смеси		Время пребывания в реакторе, ч		Объем загружаемого в реактор катализатора, м ³			Содержание общей серы на выходе из реактора, ppm	
	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Всего	Реактор 1	Реактор 2
1	1,2,3,4	–	5,29	–	529,50	–	529,50	9,99	–
2	1	2,3,4	0,47	5,29	23,50	264,50	288,00	9,87	9,99
3	1,2	3,4	0,74	5,29	55,65	132,40	188,05	9,78	9,99
4	1,2,3	4	1,14	5,29	97,24	79,43	176,67	9,99	9,99

Пример 2. В исходном сырье повышенная концентрация высококипящих сераорганических соединений по сравнению с примером 1. Условные сераорганические компоненты прямогонного дизельного топлива находятся в следующих концентрациях: компонент 1 – 0,5%, компонент 2 – 1,0%, компонент 3 – 1,5%, компонент 4 – 2,0%.

По результатам расчетов примера 2, приведенным в Таблице 6.3, минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора по сравнению

с примером 1 из-за увеличения содержания общей серы в исходном сырье увеличилась с 176,67 до 238,00 м³, причем легкая фракция по-прежнему представляет собой 85% от исходного сырья, а тяжелая – 15%. Гидроочистка всего сырья в одном реакторе потребовала увеличения загрузки катализатора до 760 м³, то есть в три раза.

Таблица 6.3– Результаты расчета для примера 2 [146]

Номер варианта	Распределение компонентов в реакционной смеси		Время пребывания в реакторе, ч		Объем загружаемого в реактор катализатора, м ³			Содержание общей серы на выходе из реактора, ppm	
	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Всего	Реактор 1	Реактор 2
1	1,2,3,4	–	7,59	–	760,0	–	760,0	9,99	–
2	1	2,3,4	0,41	7,59	20,6	379,9	400,5	9,88	9,99
3	1,2	3,4	0,76	7,59	58,4	189,9	248,3	9,91	9,99
4	1,2,3	4	1,46	7,59	124,1	113,9	238,0	9,95	9,99

Пример 3. В исходном сырье пониженная концентрация высококипящих серусодержащих примесей по сравнению с примером 1. Условные сераорганические компоненты прямогонного дизельного топлива находятся в следующих концентрациях: компонент 1 – 2,0%, компонент 2 – 0,5%, компонент 3 – 0,2%, компонент 4 – 0,05%.

Согласно результатам расчетов по примеру 3, приведенным в Таблице 6.4, минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора по сравнению с примером 1 снизилась с 176,67 до 101,50 м³, причем легкая фракция представляет собой 75% от исходного сырья, а тяжелая – 25%. В этом случае гидроочистка всего сырья в одном реакторе потребовала увеличения загрузки катализатора до 196 м³, то есть почти в два раза больше, чем при отдельной гидроочистке.

Пример 4. В исходном сырье пониженная концентрация высококипящих серусодержащих примесей по сравнению с примером 1. Условные сераорганические компоненты прямогонного дизельного топлива находятся в следующих концентрациях: компонент 1 – 3,0%, компонент 2 – 0,3%, компонент 3 – 0,03%, компонент 4 – 0,01%.

Таблица 6.4 – Результаты расчета для примера 3 [146]

Номер варианта	Распределение компонентов в реакционной смеси		Время пребывания в реакторе, ч		Объем загружаемого в реактор катализатора, м ³			Содержание общей серы на выходе из реактора, ppm	
	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Всего	Реактор 1	Реактор 2
1	1,2,3,4	–	1,96	–	196,00	–	196,00	9,89	–
2	1	2,3,4	0,51	1,96	25,50	98,00	123,50	8,98	9,89
3	1,2	3,4	0,70	1,96	52,50	49,00	101,50	8,93	9,89
4	1,2,3	4	1,07	1,96	90,95	29,40	120,35	9,37	9,89

По результатам расчетов примера 4, приведенным в Таблице 6.5, минимальная суммарная загрузка катализатора в два реактора по сравнению с примером 1 снизилась с 176,67 до 90,00 м³, причем легкая фракция представляет собой 50% от исходного сырья, как и тяжелая. В данном случае гидроочистка всего сырья в одном реакторе потребовала увеличения загрузки катализатора с 90 м³ до 120 м³, то есть в 1,3 раза.

Результаты моделирования показывают, что по мере повышения концентрации трудногидрируемых сераорганических соединений в тяжелых фракциях температурная граница деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции смещается к более высоким температурам. Так, например, при росте концентрации условного сераорганического компонента 4 от 0,05% до 0,5% оптимальная граница деления легкой и тяжелой фракций,

обеспечивающая уменьшение суммарного объема катализатора в двух реакторах, смещается из зоны между 2 и 3 условными сераорганическими компонентами в зону между 3 и 4 условными сераорганическими компонентами (Таблицы 6.4 и 6.2).

Таблица 6.5 – Результаты расчета для примера 4 [146]

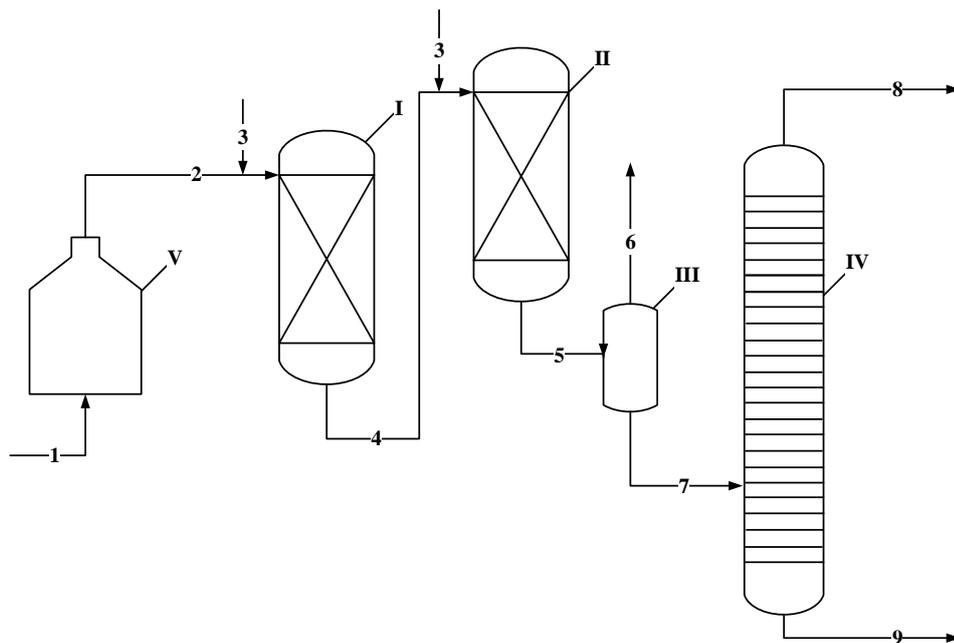
Номер варианта	Распределение компонентов в реакционной смеси		Время пребывания в реакторе, ч		Объем загружаемого в реактор катализатора, м ³			Содержание общей серы на выходе из реактора, ppm	
	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Реактор 1	Реактор 2	Всего	Реактор 1	Реактор 2
1	1,2,3,4	–	1,20	–	120,0	–	120,0	9,84	–
2	1	2,3,4	0,60	1,20	30,0	60,0	90,0	4,05	9,83
3	1,2	3,4	0,70	1,20	52,5	40,0	92,5	6,11	9,83
4	1,2,3	4	0,80	1,20	68,0	18,0	96,0	7,01	9,83

Таким образом, определение оптимальной границы деления исходного сырья на легкую и тяжелую широкие фракции позволяет рассчитать реакторный блок установки гидроочистки дизельного топлива с уменьшенным объемом загружаемого в реакторы катализатора.

6.3. Экономическая оценка предложенных рекомендаций по совершенствованию процесса гидроочистки

Для экономической оценки предложенного способа гидроочистки дизельного топлива с предварительным оптимальным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции и их отдельным гидрированием рассмотрим несколько вариантов модернизации действующей установки Л-24-7 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» с двумя

последовательно расположенными реакторами, принципиальная технологическая схема которой представлена на Рисунке 6.4 и эквивалентна одnoreакторной схеме процесса. В соответствии с техническим регламентом установка была введена в эксплуатацию в декабре 1967 г. и в период с 2008 по 2010 г. подверглась техническому перевооружению с увеличением производительности до 8800 т/сут. для двух ниток или до 4400 т/сут. для одной нитки и заменой реакторов для возможности получения гидроочищенного топлива, удовлетворяющего требованиям стандартов Евро-4 и Евро-5 [147]. Однако для обеспечения качества товарного дизельного летнего топлива (ДТЛ) по содержанию серы не выше 10 ppm реальный расход подвергаемого очистке сырья одной нитки установки составляет 241815,17 т/год (711,22 т/сут.), т.е. 16,16% от проектной мощности.



I – первый реактор; II – второй реактор; III – сепаратор;
IV – ректификационная колонна; V – атмосферная печь; 1-9 – трубопроводы

Рисунок 6.4 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 с последовательным расположением реакторов

В Таблицах 6.6-6.8 соответственно приведены: материальный баланс одной нитки установки гидроочистки Л-24-7 в расчете на 1 т исходного сырья с указанием цен всех сырьевых и продуктовых потоков, из которых складываются затраты на сырье и выручка от продукции, соответственно, годовые расходные показатели и их цены в расчете на 1 т товарного дизельного топлива с представляющим собой переменные затраты суммарным значением 5372,82 руб. на 1 т продукции, а также годовые экономические показатели работы установки в расчете на 1 т товарного дизельного топлива.

Таблица 6.6 – Расчетный материальный баланс одной нитки установки Л-24-7 на 1 т исходного сырья

Сырье			
Поток	Расход, т	%	Цена, руб. за 1 т
Подпиточный водород	0,000622	0,06	59 194
ВСГ	0,012416	1,23	47 355
ДТЛ	1,000000	98,71	29 588
ИТОГО	1,013037	100,00	–
Продукты			
Поток	Расход, т	%	Цена, руб. за 1 т
Сероводород	0,023362	2,31	2 789
Бензин-отгон	0,021276	2,10	37 590
Угледородсодержащий газ	0,011843	1,17	5 263
ДТЛ 10 ppm	0,952056	93,98	38 464
Потери	0,004500	0,44	–
ИТОГО	1,013037	100,00	–

При пересчете на реальную производительность одной нитки установки, равную 241815,17 т/год или 34,86 м³/ч при плотности исходного сырья 0,85 т/м³, выход товарного дизельного летнего топлива составит 230221,67 т/год при затратах на сырье 7305,83 млн руб., переменных затратах 1236,94 млн руб., выручке от продажи товарной продукции 9079,47 млн руб. с итоговым значением маржи 536,70 млн руб.

Таблица 6.7 – Годовые расходные показатели [147]

Название	Расход на 1 т продукции	Затраты на 1 т продукции, руб.
Метилдиэтаноламин, м ³	0,026	3,3848
Вода, м ³	2,089	0,0209
Сжатый воздух, м ³	1,576	0,8981
Пар, Гкал	0,011	17,7475
Электроэнергия, кВт/ч	19,818	67,7781
Топливо газообразное, т.у.т.	13,983	–
Прочие расходы*	1,155	5 282,9921
ИТОГО	–	5 372,8214
* - амортизационные отчисления, фонд заработной платы и проч.		

