

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему « ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ
ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ «СЫЗРАНСКОГО НПЗ» »

по направлению подготовки 18.03.01 “Химическая технология”
профиль «Химическая технология органических веществ»

Студент группы ХТб-1201 А. В. Тарасов _____

Руководитель: к.х.н., доцент И.В.Цветкова _____

Допустить к защите :

Заведующий кафедрой: д.х.н., профессор Г.И. Остапенко _____

« ____ » _____ июня 2016г.

Тольятти 2016 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение

высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« ____ » _____ 20 ____ г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение Бакалаврской работы

Студенту Тарасову Артему Валерьевичу

1. Тема: Оптимизация процесса гидроочистки дизельных фракций
«Сызранского НПЗ»

2. Срок предоставления законченной готовой работы 27 июня 2016 г.

3. Исходные данные к работе:производительность первого потока
установки гидроочистки дизельных топлив 435 тыс. тонн/год,
продолжительность рабочего цикла – 335 суток; плотность сырья – 0,840
г/см³; температура входа в реактор – в начале цикла 360 °С, в конце цикла –
385°С; объемная скорость подачи сырья – 4,00 ч⁻¹; кратность циркуляции
водородсодержащего газа – 400 нм³/м³ сырья.

4. Содержание текстового документа

4.1 Необходимость совершенствования процесса гидроочистки дизельных
фракций

4.2 Физико-химические основы процесса гидроочистки

4.3 Методы деароматизации дизельного топлива

5. Перечень графического материала

5.1 Химизм процесса гидроочистки и деароматизации

5.2 Сравнительная характеристика катализаторов гидроочистки

5.3 Технологическая схема установки гидроочистки

5.4 Технологическая схема двухступенчатого процесса гидроочистки,
включающий стадию деароматизации

5.5 Сборочный чертеж реактора деароматизации

5.5 Таблица материального баланса двухступенчатого процесса
гидроочистки.

6. Дата выдачи задания на выполнение Бакалаврской работы – 26.02.2016г.

Руководитель Цветкова И.В.

Задание принял к исполнению Тарасов А.В.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии
Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой _____
Г.И. Остапенко
(подпись) (И.О. Фамилия)
« ____ » _____ 20 ____ г.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы

Студента: Тарасова Артема Валерьевича
по теме: Совершенствование процесса гидроочистки дизельных фракций
«Сызранского НПЗ»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	26.02.2016	28.02.2016	выполнена	
Теоретическая часть	15.03.2016	19.03.2016	выполнена	
Технологическая часть	15.04.2016	20.04.2016	выполнена	
Расчетная часть	25.04.2016	30.04.2016	выполнена	
Выполнение чертежей:	15.05.2016	15.05.2016	выполнена	
Выполнение плакатов	20.05.2016	23.05.2016	выполнена	
Заключение	22.05.2016	27.05.2016	выполнена	
Предварительная защита	20.06.2016	20.06.2016	выполнена	
Оформление работы	27.06.2016	23.06.2016	выполнена	

Руководитель выпускной
квалификационной работы

(подпись)

И.В. Цветкова
(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

(подпись)

А.В. Тарасов
(И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 71 с., 2 рисунка, 16 таблиц, 6 л. графического материала, использовано 25 источников.

ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО, ГИДРООЧИСТКА, ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ, РЕАКТОР ГИДРООЧИСТКИ, КАТАЛИЗАТОР, АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Объектом данной работы является процесс гидроочистки дизельного топлива «Сызранского НПЗ», который предназначен для удаления различных гетероатомных соединений, непредельных и ароматических углеводородов.

Цель работы – совершенствование процесса гидроочистки с целью получения дизельного топлива, отвечающего современным европейским стандартам по содержанию серы и ароматических углеводородов, в том числе полициклических.

Совершенствование процесса гидроочистки дизельного топлива заключается в интегрировании реактора гидродеароматизации в технологическую схему процесса. В результате предполагается получение дизельного топлива с содержанием серы 5-10 ppm и 3,25 % ароматических углеводородов. Что не только соответствует текущим требованиям стандарта ЕВРО-5, но и следующему стандарту ЕВРО-6.

Графическая часть выполнена в программе КОМПАС V12Home на 5 листах и состоит из сравнительной характеристики катализаторов гидроочистки дизельного топлива, химизма процесса гидроочистки, принципиальной технологической схемы процесса гидроочистки дизельного топлива, принципиальной технологической схемы усовершенствованного процесса гидроочистки дизельного топлива, чертежа реактора гидродеароматизации общего вида.

Бакалаврская работа выполнена в текстовом редакторе MicrosoftWord 10.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	9
1.1 Процесс гидроочистки	9
1.1.1 Физико-химические основы процесса гидроочистки.....	9
1.1.2 Катализаторы процесса гидроочистки.....	14
1.1.3 Основные параметры и их влияние на процесс гидроочистки дизельной фракции	16
1.2 Промышленные методы деароматизации нефтяных фракций.....	18
1.2.1 Деароматизация дизельной фракции экстракционным методом.....	18
1.2.2 Метод адсорбционной деароматизации дизельной фракции	23
1.2.3 Метод каталитической гидродеароматизации	25
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	29
2.1 Характеристика сырья, готовой продукции катализаторов.....	29
2.2 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы производства	31
2.2.1 Технологическая схема установки гидроочистки и ее описание.....	31
2.2.2 Технологическая схема двухстадийного процесса гидроочистки, включающая стадию деароматизации.	33
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	35
3.1 Исходные данные для расчета	35
3.2 Условные обозначения	35
3.3 Расчет материального баланса реактора гидроочистки	36
3.4 Материальный баланс реактора деароматизации	44
3.5 Энергетический баланс реактора гидроочистки	48
3.6 Энергетический баланс реактора деароматизации.....	51
3.7 Технологический расчет реакторов гидрообессеривания и деароматизации.	53
3.8 Технологический расчет реактора деароматизации.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	54

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	55
ПРИЛОЖЕНИЕ А	58
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	59
ПРИЛОЖЕНИЕ В	60
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	61
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	62
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	63

ВВЕДЕНИЕ

Дизельное топливо наряду с автомобильным бензином, авиационным керосином и топочным мазутом является одним из важнейших продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Согласно данным Министерства энергетики на 2015 год в России произведено 76,1 млн т дизельного топлива. сравнения 39,2 млн т автомобильного бензина всех марок, 9,6 млн т авиационного керосина и 71,0 млн т топочного мазута. Приведенная статистика говорит о высокой популярности дизельного топлива по сравнению с другими видами топлив. Это объясняется использованием его в двигателях различной техники. Такая распространенность возможна благодаря относительно невысокой стоимости дизельного топлива, а также его эксплуатационным качествам[1].

Гидроочистка является важнейшим вторичным процессом в нефтеперерабатывающей промышленности, работу ни одного современного нефтеперерабатывающего завода невозможно представить без установок гидроочистки. Процесс гидроочистки предназначен для обеспечения необходимого уровня нежелательных соединений в дизельном топливе. Такими соединениями, наряду с соединениями, содержащимися в автомобильном бензине, являются полициклические ароматические соединения.

Ужесточение требований к экологической безопасности дизельных топлив, в частности по содержанию суммарных и полициклических аренов, обуславливает важность совершенствования методов получения дизельного топлива с одновременно низким содержанием серы и ароматических углеводородов.

Цель данной работы заключается в анализе промышленных способов удаления ароматических углеводородов из нефтяных фракций и интегрирование выбранного метода в процесс гидроочистки дизельного

топлива. Для достижения вышеприведенной цели необходимо решить ряд задач:

- проанализировать основные реакции гидрирования ароматических углеводородов;

- изучить различные промышленные методы деароматизации нефтяных фракций;

- представить характеристику сырья, продуктов, катализаторов;

- выбрать наиболее приемлемый метод деароматизации дизельных фракций;

- рассчитать материальный и энергетический балансы усовершенствованной установки гидроочистки дизельных фракций;

- произвести необходимые технологические расчеты.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Процесс гидроочистки

1.1.1 Физико-химические основы процесса гидроочистки

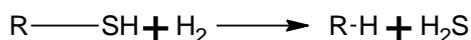
В наши дни гидроочистка является стандартным гидрогенизационным процессом на любом нефтеперерабатывающем заводе России. Столь широкое распространение гидроочистка получила по ряду причин, основными из которых содержание в нефти серо-, кислородо- и азотосодержащих соединений, при сгорании которых в атмосферу выбрасываются токсичные вещества, негативное влияние серосодержащих веществ на работу двигателей внутреннего сгорания и коррозия оборудования при переработке и транспортировке нефтепродуктов. Следует так же учитывать, что большинство перерабатываемой нефти в России является средне и высокосернистой.

Гидроочистка представляет собой процесс деструкции соединений, содержащих серу, азот или кислород, с последующим насыщением водородом, образовавшихся углеводородных радикалов. В результате образуются сероводород, вода, аммиак и углеводороды нафтенового или парафинового ряда.

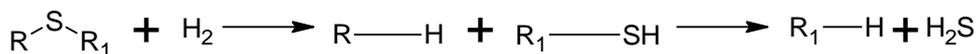
Данные реакции приведены ниже[2,3,4,5]:

-реакции серосодержащих соединений

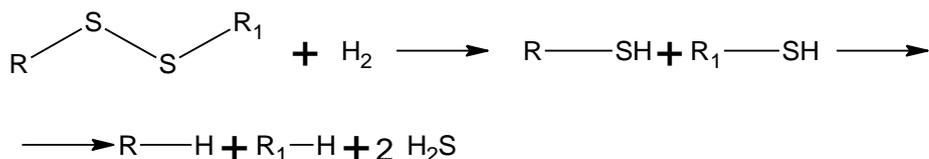
тиолы



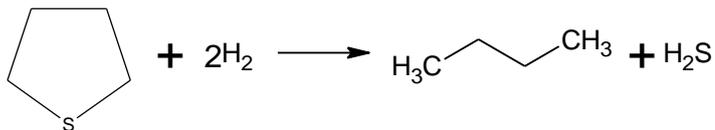
диалкилсульфиды



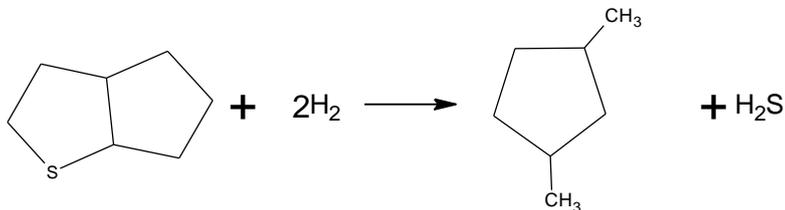
дисульфиды



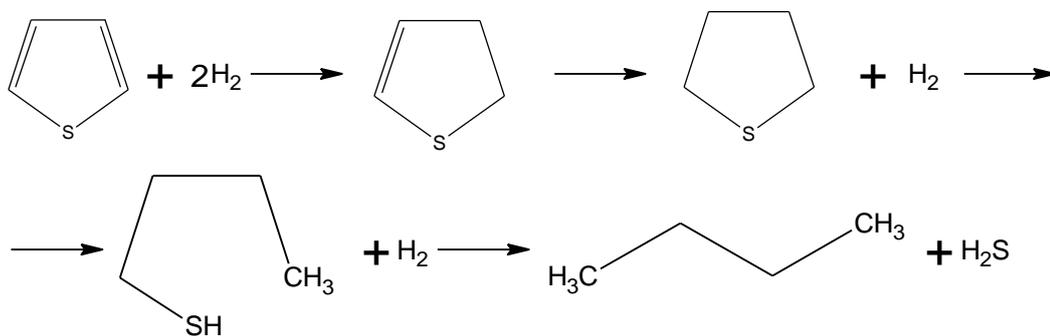
тиофаны



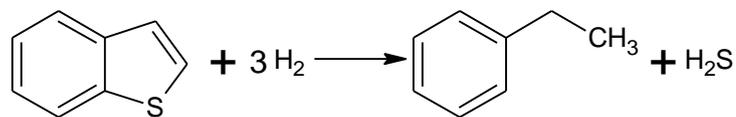
бициклические тиоэфиры



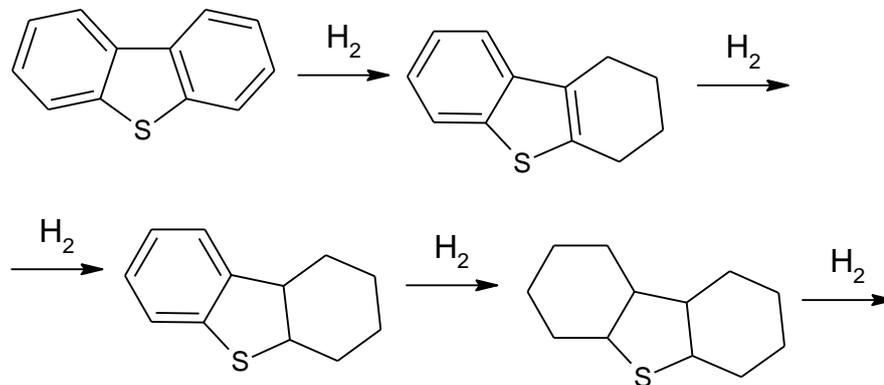
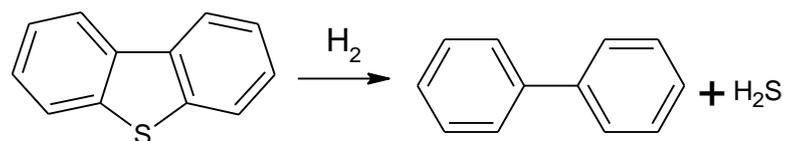
тиофены

