

KLAIPĖDOS UNIVERSITETAS

Jūrų technikos fakultetas

Technologinių procesų katedra

Viktorija Icenko

**VAKUUMINIO GAZOLIO HIDROVALYMO
REAKTORIAUS MODERNIZAVIMAS**

Naftos technologinių procesų studijų programos
magistro baigiamasis darbas

Klaipėda, 2014

BAKALAURO IR MAGISTRO BAIGIAMŲJŲ DARBŲ LYDRAŠČIO FORMA

Pildo bakalauro/magistro baigiamojo darbo autorius

Viktorija Icenko

(bakalauro/magistro baigiamojo darbo autoriaus vardas, pavardė)

Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus modernizavimas

(bakalauro/magistro baigiamojo darbo pavadinimas lietuvių kalba)

Patvirtinu, kad bakalauro/magistro baigiamasis darbas parašytas savarankiškai, nepažeidžiant kitiems asmenims priklausančių autorių teisių, visas baigiamasis bakalauro/magistro darbas ar jo dalis nebuvo panaudotas Klaipėdos universitete ir kitose aukštosiose mokyklose.

Viktorija Icenko

(bakalauro/ magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Sutinku, kad bakalauro/magistro baigiamasis darbas būtų naudojamas neatlygintinai 5 m. Klaipėdos universiteto studijų procese.

Viktorija Icenko

(bakalauro/ magistro baigiamojo darbo autoriaus ir parašas)

Pildo bakalauro/magistro baigiamojo darbo vadovas

Bakalauro/magistro baigiamąjį darbą ginti

leidžiu

(įrašyti – leidžiu arba neleidžiu)

prof. Valdas Kvedaras

Konsultantas

prof. Vytenis Zabukas

(data)

(bakalauro/magistro baigiamojo darbo vadovo vardas, pavardė ir parašas)

Pildo katedros, kuriojančios studijų programą, administratorius (sekretorius)

Baigiamasis darbas įregistruotas katedroje

2014-05 27

61 JT-MB-BD-TP- 61

(data)

Silva Butkevičienė

(katedros sekretorės vardas, pavardė ir parašas)

Pildo katedros, kuriojančios studijų programą, vedėjas

Bakalauro/magistro baigiamąjį darbą ginti

leidžiu

2014 05 27

(data)

prof. Valdas Kvedaras

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

Recenzentu(-ais) skiriu

doc. Tatjana Paulauskienė
doc. Diidija Kasychorė

(įrašyti recenzento(u) vardą, pavardę)

2014 05 27

(data)

prof. Valdas Kvedaras

(katedros vedėjo vardas, pavardė ir parašas)

SANTRAUKA

Icenko V. Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus modernizavimas. Naftos technologinių procesų studijų programos magistro baigiamasis darbas. Darbo vadovas prof. dr. V. Kvedaras, Klaipėdos universitetas: Klaipėda, 2014. – 74 p.

Hidrovalymas yra vienas iš svarbiausių procesų šiuolaikinėje naftos perdirbimo pramonėje. Hidrovalymo metu pašalinamos įvairios priemaišos, esančios naftos žaliavos sudėtyje. Hidrovalymo procese gaunami išvalyti nuo priemaišų aukštos kokybės produktai.

Darbo tikslas – padidinti vakuuminio gazolio hidrovalymo efektyvumą, panaudojant šiuolaikinius katalizatorius ir modernizuojant vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorius.

Tyrimo metodika. Atliktas hidrovalymo reaktoriaus bloko technologinių charakteristikų nustatymas ir išnagrinėti pasaulinėje praktikoje naudojami hidrovalymo reaktoriai bei vakuuminio gazolio hidrovalymo katalizatoriai.

Tyrimo rezultatai. Nustatyta, kad NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorius yra aktyvesnis vakuuminio gazolio hidrovalyme nei AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje naudojamas NiMo/Al₂O₃ katalizatorius. Temperatūra reaktoriaus bloko išėjime viršija leistiną temperatūros reikšmę, dėl ko nėra racionaliai išnaudojamas katalizatorius.

Išvada. Siūlau rekonstruoti esamus vienasekcijinius reaktorius į dviejų sekcijų reaktorius, be to įjungti katalizatorių sluoksnius į atskirus regeneracijos ciklus. Siūlau NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių panaudoti AB „ORLEN Lietuva“ vakuuminio gazolio hidrovalymo procese, vietoj įmonėje naudojamo NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus.

Raktažodžiai: vakuuminis gazolis, hidrovalymas, katalizatorius, reaktorius.