Таблица 6.8 – Годовые экономические показатели работы установки

Показатель	Сумма на 1 т продукции, руб.
Затраты на сырье	31 733,89
Переменные затраты	5 372,82
Выручка от продажи	39 437,95
Маржа	2 331,23

Рассмотрены три варианта модернизации действующей установки с последовательным соединением реакторов на реакторный блок с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья, схематически изображенные на Рисунке 6.5, при обеспечении глубины очистки дизельного топлива от серосодержащих примесей до уровня 10 ppm, при этом в качестве исходного сырья для расчетов был использован вариант модельного сырья № 1 [148]:

1) отдельная подача в реакторы исходного сырья после его фракционирования на установке первичной переработки с учетом оптимальной границы деления (Рисунок 6.5, а);

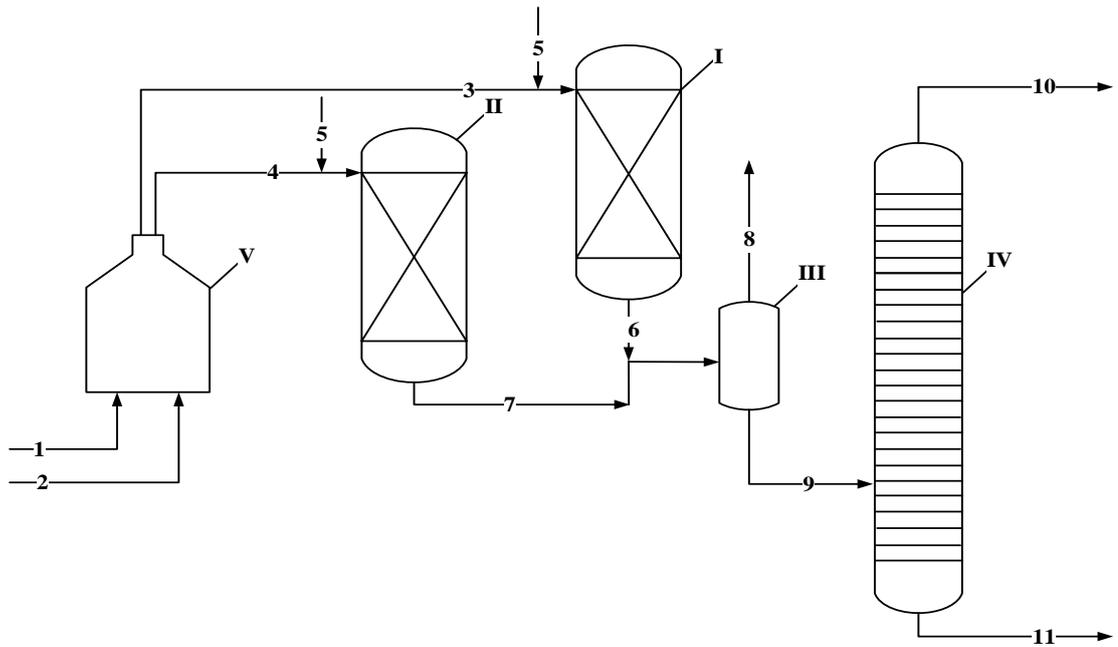
2) фракционирование исходного сырья с учетом оптимальной границы деления непосредственно на установке гидроочистки после ее дооборудования ректификационной колонной (Рисунок 6.5, б);

3) раздельная подача в реакторы исходного сырья после его фракционирования с учетом оптимальной границы деления на установке первичной переработки с увеличением производительности установки гидроочистки до проектного значения и заменой реакторов с неподвижным слоем катализатора на новые большего объема (Рисунок 6.5, а).

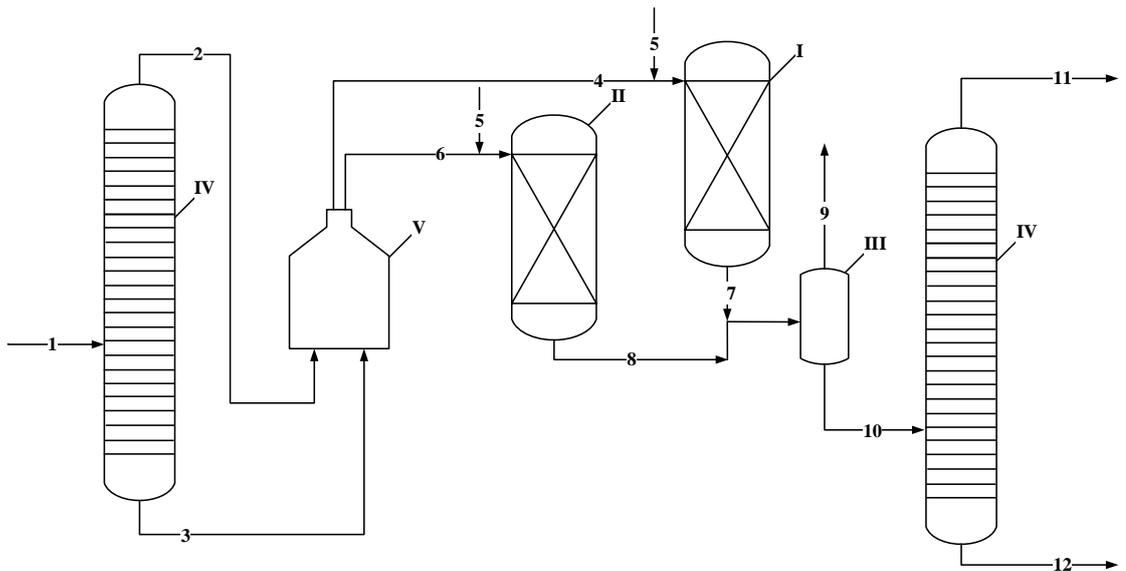
Результаты расчетов экономических показателей действующей установки гидроочистки и трех указанных вариантов ее модернизации приведены в Таблице 6.9.

При раздельной подаче исходного сырья непосредственно с установки первичной переработки по варианту 1 (Рисунок 6.5, а) повышение производительности каждой из двух ниток установки гидроочистки дизельного топлива с 34,86 м³/ч до 52,75 м³/ч достигается за счет уменьшения суммарно загружаемого в реакторный блок катализатора, необходимого для обеспечения требуемой глубины обессеривания, при раздельной гидроочистке предварительно фракционированного исходного сырья по сравнению с его последовательным гидрированием в двух реакторах и, соответственно, возможности перерабатывать на прежнем количестве катализатора 126 м³ больший объем дизельной фракции. Пропорционально повышению производительности увеличиваются выход продуктов и получаемая от их реализации выручка, а также затраты на сырье и переменные затраты, поэтому удельные затраты на 1 т перерабатываемой продукции для действующей установки и модернизированной по варианту 1 установки приняты одинаковыми. Ввиду увеличения производительности модернизированной установки амортизационные отчисления уменьшаются, но из-за их относительно небольшой величины для упрощения расчетов принято, что они остаются на уровне, соответствующем действующей установке.

Согласно полученным результатам, приведенным в Таблице 6.9, для используемого на действующей установке суммарного объема катализатора можно увеличить производительность установки в 1,48 раза с ожидаемым экономическим эффектом 518,84 млн руб./год от увеличения маржи без изменения показателей на 1 т товарной продукции.



а



б

I – первый реактор; II – второй реактор; III – сепаратор;
 IV – ректификационная колонна; V – атмосферная печь; 1-12 – трубопроводы
 а – с фракционированием на установке первичной переработки;
 б – с фракционированием на установке гидроочистки

Рисунок 6.5 – Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки
 дизельного топлива после модернизации

Таблица 6.9 – Экономическая эффективность действующей установки с последовательным соединением реакторов и трех вариантов модернизации реакторного блока с отдельным гидрированием предварительно фракционированного сырья

Показатель	Действующая установка Л-24-7 (1 нитка)	Вариант 1		Вариант 2		Вариант 3	
		1 нитка	2 нитки	1 нитка	2 нитки	1 нитка	2 нитки
Производительность по сырью, м ³ /ч	34,86	52,75	105,5	52,75	105,5	215,69	431,38
Суммарный объем загружаемого катализатора в реакторы, м ³	126,00	125,93	251,86	125,93	251,86	514,90	1 029,80
Выход ДТЛ, т/год	230 221,67	348 332,67	696 665,34	348 332,67	696 665,34	1 424 276,31	2 848 552,62
Затраты на сырье, млн руб.	7 305,83	10 837,21	21 674,42	10 837,21	21 674,42	45 197,83	90 395,66
Переменные затраты, руб. на 1 т продукции	5 372,82	5 372,82	5 372,82	5 404,32	5 404,32	5 411,44	5 411,44
Переменные затраты, млн руб.	1 236,94	1 834,83	3 669,66	1 893,47	3 786,94	7 797,30	15 594,60
Выручка от продажи, млн руб.	9 079,47	13 468,16	26 936,32	13 737,53	27 475,06	56 170,53	112 341,06
Маржа, руб. на 1 т продукции	2 331,23	2 331,23	2 331,23	2 268,23	2 268,23	2 229,48	2 229,48
Маржа, млн руб.	536,70	796,12	1 592,24	790,10	1 580,20	3 175,40	6 350,80
Ожидаемый экономич. эффект, млн руб.	-	259,42	518,84	253,40	506,80	2 638,70	5 277,40

При модернизации установки по варианту 2 затраты на сооружение дополнительной ректификационной колонны для фракционирования исходного сырья на каждой из двух ниток установки гидроочистки дизельного топлива (Рисунок 6.5, б) при стоимости одной колонны 3 млн долл. США [149] учитываются в виде дополнительных амортизационных отчислений в течение 20 лет, составляя 21,95 млн руб./год, что увеличивает годовые переменные затраты на 1 т товарной продукции до 5435,82 руб. В этом случае при условии сохранения всех остальных показателей аналогично варианту 1 (производительность, загрузка катализатора, затраты на сырье, годовые расходные показатели на 1 т продукции и т.д.) маржа на 1 т товарной продукции незначительно снижается с 2331,23 до 2268,23 руб., в то время как суммарное годовое значение маржи для каждой из двух ниток установки гидроочистки составляет 790,10 млн руб., превышая фактическую в 1,47 раза, что дает ожидаемый экономический эффект для всей установки равный 506,80 млн руб.

Доведение значений производительности установки до проектного уровня каждой нитки 4400 т/сут. или 215,69 м³/ч при плотности исходного сырья 0,85 т/м³ по варианту 3 модернизации потребует на каждой из двух ниток монтажа новых реакторов с суммарным объемом катализатора 515 м³. Стоимость реакторов и катализатора в форме амортизационных отчислений была учтена в следующем виде:

– стоимость реактора объемом 70 м³ 30000 долл. США [150], которая была пропорционально увеличена с учетом объема загружаемого катализатора и запаса свободного от катализатора пространства (объем цилиндрических обечаек, защитные слои и др.), амортизация в течение 20 лет;

– стоимость Со-Мо катализатора по цене 1561610 руб./т [150] при его насыпной плотности 0,710 т/м³ [83], срок службы катализатора – 4 года.

Поскольку все оборудование установки гидроочистки по проекту было рассчитано на 8800 т/сут. (одна нитка – 4400 т/сут.), то для варианта 3 модернизации установки принято, что работоспособность и технические характеристики печи, сепараторов, колонны стабилизации гидрогенизата,

теплообменного оборудования и насосов обеспечивают устойчивый режим работы установки при проектной производительности. Тогда удельные переменные затраты, составляющие для действующего в настоящее время режима 5372,82 руб./т, увеличатся за счет замены реакторного блока до значения 5474,57 руб./т.

По результатам четырехкратного увеличения расхода перерабатываемого сырья в сравнении вариантами 1 и 2 и выведения установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 на проектную производительность при достижении глубины очистки 10 ppm вместе с соразмерным изменением затрат и выручки, маржа несколько снижается с 2331,23 до 2229,48 руб. на 1 т товарной продукции, но зато ее суммарное значение повышается в 5,9 раза, составляя 3175,40 млн руб. для каждой нитки, тогда ожидаемый экономический эффект для всей установки будет равен 5,28 млрд руб.

Рассмотренные варианты модернизации действующей установки требуют даже по предварительным вычислениям незначительных инвестиционных затрат по сравнению с описанными в публикации [152] случаями реконструкции установки каталитической гидроочистки. Например, при строительстве новой установки инвестиционные затраты составят 14894 млн руб., в случае реконструкции установки без увеличения мощности – 2369,5 млн руб., а при увеличении мощности одного из реакторов и отключении другого – 10155 млн руб. Приведенные значения инвестиционных затрат свидетельствуют о гораздо более серьезных вложениях капитала по сравнению с модернизацией установки на реакторный блок с отдельным гидрированием двух широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья.

Выводы к главе 6

1. Конструкция каталитического реактора защищена патентом РФ на изобретение № 2674950.

2. Способ гидроочистки дизельного топлива защищен патентом РФ на изобретение № 2691965.