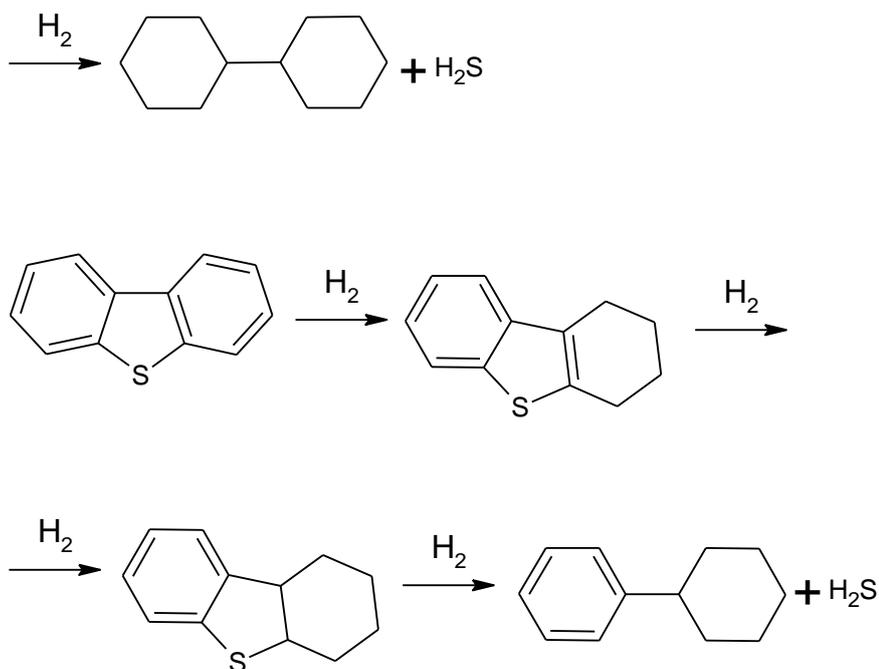


бензотиофены



дибензотиофены





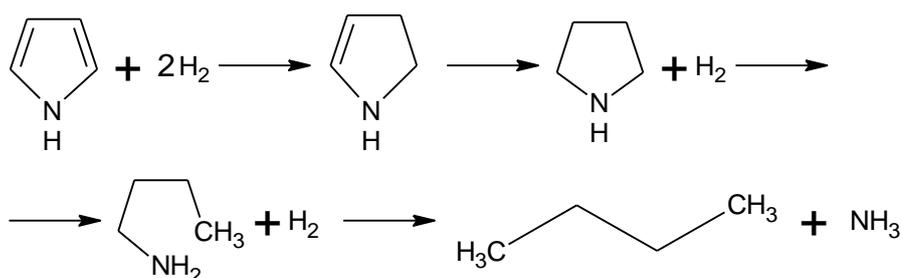
Из приведенных выше реакций следует, что первым этапом гидрирования серосодержащих соединений является разрыв связей углерод-сера, а затем происходит насыщение образующихся радикалов водородом. При наличии у серосодержащих соединений ароматических колец, вначале происходит гидрирование ароматического кольца, однако в случае дибензотиофена разрыв связей углерод-сера так же является возможным направлением гидрирования. Устойчивость сернистых соединений к гидрогенолизу зависит от их строения и увеличивается в ряду:

меркаптан < дисульфид < тиоэфир < тиофан < тиофен

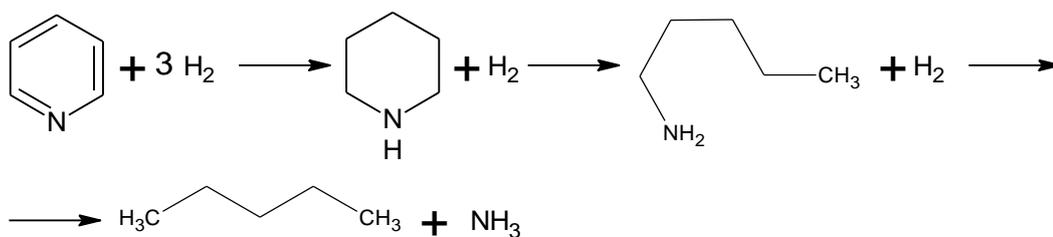
Также устойчивость к гидрированию сернистых соединений одного гомологического ряда возрастает с увеличением молекулярной массы [6].

-реакции азотосодержащих соединений

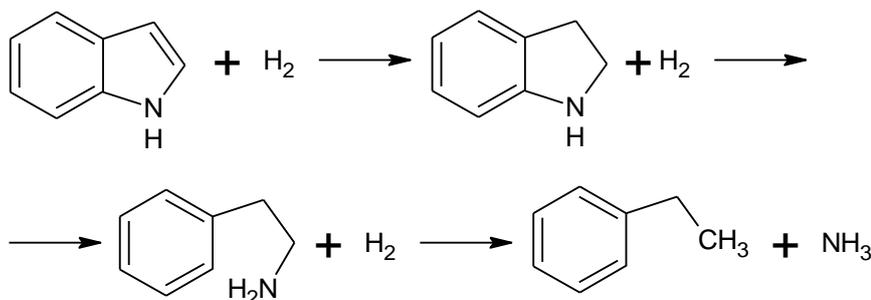
пиррол



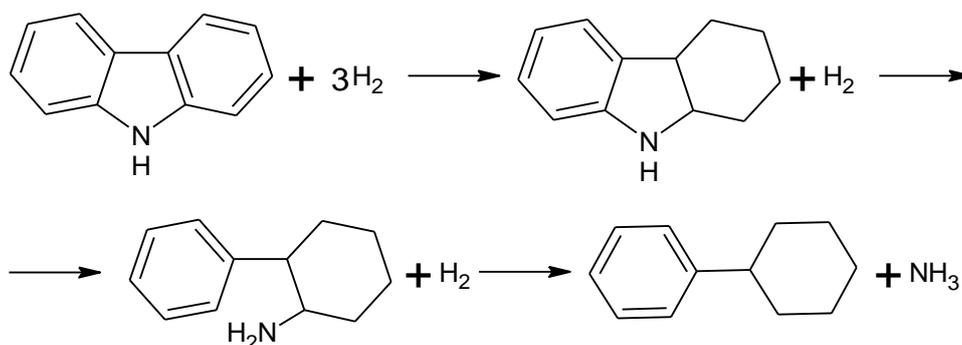
пиридин



ИНДОЛ



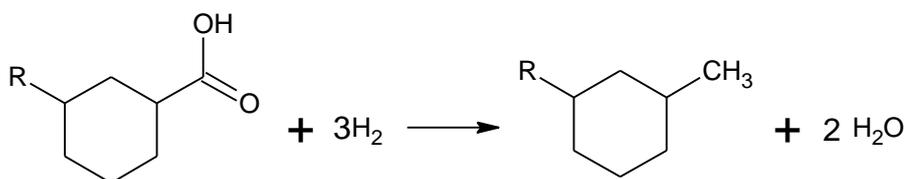
карбазол



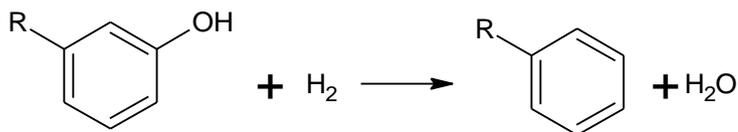
Гидрирование азотосодержащих соединений проходит подобно гидрированию сернистых соединений. Вначале происходит насыщение ароматического кольца, содержащего гетероатом, с последующим разрывом насыщенного кольца и образованием смеси аминов различного строения. В результате дальнейшего гидрогенолиза образуются ароматические углеводороды, насыщенные углеводороды и аммиак.

-реакции кислородосодержащих соединений

нафтеновые кислоты



гидроксibenзолы

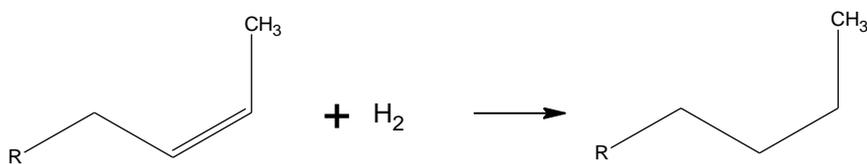


Как правило, кислородосодержащие соединения сравнительно легко гидрируются с образованием соответствующего углеводорода и воды.

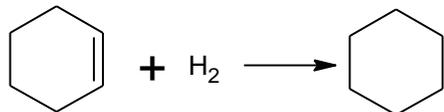
Кроме того непредельные и ароматические углеводороды, содержащиеся в сырье, так же подвергаются гидрированию с образованием насыщенных углеводородов.

-присоединение водорода по двойной связи

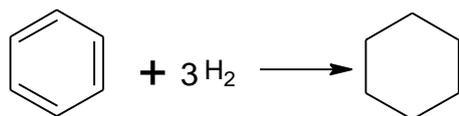
олефины



циклоолефины

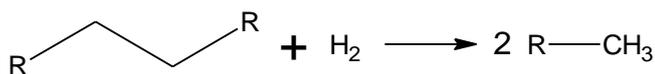


-насыщение ароматических связей

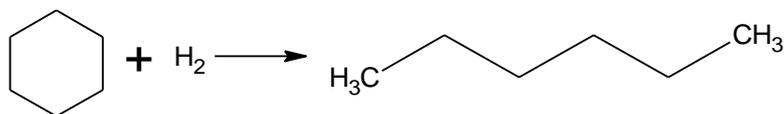


Помимо этих реакций для процесса гидроочистки характерен ряд реакций, интенсивность которых зависит от температуры и давления, а также от типа используемого катализатора:

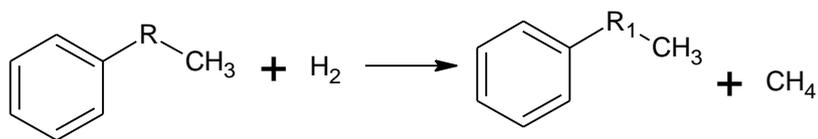
-крекинг алканов



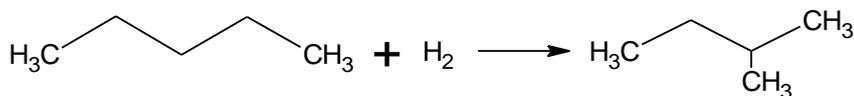
-крекинг циклопарафинов



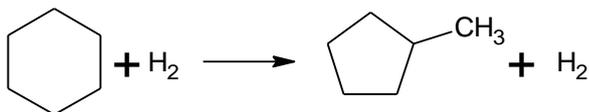
-деалкилирование алкилбензолов



-гидроизомеризация алканов



-гидроизомеризация циклопарафинов



Следует отметить, что реакции изомеризации алканов и нафтенов протекают в той или иной мере при любых условиях гидроочистки.

Все выше перечисленные реакции экзотермичны, однако, теплота, выделяющаяся при протекании реакций гидрирования аренов и непредельных соединений на порядок выше. Так при гидроочистке легкого прямогонного дизельного топлива суммарный тепловой эффект составляет в среднем 30-90 кДж/кг. А при гидроочистке дизельного топлива с высоким содержанием непредельных и полиароматических соединений тепловой эффект может достигать 270-510 кДж/кг.

1.1.2 Катализаторы процесса гидроочистки

В основе процесса гидроочистки лежат реакции гидрирования серо-, азото-, и кислородосодержащих соединений, а так же радикалов, которые образуются при расщеплении C-S, C-N и C-O связей. Следовательно, катализаторы гидроочистки должны обладать высокой способностью к гидрированию и малой способностью к расщеплению, которая необходима лишь для деструкции связей углерода с гетероатомами.

Данным требованиям отвечают катализаторы, в составе которых присутствуют такие металлы, как никель, кобальт, железо, молибден, вольфрам и хром, а так же оксиды и сульфиды этих металлов. В зависимости от входящих в состав катализатора компонентов он проявляет различную

способность к избирательному ускорению различных реакций, в частности реакций гидрирования. Способность катализатора катализировать необходимые реакции трудно предсказать, поэтому перед вводом в эксплуатацию катализатора того или иного состава проводится ряд испытаний в условиях близким к эксплуатационным и с заданным сырьем.

Среди всех возможных комбинаций составов наибольшее распространение получили и стали традиционными катализаторы состава Al-Co-Mo, Al-Ni-Mo и катализаторы смешанного состава Al-Co-Ni-Mo. В данных катализаторах активными компонентами являются никель, молибден и кобальт, находящиеся в окисленной форме, и нанесенные на носитель, обычно оксид алюминия или цеолит. Кроме того известны катализаторы состава Al-Ni-Mo, к которым для увеличения механической прочности и термостабильности добавляют небольшое количество диоксида кремния SiO₂ [7].

В табл. 1 приведена краткая характеристика некоторых катализаторов гидроочистки дизельной фракции.

Точный состав катализаторов НКЮ-220, НК-232, НК-233 не представлен в литературе, так как является коммерческой тайной. Однако известно, что катализатор НКЮ-220 представляет собой окислы никеля и молибдена, распределенные на активном носителе, а катализаторы НК-232 и НК-233 окислы кобальта и молибдена.

Таблица 1 – Краткая характеристика некоторых катализаторов гидроочистки дизельной фракции[7,8].