LENTELIŲ, PAVEIKSLŲ IR PRIEDŲ SĄRAŠAS

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

Pav. Nr.	Paveikslo pavadinimas	Puslapis
1	Katalizatoriaus formos	17
2	Katalizatoriaus schema	17
3	Reaktorių sujungimo principinės schemos	25
4	Dujų ir skysčio srautai hidrovalymo reaktoriuose	26
5	Srauto aušinimas hidrovalymo reaktoriuje	27
6	Hidrovalymo pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktorius	28
7	Vienos sekcijos hidrovalymo reaktorius	29
8	Dviejų sekcijų hidrovalymo reaktorius	30
9	„Haldor Topsoe“ hidrovalymo reaktoriaus skerspjūvis	31
10	Supaprastinta vakuuminio gazolio hidrovalymo technologinė schema	33
11	Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriai	51

LENTELIŲ SĄRAŠAS

Pav. Nr.	Lentelės pavadinimas	Puslapis
1	Aliumo-kobalto-molibdeno ir aliumo-nikelio-molibdeno katalizatorių charakteristikos	19
2	Proceso režimo parametrai	44
3	Žaliavos charakteristikos	45
4	Vandenilinių dujų sudėtis	45
5	Vandenilio sunaudojimas hidrovalymo procese	46
6	Cirkuliuojančių vandenilinių dujų sudėtis	46
7	Hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinis balansas	47
8	Reaktoriaus bloko šiluminio balanso skaičiavimų rezultatai	48
9	Katalizatoriaus sluoksnio skaičiavimų rezultatai	49
10	NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ katalizatoriaus charakteristikos	49
11	Reakcijos mišinio apskaičiuoti parametrai	50

PRIEDŲ SĄRAŠAS

Pav. Nr.	Lentelės pavadinimas	Puslapis
1	GP 02-01, S-100 Principinė technologinė schema	68
2	Hidrovalymo reaktoriaus bloko technologinių charakteristikų nustatymo gauti rezultatai	70
3	Vakuuminio gazolio hidrovalymo esamo ir rekomenduojamo reaktorių brėžinys	72
4	Supaprastinta vakuuminio gazolio hidrovalymo technologinė schema	74

TURINYS

IVADAS	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA	9
1.1. Nafta ir jos sudėtis	9
1.2. Hidrovalymo procesas	10
1.3. Hidrovalymo proceso katalizatoriai ir jų gamyba	15
1.4. Hidrovalymo reaktoriai	24
2. TYRIMO METODAI	32
2.1. Tyrimo objektas.....	32
2.2. Hidrovalymo reaktorių skaičiavimo metodika	35
2.2.1. Reaktoriaus bloko materialinis balansas	35
2.2.2. Šiluminis balansas	39
2.2.3. Katalizatoriaus sluoksnio reaktoriuje skaičiavimas	41
2.2.4. Slėgio nuostolių katalizatoriaus sluoksnyje skaičiavimas.....	42
3. TYRIAMOJI DALIS IR REZULTATŲ APTARIMAS	44
3.1. Hidrovalymo reaktoriaus bloko technologinių charakteristikų nustatymas	44
3.1.1. Vandens sunaudojimas vakuuminio gazolio hidrovalymo procese.....	44
3.1.2. Hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinis balansas	46
3.1.3. Šiluminis balansas	48
3.1.4. Katalizatoriaus sluoksnis reaktoriuje.....	49
3.1.5. Slėgio nuostoliai katalizatorių sluoksniuose	50
3.2. Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus modernizavimas.....	50
IŠVADOS	53
LITERATŪROS SĄRAŠAS	54
SUMMARY	66
PRIEDAI	67

ĮVADAS

Sunku įsivaizduoti dabartinę pasaulinę ekonomiką be energijos, transporto, šviesos, ryšio, televizijos, technikos, automatizavimo, kosminių technologijų. Civilizacijos vystymasis tapo globalinės ekologinės krizės priežastimi. Egzistuoja du variantai leidžiantis pakeisti situaciją į geresnę pusę. Vienas iš variantų yra pramonės veiklos apribojimas. Kitas – pramonės vystymasis, griežtai atsižvelgiant į aplinkos apsaugos reikalavimus. Suprantama, kad pirmas problemos sprendimas šiuolaikiniam mūsų gyvenimui netinka. Perspektyviausias yra antras variantas, derinant gamybos efektyvumo didinimo ir aplinkos apsaugos reikalavimus.

Ypatingai didelę dabartinę ekonominę vertę turi nafta ir dujos. Nafta ir dujos – tai unikalios naudingosios iškasenos. Jų perdirbimo produktai panaudojami praktiškai visose pramonės šakose, visuose transporto tipuose, statybuose, ūkyje, energetikoje, buityje. Iš naftos ir dujų gaunamos įvairios cheminės medžiagos, kaip plastmasės, sintetiniai pluoštai, gumos (kaučiukai), lakai, dažai, plovimo priemonės, mineralinės trąšos.