3. Предложения по трем вариантам модернизация действующей установки гидроочистки дизельного топлива путем их перевода с последовательного соединения реакторов на реакторный блок с отдельным гидрообессериванием предварительно фракционированного сырья при обеспечении глубины обессеривания на уровне 10 ppm позволяют повысить производительность установки с фактических 1422,44 т/сут. до проектных 8800 т/сут. с получением ожидаемого экономического эффекта для двух ниток 0,52-5,28 млрд руб. в зависимости от варианта модернизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с представлением исходного сырья в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сераорганических веществ рассматривается как псевдокомпонент, характеризуемый содержанием общей серы.

2. Для процесса отдельной гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции обоснован поиск оптимальной температурной границы деления.

3. Предложено уравнение, позволяющее аналитически определить позицию температурной границы предварительного фракционирования исходного сырья, обеспечивающей минимизацию загрузки катализатора в реакторный блок установки гидроочистки.

4. Анализ 200 вариантов расчета процесса отдельной гидроочистки модельного дизельного топлива для разного числа узких фракций (4, 8, 16) и разного количественного распределения по этим фракциям серусодержащих соединений показал, что во всех случаях решения задачи отдельная гидроочистка предварительно фракционированного исходного сырья позволяет уменьшить загрузку катализатора в реакторный блок в 1,5-2 раза по сравнению с однопоточными схемами; при этом если в исходном сырье трудногидрируемые псевдокомпоненты имеют существенно более высокую концентрацию по сравнению с легкогидрируемыми, то число используемых для расчета узких фракций можно уменьшить до 4-8.

5. Обоснована возможность увеличения производительности установки гидроочистки на 80-90% при отдельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья, а также показано, что при реконструкции проточного двухреакторного блока на блок с отдельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья можно определить такую

границу деления, при которой обеспечивается одинаковая загрузка катализатора в реакторы.

6. Анализ характеристик свежего и отработанного Со-Мо катализатора показал, что после двух лет эксплуатации на промышленной установке с учетом изменения соотношения активных компонентов и особенностей протекания процесса катализатор можно использовать некоторое время после регенерации без существенного снижения качества товарной продукции.

7. Разработаны конструкция каталитического реактора для поддержания необходимого температурного режима в аппарате и способ гидроочистки дизельного топлива, обеспечивающий снижение затрат на катализатор.

8. При реализации рекомендаций по модернизации установки гидроочистки дизельного топлива ожидаемый экономический эффект составляет от 0,52 до 5,28 млрд руб. в зависимости от варианта модернизации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АВТ	атмосферно-вакуумная трубчатка
АКМ	алюмокобальтмолибденой
АНМ	алюмоникельмолибденовый
АНМС	алюмоникельмолибденсиликатный
БДЖХ	Баррет-Джойнер-Халенда
БЭТ	Брунауэр, Эммет и Теллер
ВСГ	водородсодержащий газ
ДТЛ	дизельное топливо летнее
ИК	инфракрасный
ОСПС	объемная скорость подачи сырья
ЦВСГ	циркулирующий водородсодержащий газ
ЭЛОУ	электрообессолевающая установка

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия (с Поправкой, с Изменением №1) – Москва: Стандартинформ, 2019. – 39 с.
2. Баннов, П.Г. Процессы переработки нефти/ П.Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. – 224 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 30-2017 Переработка нефти. – Москва: Бюро НДТ, 2017. – 635 с.
4. Аспель, Н.Б. Гидроочистка моторных топлив / Н.Б. Аспель. – Л.: Химия, 1977. – 160 с.
5. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; [пер. В.И. Ролдугина]. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
6. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
7. Черножуков, Н.И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н.И. Черножуков; под ред. А.А. Гуреева и Б.И. Бондаренко. – 6-е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
8. Файрузов, Д.Х. Производство сверхмалосернистого дизельного топлива / Д.Х. Файрузов, Р.Х. Файрузов, А.В. Ситдикова и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №6. – С. 12-18.
9. Elfgghi, F.M. Parametric study of hydrodesulfurization and hydrodearomatization of gasoilin hydrotreating process over CoMo-S catalyst using a pilot plant integral reactor / F.M. Elfgghi, N.A.S. Amin // JurnalTeknologi. – 2011. – № 56. – P. 53-73.
10. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.

11. Yanjiao, Y. Preparation of unsupported Ni–Mo–S catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of tetramethylammoniumthiomolybdates / Y. Yanjiao, X. Jin, L. Wang, Q. Zhang, G. Xiong, C. Liang // *Catalysis Today*. – 2011. – № 175. – P. 460–466.

12. Гетерогенный катализ в нефтегазопереработке: учебное пособие / Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, А.Ю. Морозов; под общ. ред. д-ра техн. наук, проф. Н.А. Пивоваровой; Астрахан. гос. техн. ун-т. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2015. – 196 с.

13. Huirache-Acuna, R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates / R. Huirache-Acuna, B. Pawelec, C.V. Loricera, E.M. Rivera-Munoz, R. Navad, B. Torres, J.L.G. Fierro // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – № 125. – P. 473–485.

14. Магеррамов, А.М. Нефтехимия и нефтепереработка / А.М. Магеррамов, Р.А. Ахмедова, Н.Ф. Ахмедова. – Баку: Издательство «Бакы Университети», 2009. – 660 с.

15. Shia, Y. Preparation and evaluation of hydrotreating catalysts based on activated carbon derived from oil sand petroleum coke / Y. Shia, J. Chena, J. Chenb, R.A. Macleodb, M. Malacb // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – № 441–442. – P. 99–107.

16. Villarreal, A. Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts / A. Villarreal, J. Ramírez, L.C. Caero, P.C. Villalón, A. Gutiérrez-Alejandro // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol.250. – P. 60-65.

17. Soriano, A. Behavior of NiMo(W)/Zr-SBA-15 deep hydrodesulfurization catalysts in presence of aromatic and nitrogen-containing compounds / A. Soriano, P. Roquero, T. Klimova // 10th International Symposium «Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts». – Louvain-la-Neuve. – 2010. – P. 525-528.

18. Santolalla-Vargas, C.E. Effects of pH and chelating agent on the NiWS phase formation in NiW/g-Al₂O₃ HDS catalysts / C.E. Santolalla-Vargas, V.A. Suarez

Toriello, J.A. de los Reyes, D.K. Cromwell, B. Pawelec, J.L.G. Fierro // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – № 166. – P. 105-115.

19. Bui, N.-Q. Maleic acid, an efficient additive for the activation of regenerated CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts / N.-Q. Bui, C. Geantet, G. Berhault // *Journal of Catalysis*. – 2015. – № 330. – P. 374–386.

20. Munirathinam, R. Do happy catalyst supports work better? Surface coating of silica and titania supports with (poly)dopamine and their application in hydrotreating / R. Munirathinam, D. Laurenti, D. Uzio, G.D. Pirngruber // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – № 544. – P. 116–125.

21. Munirathinam, R. Efficient CoMoS Catalysts Supported on Bio-Inspired Polymer Coated Alumina for Hydrotreating Reactions / R. Munirathinam, D. Laurenti, G.D. Pirngruber, D. Uzio // *ChemistrySelect*. – 2017. – № 2. – P. 2373-2382.

22. Nguyen Dinh, M.T. Tuning Hydrodesulfurization Active-Phase Dispersion using Optimized Mesoporous Titania-Doped Silica Supports / M.T. Nguyen Dinh, P. Rajbhandari, C. Lancelot, P. Blanchard, C. Lamonier, M. Bonne, S. Royer, F. Dumeignil, E. Payen // *ChemCatChem*. – 2014. – № 6. – P. 328-338.

23. Alphazan, T. Highly Active Nonpromoted Hydrotreating Catalysts through the Controlled Growth of a Supported Hexagonal WS₂ Phase / T. Alphazan, A. Bonduelle-Skrzypczak, C. Legens, A.-S. Gay, Z. Boudene, M. Girleanu, O. Ersen, C. Copéret, P. Raybaud // *ACS Catalysis*. – 2014. – № 4. – P. 4320-4331.

24. Максимов, Н.М. Исследование модифицированных катализаторов гидроочистки методом дифференциального термического анализа / Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Том XXII. – № 2 (82). – С. 33-37.

25. Solís-Casados, D.A. Catalytic performance of CoMo/Al₂O₃-MgO-Li(x) formulations in DBT hydrodesulfurization / D.A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, T. Klimova, J. Escobar-Aguilard, E. Rodríguez-Castellón, J.A. Ceciliae, C. Morales-Ramírez // *Catalysis Today*. – 2016. – № 271. – P. 35–44.

26. Signorile, M. MoS₂ supported on P25 titania: A model system for the activation of a HDS catalyst / M. Signorile, A. Damin, A. Budnyk, C. Lamberti,

A. Puig-Molina, P. Beato, S. Bordiga // *Journal of Catalysis*. – 2015. – № 328. – P. 225–235.

27. Tuxen, A. An atomic-scale investigation of carbon in MoS₂ hydrotreating catalysts sulfide by organosulfur compounds / A. Tuxen, H. Gobel, B. Hinnemann, Z. Li, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher // *Journal of Catalysis*. – 2011. – № 281. – P. 345–351.

28. Nogueiraa, A. Curved nanostructures of unsupported and Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts: Synthesis and HDS catalytic properties / A. Nogueiraa, R. Znaiguiaa, D. Uziob, P. Afanasieva, G. Verhault // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – № 429-430. – P. 92– 105.

29. Вайль, Ю.К. Гидроочистка на двухслойной системе модифицированных катализаторов серии ГП / Ю.К. Вайль, Л.Н. Горшкова // *Химия и технология топлив и масел*. – 2004. – № 6. – С. 8-11.

30. Петров, В.В. Гидроочистка прямогонных дизельных топлив на шариковых алюмоникельмолибденовых катализаторах / В.В. Петров, А.В. Моисеев, Е.С. Бурдакова, Б.В. Красий // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2013. – № 2. – С. 16-19.

31. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р.З. Магарил. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.

32. Зиганшин, Г.К. Технологический расчет трубчатых печей на ЭВМ: Методические указания / Г.К. Зиганшин. – Уфа: УГНТУ, 1997. – 100 с.

33. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя – Л.: Химия, 1974 г. – 200 с.

34. Pacheco, M.E. Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition / M.E. Pacheco, V.M. Martins Salim, J.C. Pinto // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – № 50. – P. 5975–5981.

35. Centeno, G. Effect of different heavy feedstocks on the deactivation of a commercial hydrotreating catalyst / G. Centeno, J. Ancheyta, A. Alvarez, G. Marroquin, F. Alonso, A. Castillo // *Fuel*. – 2012. – № 100. – P. 73–79.

36. Соколова, Ю.В. Исследование характеристик отработанного промышленного катализатора Co-Mo/Al₂O₃ глубокой гидроочистки дизельного топлива / Ю.В. Соколова, И.С. Белкина, Т.А. Свиридова // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. – 2019. – т. 19. – № 5. – С. 375-381.

37. Нагиев, Р.С. Разработка современных отечественных носителей для катализаторов гидроочистки на основе γ -Al₂O₃ / Р.С.Нагиев, Е.Б. Чернов // Башкирский химический журнал. – 2015. – Т. 22. – № 2. – С. 38-40.

38. Акимов, А.С. Гидродесульфирование сернистых соединений дизельной фракции и модельных соединений в присутствии массивных сульфидных катализаторов: дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.13 / А.С. Акимов. – Томск. – 2015. – 117 с.

39. Канашевич, Д.А. Гидрообессеривание дизельной фракции в присутствии катализаторов, полученных с помощью механохимической активации / Д.А. Канашевич, Т.А. Федущак, Т.В. Петренко // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 58-61.

40. Патент 2385764 РФ, МПК В01J23/882, В01J37/02. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина, П.А. Никульшин, Ю.В. Еремина, Ю.Н. Климочкин; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Самарский государственный технический университет. – 2008127214/04, заявл. 07.07.2008, опубл. 10.04.2010. – Бюл. №10. – 8 с.

41. Патент 2555708 РФ, МПК В01J37/02, В01J37/08, В01J21/04, В01J23/88, С10G45/08. Способ приготовления катализаторов для глубокой гидроочистки нефтяных фракций / Н.Н. Томина, Н.М. Максимов, В.С. Цветков, А.А. Пимерзин, Т.Н. Сафронова; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет». – 2013143688/04, заявл. 27.09.2013, опубл. 10.07.2015. – Бюл. №19. – 9 с.