Показатель	НКЮ-220	НК-232	НК-233	НКЮ-300	ГКД-202
1	2	3	4	5	6
Насыпная плотность, г/м ³	0,60-0,80	0,60-0,80	0,60-0,80	0,60-0,80	0,55-0,75
Удельная поверхность, м ² /г	-	200	230	230	230

1	2	3	4	5	6
Носитель	Al ₂ O ₃ , цеолит				
Содержание, % масс.	-	-	-	-	0,4-0,8
CoO, не менее	-	-	-	2,5-3,5	3,0-5,0
NiO, не менее	-	-	-	9,0-12,0	12,0-14,0
MoO ₃ , не менее	-	-	-	-	-
оксиды редкоземельных металлов, не менее	-	-	-	0,1-0,6	-
Диаметр гранул, мм	2,5-3,0	1,5-3,0	1,3-2,0	2,0-3,0	1,7-3,0
Индекс прочности на раскалывание на ноже 0,8 мм, кг/мм, не менее	2,0	2,2	1,5	2,2	2,2
Обессеривающая активность, %, не менее	87,0	97,0	97,0	92,0	90,0
Общий срок службы, мес.	-	-	-	-	48-60

1.1.3 Основные параметры и их влияние на процесс гидроочистки дизельной фракции

Основными управляемыми параметрами, оказывающее значительное влияние на процесс гидроочистки дизельной фракции являются температура в реакторе, давление в реакторе, кратность циркуляции водородосодержащего газа, объемная скорость подачи сырья в реактор. Так как взаимосвязь этих параметров слишком тесна, следует рассматривать их вместе, а не по отдельности.

Ниже 320-330⁰С гидрирование проходит недостаточно интенсивно, и при объемных скоростях, соответствующих промышленным, показатель обессеривания не превышает 60%. При температуре выше 420⁰С активно развиваются множество побочных реакции, в основном деструкции сырья.

Кроме того при повышенных температурах возрастает интенсивность отложения кокса на катализаторе, что приводит к его дезактивации. Следовательно, оптимальным интервалом температур принято считать 340-400 °С.

Объемная скорость – это отношение объема сырья, подаваемого в реактор в течении 1 часа, к объему катализатора в реакторе. Известно, что при понижении объемной скорости повышается степень обессеривания. Однако при этом увеличивается отложение кокса на катализаторе, а также снижается общая производительность установки. С повышением объемной скорости справедливо обратное – уменьшение степени обессеривания и отложения кокса, интенсивности деструкционных процессов и расхода водорода. Подбор необходимой объемной скорости ведут экспериментальным путем, в зависимости от различных факторов. Так при температуре 340-350°С и объемной скорости выше 2,5 ч⁻¹ глубина обессеривания достигает 90-92%, без дальнейших изменений при повышении объемной скорости. Но при наращивании парциального давления водорода степень обессеривания увеличивается.

Уже при относительно невысоких давлениях (2,3-2,5 МПа) и средней объемной скорости достигается степень обессеривания около 90%. Однако необходимость достижения более высоких степеней обессеривания (более 97%) диктует потребность в более высоких давлениях (4-5МПа), в особенности для высокосернистых нефтей.

Такое повышенное парциальное давление водорода возможно обеспечить при циркуляции ВСГ. Обычно кратность циркуляции ВСГ находится в интервале 200-700 нм³/м³. Требуемая кратность циркуляции определяется концентрацией водорода в водородосодержащем газе. С повышением концентрации водорода можно уменьшать кратность циркуляции ВСГ, при неизменной степени обессеривания[9,10].

1.2 Промышленные методы деароматизации нефтяных фракций

За последние десятилетия наблюдалась общемировая тенденция ужесточения требований к моторным топливам. В частности, устанавливаются ограничения на концентрация аренов и сернистых соединений в дизельных топливах.

Необходимость этих ограничений очевидна, так как повышенное содержание ароматики в горючем ведет к ухудшению экологических и эксплуатационных характеристик топлив, а именно, к увеличению склонности к отложению углерода на рабочих частях двигателя и интенсивному загрязнению атмосферы твердыми частицами, которые образуются в результате не полного сгорания полиароматических углеводородов.

Реальные выбросы токсичных веществ при работе дизельного двигателя сильно зависят от концентрации би-, три- и полициклических аренов. Установлено, что количество полиароматических углеводородов в выхлопных газах напрямую зависит от их содержания в топливе. Эти вещества представляют значительную опасность, так как они нелетучи, химически стабильны при атмосферных условиях, а некоторые из них – сильные канцерогены[11].

1.2.1 Деароматизация дизельной фракции экстракционным методом

Экстракционные процессы прочно закрепились в различных отраслях химической промышленности, в том числе и в нефтеперерабатывающей. Так, например экстракционные процессы широко применяются при выделении аренов из катализаторформинга бензиновых фракций, очистки масляных фракций нефти от компонентов с низкой вязкостью, например полициклических аренов и гетероатомных соединений, и др.

Однако подобный метод не получил широкое распространение при деароматизации прямогонных дизельных фракций и вторичных газойлей по

ряду причин, основной из которых является сложность подбора достаточно дешевого и высоко селективного экстрагента. К тому же используемый экстрагент должен легко смешиваться с удаляемым компонентом фракции, то есть с аренами, и при этом не смешиваться с остальными компонентами фракции.

При экстракции аренов допустимо использовать растворители со сравнительно невысокой растворяющей способностью, но обязательным свойством таких растворителей является высокая селективность. Наиболее часто применяемыми экстрагентами являются гликоли, в частности, ди-, три- и тетраэтиленгликоли, сульфолан, диметилсульфоксид, гидроксибензол в смеси с крезолом, N-метилпирролидонидр[12].

В связи с рядом недостатков данных экстрагентов, наиболее острыми из которых является дороговизна, сложность регенерации, образование азеотропных смесей с компонентами очищаемой смеси углеводородов, химическая нестабильность некоторых экстрагентов, проводятся исследования по поиску более приемлемого растворителя.

Так, например, был разработан метод экстрактивной деароматизации керосиновой фракции для получения реактивного топлива высокого качества с пониженным содержанием нафталиновых углеводородов. В качестве экстрагента в данном методе использовалась смесь ацетон-вода-пентан. Кроме того существует метод выделения ароматических соединений из их смеси с другими углеводородами. В рассмотренном способе как экстрагент используется система гликоль-вода-растворитель, причем растворитель обладает повышенной растворяющей способностью и представляет собой смесь монометилловых олигомеров 1,2-этандиола общей формулы $CH_3O(CH_2CH_2O)_mH$, где m - целое число 2-8 и средней молекулярной массой 175-190[13,14].

Однако данные экстрагенты не отвечают основным требованиям эффективной экстракции аренов из дизельной фракции.

При обзоре литературных источников была обнаружена исследовательская работа, в которой был проведен ряд исследований с целью определения подходящего экстрагента для выделения аренов из дизельной фракции. В ходе работы, опираясь на основные закономерности экстракции продуктов нефтяного происхождения, были выбраны следующие растворителя для дальнейшего изучения: 1,4-диэтилендиоксид, 1,3-диэтилендиоксид, диметилкетон (с содержанием 4% об. воды), фуран. Объектом экстракционной деароматизации выступала модель тяжелой дизельной фракции, соответствующая дизельной фракции 300-350 °С, с плотностью 798,02 кг/м³ и средней молекулярной массой 221,9[15].

В табл. 2 представлена краткая характеристика исследуемых растворителей.

Таблица 2 – Краткая характеристика исследуемых растворителей.

Свойства растворителей	1,4-диэтилендиоксид	1,3-диэтилендиоксид	Фуран	Диметилкетон
Молекулярная масса	88,11	88,11	68,07	58,08
Плотность, кг/м ³	1033,5	1033,7	936	789,8
Температура кипения, °С	101	104,7	31,3	56,2
Дипольный момент, Д	0,4000	2,0596	0,71995	2,8598
Ацентрический фактор	0,28800	0,28909	0,20422	0,32869

Результаты исследований выделения аренов из тяжелой дизельной фракции экстракционным методом данными растворителями приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Результаты исследований выделения аренов из тяжелой дизельной фракции экстракционным методом данными растворителями.

Показатель	1,4-диэтилендиоксид		1,3-диэтилендиоксид		Фуран		Диметилкетон	
	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт	рафинат	экстракт
Молекулярная масса	232,8	202,8	224,2	209,2	233,0	205,8	224,6	214,1
Плотность, кг/м ³	739,5	949,8	772,0	1004,4	739,1	919,4	781,7	853,7
Состав, % масс.:								
Арены:	0,8	88,8	18,4	99,4	0,4	78,8	22,4	53,4
В том числе моноциклические	0,8	43,6	15,2	13,6	0,4	39,1	11,6	25,5
Бициклические	-	42,2	3,2	79,0	-	37,1	10,1	25,9
Полициклические	-	3,0	-	6,9	-	2,6	0,7	2,1
Парафино-нафтеновые УВ:	99,2	11,2	71,6	0,6	99,6	21,2	77,6	46,6
В том числе нафтены	63,5	7,8	52,4	0,4	63,2	15,0	50,2	29,1
изо-алканы	14,3	1,3	11,6	0,1	14,6	2,4	11,0	7,1
н-алканы	21,4	2,1	17,5	0,1	21,8	3,8	16,5	10,4
Выход на сырье, % масс.	66,8	33,2	85,8	14,2	62,2	37,8	75,5	24,5 21

Исходя из приведенных выше данных следует, что диметилкетон, хотя и обеспечивает сравнительно высокий выход рафината в пересчете на сырье, не может быть выбран в качестве экстрагента экстрактивной деароматизации дизельной фракции. Так как содержание аренов, в том числе и аренов нафтенового ряда, в рафинате при экстракции пропаном-2 самое высокое среди всех исследуемых растворителей. Что говорит об очень низкой селективности диметилкетона. Кроме того, плотность диметилкетона близка к плотности тяжелой дизельной фракции, что может усложнить процесс регенерации диметилкетона.

Наибольший выход рафината наблюдается при использовании в качестве растворителя 1,3-диэтилендиоксида. Однако содержание аренов в рафинате намного превышает современные нормы содержания ароматических соединений в дизельном топливе.

Лучше всего с точки зрения эффективности удаления аренов из тяжелой дизельной фракции показали себя фуран и 1,4- диэтилендиоксид. Однако фуран имеет низкую температуру кипения, что, несомненно, усложнит его транспортировку, хранение и эксплуатацию.

Таким образом растворителем, отвечающим всем основным требованиям экстракционной деароматизации является, 1,4- диэтилендиоксид.

Достоинствами деароматизации методом экстракции являются низкая энергоемкость, так как процесс проходит при сравнительно низких температурах и давлениях, отпадает необходимость в использовании водорода, а также возможность деароматизации широких фракций нефти.

Недостатками метода экстракционной деароматизации в целом можно назвать необходимость подбора растворителя индивидуально к каждому виду сырья, невысокий коэффициент полезного действия экстракционных колонн, а также потеря части сырья, что может быть критично при деароматизации фракций с высоким содержанием аренов.

1.2.2 Метод адсорбционной деароматизации дизельной фракции

Адсорбционный метод, широко применяемый для разделения и исследования различных веществ в аналитической химии и промышленности, так же может быть применен для деароматизации дизельной фракции.

Адсорбционный метод деароматизации основан на способности ароматических углеводородов адсорбироваться сильнее, чем парафины и нафтены, на определенных сорбентах. Такими сорбентами являются силикагели и цеолиты или молекулярные сита.

Силикагель - это высушенный гель кремневой кислоты. Силикагели получили повсеместное распространение благодаря своим характеристикам – относительная дешевизна и простота производства, негорючесть, возможность варьировать их адсорбционные характеристики в широких пределах. В зависимости от размера пор промышленные силикагели подразделяют на крупнопористые и мелкопористые, которые, в свою, очередь классифицируют по размерам зерен готового продукта на гранулированный и кусковый.

Состав отечественных силикагелей приведен в табл. 4.

Таблица 4 – Состав силикагелей отечественного производства.

Состав, %масс.	Крупнопористый силикагель	Мелкопористый силикагель
SiO_2	94	89
Al_2O_3	0,2-0,5	7-10
Fe_2O_3	<0,1	-

Кроме того в состав силикагеля входят оксиды различных щелочных и щелочноземельных металлов.

Средний размер пор для крупнопористого силикагеля составляет 14,9-17,2 нм, а для мелкопористых 1,7-2,8 нм. В зависимости от размера пор силикагели применяют для различных целей, например крупнопористые силикагели применяют для разделения и анализа керосино-газойлевых и масляных фракций, а мелкопористые для осушки газов.

На силикагелях хорошо сорбируются полициклические соединения, чуть слабее моноциклические арены и значительно слабее парафины и нафтены.

Цеолиты – селективные адсорбенты, обладающие упорядочной кристаллической структурой и строго определенными размерами пор. Благодаря этому цеолиты способны сорбировать только те молекулы, размер которых не превышает размер пор.

Промышленные цеолиты имеют следующий состав: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где M - щелочной или щелочноземельный металл, n - валентность металла. Цеолиты выпускаются различных типов: А ($x = 2$), Х ($x = 2,4 - 2,8$), Y ($x = 4,8$).

Для удаления гетероатомных соединений и аренов из некоторых нефтяных фракций применяют цеолиты типа NaY и CaY [4].