Daugumoje šalyse didėja švaraus kuro paklausą, todėl visame pasaulyje skiriamas didelis dėmesys kuro ekologiškumui. Tačiau, naftos atsargos sunkėja, nes naftos sudėtyje padidėja sieros, azoto, deguonies junginių kiekiai. Dėl šių priežasčių, švaraus kuro gamyba yra didelis ekonominis iššūkis naftos perdirbimo pramonei. Dabar dideli aktualumą naftos perdirbimo pramonėje turi kataliziniai procesai, kurie taikomi padidinti naftos perdirbimo gilumą.

Hidrovalymas yra vienas iš svarbiausių procesų naftos perdirbimo pramonėje ne tik aplinkos apsaugos, bet ir visų kitų naftos bei naftos frakcijų perdirbimo procesų atžvilgiu. Naftos žaliavos savybės bei kokybė turi didelę įtaką perdirbimo procesui, aparatūros eksploatacijai, katalizatorių rūšies parinkimui. Naftos frakcijų hidrovalymo metu pašalinami heterocikliniai atomai, tokie kaip siera, azotas, deguonis bei nuodingi metalai – vanadis, nikelis, arsenas. Hidrovalymo procese gaunami išvalyti nuo priemaišų aukštos kokybės naftos produktai.

AB „ORLEN Lietuva“ yra naftos perdirbimo įmonė, valdanti naftotiekių ir produktotiekių tinklą bei jūrinį naftos terminalą. Pagrindinės įmonės veiklos sritys yra naftos produktų gamyba ir prekyba. Šiuo metu AB „ORLEN Lietuva“ vykdo modernizavimo programą, kuria siekiama didinti veiklos efektyvumą, gerinti produktų kokybę, užtikrinti saugą darbe ir aplinkos išsaugojimą ateities kartoms.

Atrandami vis nauji efektyvesni katalizatorių rūšys, kurie pagerina hidrovalymo procesą bei pasižymi ilgesniu eksploataavimo laiku. Tačiau šių katalizatorių panaudojimas reikalauja naujo tipo reaktorių, todėl ekonomiškiau sprendimu būtų patobulinti esamus reaktorius įmonėje.

Šiame darbe nagrinėjama AB „ORLEN Lietuva“ naftos produktų gamykloje esanti LK-2 komplekso vakuuminio distiliato hidrovalymo S-100 sekcija bei galimi jos patobulinimai.

Darbo tikslas: padidinti vakuuminio gazolio hidrovalymo efektyvumą, panaudojant šiuolaikinius katalizatorius ir modernizuojant vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorių.

Uždaviniai:

1. Išnagrinėti literatūroje aprašytus hidrovalymo procesą ir katalizatorius.
2. Išanalizuoti esamo komplekso technologinės linijos savitumus ir trūkumus.
3. Nustatyti vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus modernizavimo galimybes AB „ORLEN Lietuva“ ir pateikti praktines rekomendacijas.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Nafta ir jos sudėtis

Nafta – tai sudėtingas nuo švesiai geltonos iki rudos ir net juodos spalvos daugiakomponentis dujinių, skystų, kietų angliavandenilių ir heteroatominių junginių mišinys.

Cheminių elementų kiekis naftoje yra labai didelis, bet pagrindiniai naftą sudaro anglis ir vandenilis. Anglies kiekis naftoje kinta nuo 83 iki 87%, vandenilis sudaro 11 – 14%. Likusią dalį sudaro siera – 5,3% ir rečiau iki 10%; azotas – iki 1,8%; deguonis sudaro 0,05 – 0,35%, rečiau iki 0,7%. Be to, naftoje nedideliais kiekiais yra metalų (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na) (Баннов, 2000, 14 p.; Мановян, 2001, 69 p.; Ахметов, 2006, 19 p.).

Svarbus naftos kokybės rodiklis yra frakcinė jos sudėtis. Nafta ir naftos produktai skiriami rektifikacijos metu į atskiras frakcijas pagal virimo temperatūrą. Skirtingai nuo individualių junginių, naftos frakcijos neturi pastovios virimo temperatūros. Kiekviena frakcija apibūdinama virimo pradžios ir virimo pabaigos temperatūra. Šios temperatūros iš dalies priklauso nuo naftos cheminės sudėties.

Rektifikuojant atmosferiniame slėgyje gaunamos sekančios frakcijos:

- Virimo pradžios temperatūra – 140 °C – benzino frakcija;
- 140 – 180 °C – ligroino frakcija;
- 180 – 240 °C – žibalo frakcija;
- 240 – 350 °C – dyzelino frakcija;
- >350°C – mazutas.

Rektifikuojant mazutą vakuume gaunamos šios frakcijos:

- 350 – 500 °C – vakuuminis gazolis (vakuuminis distiliatas);
- >550 °C – vakuuminis likutis (gudronas).