42. Патент 2629355 РФ, МПК C10G45/08, B01J23/882, B01J32/00, B01J21/02, B01J21/04, B01J35/00. Способ получения малосернистого дизельного топлива / О.В. Климов, М.О. Казаков, К.А. Надеина, С.В. Будуква, П.П. Дик, Д.Д. Уваркина, В.Ю. Перейма, А.А. Олейник, Ю.В. Ватутина, Е.А. Столярова, А.С. Носков; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Омский НПЗ» (АО «Газпромнефть – ОНПЗ»). – 2016143892, заявл. 09.11.2016, опубл. 29.08.2017. – Бюл. №25. – 12 с.

43. Патент 2639159 РФ, МПК B01J32/00, B01J21/04, B01J23/882, B01J23/883, B01J37/02, C10G45/08. Катализатор, способ приготовления носителя, способ приготовления катализатора и способ гидроочистки углеводородного сырья / А.А. Пимерзин, Н.Н. Томина., Н.М. Максимов, П.А. Никульшин, А.А. Пимерзин; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»). – 2015151071, заявл. 30.11.2015, опубл. 20.12.2017. – Бюл. №35. – 12 с.

44. Патент 2646216 РФ, МПК B01J31/06, B01J27/188, B01J37/02, B01J37/025, C10G45/08, C10G49/04. Катализаторы гидроочистки на подложках, обладающие повышенной активностью / Б.М. Вогелар, Я.А. Бергверфф, Й. Ван Уне, Х.Я. Тромп; заявитель и патентообладатель АЛЬБЕМАРЛ ЮРОП СПРЛ. – 2015117488, заявл. 07.10.2013, опубл. 02.03.2018. – Бюл. №7. – 31 с.

45. Патент 2474474 РФ, МПК B01J23/882, B01J37/02, C10G45/08, B01J21/04, B01J21/06. Катализатор, способ его приготовления и способ получения малосернистого дизельного топлива / О.В. Климов, Г.И. Корякина, К.А. Леонова, С.В. Будуква, В.Ю. Перейма, А.С. Носков; заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – 2011148410/04, заявл. 28.11.2011, опубл. 10.02.2013. – Бюл. №4. – 13 с.

46. Патент 2237518 РФ, МПК B01J37/20, C10G45/02. Способ сульфурирования катализаторов гидроочистки / К. Брюн, Т. Шолле, Ж. Фреми;

заявитель и патентообладатель Эльф Атошем С.А. – 2000109486/04, заявл. 19.04.2000, опубл. 10.10.2004. – Бюл. №28.

47. Патент 2500475 РФ, МПК В01J37/34, В01J23/881, В01J23/882, В01J38/50, С10G45/08. Способ активации катализаторов гидроочистки дизельного топлива / С.И. Колесников, М.Ю. Кильянов, Б.В. Винокуров, Е.В. Иванов, В.А. Винокуров, И.М. Колесников, П.А. Гушин, О.М. Чеховская, А.В. Яблонский; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»; патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти». – 2012145793/04, заявл. 29.10.2012, опубл. 10.12.2013. – Бюл. №34. – 9 с.

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

49. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учеб. пособие для вузов / А.К.Мановян. – 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.

50. Патент 2221838 РФ, МПК С10G69/00, С10G45/08. Способ получения дизельного топлива / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева, Д.М. Бычкова, И.Н. Лощенкова, В.Н. Кастерин, А.Л. Санников, О.А. Дружинин, С.В. Хандархаев, В.М. Пичугин, М.В. Габов, В.П. Трердохлебов; заявитель и патентообладатель ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод ВНК». – 2001131878/04, заявл. 26.11.2002, опуб. 20.01.2004. – Бюл. № 2.

51. Патент 2237701 РФ, МПК С10G45/02. Способ получения зимнего дизельного топлива / С.В. Котов, Т.Н. Шабалина, Е.Л. Шафранский,

А.Г. Олтырев, В.А. Ясиненко, И.А. Кривцов, О.А. Новикова; заявитель и патентообладатель ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке». – 2003101163/04, заявл. 15.01.2003, опуб. 10.10.2004. – Бюл. № 28.

52. Жилина, В.А. Ключевые подходы для получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы / В.А. Жилина // Сборник научных трудов по материалам V Международной научной конференции «Теория и практика массообменных процессов химической технологии». – Уфа. – 2016. – С. 80-81.

53. Рудин, М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин, В.Е. Сомов, А.С. Фомин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 336 с.

54. Жилина, В.А. Модернизация установок гидроочистки дизельного топлива / В.А. Жилина // Материалы международной научно-практической конференции «НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2017». – Уфа. – 2017. – С. 28-30.

55. Патент 2187537 РФ, МПК C10G65/00, C10G65/16. Способ гидроочистки нефтяного сырья / А.И. Луговский, С.А. Логинов, А.В. Иванов, М.А. Тамбасов, В.М. Капустин, К.Б. Рудяк; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Рязанский нефтеперерабатывающий завод». – 2001114268/04, заявл. 29.05.2001, опуб. 28.02.2002. – Бюл. № 23.

56. Цветкова, М.Н. Установка гидроочистки дизтоплива / М.Н. Цветкова, Е.А. Сухомлина // Новые химические технологии: аналитический портал химической промышленности: интернет-портал. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=8561 (дата обращения 22.01.2017).

57. Патент 2311442 РФ, МПК C10G65/12, C10G65/14. Способ получения малосернистых среднестиллятных фракций с улучшенными низкотемпературными характеристиками / В.К. Смирнов, А.А. Бабынин, К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман, К.М. Ванина, Р.Н. Шайхетдинов; заявитель и патентообладатель ООО «Компания КАТАХИМ». – 2006115710/04, заявл. 10.05.2006, опуб. 27.11.2007. – Бюл. № 33. – 9 с.

58. Патент 2247140 РФ, МПК C10G65/16. Способ получения дизельного топлива / С.А. Логинов, В.М. Капустин, А.И. Луговский, Б.Л. Лебедев, К.Б. Рудяк,

В.М. Курганов; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Рязанский нефтеперерабатывающий завод». – 2001131878/04, заявл. 27.11.2001, опуб. 27.02.2005. – Бюл. № 6. – 5с.

59. Патент 2535492 РФ, МПК C10G65/14. Способ получения зимнего дизельного топлива / А.А. Никитин, Е.Н. Карасев, Э.В. Дутлов, А.В. Пискунов, И.В. Гудкевич, С.В. Лохматов, Д.В. Борисанов; заявитель Открытое акционерное общество «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез», патентообладатель Публичное акционерное общество «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (ПАО «Славнефть-ЯНОС»). – 2013134607/04, заявл. 23.07.2013, опуб. 10.12.2014. – Бюл. № 34. – 15 с.

60. Патент 2675853 РФ, МПК C10L1/00, C10G65/00, C10L1/08. Способ получения дизельного топлива / Н.В. Карпов, Н.Н. Вахромов, Э.В. Дутлов, А.В. Пискунов, М.А. Бубнов, И.В. Гудкевич, Д.В. Борисанов; заявитель Открытое акционерное общество «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (ОАО «Славнефть-ЯНОС»), патентообладатель Публичное акционерное общество «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» (ПАО «Славнефть-ЯНОС»). – 2017141522, заявл. 28.11.2017, опуб. 25.12.2018. – Бюл. № 36. – 13 с.

61. Патент 2303624 РФ, МПК C10G65/04. Способ получения сверхмалосернистого дизельного топлива / Г.В. Тараканов, Л.Ф. Лыкова, А.Г. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова; заявитель и патентообладатель Г.В. Тараканов, Л.Ф. Лыкова, А.Г. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова. – 2006115205/04, заявл. 02.05.2006, опубл. 27.07.2007. – Бюл. №21. – 6 с.

62. Патент 2381258 РФ, МПК C10G45/04. Способ гидроочистки дизельных дистиллятов / В.М. Капустин, В.М. Шуверов, Е.Н. Забелинская, В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности». – 2017141522, заявл. 22.09.2008, опуб. 10.02.2010. – Бюл. № 4. – 6 с.

63. Патент 2323958 РФ, МПК C10G65/00. Способ гидроочистки дизельного топлива / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова, Н.В. Попадин, А.Г. Тараканов, заявитель и патентообладатель Г.В. Тараканов,

А.Ф. Нурахмедова, Н.В. Попадин, А.Г. Тараканов. – 2007106988/04, заявл. 26.02.2007, опубл. 10.05.2008. – Бюл. №13. – 6 с.

64. Самойлов, Н.А. Анализ схем углубления гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов // Матеріали ХХІІ Міжнародної науково-техничної конференції «Технологія-2019». – Северодонецьк. – 2019. – часть. 1. – С. 22-24.

65. Патент 2458104 РФ. МПК С10G69/00, С10G21/06, С10G21/20. Способ получения дизельного топлива / Р.Г. Теляшев, А.Н. Обрывалина, В.П. Енгулатова, И.Г. Накипова, Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ЛУКОЙЛ-Нижегородский научно-исследовательский и проектный институт по переработке нефти» (ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегородниинепфтепроект»). – 2011125759/04, заявл. 22.06.2011, опубл. 10.08.2012. – Бюл. №22. – 7 с.

66. Шишкин, С.Н. Разработка химико-технологической системы комбинированного процесса гидроочистки дизельных топлив: дисс. канд. техн. наук: 05.13.01 / С.Н. Шишкин. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ). – 2013. – 135 с.

67. Патент 2372380 РФ, МПК С10G45/06, С10G65/04. Способ селективной очистки бензиновых фракций каталитического крекинга (варианты) / В.К. Смирнов, К.Н. Ирисова, Е.Л. Талисман; заявитель и патентообладатель ООО «Компания КАТАХИМ» – 2008130976/04, заявл. 29.07.2008, опубл. 10.11.2009. – Бюл. №31. – 13 с.

68. Лебедев, Б.Л. Исследование состава и реакционной способности сернистых соединений в процессе гидрообессеривания на промышленной установке / Б.Л. Лебедев, С.А. Логинов, О.Л. Коган, Е.В. Лобзин, В.М. Капустин, А.И. Луговской, К.Б. Рудяк // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001.– № 11. – С. 62-67.

69. Логинов, С.А. Разработка новой технологии процесса гидрообессеривания дизельных топлив / С.А. Логинов, Б.Л. Лебедев, В.М. Капустин, А.И. Луговской, В.М. Курганов, К.Б. Рудяк // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – №11. – С. 67-74.

70. Логинов, С.А. Совершенствование технологии промышленного производства высококачественных дизельных топлив: дисс. канд. техн. наук: 05.17.07 / С.А. Логинов. – Рязань. Рязанский нефтеперерабатывающий завод. – 2002. – 200 с.

71. Танатаров, М.А. Технологические расчеты установок переработки нефти / М.А. Танатаров, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинов, Н.Д. Волошин, П.А. Золотарев. – М.: Химия, 1987. – 352 с.

72. Кривцова, Н.И. Кинетические закономерности превращения серосодержащих соединений в процессе гидроочистки дизельной фракции нефти / Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, И.В. Занин, Ю.И. Ландль, А.А. Татауршиков // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – №3. – С. 83-86.

73. Жилина, В.А. Порядок реакции гидроочистки моторных топлив / В.А. Жилина // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по квантовой и математической химии. – Уфа. – 2017. – С. 70.

74. Жилина, В.А. Программное сопровождение математического моделирования перспективных ХТС / В.А. Жилина // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по квантовой и математической химии. – Уфа. – 2017. – С. 71.

75. Жилина, В.А. Перспективные направления математического моделирования химико-технологических систем / В.А. Жилина // Сборник статей по материалам VIII международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки в современном мире». – Уфа. – 2018. – Ч. 1. – С. 28-30.

76. Самойлов, Н.А. О методах представления состава сырья по сере при моделировании процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Тезисы и материалы Международной научн. конф. «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии». – Сумгаит. – 2019. – С. 232-235.

77. Афанасьева, Ю.И. Разработка кинетической модели процесса гидроочистки дизельного топлива / Ю.И. Афанасьева, Н.И. Кривцова,

Э.Д. Иванчина, И.К. Занин, А.А. Татауршиков // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – №3. – С. 121-125.