Так же в последние года возрос интерес к различным малоэнергетическим воздействиям на адсорбент, в результате которых повышается способность селективно поглощать определенные соединения. Одним из таких воздействий является магнитное поле. При обзоре литературных источников была найдена работа, целью которой было определить эффективность влияния магнитного поля при адсорбции аренов из прямогонной дизельной фракции на экспериментальном адсорбенте А-4 и сравнении результатов с результатами адсорбции катионитом КУ-2-8.

В табл. 5 приведены результаты адсорбции на экспериментальном адсорбенте А-4 и катионите КУ-2-8 под воздействием магнитного поля.

Не смотря на высокую эффективность силикагелей и цеолитов при удалении ароматических соединений из нефтяных фракций острой остается проблема регенерации сорбента.

Достоинством данного метода являются высокая селективность, низкие температуры и давления процесса.

Таблица 5 – Результаты адсорбции на экспериментальном адсорбенте А-4 и катионите КУ-2-8 под воздействием магнитного поля [16].

Показатель	Прямогонная дизельная фракция				
	До адсорбции	После адсорбции на А-4	После адсорбции на А-4 с магнитным полем	После адсорбции на КУ-2-8	После адсорбции на КУ-2-8 с магнитным полем
Плотность, кг / м ³	0,8491	0,8481	0,8463	0,8444	0,8437
Молекулярная масса	227	212	209	209	209
Ароматические УВ, %масс.	16,36	11,8	7,9	11,3	8,4

1.2.3 Метод каталитической гидродеароматизации

Традиционно для снижения содержания серы и ароматики в различных фракция нефти используются гидрогенизационные процессы катализируемые сульфидами переходных металлов.

Для глубокой деароматизации дизельных фракций в настоящее время рядом компаний разработаны двухступенчатые процессы.

На первом этапе фракция подвергается гидроочистке на никель–молибден или никель–вольфрамовых сульфидных катализаторах при 340-380°С и давлении 50 – 70 атм, что приводит к снижению содержания ароматических соединений до 20-30 мас. % и содержанием серы до 30 – 100 ppm в зависимости от условий процесса и состава сырья.

На втором этапе гидрированное сырье подвергается глубокой деароматизации на гетерогенных катализаторах, содержащих благородные металлы. Как подложка для таких катализаторов обычно используются цеолиты различных типов.

Вторая стадия проводится при температуре 260-300°C и давлении 70 атм; полученные дизельные фракции, содержащие 5– 10 ppm серы и менее 10% масс. ароматических соединений [17].

Проанализировав литературные источники по данной теме, был сделан вывод, что основным направлением модернизации описанной выше технологии является усовершенствование катализатора гидродеароматизации. В частности, увеличение активности, селективности, термомеханической стойкости и других его характеристик.

Так по мнению автора работы [18] перспективными компонентами катализаторов глубокой деароматизации являются структурированные мезопористые алюмосиликаты.

Эти материалы, имеющие поры 20-500 Å, по сути, являются аналогами крупнопористого цеолита. Мезопористые алюмосиликаты имеют особый интерес в качестве компонентов катализаторов для различных процессов нефтепереработки и нефтехимии ведь их размер пор превышает размер молекул большинства веществ, входящих в состав исходного сырья, что приводит к снижению диффузионных ограничений и, как следствие, к увеличению активности катализатора.

Целью данного исследования является изучение гидрирования ароматических углеводородов и деароматизации дизельных фракций на Pt–Pd катализаторе нанесенный на мезопористый алюмосиликат Al–SBA15.

Результаты гидрирования дизельной фракции при температуре 260°C, под давлением 30 атм., при объемной скорости подачи сырья 2,4 ч⁻¹ и при отношении водорода к сырью 300:1 нм³/м³ приведены в табл. 6.

Так же при обзоре литературных источников был обнаружен метод производства деароматизированного дизельного топлива с низким содержанием серы [19].

Таблица 6 – Результаты гидрирования дизельной фракции на катализаторе *Pt-Pd/Al-SBA-15(5)/ γ -Al₂O₃*.

Содержание аренов, %масс.	До гидродеароматизации	После гидродеароматизации
Всего	28,4	6,4
моноциклических	23,0	5,4
бициклических	4,3	<1
полициклических	1,1	<0,1

Данный способ предполагает, что прямогонную дизельную фракцию, выкипающую в пределах 172-365°C, или указанную фракцию в смеси с дизельными фракциями вторичных процессов подвергают на первой стадии гидроочистке на алюмоникельмолебденовом катализаторе при температуре 280-410°C, под давлением 3,0-7,0 МПа, при объемной скорости подачи сырья 0,5-2,5 ч⁻¹ и при кратности водородсодержащего газа 300-500 нм³/м³. Затем полученный продукт подвергают деароматизации на платиновом катализаторе при температуре 220-360°C, под давлением водорода 2,5-4,5 МПа, при объемной скорости подачи сырья 0,5-2,5 ч⁻¹, при кратности водородсодержащего газа 500-1500 нм³/м³. Способ позволяет получить дизельное топливо с низким содержанием серы и аренов с высоким выходом (88-95 мас.%).

В табл. 7 приведен состав катализатора первой стадии гидродеароматизации.

Таблица 7 – Состав катализатора первой стадии гидродеароматизации.

Компонент	Содержание, %масс.
<i>NiO₂</i>	3,0
<i>MoO₃</i>	11,0
<i>Sn</i>	0,2
<i>Al₂O₃</i>	85,8

В табл. 8 приведен состав катализатора второй стадии гидродеароматизации.

Таблица 8 – Состав катализатора второй стадии гидродеароматизации.

Компонент	Содержание, %масс.
<i>Pt</i>	0,3
<i>WO₃</i>	1,8
Цеолит ZSM-5 в H-форме	20
<i>La</i>	0,2
<i>Al₂O₃</i>	77,7

В табл. 9 приведена краткая характеристика деароматизированного дизельного топлива.

Таблица 9 – Краткая характеристика деароматизированного дизельного топлива.

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	0,830
Содержание серы, ppm	5-10
Содержание аренов, %масс.	3,25
Выход в пересчете на сырье, %	92,3

Полученное дизельное топливо отвечает всем современным стандартам по содержанию сернистых соединений и аренов.

Достоинством данного метода можно назвать гидрооблагораживание сырья без его значительных потерь, повышение цетанового числа, хорошая известность процесса с технологической точки зрения.

К недостаткам же относится высокая энергозатратность, потребность в водороде, дорогостоящие катализаторы второй стадии процесса.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья, готовой продукции катализаторов

В табл. 10 приведена характеристика сырья, готовой продукции, катализаторов установки гидроочистки.

Таблица 10 - Характеристика сырья, готовой продукции и катализаторов [20].

Наименование продукта	Показатели качества	Величина показателя
1	2	3
Сырье	1.Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	827
	2.Фракционный состав, ⁰ С:	
	нк	176
	10%	214
	30%	241
	50%	265
	90%	337
	96%	356
3. Содержание серы, % мас.	0,96	
5. Температура вспышки, ⁰ С	60	
6. Температура застывания, ⁰ С	-10	
7. Вязкость кинематическая, мм ² /с	4,45	
Гидроочищенное дизельное топливо	1.Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³	821
	2.Фракционный состав, ⁰ С:	
	н.к	183
	10%	208
	30%	231
	50%	259
	90%	334
	96%	354
3.Содержание серы, % мас,	0,085	
4.Температура вспышки, ⁰ С	60	
5.Температура застывания, ⁰ С	-10	
6. Вязкость кинематическая, мм ² /с	4,28	
Сероводородный газ	Содержание суммы кислых газов, % об	97,5
Бензин - отгон	Плотность при 20 ⁰ С , кг/м ³	691
	Фракционный состав, ⁰ С:	
	нк	38
	10%	62
	50%	129
	90%	150
	кк	162
3.Содержание серы, % мас	0,082	

Продолжение таблицы 10.

1	2	3
Циркулирующий водородсодержащий газ	Состав газа, % об.:	
	H ₂	78,8
	CH ₄	11,73
	C ₂ H ₆	5,49
	C ₃ H ₈	2,60
	Изо-C ₄ H ₁₀	0,57
	Н-C ₄ H ₁₀	0,086
	Н-C ₅ H ₁₂	0,017
	Итого	100
Очищенный углеводородный газ	Состав газа, % об.:	
	H ₂	40,7
	CH ₄	22,1
	C ₂ H ₆	18,1
	C ₃ H ₈	8,4
	Изо-C ₄ H ₁₀	8,4
	Н-C ₄ H ₁₀	2,3
		Итого
Водный раствор моноэтаноламина	Содержание моноэтаноламина, % мас	10-15
Катализатор НКЮ-300	1.Содержание активных компонентов, % мас., не менее:	
	а) оксид молибдена	9,0-12,0
	б) оксид никеля	2,5-3,5
	в) оксида редкоземельных элементов	0,1-0,6
	2.Содержание вредных примесей, % мас., не более:	0,15
	а) оксид натрия	0,08
	б) оксид железа	0,6-0,8
	3.Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	230
	4.Удельная поверхность, м ² /г, не менее	
	5. Размер гранул, мм, в пределах:	2,0-3,0
	диаметр	20
	длина	0,4
	6. Содержание крошки, % мас., не более	3,0
7. Содержание влаги, %мас., не более	2	
8.Обессеривающая активность, %, не менее	90	
Катализатор ГКД-202	1.Содержание активных компонентов, % мас., не менее:	
	а) оксид молибдена	12,0-14,0
	б) оксид кобальта	0,4-0,8
	в) оксида никеля	3,0-5,0
	г) оксида алюминия	80-84
	2.Содержание вредных примесей, % мас., не более:	
	оксид железа	0,3

Продолжение таблицы 10.

1	2	3
Катализатор ГКД-202	3.Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах 5. Размер гранул, мм, в пределах: диаметр 6. Содержание крошки, % мас., не более 7. Содержание влаги, %мас., не более 8.Обессеривающая активность, %, не менее	0,55-0,75 1,7-3,0 20 0,4 90
Катализатор НКЮ-500	1.Содержание активных компонентов, % мас., не менее: а) оксид молибдена б) оксидов кобальта и никеля г) оксида алюминия 2.Содержание вредных примесей, % мас., не более: оксид железа 3.Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах 5. Размер гранул, мм, в пределах: диаметр 6. Содержание крошки, % мас., не более	 6,0 1,5 95,2 0,3 0,4-0,55 1,7-3,0 5,0

2.2 Разработка и описание аппаратурно-технологической схемы производства

2.2.1 Принципиальная технологическая схема процесса гидроочистки и ее описание

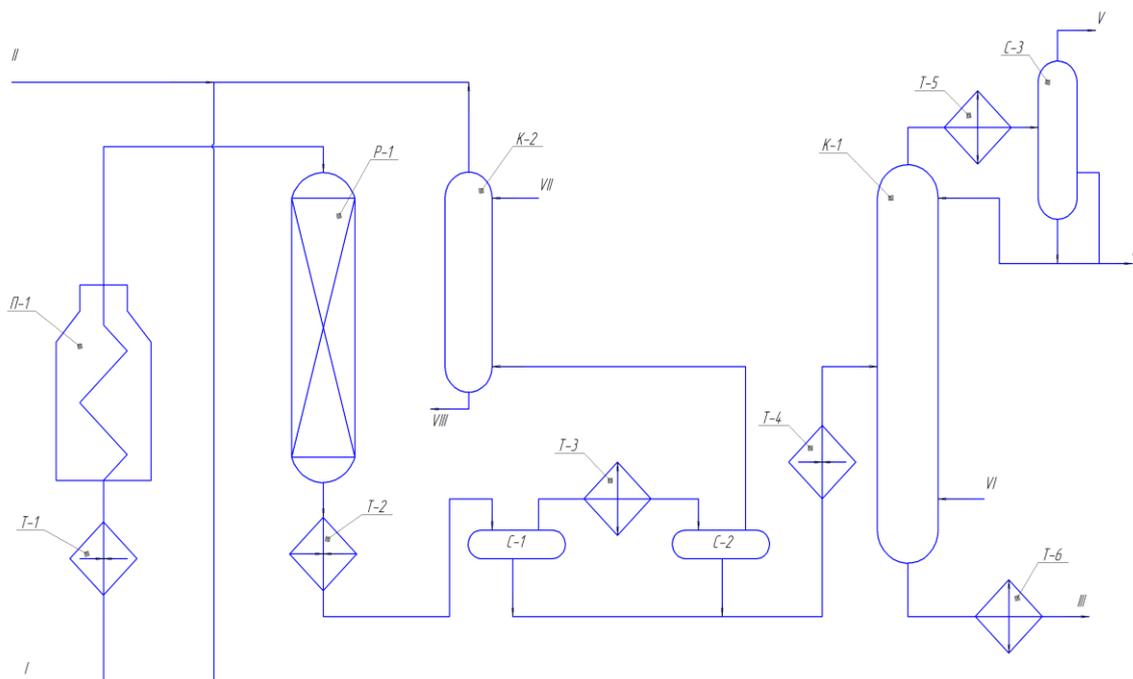


Рис. 1 Принципиальная технологическая схема процесса гидроочистки дизельного топлива [21].

I - сырье; II - свежий ЦВСГ; III - гидрогенизат; IV-бензин; V— углеводородный газ на очистку; VI -отдувочный ВСГ; VII—регенерированный МЭА; VIII-раствор МЭА на регенерацию; Т-1, Т-2, Т-3, Т-4, Т-5, Т-6 – теплообменники; П-1 – трубчатая печь; Р-1 – реактор; С-1, С-2 – сепараторы горячей и холодной сепарации; К-1 – адсорбер; К-2 – стабилизационная колонна.