78. Кривцова, Н.И. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции / Н.И. Кривцова, Е.Б. Кривцов, Э.Д.Иванчина, А.К. Головки // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 8. – С. 640-644.

79. Tang, X. Lumping kinetics of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation of the middle distillate from Chinese shale oil / X. Tang, S. Li, C. Yue, J. He, J. Hou // Oil Shale. – 2013. – Vol.30. – №4. – P. 517-535.

80. Татауршиков, А.А. Расчет температурного профиля в реакторе гидроочистки дизельного топлива / А.А. Татауршиков, Э.Д. Иванчина, Н.И. Кривцова // Материалы 6-й международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». – Омск: Омский государственный технический университет. – 2016. – С. 27-28.

81. Шевченко, Г.А. Построение модели реакционной зоны реактора гидроочистки / Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова // Материалы 7-ой Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа». – Томск: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН. – 2016. – С. 215-219.

82. Krivtcova, N.I. Calculation of the kinetic parameters of the hydrofining process of diesel fraction using mathematical modeling / N.I. Krivtcova, A.A. Tataurshikov, I.D. Ivanchina, E.B. Krivtsov, A.K. Golovko // Procedia Engineering. – 2015. – № 113 – P. 73 – 78.

83. Krivtcova, N.I. Mathematical modelling of diesel fuel hydrodesulfurization kinetics/ N.I. Krivtcova, A.A. Tataurshikov, E.D. Ivanchina, E.B. Krivtsov // Procedia Chemistry. – 2015. – № 15. – P. 180 – 186.

84. Самойлов, Н.А. Некоторые проблемы математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, И.Б. Грудников, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – №. 3. – С. 26-33.

85. Shokri, S. Production of ultra low sulfur diesel: simulation and softwartsulfur development / S. Shokri, M.A. Marvast, M. Tajerian // *Petroleum & Coal*. – 2007. – V.49. – № 2. – P. 48-59.

86. Elsayed, H.A. Effects of operating variables on catalytic hydrotreating of heavy gas oil: experimental and kinetic studies / H.A. Elsayed, S.A. Shaban, H.S. Ahmed, M.F. Menoufy// *International Journal of Current Research*. – 2014. – Vol. 6. – № 12. – P. 10494-10500.

87. Самойлов, Н.А. Особенности математического моделирования гидрогенолиза соединений серы при гидроочистке дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // *Материалы Международной научной конференции «Информационные системы и технологии: достижения и перспективы»*. – Сумгаит. – 2018. – С. 208-210.

88. Ani, A.B. Simulation and Multi-Objective Optimization of a Trickle-Bed Reactor for Diesel Hydrotreating by a Heterogeneous Model Using Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm II/ A.B. Ani, H.A. Ebrahim, M.J. Azarhoosh // *Energy Fuels*. – 2015. – № 29. – P. 3041-3051.

89. Toosi, A.F. Simulation of a Non-isothermal Industrial Hydrotreating Reactor Using Simulink / A.F. Toosi, M.S. Samie, A. Dashti, M.A. Shandiz // *Energy Fuels*. – 2014. – № 28. – P. 4828-4834.

90. Самсонов, М.В. Гидроочистка легкого газойля каталитического крекинга на Ni-W/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ катализаторах: автореф. дисс. канд. техн. наук: 05.17.07 / М.В. Самсонов. – Самара, 2017. – 24 с.

91. Кривцова, Н.И. Исследование активности промышленных катализаторов процесса гидроочистки дизельного топлива на математической модели / Н.И. Кривцова, Э.Д. Иванчина, А.А. Татаурщиков, И.К. Занин // *Химия и химическая технология*. – 2014. – том 57. – вып 11. – С. 81-83.

92. Великов, С.В. Кинетические закономерности процесса гидрообессеривания дизельного топлива на установке Л-24/6 / С.В. Великов, С.В. Покровская, Ю.А. Булавка // *Вестник Полоцкого университета. Серия В*.

Промышленность. Прикладные науки. Химическая технология. – 2014. – №11. – С. 153-159.

93. Шевченко, Г.А. Моделирование процесса гидроочистки дизельной фракции с помощью нейронных сетей / Г.А. Шевченко, Н.И. Кривцова // Материалы 6-й международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». – Омск: Омский государственный технический университет. – 2016. – С. 35-36.

94. Bhrana, A.A. Optimization of crude oil hydrotreating process as a function of operating conditions: Application of response surface methodology / A.A. Bhrana, A.M. Shoaiba, B. Umana // Computers and Chemical Engineering. – 2016. – № 89. – P. 158–165.

95. Призенцов, А.С. Исследование процесса гидродепарафинизации хвостовых фракций дизельного топлива с целью модификации его низкотемпературных свойств / А.С. Призенцов, Ш.Т. Азнабаев, А.Р. Габдраупов, В.В. Юрченко // Вестник молодого ученого УГНТУ. Химическая и биотехнология. – 2015. – № 2. – С. 47-49.

96. Dordon, M. A Global Offer for Middle Distillates Hydroprocessing / M. Dordon // Petrofed Petroleum Refining Technologies Seminar. – New Delhi, India. – 2012. – 28 p.

97. Анализатор серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуорисцентный энергодисперсионный серы СПЕКТРОСКАНСUL. Паспорт PA8.000.000 ПС. – 2003. – 37 с.

98. Анализатор серы в нефти и нефтепродуктах рентгенофлуорисцентный энергодисперсионный серы СПЕКТРОСКАН S. Руководство по эксплуатации PA8.000.000.РЭ. – 2003. – 33 с.

99. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (с Поправкой, с Изменением N 1) – Москва: Стандартинформ, 2006. – 14 с.

100. Вячеславов, А.С. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка / А.С. Вячеславов, Е.А. Померанцев – Москва. – 2006. – 55 с.
101. Батунер, Л.М. Математические методы в химической технике / Л.М. Батунер, М.Е. Позин. – Л.: Химия. – 1971. – 824 с.
102. Мельгунов, М.С. Изменение свойств Co-Mo катализатора гидроочистки при двухлетней промышленной эксплуатации / М.С. Мельгунов, Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – № 1. – С. 36-43.
103. Воронцов, К.Б. Химические реакторы. Учебное пособие / К.Б. Воронцов. – М.: Эдитус, 2017. – 80 с.
104. Логинов, С.А. Промышленное производство высококачественных дизельных топлив с содержанием серы 0.035 и 0.05 % / С.А. Логинов, В.М. Капустин, А.И. Луговской, К.Б. Рудяк, Б.Л. Лебедев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 11. – С. 57-61.
105. Самойлов, Н.А. Приближенная оценка кинетических характеристик процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Матеріали ХХІV міжнародної науково-технічної конференції «Технологія-2021». – Северодонецьк. – 2021. – С. 26-28.
106. Bannatham, P. Kinetic Evaluation of the hydrodesulfurization process using a lumpy model in a thin-layer reactor / P.Bannatham, S. Teeraboonchaikul, T. Patirupanon, W. Arkardvipart, S. Limtrakul, T. Vatanatham, P.A. Ramachandran // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – V. 55. – № 17. – P. 4878-4886.
107. Al-Zeghayer, Y.S. Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene on sulfide commercial Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst / Y.S. Al-Zeghayer, B.Y. Jibri // The Journal of Engineering Research. – 2006. – Vol. 3. – №1. – P. 38-42.
108. Самойлов, Н.А. Принципы формирования сераорганических псевдокомпонентов при расчете процесса гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27. – №. 4. – С. 42-48.

109. Samoilov, N.A. On the Formation of Organosulfur Pseudo Components in the Raw Materials of the Diesel Fuel Hydrotreating Process / N.A. Samoilov, V.A. Zhilina // Progress in Petrochemical Science. – 2020. – Vol. 3. – Issue 5. – P. 380-381.

110. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2021611458 РФ / Программа расчета двухреакторной схемы гидроочистки моторных топлив с предварительным фракционированием исходного сырья / В.А. Жилина, заявитель и патентообладатель В.А. Жилина. – 2020664475, заявл. 11.11.2020, опубл. 28.01.2021.

111. Самойлов, Н.А. Верификация математической модели гидроочистки дизельного топлива с представлением сераорганических веществ в форме псевдокомпонентов / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2021. – №. 1. – С. 117-145.

112. Самойлов, Н.А. Валидация модели гидроочистки дизельного топлива с выражением состава сырья по примесям сераорганики через псевдокомпоненты / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Матеріали XXIV міжнародної науково-технічної конференції «Технологія-2021». – Северодонецьк. – 2021. – С. 32-33.

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

114. Самойлов, Н.А. Оптимизация двухреакторной схемы гидроочистки дизельного топлива с фракционированием исходного сырья / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Материалы XXXIII Международной научно-технической конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020». – Уфа – 2020. – С. 92-94.

115. Самойлов, Н.А. Компьютерная модель отдельной гидроочистки прямогонного дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Neftegaz.ru. – 2021. – № 1. – С. 40-45.

116. Жилина, В.А. Решение задач многофакторной оптимизации симплексным методом / В.А. Жилина // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по квантовой и математической химии. – Уфа. – 2017. – С. 39.

117. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2017663945 РФ / Программа поиска экстремума многофакторной целевой функции симплексным методом / В.А. Жилина; заявитель и патентообладатель В.А. Жилина. – 2017660662, заявл. 23.10.2017, опубл. 13.12.2017.

118. Самойлов, Н.А. Алгоритм поиска оптимального решения задачи моделирования двухреакторного процесса отдельной гидроочистки дизельного топлива при предварительном фракционировании сырья на две фракции / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Материалы XXXIII Международной научно-технической конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020». – Уфа – 2020. – С. 90-92.

119. Будуква, С.В. Регенерация нанесенных Со-Мо катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива: дисс. канд.хим. наук: 02.00.15 / С.В. Будуква. – Новосибирск. – 2011. – 125 с.

120. Крылов, В.А. Совершенствование процессов гидроочистки дизельных топлив и каталитического риформинга вторичных дистиллятов: автореф. дисс. канд. техн. наук: 05.17.07 / В.А. Крылов. – Пермь, 2007. – 22 с.

121. Samoilov, N.A. Mechanism of catalytic deactivation of zeolites in multicycle processes / N.A. Samoilov // React. Kinet. Catal.Lett. – 1983. – № 1-2. – P. 55-59.

122. Самойлов, Н.А. Феноменология адсорбции. Практические и теоретические аспекты адсорбционной очистки и осушки технологических потоков: монография / Н.А. Самойлов. – Уфа: Изд. ГУПИНХПРБ, 2014. – 268 с.

123. Патент 2299095 РФ, МПК В01J23/94, В01J38/12, В01J23/88. Способ регенерации отработанного катализатора для гидроочистки нефтяного сырья / В.Г. Иконников, Н.А. Левтринская, Н.Н. Шарыпина; заявитель Открытое акционерное общество «Новомосковский институт азотной промышленности», патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Зюд-Хеми

Алвиго Каталисте». – 2005104057/04, заявл. 15.02.2005, опуб. 20.05.2007. – Бюл. № 14. – 8 с.

124. Патент 2627498 РФ, МПК В01J38/52, В01J38/02. Способ регенерации дезактивированного катализатора гидроочистки / С.В. Будуква, О.В. Климов, А.Н. Загоруйко, А.С. Носков; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Омский НПЗ» (АО «Газпромнефть – ОНПЗ»). – 2016134373, заявл. 22.08.2016, опуб. 08.08.2017. – Бюл. № 22. – 16 с.

125. Патент 2638159 РФ, МПК В01J38/20, В01J38/16. Способ окислительной регенерации катализаторов гидроочистки нефтяного сырья / А.Б. Бодрый, И.Ф. Усманов, Э.М. Рахматуллин, А.Ш. Тагиров, Р.С. Илибаев, Л.В. Суркова, Р.А. Кислицын, А.Н. Сараев; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью ООО «Компания «Новые технологии» Республика Башкортостан. – 2016140823, заявл. 17.10.2016, опуб. 12.12.2017. – Бюл. № 35. – 6 с.

126. Патент 2640655 РФ, МПК В01J38/12, В01J38/62, В01J37/02, С10G45/08. Способ восстановления активности катализаторов гидроочистки углеводородного сырья / А.Б. Бодрый, И.Ф. Усманов, А.Ш. Тагиров, Э.М. Рахматуллин, А.Н. Сараев, Ю.С. Вязовцев, Г.Ф. Гариева, А.В. Петров, Р.С. Илибаев; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов», патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «РН-кат». – 2016149965, заявл. 19.12.2016, опуб. 10.01.2018. – Бюл. № 2. – 6 с.

127. Патент 2666355 РФ, МПК В01J37/20, В01J38/00, В01J38/12, В01J23/85, В01J23/88, В01J23/882, В01J23/883, В01J23/888, В01J27/049, В01J27/051, С10G45/08. Способ регенерации использованного катализатора гидроочистки / А. Азгай, П.Й.А.М. Гилтай, М.С. Ригутто, А.Я. Ван Велсенес, Ф. Винтер; заявитель и патентообладатель ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАПШИЙ Б.В. – 2015145193, заявл. 28.03.2014, опуб. 07.09.2018. – Бюл. № 25. – 11 с.

128. Патент 2674157 РФ, МПК В01J38/62, В01J38/12, В01J38/02, В01J23/04. Способ регенерации дезактивированного катализатора гидроочистки / О.В. Климов, С.В. Будуква, А.С. Носков; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Газпромнефть - Омский НПЗ» (АО «Газпромнефть – ОНПЗ»). – 2018128999, заявл. 07.08.2018, опуб. 05.12.2018. – Бюл. № 34. – 15 с.

129. Самойлов, Н.А. Анализ эксплуатационных свойств промышленного Со-Мо катализатора гидроочистки/ Н.А. Самойлов, М.С. Мельгунов, В.А. Жилина // Катализ в промышленности. – 2019. – Т. 19. – № 5. – С. 345-350.

130. Самойлов, Н.А. Определение физико-химических свойств катализатора гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина, И.Г. Лапшин // Матеріали ХХІІІ міжнародної науково-технічної конференції «Технологія-2020». – Северодонецьк. – 2020. – С. 23.

131. Жилина, В.А. Анализ перспектив использования отработанного Со-Мо в процессе гидроочистки дизельного топлива / В.А. Жилина, И.Г. Лапшин // Сборник материалов XII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники– 2019». – Уфа. – 2019. – С. 226-228.

132. Самойлов, Н.А. Изменение характеристик катализатора при его длительной работе / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Материалы Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза». – Уфа. – 2018. – С. 171-172.

133. Fenelonov, V.B. Change of catalyst texture upon the partial filling of its voids with active components, coke, sulfur, etc. / V.B. Fenelonov // J. Porous Mater. – 1995. – Vol. 2. – № 4. – P. 263–271.

134. Mel'gunov, M.S. Coke dispersion in carbon-mineral porous adsorbents / M.S. Mel'gunov // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – № 3. – P. 357–367.

135. Mel'gunov, M.S. Carbon dispersion and morphology in carbon-mineral adsorbents / M.S. Mel'gunov // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – Vol. 229. – № 2. – P. 431–439.

136. Samoilov, N.A. Kinetics of oxidative regeneration of zeolites / N.A. Samoilov // React. Kinet. Catal. Lett. – 1984. – № 3-4. – P. 303-309.

137. Патент 2305593 РФ, МПК В01J8/02. Реактор для каталитического получения бензина и дизельного топлива / Г.В. Ечевский, О.П. Кленов, А.С. Носков, О.В. Климов, Д.Г. Аксенов, С.П. Кильдяшев; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской Академии наук. – 2006105064/12, заявл. 17.02.2006, опуб. 10.09.2007. – Бюл. №25. – 8 с.

138. Патент 30288 РФ, МПК В01J8/00. Реактор для каталитически процессов / Ю.Н. Лебедев, В.Г. Чекменев; заявитель Открытое акционерное общество «Научно-производственная компания «Кедр-89», патентообладатель Открытое акционерное общество «ПЕНЗХИММАШ». – 2003108010/20, заявл. 27.03.2003, опуб. 27.06.2003. – Бюл. №18. – 5 с.

139. Патент 2371243 РФ, МПК В01J8/00. Каталитический реактор / Д.Л. Астановский, Л.З. Астановский; заявитель Д.Л. Астановский, патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ М». – 2008116262/12, заявл. 28.04.2008, опуб. 27.10.2009. – Бюл. № 30. – 19 с.

140. Патент 2206384 РФ, МПК В01J8/04. Реактор для проведения экзотермических каталитических реакций и способ его использования / Г.С. Фалькевич, Н.Н. Ростанин, М.В. Барильчук, В.Г. Кацашвили, Г.В. Иняева; заявитель и патентообладатель Г.С. Фалькевич, Н.Н. Ростанин. – 2002104472/12, заявл. 21.02.2002, опуб. 20.06.2003. – Бюл. №17.

141. Патент 2627389 РФ, МПК В01J8/04. Каталитический реактор с устройством смачивания, оборудованным патрубком для тангенциального нагнетания смачивающей текучей среды, способ применения реактора и способ изготовления реактора / Ф. Ожье, К. Бойер, Д. Свезиа; заявитель и патентообладатель ИФП ЭНЕРЖИ НУВЕЛЛЬ. – 2013114974, заявл. 03.04.2013, опуб. 08.08.2017. – Бюл. №28. – 14 с.

142. Патент 2674950 РФ, МПК В01J8/04, В01J19/24. Каталитический реактор / И.А. Мнушкин, Н.А. Самойлов, В.А. Жилина; заявитель и патентообладатель И.А. Мнушкин. – 2018112557, заявл. 09.04.2018, опуб. 13.12.2018. – Бюл. № 35. – 11 с.

143. Самойлов, Н.А. Система квенчингового охлаждения реактора гидроочистки дизельного топлива / Н.А. Самойлов, В.А. Жилина // Тезисы и материалы Международной научной конференции «Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии». – Сумгаит. – 2019. – С. 232-235.

144. Патент 2543719 РФ, МПК С10G49/22, С10G67/14. Способ конверсии углеводородного сырья / Э.С. Ван Дусбюрг; заявитель и патентообладатель ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ Б.В. – 2012105283/04, заявл. 15.07.2010, опуб. 10.03.2015. – Бюл. № 7. – 14 с.

145. Патент 2464299 РФ, МПК С10G45/02. Способ получения зимнего дизельного топлива ЕВРО/ А.Л. Князьков, А.А. Никитин, Н.М. Лагутенко, Е.Н. Карасев, А.В. Пискунов, Д.В. Борисанов, С.В. Лохматов; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез». – 2011124058/04, заявл. 14.06.2011, опуб. 20.10.2012. – Бюл. №29. – 12 с.

146. Патент 2691965 РФ, МПК С10G65/14. Способ гидроочистки дизельного топлива / И.А. Мнушкин, Н.А. Самойлов, В.А. Жилина; заявитель и патентообладатель И.А. Мнушкин. – 2019102093, заявл. 25.01.2019, опуб. 19.06.2019. – Бюл. № 17. – 14 с.

147. Технологический регламент установки гидроочистки дизельных топлив Л-24-7 филиала ПАО АНК «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим». – 2011.

148. Жилина, В.А. Перспективы технологии гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с предварительным фракционированием исходного сырья / В.А. Жилина // Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии: Материалы II Международной Российско-

Азербайджанской научной конференции, посвящённой 880-летию Великого Азербайджанского поэта-просветителя Низами Гянджеви. – Изд-во УГНТУ. – 2021. – С. 296-297.

149. Industrial crude oil fractional distillation column of petroleum. – Режим доступа: https://www.alibaba.com/product-detail/Industrial-crude-oil-fractional-distillation-column_1600288470265.html?spm=a2700.7724857.normal_offer.d_title.3d69180711ZxV8 (дата обращения: 31.07.2021).

150. Industrial Production Chemical Hydrothermal Synthesis Reactor. – Режим доступа: https://www.alibaba.com/product-detail/1000L-Industrial-Production-Chemical-Hydrothermal-Synthesis_1600240380648.html?spm=a2700.details.0.0.1e492f620YcmaM. (дата обращения: 31.07.2021).

151. Извещение о процедуре 31806730025 «Катализатор для процесса гидроочистки и гидрокрекинга для филиалов ПАО АНК «Башнефть». – Режим доступа: <https://www.tektorg.ru/rosneft/procedures/92633> (дата обращения: 31.07.2021).

152. Баклашкина, К.А. Сравнительный анализ способов повышения процесса гидроочистки дизельного топлива / К.А. Баклашкина, М.А. Самборская, С.А. Дукарт // Вестник науки Сибири. – 2018. – № 4 (31). – С. 147-157.

Приложение 1. Программа для расчета оптимального объема загружаемого катализатора в два реактора установки гидроочистки дизельного топлива с предварительным фракционированием сырья на широкую легкую фракцию, поступающую в реактор R-1 и широкую тяжелую фракцию, поступающую в реактор R-2

СПИСОК ИДЕНТИФИКАТОРОВ ПРОГРАММЫ:

g	Производительность установки по сырью, м ³ /ч
sdop	Допустимое содержание серы в гидрогенизата, ppm
i	Порядковый номер псевдокомпонента
n	Количество псевдокомпонентов
c[i]	Концентрация i-го псевдокомпонента в сырье, % об.
csum	Суммарное содержание псевдокомпонентов в сырье, % об.
s[i]	Концентрация серы в i-ом псевдокомпоненте, ppm
t	Время реакции, ч
dt	Шаг изменения времени, ч
s0[i]	Начальная концентрация серы в i-ом псевдокомпоненте в момент времени t, ppm
s1[i]	Конечная концентрация серы в i-ом псевдокомпоненте в момент времени t, ppm
trep	Реперное время для вывода промежуточных значений суммарной концентрации серы, ч
ssum	Суммарная концентрация серы, ppm
t1, t2	Время пребывания реакционной смеси соответственно в первом и втором реакторе, ч
gr1, gr2	Загрузка сырья соответственно в первый и второй реактор, м ³ /ч
gkr1, gkr2	Объем катализатора соответственно в первом и втором реакторе, м ³
gkrsum	Суммарный объем катализатора в двух реакторах, м ³
gkrmin	Минимальный объем катализатора в двух реакторах, м ³
z, war	Число узких фракций в сырье первого реактора, формирующих легкую фракцию
nf1, nf2	Количество псевдокомпонентов соответственно в первом и втором реакторе
n1, n2	Количество псевдокомпонентов соответственно в первом и втором реакторе при минимальном объеме катализатора в двух реакторах
k[i]	Константа скорости реакции для i-го псевдокомпонента, ч ⁻¹

ПРОГРАММАРАСЧЕТА:

```
program pсевдокомпоненты;
const dt=0.0001;
```

```

varcsum, sdop, csum, ssum, t, trep, t1, g, gr1, gkr1, t2, gr2, gkr2, gkrmin:real;
n, z, i, war, nf1, nf2, n1, n2:integer;
c, s, k, s0, s1, gkrsum: array [1..2000] of real;
label 1,2,3,4,5,6,7;

begin
writeln('производительность установки по сырью, м^3/ч');
readln (g);
writeln('допустимое содержание серы в гидрогенизате, ppm');
readln (sdop);
writeln('количество псевдокомпонентов');
readln (n);

csum:=0;
for i:=1 to n do
begin
writeln('концентрация псевдокомпонента ',i:3, ' в сырье, % об. '); readln (c[i]);
csum:=csum+c[i];
end;
ifcsum<>100 then
begin
writeln('ошибка! неверно указаны концентрации псевдокомпонентов');
goto 8;
end;

for i:=1 to n do
begin
writeln('концентрация серы в псевдокомпоненте',i:3, ' , ppm'); readln (s[i]);
end;
for i:=1 to n do
begin
writeln('константа скорости реакции для псевдокомпонента',i:3, ' , ч-1'); readln
(k[i]);
end;

war:=1;
goto 6;
6:for i:=1 to n do s0[i]:=s[i];

z:=war;
t:=0;
trep:=0.5;
writeln (' реактор № 1 ');
ssum:=0;
for i:=1 to z do ssum:=ssum+s0[i];
ssum:=ssum/z;
writeln ('начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm ',ssum:15:5);
goto 1;
1:
ssum:=0;
for i:=1 to z do
begin
s1[i]:=s0[i]-k[i]*s0[i]*dt;
s0[i]:=s1[i];
ssum:=ssum+s0[i];
ssum:=ssum/z;
end;

t:=t+dt;
if abs(t-trep)<(dt/2) then
begin
writeln ('время ',t:3:1, ' ч');
for i:=1 to z do writeln ('концентрация серы в псевдокомпоненте',i:3,', ppm
',s0[i]:15:5);