ЦВСГ предварительно смешивается с сырьем, затем смесь подогревают в теплообменнике Т-1 и далее нагревают в трубчатой печи П-1 до температуры протекания реакции. Нагретая смесь подается в реактор гидрирования Р-1, где происходит гидрирование. Образующаяся смесь продуктов, примесей и водорода частично охлаждается в теплообменнике Т-2 и подается в секцию сепарации. Секция сепарации состоит из горячего С-1 и холодного С-2 сепараторов. Отделяемый от продуктов ВСГ содержит различные примеси, поэтому его отправляют в адсорбер К-2 на отмывку МЭА, после чего ВСГ направляется в циркуляционный поток ЦВСГ. Жидкий продукт прошедший сепарацию подогревается в теплообменнике Т-4 и поступает в стабилизационную колонну К-1, в которой подачей подогретого в теплообменнике Т-4 отдувочного ВСГ из продукта удаляют УВ газы и отгон (бензин). Бензин и УВ газы уходят из верха колонны, охлаждаются в

теплообменнике Т-5 и разделяются в сепараторе С-3. Часть бензина возвращается в колонну на орошение. Дизельное топливо из куба колонны охлаждается в теплообменнике Т-6 и отправляется на дальнейшую обработку.

2.2.2 Принципиальная технологическая схема двухстадийного процесса гидроочистки, включающая стадию деароматизации.

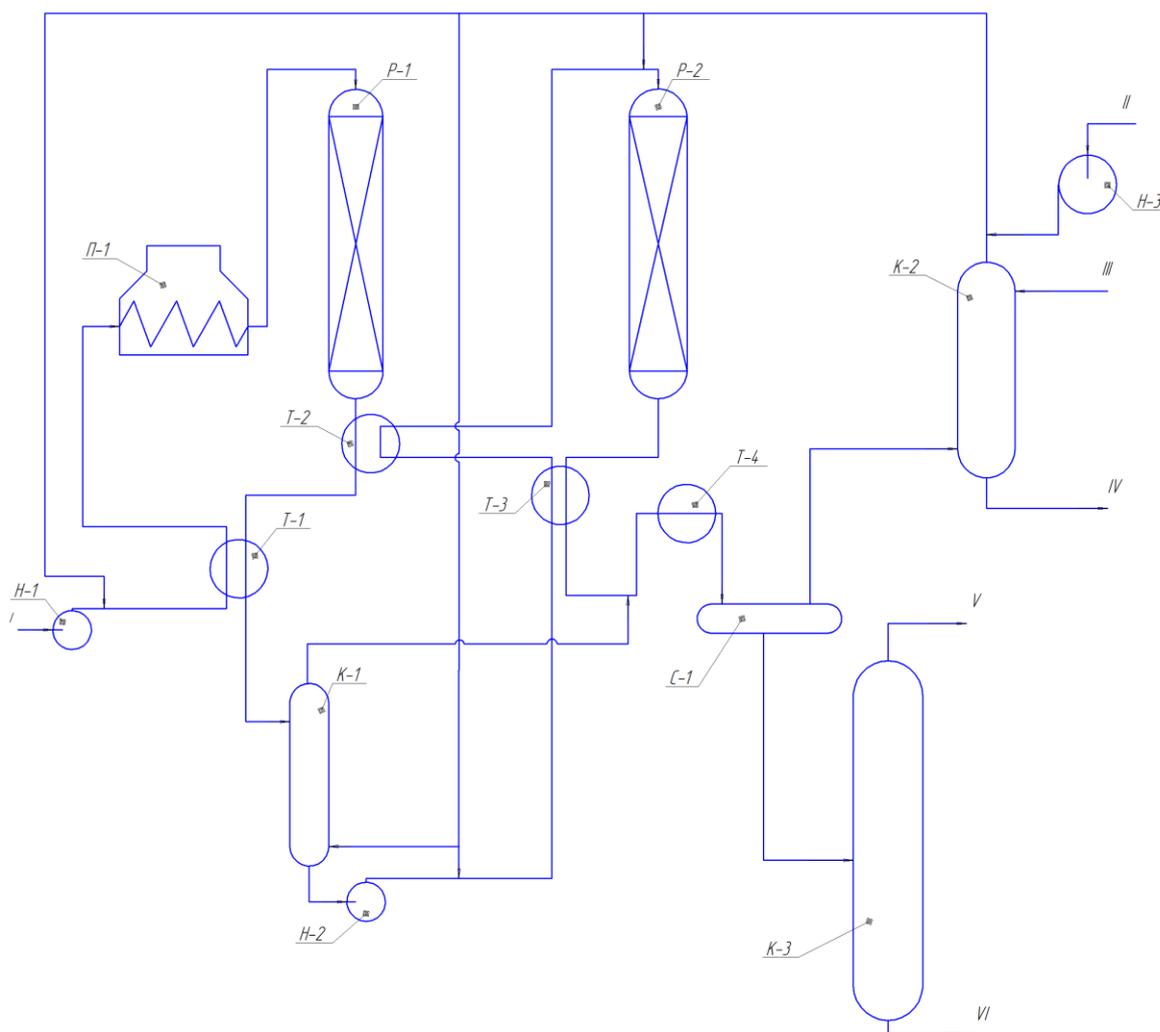


Рис. 2 Принципиальная технологическая схема установки двухстадийной гидроочистки, включающая стадию деароматизации [22].

I – дизельная фракция; II – свежий ВСГ; III – МЭА; IV – МЭА на регенерацию; V – УВ газы и бензин-отгон; Т-1, Т-2, Т-3, Т-4 – теплообменники; Н-1, Н-2 – насосы; Р-1 – реактор гидрообессеривания; Р-2 – реактор деароматизации; С-1 – сепаратор К-1 – колонна удаления сероводорода; К-2 – адсорбер; К-3 – ректификационная колонна.

Сырье, смешиваясь с ЦВСГ, подается через насос Н-1 в теплообменник Т-1, где подогревается за счет тепла реакционной массы из реактора Р-1. Затем смесь нагревается до температуры протекания реакции в трубчатой печи П-1 и поступает в реактор гидрообессеривания Р-1. Реакционная масса из реактора Р-1 сначала охлаждается в теплообменнике Т-2, затем в Т-1 и подается в колонну К-1, для удаления сероводорода и других примесей отдувочным ВСГ. Из куба клоны очищенная смесь подается в реактор деароматизации Р-2, предварительно нагреваясь в теплообменниках Т-3 и Т-2. После реактора Р-2 продуктовая смесь охлаждается в теплообменнике Т-3, нагревая смесь из куба колонны К-1, и в холодильнике Т-4. Охлажденная продуктовая смесь поступает в сепаратор С-1 для отделения ВСГ. ВСГ подается в адсорбер К-2 для отмывки МЭА и далее поступает в контур циркуляции ВСГ. Продуктовая смесь после сепаратора С-1 поступает в ректификационную колонну К-3, где из дизельного топлива через верх колонны удаляются УВ газы и бензин-отгон. С низа колонны поступает дизельное топливо, имеющее следующие характеристики: содержание серы менее 10 ppm, содержание ароматических углеводородов 3,25%, цетановое число 56.

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исходные данные для расчета

Таблица 11 – Исходные данные для расчета.

Показатель	Единица измерения	Величина
Годовая производительность	т/год	435000
Плотность сырья	кг / м ³	840
Температура на входе в реактор гидроочистки	°C	360
Температура на выходе из реактора гидроочистки	°C	362
Давление в реакторе	МПа	2,5
Объемная скорость подачи сырья	ч ⁻¹	4
Кратность циркуляции ВСГ	нм ³ / м ³	400
Продолжительность рабочего цикла	сутки	335
Продолжительность капитального ремонта	сутки	30
Содержание серосодержащих соединений:		
-общее		0,96
-меркаптаны		0,10
-сульфиды	% _{масс}	0,48
-дисульфиды		0,04
-тиофаны		0,03
-тиофены		0,16
-дибензотиофены		0,15
Содержание ароматических соединений:		
-общее		23,5
-моноциклические	% _{масс}	15,2
-бициклические		6,2
-полициклические		2,1

3.2 Условные обозначения

W_c - объемная часовая производительность, м³/ч

$G_{\text{год}}$ - годовая производительность установки, $t/\text{год}$;
 $n_{\text{ц}}$ - число сырьевых циклов в год;
 τ_p - продолжительность работы установки, ч;
 ρ_c - плотность сырья, $\text{г}/\text{см}^3$;
 x_i - процентное содержание i -го компонента;
 m_i - массовое содержание i -го компонента, $\text{кг}/\text{ч}$;
 x_i - процентное содержание i -го компонента.
 n_i - количество i -го вещества, $\text{кмоль}/\text{ч}$;
 M_i - молекулярная масса i -го вещества
 $Q_{\text{прих}}$ - тепловой поток, входящий в реактор, кДж ;
 $Q_{\text{расх}}$ - тепловой поток, покидающий реактор, кДж ;
 $Q_{\text{вх}}$ - теплота, вносимая в реактор с реагирующими веществами, кДж ;
 $Q_{\text{вых}}$ - теплота, уносимая из реактора с продуктами реакции, кДж ;
 Q_p - теплота химической реакции, кДж ;
 Q_n - тепловые потери, кДж ;
 Q_m - тепловой эффект реакции, кДж ;
 c_i - удельная теплоемкость i -го вещества, $\text{кДж}/\text{моль}$
 t_1 - температура на входе в реактор, $^{\circ}\text{C}$;
 t_2 - температура на выходе из реактора, $^{\circ}\text{C}$;
 ΔH_p - энтальпия реакции, $\text{кДж}/\text{моль}$
 V_i - объем i -го вещества, $\text{м}^3/\text{ч}$

3.3 Расчет материального баланса реактора гидроочистки

Расчет почасовой производительности установки по сырью

Объемную часовую производительность определяем по формуле:

$$W_c = \frac{G_{\text{год}}}{n_{\text{ц}} \cdot \tau_p \cdot \rho_c \cdot 24} \quad (3.1)$$

$$W_c = \frac{435000}{1 \cdot 335 \cdot 0,840 \cdot 24} = 64,41 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Массовую часовую производительность установки рассчитываем по формуле:

$$G_c = W_c \rho_c \quad (3.2)$$

$$G_c = 64,41 \cdot 840 = 54104,5 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем массовое содержание серосодержащих соединений в сырье по формуле:

$$m_i = \frac{G_c \cdot x_i}{100} \quad (3.3)$$

-массовое содержание меркаптанов

$$m_1 = \frac{54104,5 \cdot 0,10}{100} = 54,10 \text{ кг/ч}$$

-массовое содержание сульфидов

$$m_2 = \frac{54104,5 \cdot 0,48}{100} = 259,70 \text{ кг/ч}$$

-массовое содержание дисульфидов

$$m_3 = \frac{54104,5 \cdot 0,04}{100} = 21,64 \text{ кг/ч}$$

-массовое содержание тиофана

$$m_4 = \frac{54104,5 \cdot 0,03}{100} = 16,62 \text{ кг/ч}$$

-массовое содержание тиофенов

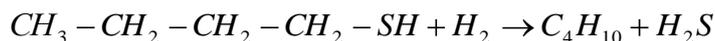
$$m_5 = \frac{54104,5 \cdot 0,16}{100} = 86,57 \text{ кг/ч}$$

-массовое содержание дибензотиофенов

$$m_6 = \frac{54104,5 \cdot 0,15}{100} = 81,16 \text{ кг/ч}$$

Расчет по химическим уравнениям со стехиометрическими коэффициентами:

- меркаптаны



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов по формуле:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} \quad (3.4)$$

$$n_{C_4H_{10}S} = \frac{54,10}{90} = 0,60 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2} = n_{C_4H_{10}S} = n_{C_4H_{10}} = n_{H_2S} = 0,60 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 0,60 \cdot 1,1 = 0,66 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов по формуле:

$$m_i = n_i \cdot M_i \quad (3.5)$$

$$m_{H_2} = 0,66 \cdot 2 = 1,32 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_4H_{10}} = 0,60 \cdot 58 = 34,80 \text{ кг/ч}$$

$$m_{H_2S} = 0,60 \cdot 34 = 20,40 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов по формуле:

$$V_i = n_i \cdot 22,4 \quad (3.6)$$

$$V_{H_2} = 0,66 \cdot 22,4 = 14,78 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{H_2S} = 0,60 \cdot 22,4 = 13,44 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{C_4H_{10}} = 0,60 \cdot 22,4 = 13,44 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

-тиоэферы



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{(C_4H_9)_2S} = \frac{259,70}{146} = 1,78 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2S} = n_{(C_4H_9)_2S} = 1,78 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2} = n_{C_4H_{10}} = 2 \cdot 1,78 = 3,56 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 3,56 \cdot 1,1 = 3,92 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$m_{H_2} = 3,92 \cdot 2 = 7,84 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_4H_{10}} = 3,56 \cdot 58 = 206,48 \text{ кг/ч}$$

$$m_{H_2S} = 1,78 \cdot 34 = 60,52 \text{ кг/ч}$$

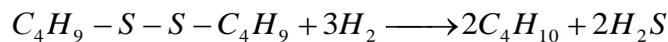
Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 3,92 \cdot 22,4 = 87,81 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{H_2S} = 1,78 \cdot 22,4 = 39,87 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{C_4H_{10}} = 3,56 \cdot 22,4 = 79,74 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