```

```

writeln ('суммарная концентрация серы, ppm ',ssum:15:5);
trep:=trep+0.5;
end;

if ssum>sdop then goto 1 else goto 2;

2:t1:=t;
gr1:=0;
for i:=1 to z do gr1:=gr1+g*c[i]/100;
gkr1:=gr1*t1;
nf1:=war;

writeln('реактор № 1                                время пребывания реакционной смеси, час
',t1:10:4,          ' загрузка сырья в реактор, м^3/ч          ',gr1:10:3,          '          объем
катализатора, м^3          ',gkr1:10:3 ,          ' кол-во псевдокомпонентов          ',nf1:3);

t:=0;
trep:=0.5;
writeln ('    реактор № 2');
ssum:=0;
for i:=z+1 to n do ssum:=ssum+s0[i];
if z=n then ssum:=0 else ssum:=s0sum/(n-z);
writeln ('начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm ',ssum:15:5);
goto 3;
3:ssum:=0;
for i:=z+1 to n do
begin
s1[i]:=s0[i]-k[i]*s0[i]*dt;
s0[i]:=s1[i];
ssum:=ssum+s0[i];
ssum:=ssum/(n-z);
end;

t:=t+dt;
if abs(t-trep)<(dt/2) then
begin
writeln ('время ',t:3:1, ' ч');
for i:=z+1 to n do writeln ('концентрация серы в псевдокомпоненте',i:3,',', ppm
',s0[i]:15:5);
writeln ('суммарная концентрация серы, ppm ',ssum:15:5);
trep:=trep+0.5;
end;

if ssum>sdop then goto 3 else goto 4;

4:t2:=t;
gr2:=0;
for i:=z+1 to n do gr2:=gr2+g*c[i]/100;
gkr2:=gr2*t2;
nf2:=n-war;

writeln('реактор № 2                                время пребывания реакционной смеси, час
',t2:10:4,          ' загрузка сырья в реактор, м^3/ч          ',gr2:10:3,          '          объем
катализатора, м^3          ',gkr2:10:3 ,          ' кол-во псевдокомпонентов          ',nf2:3);

gkrsum[war]:=gkr1+gkr2;
writeln('суммарный объем катализатора, м^3          ',gkrsum[war]:10:3);

if war=n then goto 5 else
begin
war:=war+1;
goto 6;
end;

```

```

5:gkrmin:=10000;
for war:=1 to n-1 do
begin
if gkrmin>gkrsum[war] then
begin
gkrmin:=gkrsum[war];
n1:=war;
end;
end;

n2:=n-n1;
writeln('оптимальный суммарный объем катализатора, м^3      ',gkrsum[n1]:10:3,      '
кол-во псевдокомпонентов в реакторе №1      ',n1:3,      '      кол-во псевдокомпонентов в
реакторе №2      ',n2:3);

goto 7;
7:end.

```

Приложение 2. Пример расчета двухреакторного блока установки гидроочистки с раздельным гидрированием сырья №1

Сырье делится на 4 узкие фракции

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 5000.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.4778 загрузка сырья в реактор, м³/ч 25.000
 объем катализатора, м³ 11.945 кол-во фракций 1

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 21000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 6059.73303
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3571.75152
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2158.05188
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1308.21592
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 793.39780
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 481.20351
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 291.85702
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 177.01577
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 107.36281
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 65.11721
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 39.49459
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 23.95408
 время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 14.52852
 время пребывания реакционной смеси, час 6.8736 загрузка сырья в реактор, м³ /ч 75.000
 объем катализатора, м³ 515.520 кол-во фракций 3
суммарный объем катализатора, м³ 527.465

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 9000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 73.93368
 время пребывания реакционной смеси, час 0.7206 загрузка сырья в реактор, м³/ч 50.000
 объем катализатора, м³ 36.030 кол-во фракций 2

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 25000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 9225.15158
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 5369.31519
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3238.04291
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1962.40312
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1190.10320
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 721.80581
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 437.78557
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 265.52366
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 161.04421
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 97.67581
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 59.24189
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 35.93112
 время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 21.79278
 время 7.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 13.21766
 время пребывания реакционной смеси, час 7.2790 загрузка сырья в реактор, м³/ч 50.000
 объем катализатора, м³ 363.950 кол-во фракций 2
суммарный объем катализатора, м³ 399.980

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 13000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 590.52695
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 47.28464
 время пребывания реакционной смеси, час 1.3102 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 75.000 объем катализатора, м³ 98.265 кол-во фракций 3

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 29000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 17588.94937
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 10667.97035
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 6470.28932
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3924.33073
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2380.16740
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1443.60841
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 875.57087
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 531.04730
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 322.08842
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 195.35162
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 118.48378
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 71.86225
 время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 43.58557
 время 7.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 26.43532
 время 7.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 16.03343
 время пребывания реакционной смеси, час 7.9721 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 25.000 объем катализатора, м³ 199.302 кол-во фракций 1
суммарный объем катализатора, м³ 297.567

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 17000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 4507.18775
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2675.85010
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1618.29717
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 981.14213
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 595.04673
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 360.90250
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 218.89275
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 132.76183
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 80.52210
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 48.83790
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 29.62095
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 17.96556
 время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 10.89639
 время пребывания реакционной смеси, час 6.5859 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 100.000 объем катализатора, м³ 658.590 кол-во фракций 4

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 0.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.0001 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 0.000 объем катализатора, м³ 0.000 кол-во фракций 0

суммарный объем катализатора, м³ 658.590

оптимальный суммарный объем катализатора, м³ 297.567 кол-во фракций в реакторе №1 3 кол-во фракций в реакторе №2 1

Сырье делится на 8 узких фракций

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 3000.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.3800 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 12.500 объем катализатора, м³ 4.750 кол-во фракций 1

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 19000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2814.66856
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1656.97883
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 994.22813
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 600.64969
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 363.77851
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 220.52045
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 133.72302
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 81.09927
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 49.18667
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 29.83219
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 18.09362
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 10.97405
 время пребывания реакционной смеси, час 6.0930 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 87.500 объем катализатора, м³ 533.137 кол-во фракций 7

суммарный объем катализатора, м³ 537.887

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 5000.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.4567 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 25.000 объем катализатора, м³ 11.417 кол-во фракций 2

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 21000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3310.17294
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1938.66905
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1161.13801
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 701.02460
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 424.46756
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 257.28707
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 156.01313
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 94.61648
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 57.38459
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 34.80425
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 21.10923
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 12.80306
 время пребывания реакционной смеси, час 6.2471 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 75.000 объем катализатора, м³ 468.532 кол-во фракций 6

суммарный объем катализатора, м³ 479.950

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 7000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 16.16505
 время пребывания реакционной смеси, час 0.5431 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 37.500 объем катализатора, м³ 20.366 кол-во фракций 3

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 23000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	4017.38671
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2335.75080
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1395.39527
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	841.67785
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	509.46072
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	308.76668
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	187.22071
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	113.54087
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	68.86176
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	41.76516
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	25.33109
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	15.36367
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>6.4294</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>62.500</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>401.837</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>5</i>
суммарный объем катализатора, м³	422.204

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	9000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	44.54577
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>0.6638</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>50.000</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>33.190</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>4</i>

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	25000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	5108.66184
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2937.38692
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1748.06325
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1052.93903
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	637.01284
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	385.99999
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	234.03517
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	141.92816
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	86.07766
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	52.20655
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	31.66388
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	19.20459
время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	11.64787
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>6.6526</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>50.000</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>332.630</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>4</i>
суммарный объем катализатора, м³	365.820

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	11000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	121.63726
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>0.8525</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>62.500</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>53.281</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>5</i>

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	27000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	7006.44720
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	3956.25737
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2339.28015
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1405.79289
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	849.76618

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	514.75919
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	312.06752
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	189.24215
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	114.77124
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	69.60896
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	42.21856
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	25.60613
время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	15.53050
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>6.9402</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>37.500</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>260.257</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>3</i>
суммарный объем катализатора, м³	313.539

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	13000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	331.18634
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	26.28529
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>1.1921</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>75.000</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>89.407</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>6</i>

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	29000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	10906.77985
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	6037.75771
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	3533.19320
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2114.20364
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1275.88756
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	772.41570
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	468.16311
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	283.87703
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	172.15994
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	104.41413
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	63.32800
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	38.40924
время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	23.29576
время 7.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	14.12923
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>7.3457</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>25.000</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>183.642</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>2</i>
суммарный объем катализатора, м³	273.050

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	15000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	900.69957
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	195.15935
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	43.08072
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>1.9855</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>87.500</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>173.731</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>7</i>

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	31000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	18801.98036
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	11403.69244
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	6916.51617
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	4194.97423
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2544.31688

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1543.16761
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	935.95507
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	567.67125
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	344.30141
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	208.82414
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	126.65508
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	76.81827
время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	46.59147
время 7.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	28.25845
время 7.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	17.13919
время 8.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	10.39518
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i> 8.0388	<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>
<i>12.500</i> <i>объем катализатора, м³</i> 100.485	<i>кол-во фракций</i> 1
суммарный объем катализатора, м³ 274.216	

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	17000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2448.18966
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1446.76260
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	869.27289
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	525.41860
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	318.27285
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	192.94796
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	117.00598
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	70.96149
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	43.03825
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	26.10315
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	15.83191
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i> 5.9595	<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>
<i>100.000</i> <i>объем катализатора, м³</i> 595.950	<i>кол-во фракций</i> 8

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	0.00000
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i> 0.0001	<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>
<i>0.000</i> <i>объем катализатора, м³</i> 0.000	<i>кол-во фракций</i> 0
суммарный объем катализатора, м³ 595.950	
оптимальный суммарный объем катализатора, м³ 273.050	кол-во фракций в реакторе №2 2
реакторе №1 6	кол-во фракций в реакторе №2 2

Сырье делится на 16 узких фракций

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	2000.00000
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i> 0.3309	<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>
<i>6.250</i> <i>объем катализатора, м³</i> 2.068	<i>кол-во фракций</i> 1

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	18000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1344.86832
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	803.23381
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	482.70498
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	291.14823
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	175.99532
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	106.52781

время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 64.53154
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 39.11029
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 23.71031
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 14.37674
 время пребывания реакционной смеси, час 5.3629 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 93.750 объем катализатора, м³ 502.772 кол-во фракций 15
суммарный объем катализатора, м³ 504.840

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 3000.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.3637 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 12.500 объем катализатора, м³ 4.564 кол-во фракций 2

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 19000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1444.99528
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 862.05619
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 517.70671
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 312.13465
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 188.63587
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 114.16238
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 69.15027
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 41.90731
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 25.40517
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 15.40412
 время пребывания реакционной смеси, час 5.4319 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 87.500 объем катализатора, м³ 475.291 кол-во фракций 14
суммарный объем катализатора, м³ 479.838

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 4000.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.3893 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 18.750 объем катализатора, м³ 7.299 кол-во фракций 3

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 20000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1561.23050
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 930.17466
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 558.18134
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 336.38156
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 203.23269
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 122.97573
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 74.48112
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 45.13521
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 27.36097
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 16.58962
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 10.05994
 время пребывания реакционной смеси, час 5.5060 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 81.250 объем катализатора, м³ 447.363 кол-во фракций 13
суммарный объем катализатора, м³ 454.662

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 5000.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.4173 загрузка сырья в реактор, м³/ч

25.000 объем катализатора, м³ 10.432 кол-во фракций 4

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 21000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1697.80118

время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1009.98199

время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 605.52137

время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 364.71278

время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 220.27801

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 133.26370

время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 80.70255

время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 48.90187

время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 29.64304

время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 17.97282

время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 10.89854

время пребывания реакционной смеси, час 5.5861 загрузка сырья в реактор, м³/ч

75.000 объем катализатора, м³ 418.958 кол-во фракций 12

суммарный объем катализатора, м³ 429.390

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 6000.00000

время пребывания реакционной смеси, час 0.4502 загрузка сырья в реактор, м³/ч

31.250 объем катализатора, м³ 14.069 кол-во фракций 5

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 22000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1860.55538