-дисульфиды



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{(C_4H_9)_2S_2} = \frac{21,64}{178} = 0,12 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2S} = n_{C_4H_{10}} = 2 \cdot 0,12 = 0,24 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2} = 3 \cdot 0,12 = 0,36 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 0,36 \cdot 1,1 = 0,40 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$m_{H_2} = 0,40 \cdot 2 = 0,80 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_4H_{10}} = 0,24 \cdot 58 = 13,92 \text{ кг/ч}$$

$$m_{H_2S} = 0,24 \cdot 34 = 8,16 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 0,40 \cdot 22,4 = 8,96 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{H_2S} = 0,24 \cdot 22,4 = 5,38 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{C_4H_{10}} = 0,24 \cdot 22,4 = 5,38 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

-тиофан



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{C_4H_8S} = \frac{16,62}{88} = 0,18 \text{ кмоль} / \text{ч}$$

$$n_{H_2S} = n_{C_4H_{10}} = n_{C_4H_8S} = 0,18 \text{ кмоль} / \text{ч}$$

$$n_{H_2} = 2 \cdot 0,18 = 0,36 \text{ кмоль} / \text{ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 0,36 \cdot 1,1 = 0,40 \text{ кмоль} / \text{ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$m_{H_2} = 0,40 \cdot 2 = 0,80 \text{ кг} / \text{ч}$$

$$m_{C_4H_{10}} = 0,18 \cdot 58 = 10,44 \text{ кг} / \text{ч}$$

$$m_{H_2S} = 0,18 \cdot 34 = 6,12 \text{ кг} / \text{ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 0,42 \cdot 22,4 = 9,41 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

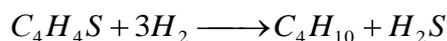
$$V_{H_2S} = 0,19 \cdot 22,4 = 4,26 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{C_4H_{10}} = 0,19 \cdot 22,4 = 4,26 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Исходя из того, что тиофены и дибензотиофены обладают повышенной сопротивляемостью к гидрированию, предполагаем, что эти соединения гидрируются не полностью, а на 70% и 50% соответственно.

Тогда массы прореагировавших тиофена и дибезотиофена равны 60,60кг и 40,58кг соответственно.

-тиофен



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{C_4H_4S} = \frac{60,60}{84} = 0,72 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2S} = n_{C_4H_{10}} = n_{C_4H_4S} = 0,72 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2} = 3 \cdot 0,72 = 2,16 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 2,16 \cdot 1,1 = 2,38 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$m_{H_2} = 2,38 \cdot 2 = 4,76 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_4H_{10}} = 0,72 \cdot 58 = 41,76 \text{ кг/ч}$$

$$m_{H_2S} = 0,72 \cdot 34 = 24,48 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 2,38 \cdot 22,4 = 53,31 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{H_2S} = 0,72 \cdot 22,4 = 16,13 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{C_4H_{10}} = 0,72 \cdot 22,4 = 16,13 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

-дибензотиофены



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{C_{12}H_8S} = \frac{40,58}{184} = 0,22 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2S} = n_{C_{12}H_{22}} = n_{C_{12}H_8S} = 0,22 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2} = 8 \cdot 0,22 = 1,76 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 1,76 \cdot 1,1 = 1,94 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$m_{H_2} = 1,94 \cdot 2 = 3,87 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_{12}H_{22}} = 0,22 \cdot 166 = 36,52 \text{ кг/ч}$$

$$m_{H_2S} = 0,22 \cdot 34 = 7,48 \text{ кг/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 1,94 \cdot 22,4 = 43,46 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V_{H_2S} = 0,22 \cdot 22,4 = 4,93 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Для удобства расчетов примем состав СВСГ приведенный в табл. 12

Таблица 12 - Состав СВСГ

Компонент	% об.	% мас	% моль
Водород	99,99	99,92	99,99
Метан	0,01	0,08	0,01
Итого	100,00	100	100,00

В табл. 13 представлен материальный баланс реактора гидроочистки.

Таблица 13 – Материальный баланс реактора гидроочистки.

Приход				Расход			
Исходные вещества	<i>n, кмоль/ч</i>	<i>m, кг/ч</i>	<i>V, м³/ч</i>	Продукты	<i>n, кмоль/ч</i>	<i>m, кг/ч</i>	<i>V, м³/ч</i>
Прямогонная дизельная фракция	-	53584,71	-	Прямогонная дизельная фракция	-	53584,71	-
Меркаптаны	0,60	54,10	-	н-бутан	5,30	307,48	118,75
Сульфиды	1,78	259,70	-	Сероводород	3,74	127,16	83,78
Дисульфиды	0,12	21,64	-	Фенилциклогексан	0,22	35,20	-
Тиофан	0,18	16,62	-	Тиофен	0,31	25,97	-
Тиофен	1,03	86,57	-	Дибензотиофен	0,22	40,58	-
Дибензотиофен	0,44	81,16	-	Водород	0,90	1,80	20,10
СВСГ	8,98	17,95	201,15				
Итого		54122,45		Итого		54122,90	

3.4 Материальный баланс реактора деароматизации

При расчете материального баланса реактора деароматизации используем аналогичные формулы из расчета материального баланса реактора гидроочистки.

Для удобства расчета примем, что моноциклические арены, содержащиеся в прямогонной дизельной фракции, представлены исключительно диметилбензолом, бициклические – нафталином и полициклические – фенантrenom.

Рассчитаем массовое содержание ароматических соединений:

-массовое содержание диметилбензола

$$m_1 = \frac{54104,5 \cdot 15,2}{100} = 8223,88 \text{ кг / ч}$$

-массовое содержание нафталина

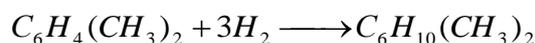
$$m_2 = \frac{54104,5 \cdot 6,2}{100} = 3354,48 \text{ кг / ч}$$

-массовое содержание фенантрена

$$m_3 = \frac{54104,5 \cdot 2,1}{100} = 1136,19 \text{ кг / ч}$$

Расчет по химическим уравнениям со стехиометрическими коэффициентами:

-диметилбензол



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов:

$$n_{C_6H_4(CH_3)_2} = \frac{8223,88}{106} = 77,58 \text{ кмоль / ч}$$

$$n_{C_6H_4(CH_3)_2} = n_{C_6H_{10}(CH_3)_2} = 77,58 \text{ кмоль / ч}$$

$$n_{H_2} = 3 \cdot 77,58 = 232,74 \text{ кмоль / ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$:

$$n_{H_2} = 232,74 \cdot 1,1 = 256,01 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов:

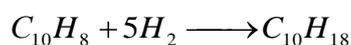
$$m_{H_2} = 256,01 \cdot 2 = 512,02 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_6H_{10}(CH_3)_2} = 77,58 \cdot 112 = 8688,96 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов:

$$V_{H_2} = 256,01 \cdot 22,4 = 5734,62 \text{ м}^3/\text{ч}$$

-нафталин



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{C_{10}H_8} = \frac{3354,48}{128} = 26,21 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{C_{10}H_{18}} = n_{C_{10}H_8} = 26,21 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{H_2} = 5 \cdot 26,21 = 131,05 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 131,05 \cdot 1,1 = 144,16 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

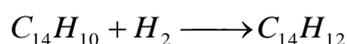
$$m_{H_2} = 144,16 \cdot 2 = 288,32 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_{10}H_{18}} = 26,21 \cdot 138 = 3616,98 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 144,16 \cdot 22,4 = 3229,18 \text{ м}^3/\text{ч}$$

-фенантрен



Рассчитаем количество реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$n_{C_{14}H_{10}} = \frac{1136,19}{178} = 6,38 \text{ кмоль/ч}$$

$$n_{C_{14}H_{12}} = n_{H_2} = n_{C_{14}H_{10}} = 6,38 \text{ кмоль/ч}$$

Пересчитаем количество H_2 с учетом избытка $\alpha = 1,1$

$$n_{H_2} = 6,38 \cdot 1,1 = 7,02 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем массы реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$m_{H_2} = 7,02 \cdot 2 = 14,04 \text{ кг/ч}$$

$$m_{C_{14}H_{12}} = 6,38 \cdot 180 = 1148,40 \text{ кмоль/ч}$$

Рассчитаем объемы газообразных реагирующих веществ и образующихся продуктов

$$V_{H_2} = 7,02 \cdot 22,4 = 157,25 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

В табл. 14 представлен материальный баланс реактора деароматизации.

Таблица 14 – Материальный баланс реактора деароматизации.

Приход				Расход			
Исходные вещества	<i>n</i> , кмоль/ч	<i>m</i> , кг/ч	<i>V</i> , м ³ /ч	Продукты	<i>n</i> , кмоль/ч	<i>m</i> , кг/ч	<i>V</i> , м ³ /ч
Дизельная фракция	-	41389,95	-	Дизельная фракция	-	41389,95	-
Диметилбезол	77,58	8223,88	-	Диметилциклогексан	77,58	8688,96	-
Нафталин	26,21	3354,48	-	Декалин	26,21	3616,98	-
Фенантрен	6,38	1136,19	-	Дигидрофенантрен	6,38	1148,40	-
СВСГ	407,22	814,44	9121,73	Водород	40,72	81,44	912,13
Итого		54918,94		Итого		54918,72	

3.5 Энергетический баланс реактора гидроочистки

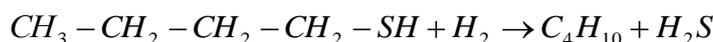
Рассчитаем энергетический баланс реактора гидроочистки исходя из уравнения:

$$\Sigma Q_{\text{прив}} = \Sigma Q_{\text{расх}} \quad (3.7)$$

Для удобства расчетов преобразуем уравнение 3.7 в уравнение:

$$\Sigma Q_{\text{вх}} + Q_p = \Sigma Q_{\text{вых}} + Q_n + Q_m \quad (3.8)$$

-меркаптаны



Рассчитаем теплоту, вносимую в реактор с реагирующими веществами по формуле:

$$\Sigma Q_{\text{вх}} = \Sigma c_i \cdot n_i \cdot t_1 \quad (3.9)$$

$$\Sigma Q_{\text{вх}} = (127,1 \cdot 0,60 \cdot 360) + (29,02 \cdot 0,66 \cdot 360) = 34348,752 \text{ кДж}$$

Рассчитаем теплоту, образующуюся в результате химической реакции из уравнения:

$$Q_p = -\Delta H_p \quad (3.10)$$

Для нахождения теплоты реакции в начале необходимо рассчитать энтальпию реакции по формуле:

$$\Delta H_p = (\Sigma H_{\text{прод}} n_{\text{прод}} - \Sigma H_{\text{исх}} n_{\text{исх}}) \cdot 1000 \quad (3.11)$$

$$\Delta H_p = ((-124,7 \cdot 0,60 - 20,15 \cdot 0,60) - (-74,64 \cdot 0,60)) \cdot 1000 = -42126 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-42126) = 42126 \text{ кДж}$$

Рассчитаем тепловой поток поступающий в реактор по формуле:

$$Q_{\text{прив}} = Q_{\text{вх}} + Q_p \quad (3.12)$$

$$Q_{\text{прив}} = 34348,725 + 42126 = 76474,752 \text{ кДж}$$

Найдем тепловые потери, приняв их за 8% от теплового потока, входящего в реактор, по формуле:

$$Q_n = 0,08 \cdot Q_{\text{прив}} \quad (3.13)$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 76474,752 = 6117,980 \text{ кДж}$$

Рассчитаем теплоту, уносимую из реактора с продуктами по формуле:

$$\sum Q_{\text{вых}} = \sum c_i \cdot n_i \cdot t_2 \quad (3.14)$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = (136 \cdot 0,60 \cdot 362) + (36,32 \cdot 0,60 \cdot 362) = 37427,904 \text{ кДж}$$

Найдем тепловой эффект реакции по формуле:

$$Q_m = \sum Q_{\text{прив}} - \sum Q_{\text{вых}} - Q_n \quad (3.15)$$

$$Q_m = 76474,752 - 37427,904 - 6117,980 = 32928,868 \text{ кДж}$$

Аналогично проведем расчет для остальных серосодержащих соединений:

-тиоэфиры



$$\sum Q_{\text{ex}} = (177,30 \cdot 1,78 \cdot 360) + (29,02 \cdot 3,92 \cdot 360) = 154566,864 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-124,7 \cdot 3,56 - 20,15 \cdot 1,78) - (-82,13 \cdot 1,78)) \cdot 1000 = -333607,6 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-333607,6) = 333607,6 \text{ кДж}$$

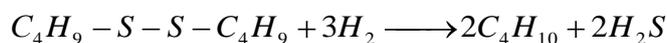
$$Q_{\text{прив}} = 154566,864 + 333607,6 = 488174,464 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 488174,464 = 39053,957 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = (136 \cdot 3,56 \cdot 362) + (36,32 \cdot 1,78 \cdot 362) = 198669,075 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 488174,464 - 198669,075 - 39053,957 = 250451,432 \text{ кДж}$$

-дисульфиды



$$\sum Q_{\text{ex}} = (254,1 \cdot 0,12 \cdot 360) + (29,02 \cdot 0,40 \cdot 360) = 15156,000 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-124,7 \cdot 0,24 - 20,15 \cdot 0,24) - (-120,04 \cdot 0,12)) \cdot 1000 = -20359,2 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-20359,2) = 20359,2 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{прив}} = 15156,000 + 20359,2 = 35515,2 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 35515,2 = 2831,216 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = (136 \cdot 0,24 \cdot 362) + (36,32 \cdot 0,24 \cdot 362) = 14971,162 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 35515,2 - 14971,162 - 2831,216 = 17712,822 \text{ кДж}$$