время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1104.76914

время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 661.63545

время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 398.25522

время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 240.44431

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 145.43018

время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 88.05807

время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 53.35444

время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 32.34041

время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 19.60765

время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 11.88966

время пребывания реакционной смеси, час 5.6731 загрузка сырья в реактор, м³/ч

68.750 объем катализатора, м³ 390.026 кол-во фракций 11

суммарный объем катализатора, м³ 404.094

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 7000.00000

время пребывания реакционной смеси, час 0.4895 загрузка сырья в реактор, м³/ч

37.500 объем катализатора, м³ 18.356 кол-во фракций 6

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 23000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2057.82120

время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1219.19048

время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 729.21201

время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 438.59232

время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 264.67512

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 160.04137

время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 96.88886

время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 58.69905
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 35.57782
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 21.56966
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 13.07908
время пребывания реакционной смеси, час 5.7684 загрузка сырья в реактор, м³/ч
62.500 объем катализатора, м³ 360.525 кол-во фракций 10
суммарный объем катализатора, м³ 378.881

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 8000.00000

время 0.5 ч

суммарная концентрация серы, ppm 14.51738

время пребывания реакционной смеси, час 0.5370 загрузка сырья в реактор, м³/ч

43.750 объем катализатора, м³ 23.494 кол-во фракций 7

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 24000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2301.87742

время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1360.05131

время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 812.16274

время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 488.02132

время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 294.33698

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 177.91640

время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 107.68824

время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 65.23363

время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 39.53549

время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 23.96797

время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 14.53293

время пребывания реакционной смеси, час 5.8737 загрузка сырья в реактор, м³/ч

56.250 объем катализатора, м³ 330.396 кол-во фракций 9

суммарный объем катализатора, м³ 353.889

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 9000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 23.74517

время пребывания реакционной смеси, час 0.5954 загрузка сырья в реактор, м³/ч

50.000 объем катализатора, м³ 29.770 кол-во фракций 8

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 25000.00000

время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2611.61119

время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1537.71273

время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 916.40763

время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 550.00661

время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 331.48629

время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 200.28640

время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 121.19705

время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 73.40536

время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 44.48386

время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 26.96633

время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 16.35041

время пребывания реакционной смеси, час 5.9915 загрузка сырья в реактор, м³/ч

50.000 объем катализатора, м³ 299.575 кол-во фракций 8

суммарный объем катализатора, м³ 329.345

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 10000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 38.89958
время пребывания реакционной смеси, час 0.6686 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 56.250 *объем катализатора, м³ 37.609 кол-во фракций 9*
 реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 26000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3017.65477
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1768.76296
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1051.35369
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 630.02874
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 379.36761
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 229.09071
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 138.58118
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 83.91761
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 50.84816
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 30.82214
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 18.68747
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 11.33180
время пребывания реакционной смеси, час 6.1250 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 43.750 *объем катализатора, м³ 267.969 кол-во фракций 7*
суммарный объем катализатора, м³ 305.577

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 11000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 63.79964
время пребывания реакционной смеси, час 0.7628 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 62.500 *объем катализатора, м³ 47.675 кол-во фракций 10*
 реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 27000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3573.19324
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2081.52249
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1232.90556
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 737.30082
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 443.41662
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 267.57169
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 161.78748
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 97.94400
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 59.33758
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 35.96457
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 21.80403
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 13.22116
время пребывания реакционной смеси, час 6.2792 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 37.500 *объем катализатора, м³ 235.470 кол-во фракций 6*
суммарный объем катализатора, м³ 283.145

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 12000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 104.72974
время пребывания реакционной смеси, час 0.8886 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 68.750 *объем катализатора, м³ 61.091 кол-во фракций 11*

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 28000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 4379.33798
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2528.64084
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1490.24645
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 888.59819
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 533.48548
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 321.59002
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 194.32912
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 117.60026
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 71.22985
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 43.16657
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 26.16818
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 15.86662
время пребывания реакционной смеси, час 6.4615 загрузка сырья в реактор, м³/ч
31.250 объем катализатора, м³ 201.922 кол-во фракций 5
суммарный объем катализатора, м³ 263.013

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 13000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 172.03260
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 13.84790
время пребывания реакционной смеси, час 1.0648 загрузка сырья в реактор, м³/ч
75.000 объем катализатора, м³ 79.860 кол-во фракций 12

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 29000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 5653.16590
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 3220.22201
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1883.33850
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1118.01958
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 669.47154
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 402.93622
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 243.25749
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 147.12699
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 89.08376
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 53.97527
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 32.71649
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 19.83558
 время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 12.02784
время пребывания реакционной смеси, час 6.6846 загрузка сырья в реактор, м³/ч
25.000 объем катализатора, м³ 167.115 кол-во фракций 4
суммарный объем катализатора, м³ 246.975

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 14000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 282.73219
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 37.58308
время пребывания реакционной смеси, час 1.3291 загрузка сырья в реактор, м³/ч
81.250 объем катализатора, м³ 107.989 кол-во фракций 13

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 30000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 7926.98296

время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	4426.48635
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2557.29631
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1507.02795
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	898.48539
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	539.36776
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	325.11505
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	196.45142
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	118.88172
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	72.00497
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	43.63592
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	26.45256
время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	16.03900
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>6.9723</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>18.750</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>130.731</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>3</i>
суммарный объем катализатора, м³	238.720

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	15000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	464.85251
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	102.01732
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	22.53632
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>1.7697</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>87.500</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>154.849</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>14</i>

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	31000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	12463.06781
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	6900.58836
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	3943.10579
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	2302.46034
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	1363.70515
время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	815.05309
время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	489.90791
время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	295.50557
время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	178.62869
время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	108.12036
время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	65.49549
время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	39.69416
время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	24.06414
время 7.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	14.59123
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>7.3777</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>12.500</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>92.221</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>2</i>
суммарный объем катализатора, м³	247.070

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm	16000.00000
время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	764.52891
время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	276.95362
время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	100.94512
время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm	36.92742
время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm	13.53826
<i>время пребывания реакционной смеси, час</i>	<i>2.6511</i>
<i>загрузка сырья в реактор, м³/ч</i>	<i>93.750</i>
<i>объем катализатора, м³</i>	<i>248.541</i>
<i>кол-во фракций</i>	<i>15</i>

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 32000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 19408.49586
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 11771.55349
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 7139.62960
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 4330.29598
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 2626.39161
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1592.94721
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 966.14717
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 585.98323
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 355.40791
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 215.56040
 время 5.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 130.74072
 время 6.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 79.29628
 время 6.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 48.09442
 время 7.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 29.17001
 время 7.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 17.69206
 время 8.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 10.73051
 время пребывания реакционной смеси, час 8.0706 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 6.250 объем катализатора, м³ 50.441 кол-во фракций 1
суммарный объем катализатора, м³ 298.982

реактор № 1

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 17000.00000
 время 0.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 1257.71813
 время 1.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 751.92613
 время 1.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 452.13641
 время 2.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 272.80607
 время 2.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 164.94248
 время 3.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 99.85035
 время 3.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 60.49117
 время 4.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 36.66327
 время 4.5 ч - суммарная концентрация серы, ppm 22.22745
 время 5.0 ч - суммарная концентрация серы, ppm 13.47784
 время пребывания реакционной смеси, час 5.2984 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 100.000 объем катализатора, м³ 529.840 кол-во фракций 16

реактор № 2

начальная суммарная концентрация серы в сырье, ppm 0.00000
 время пребывания реакционной смеси, час 0.0001 загрузка сырья в реактор, м³/ч
 0.000 объем катализатора, м³ 0.000 кол-во фракций 0
суммарный объем катализатора, м³ 529.840
оптимальный суммарный объем катализатора, м³ 238.720 кол-во фракций в
реакторе №1 13 кол-во фракций в реакторе №2 3

Приложение 3. Программа поиска экстремума многофакторной целевой функции симплексным методом

СПИСОК ИДЕНТИФИКАТОРОВ ПРОГРАММЫ:

b0	Номер симплекса по ходу расчета
d	Номер вершины для определения зацикливания
x[k,l]	Исходная матрица с кодированными значениями переменных для l параметров и числа точек k
a	Погрешность
m	Число исследуемых параметров
n	Количество точек расчета
z0[j]	Координаты начальной произвольной точки расчета
dz[j]	Шаг интегрирования
z[i,j]	Координата вершины
b	Счетчик текущей вершины
r[i]	Значение целевой функции в i-той вершине
r0	Наибольшее значение целевой функции
u	Номер вершины с наибольшим значением целевой функции
s	Сумматор для определения координаты центра грани
zc	Координаты центра грани
q[i,j]	Длина ребра
y	Наименьшее значение длины ребра симплекса
p	Наименьшее значение целевой функции
h	Номер вершины с наименьшим значением целевой функции

ПРОГРАММАРАСЧЕТА:

```

programopt;
var
x: array [1..201, 1..200] of real;
z,q: array [1..201, 1..200] of real;
z0,dz:array [1..200] of real;
r:array [1..201] of real;
a,p,r0,s,y,zc:real;
l,k,m,n,b,u,h,i,j,d,b0:integer;
label 1,2,3,4,5,6;
begin
b0:=0;
d:=0;
writeln ('число исследуемых параметров m =');
readln (m);
writeln ('погрешность расчета a =');
readln (a);
n:=m+1;
for j:=1 to m do
begin
writeln('введите координаты начальной произвольной точки расчета z0[' , j , ']: ');
readln(z0[j]);
writeln('введите шаг интегрирования dz[' , j , ']: ');
readln(dz[j]);
end;
goto 1;
1:for i:=1 to n do
for j:=1 to m do z [i,j]:=z0[j]+dz[j]*x[i,j];

```

```

for i:=1 to n do
begin
b:=i;
r[i]:=5-2*z[i,1]+4*sqr(z[i,1])-5*z[i,2]+5*sqr(z[i,2]);}– целевая функция, изменяемая в
зависимости от исследуемого процесса
writeln('b= ', i);
writeln('r[' , i, ']', r[i]:10:7);
for j:=1 to m do
writeln('z[' , i, ' ', j, ']' , z[i,j]:10:7);
end;
goto 2;
2:r0:=r[1];
u:=1;
for i:=2 to n do
begin
if r[i]>r0 then}– при нахождении максимума целевой функции знак меняется на противоположный
begin
r0:=r[i];
u:=i;
end;
end;
writeln('u-худшаявершинасимплекса, u= ', u);
b:=b+1;
for j:=1 to m do
begin
s:=0;
for i:=1 to n do
begin
if i<>u then s:=s+z[i,j];
end;
zc:=s/m;
z[b,j]:=2*zc-z[u,j];
end;
r[b]:=5-2*z[b,1]+4*sqr(z[b,1])-5*z[b,2]+5*sqr(z[b,2]);}– целевая функция, изменяемая в
зависимости от исследуемого процесса
writeln('b= ', b);
writeln('r[' , b, ']' , r[b]:10:7);
for j:=1 to m do writeln('z[' , b, ' ', j, ']' , z[b,j]:10:7);
if d=u then goto 3 else goto 5;
5:
d:=u;
for j:=1 to m do
begin
z[u,j]:=z[b,j];
r[u]:=r[b];
end;
goto 2;
3:b0:=b0+1;
writeln('зацикливание симплекса b0 ',b0);
for i:=1 to (n-1) do
for j:=1 to m do q[i,j]:=abs(z[i,j]-z[(i+1),j])/(sqrt(3)/2);
y:=q[1,1];
for i:=1 to (n-1) do
for j:=1 to m do if y>q[i,j] then y:=q[i,j];
if y<a then goto 4 else goto 6;
6:
for j:=1 to m do dz[j]:=dz[j]/5;
p:=r[1];
h:=1;
for i:=2 to n do
begin
if p>r[i]}– при нахождении максимума целевой функции знак меняется на противоположный
then

```

```
begin
p:=r[i];
h:=i;
end;
for j:=1 to m do z0[j]:=z[h,j];
writeln('продолжение расчета с уменьшенной величиной симплекса ');
d:=0;
goto 1;
end;
4:
writeln('расчетокончен ');
end.
```