-тиофан



$$\sum Q_{\text{ex}} = (119,5 \cdot 0,18 \cdot 360) + (29,02 \cdot 0,40 \cdot 360) = 11922,480 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-124,7 \cdot 0,18 - 20,15 \cdot 0,18) - (-33,81 \cdot 0,18)) \cdot 1000 = -19987,2 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-19987,2) = 19987,2 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{прив}} = 11922,480 + 19987,2 = 31909,680 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 31909,680 = 2552,774 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = (136 \cdot 0,18 \cdot 362) + (36,32 \cdot 0,18 \cdot 362) = 11228,371 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 31909,680 - 2552,774 - 11228,371 = 18128,535 \text{ кДж}$$

-тиофен



$$\sum Q_{\text{ex}} = (90,8 \cdot 0,72 \cdot 360) + (29,02 \cdot 2,38 \cdot 360) = 48399,696 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-124,7 \cdot 0,72 - 20,15 \cdot 0,72) - (115,73 \cdot 0,72)) \cdot 1000 = -187617,600 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-187617,600) = 187617,600 \text{ кДж}$$

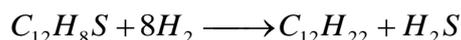
$$Q_{\text{прив}} = 48399,696 + 187617,600 = 236017,296 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 236017,296 = 18881,384 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = (136 \cdot 0,72 \cdot 362) + (36,32 \cdot 0,72 \cdot 362) = 44913,485 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 236017,296 - 44913,485 - 18881,381 = 172222,427 \text{ кДж}$$

-дибензотиофен



$$\sum Q_{ex} = (227,158 \cdot 0,22 \cdot 360) + (29,02 \cdot 1,94 \cdot 360) = 38258,482 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-182,08 \cdot 0,22 - 20,15 \cdot 0,22) - (206,83 \cdot 0,22)) \cdot 1000 = -89993,200 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-89993,200) = 89993,200 \text{ кДж}$$

$$Q_{прux} = 38258,482 + 89993,200 = 128251,682 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 128251,682 = 10260,135 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{вых} = (204,756 \cdot 0,22 \cdot 362) + (36,32 \cdot 0,22 \cdot 362) = 19199,293 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 128251,682 - 19199,293 - 10260,135 = 98792,254 \text{ кДж}$$

В табл. 15 приведен энергетический баланс реактора гидроочистки.

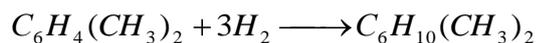
Таблица 15 – Энергетический баланс реактора гидроочистки.

Приход		Расход	
Показатель	Q, кДж	Показатель	Q, кДж
Q_{ex}	302652,274	$Q_{вых}$	326409,222
Q_p	693690,800	Q_n	79697,446
		Q_m	590236,338
Итого:	996343,074	Итого:	996343,006

3.6 Энергетический баланс реактора деароматизации

Энергетический баланс реактора деароматизации рассчитывается аналогично энергетическому балансу реактора гидроочистки.

-диметилбензол



$$\sum Q_{ex} = (133,3 \cdot 77,58 \cdot 300) + (29,02 \cdot 256,01 \cdot 300) = 5331247,260 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-167,19 \cdot 77,58) - (19,00 \cdot 77,58)) \cdot 1000 = -14444620,000 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-14444620,000) = 14444620,00 \text{ кДж}$$

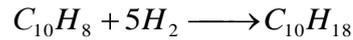
$$Q_{\text{прих}} = 5331247,260 + 14444620,00 = 19775867,260 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 19775867,260 = 1582069,400 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = 157,075 \cdot 77,58 \cdot 362 = 3653763,550 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 19775867,260 - 3653763,550 - 1582069,400 = 14538034,300 \text{ кДж}$$

-нафталин



$$\sum Q_{\text{ex}} = (165,7 \cdot 26,21 \cdot 300) + (29,02 \cdot 144,16 \cdot 300) = 2557956,060 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((-182,2 \cdot 26,21) - (150,96 \cdot 26,21)) \cdot 1000 = -8734123,600 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-8734123,600) = 8734123,600 \text{ кДж}$$

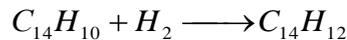
$$Q_{\text{прих}} = 2557956,060 + 8732123,600 = 11290080,000 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 11290080 = 903206,400 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = 171,58 \cdot 26,21 \cdot 300 = 1349133,540 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 11290080,000 - 1349133,540 - 903206,400 = 9037740,060 \text{ кДж}$$

-фенантрен



$$\sum Q_{\text{ex}} = (231 \cdot 6,38 \cdot 300) + (29,02 \cdot 7,02 \cdot 300) = 503250,120 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_p = ((195,8 \cdot 6,38) - (206,90 \cdot 6,38)) \cdot 1000 = -70818,000 \text{ кДж / моль}$$

$$Q_p = -(-70818,000) = 70818,000 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{прих}} = 503250,120 + 70818,000 = 574068,120 \text{ кДж}$$

$$Q_n = 0,08 \cdot 574068,120 = 45925,450 \text{ кДж}$$

$$\sum Q_{\text{вых}} = 216,88 \cdot 6,38 \cdot 300 = 415108,320 \text{ кДж}$$

$$Q_m = 575068,120 - 415108,320 - 45925,450 = 114034,35 \text{ кДж}$$

В табл. 16 приведен энергетический баланс реактора деароматизации.

Таблица 16 – Энергетический баланс реактора деароматизации.

Приход		Расход	
Показатель	Q, кДж	Показатель	Q, кДж
$Q_{вх.}$	8392453,440	$Q_{вых.}$	5418005,410
Q_p	23248561,600	Q_n	2531201,12
		Q_m	23689808,7
Итого:	31641015,040	Итого:	31641015,200

3.7 Технологический расчет реактора гидрообессеривания

Подробный расчет реактора гидрообессеривания выполнен в программе Mathcad v14 и приведен в Приложении Ж.

Общая высота реактора:

$$H=9,392 \text{ м}$$

Диаметр реактора:

$$d=2.046 \text{ м}$$

3.8 Технологический расчет реактора деароматизации

Подробный расчет реактора гидродеароматизации выполнен в программе Mathcad v14 и приведен в Приложении З.

Общая высота реактора:

$$H=11,400 \text{ м}$$

Диаметр реактора:

$$d=2.329 \text{ м}$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе был предложен способ усовершенствования технологии гидроочистки дизельного топлива «Сызранского НПЗ» с целью получения дизельного топлива, отвечающего современным европейским стандартам по содержанию сернистых и ароматических углеводородов, в том числе полициклических.

В основной части работы был подробно рассмотрен химизм гидрирования различных гетероатомных соединений, содержащихся в дизельных фракциях, и непредельных и ароматических соединений. Приведены характеристики катализаторов гидроочистки и параметры, оказывающие основное влияние на этот процесс. Рассмотрен ряд промышленных способов деароматизации дизельных фракций, с целью выбора наиболее приемлемого для использования в усовершенствовании процесса гидроочистки. В результате анализа методов деароматизации дизельных фракций метод гидродеароматизации был выбран как самый эффективный и наиболее легко реализуемый с технологической точки зрения.

В технологической части были даны стандартная принципиальная схема гидроочистки и, предложенная на основе расчетов, принципиальная схема процесса гидроочистки после предлагаемого усовершенствования.

В расчетной части был представлен расчет материального и энергетического балансов усовершенствованного процесса, а также технологический расчет реакторов гидрообессеривания и гидродеароматизации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. <http://minenergo.gov.ru>
2. Солодова Н. Л. Гидроочистка топлив: учебное пособие / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.
3. Аспель Н. Б. Гидроочистка моторных топлив / Н.Б. Аспель, Г.Г. Дёмкина М.: Химия, 1977. – 160 с.
4. Богомолов, А.И., Химия нефти и газа: учеб.пособ. для вузов/ А.И. Богомолов, А.А. Гайле, В.В. Громова ; под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Драбкина. – 3-е изд.; доп. и испр. – СПб: Химия, 1995.- 525 с.
5. Капустин В. М. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая – Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев М.: КолосС, 2007. – 334 с.
6. Орочко Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке/ Д.И. Орочко, А.Д. Сулимов, Л.Н. Осипов. - М.: Химия, 1971.-352 с.
7. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб.пособиедля вузов/ С.А. Ахметов. - Уфа: Гилем, 2002.- 672 с.
8. <http://www.nzk.ru>
9. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти / П. Г. Баннов. – М.: ЦНИИТЭнефтенхим, 2000. – 224 с.
- 10.Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа/ Е.В. Смидович. - М.: Химия, 1980. - 328 с.
- 11.Магарил Е. Р. Моторные топлива: учебное пособие / Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 160 с.

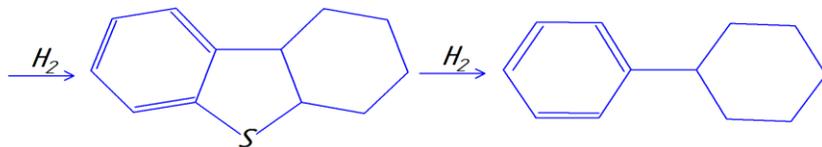
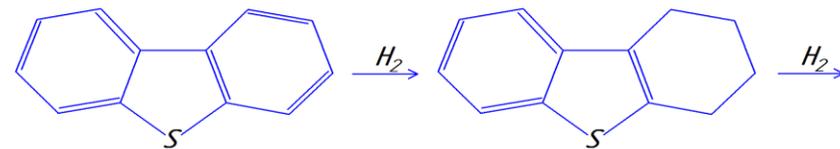
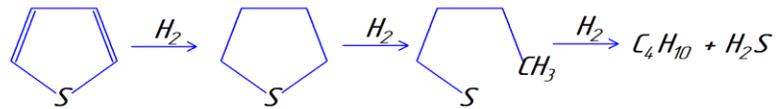
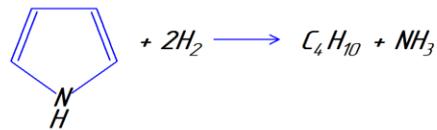
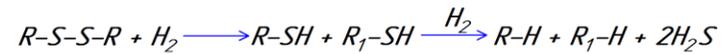
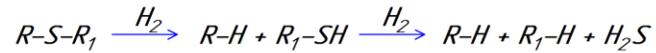
12. Гайле А. А. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник / А. А. Гайле, В. Е. Сомов, О. М. Выршавский. – Химиздат, 2000. – 544 с.
13. Патент №2150450 РФ Способ экстракции ароматических углеводородов из керосиновой фракции // Сомов В.Е., Залищевский Г.Д., Гайле А.А. и др. (РФ)
14. Патент № 2145590 РФ Способ выделения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими // Голубев Ю.Д., Рыбакова И.Н., Спорова Л.Г. и др. (РФ)
15. Халиков Д. Е. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук «Экстракционная деароматизация дизельных фракций с получением компонента экологически чистого дизельного топлива»
16. Мамедова Т. А. Адсорбционная деароматизация прямогонного дизельного топлива под действием магнитного поля / Т. А. Мамедова, И. А. Сафарли, М. М. Аббасов, А. М. Мамедзаде // Международный Научный Институт «Education». – 2015. - №9. – С. 87-89.
17. S. I. Shirokoroyas Hydrogenation of aromatic hydrocarbons in the presence of dibenzothiophene over platinum-palladium catalysts based on al-sba-15 aluminosilicates / S. I. Shirokoroyas, S. V. Baranova, A. L. Maksimov et al. // *Petroleum Chemistry*. — 2014. — Vol. 54, no. 2. — P. 94–99.
18. Широкопояс С. И. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук «Гидродеароматизация углеводородного сырья с использованием биметаллических платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов»
19. Патент № 2362797 РФ Способ получения деароматизированного дизельного топлива с ультранизким содержанием серы // Китова М. В., Лысенко М. В., Иванов А. В. и др. (РФ)
20. Галямов Р. Р. Выпускная квалификационная работа «Совершенствование технологии гидроочистки моторных топлив»

21. <http://helpiks.org>
22. Patent 4960505 US Process for the Hydrogenation of Hydrocarbon Oils // Minderhoud J. K., Lucien J. (US)
23. Варгафтик, В.Д. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов / В.Д. Варгафтик. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
24. Мищенко, Г.Л. Синтетические методы органической химии: Справ. / Г.Л. Мищенко, К.В. Вацуро. - М.: Химия, 1982. - 440 с.
25. Эмирджанов Р. Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии: Учеб. Пособие для вузов / Р. Т. Эмирджанов, Р. А. Лемберанский. – М.: Химия, 1989. – 192 с.

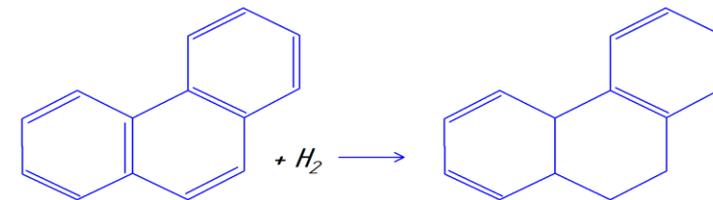
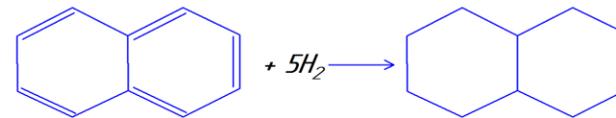
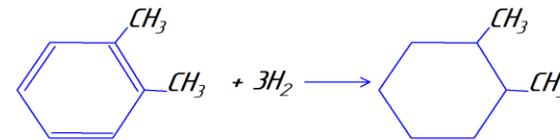
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Химизм процесса гидроочистки дизельных фракций

Реакции гидрирования гетероатомных соединений



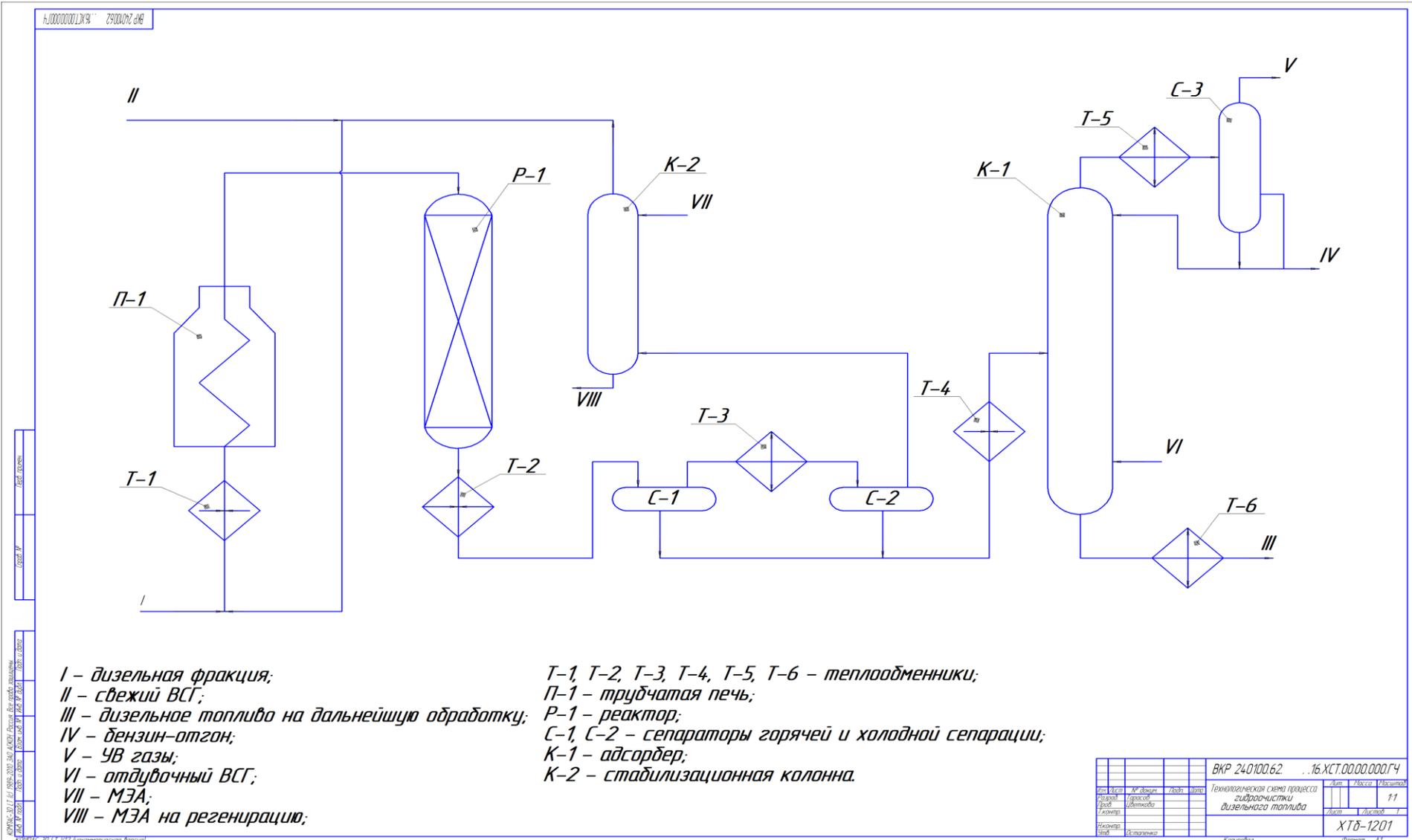
Реакции гидрирования ароматических соединений



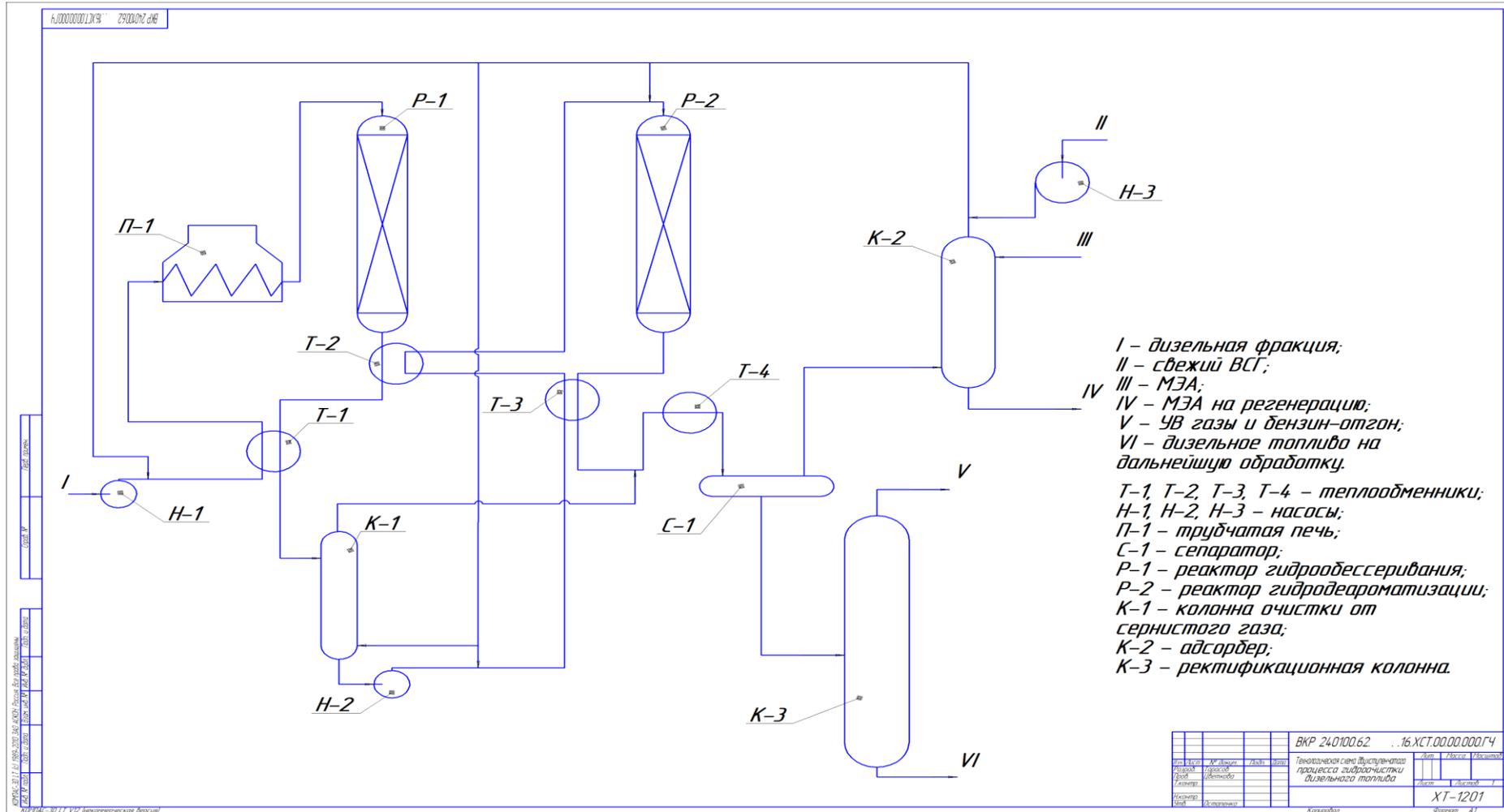
КОПИРАС: 01.11.1998-2010 ЗАО АСХИМ-Лесная. Все права защищены.
 ЗАО АСХИМ-Лесная. Адрес: 150000, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Мухоморова, д. 10.
 КОПИРАС-30.11.1912 Инженерная версия

				ВКР 24.0100.62. ...16.XXТ.00.00.0000ГЧ			
Исполн.	М.И.Васильев	Авт.	А.И.Васильев	Дата	16.11.2010	Масштаб	
Провер.	В.И.Васильев	Дата		Лист	1	Из листов	1
Генер.	В.И.Васильев	Дата		ХТД-1201			
Исполн.	В.И.Васильев	Дата		Код документа			
Дата		Дата		Всего листов			

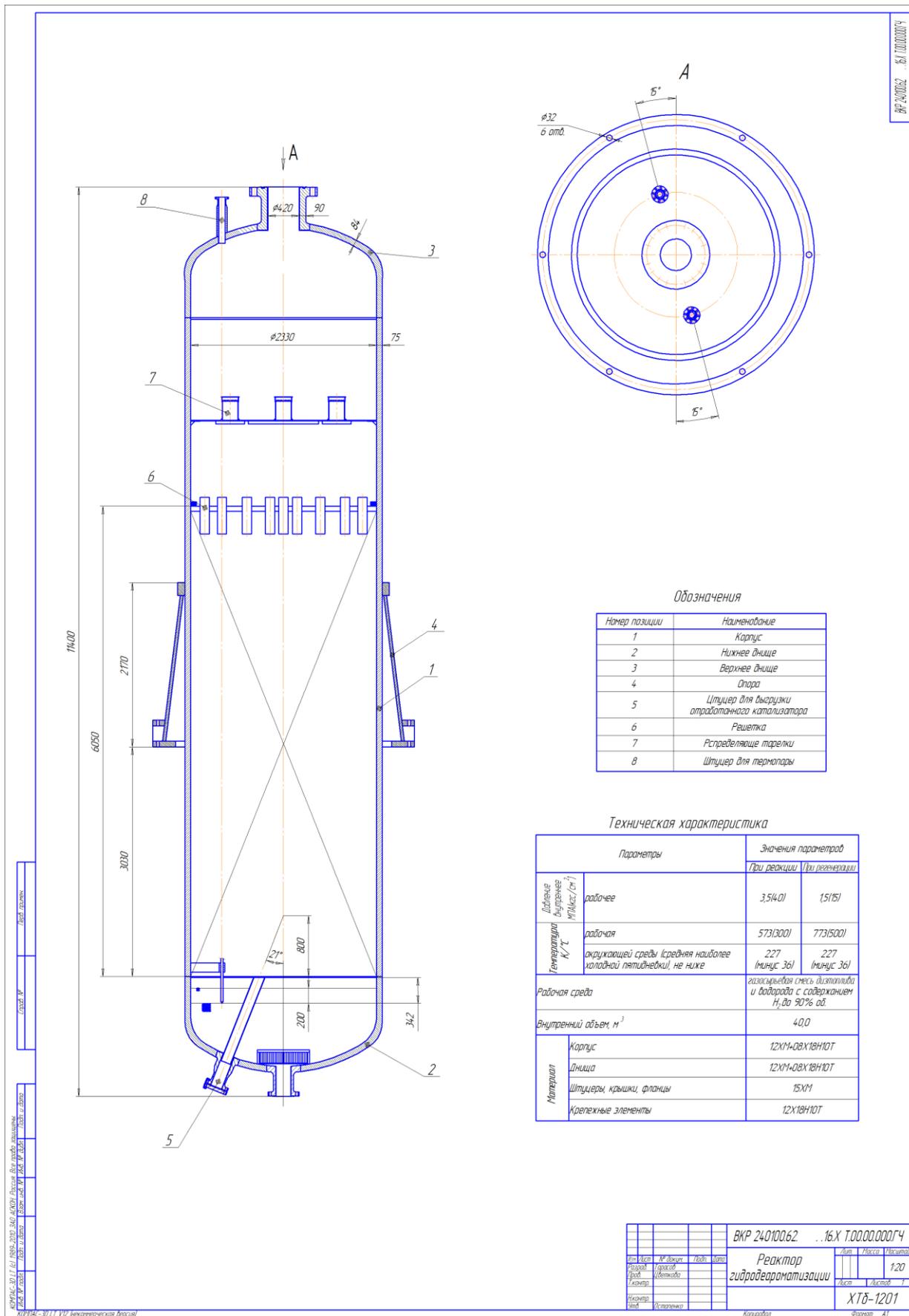
ПРИЛОЖЕНИЕ В



ПРИЛОЖЕНИЕ Д



ПРИЛОЖЕНИЕ Е



КОМПАС-3D 11 (1) 1998-2010 ЗАО КОМПАС-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
 КОМПАС-3D 11 (1) 1998-2010 ЗАО КОМПАС-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ
 КОМПАС-3D 11 (1) 1998-2010 ЗАО КОМПАС-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КОМПАНИЯ

ВКР 24010062		16Х Т.00.00.0001Г	
Исполн.	М. Давыдов	Лист	Масса
Провер.	С. Давыдов	Дата	Масштаб
Утвержд.	И. Давыдов	Листы	Листов
Контракт	№ 1201	Контракт	Формат А1