Nuo naftos frakcinės sudėties priklauso jos perdirbimo būdas bei gaunamų produktų kokybė (Mickevičius ir kt., 2010, 12-13 p.; Глаголева и др., 2007, 46-47 p.).

Siera yra labiausiai paplitęs heteroelementas naftoje ir naftos produktuose. Siera sudaro korozinius aktyvius junginius su angliavandeniliais, o degant – oksidus, iš kurių susidaro sieros rūgštis. Pagal sieros kiekį naftoje, nafta skirstoma į:

- mažai sieringą naftą – iki 0,5% sieros;
- sieringą – nuo 0,51 iki 2%;
- labai sieringą – daugiau nei 2%.

Azoto junginiai perdirbimo procesuose mažina katalizatoriaus aktyvumą, sukelia naftos tamsėjimą. Azoto kiekis naftoje yra mažesnis nei sieros. Nepageidaujamas ir deguonies buvimas naftoje.

Naftoje aptikta apie 30 metalų junginių, kurių pagrindinę dalį sudaro kintamo valentingumo metalai (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Ti). Jų pašalinimas iš naftos frakcijų yra sudėtinga užduotis. Iš dalies metalai pašalinami hidrovalymo metu.

Heteroatominių junginių kiekis naftoje ir frakcijose skirtingas. Jų kiekis didėja, didėjant naftos frakcijų virimo temperatūrai. Tarp heteroatominių junginių naftoje ir naftos tankiu yra tiesioginė priklausomybė: kuo lengvesnė nafta, tuo mažiau joje heteroatomų ir atvirkščiai, kuo sunkesnė nafta – tuo daugiau joje heteroatominių junginių (Ахметов, 2006, 26-27, 30 p.; Баннов, 2000, 17 p.; Байманова и др., 2010, 17 p.; Мановян, 2001, 70-71, 96-97 p.).

1.2. Hidrovalymo procesas

Nafta sudaro daugiau nei 95% energijos poreikio transporto sektoriui. Nepaisant senkančių išteklių, nafta šiuo metu išlieka pagrindiniu energijos ir chemijos produktų šaltiniu pasaulyje (Ochoa-Hernandez et al., 2013, 81 p.). Tačiau, naftos rezervai yra vis sunkesni ir yra gerokai padidinti sieros bei azoto kiekiai. Žalioje naftoje galima aptikti įvairių tipų priemaišų. Naftos frakcijoms judant naftos perdirbimo pramonės įrenginiuose šios priemaišos turi neigiamą poveikį aparatūrai (sukelia vamzdžių, įrangos koroziją), katalizatoriams (sukelia katalizatoriaus apsinuodijimą ir aktyvumo praradimą) ir produktų kokybei (Sau et al., 2005, 112 p.; Леффлер, 2004, 152 p.; Li et al., 2013, 246 p.). Sunkesnėse frakcijose yra aukštesnė asfaltenu, heteroatomų (siera, azotas, deguonis, ir metalų (Ni, V)) koncentracija.

Pramonės vystymasis pakeitė žmogaus gyvenimo lygį, tačiau įvedė papildomą problemą – padidėjusią aplinkos taršą. Priemaišos kure, naudojamo motorinėse transporto priemonėse, teršia orą išmetamųjų dujų pavidalu. Sieros junginiai užteršia dirvožemį bei vandenį; patekę į atmosferą oksiduojasi, reaguoja su atmosferos vandeniu ir sudaro sieros rūgštį, kuri kenkia žmogaus sveikatai, pavyzdžiui, sukelia plaučių ligas; skatina šiltnamio efektą. Būtina didinti aukštos kokybės transporto kurų išėigą, norint išvengti klimato pokyčius. Dėl šių priežasčių daugybę šalių priėmė naujus teisės aktus, dėl kurių, naftos pramonė susiduria su vis griežtesniais aplinkos apsaugos reikalavimais – griežtėja leidžiamas sieros kiekis transporto kure, kuris neturi viršyti 10 mg/kg (Melo-Banda et al., 2001, 279 p.; Prabhu et al., 2011, 1 p.; Brunet et al., 2005, 143 p.; Mouli et al., 2011, 21 p.; Sundaramurthy et al., 2007, 239 p.; Graca et al., 2011, 613 p.; Jarullah et al., 2011 a,

2165 p.; Kiatkittipong et al., 2013, 16 p.; Alibouri et al., 2009, 329 p.; Lietuvos Respublikos..., 2012).

Naftos frakcijų ir naftos liekanų hidrovalymas tapo vienu pagrindiniu antriniu perdirbimo procesu ir vaidina svarbų vaidmenį šiuolaikinėje naftos perdirbimo pramonėje dėl griežtėjančių aplinkos apsaugos reikalavimų. Hidrovalymo procesas sudaro daugiau nei 50% visos naftos perdirbimo pramonės. Hidrovalymo proceso vertė nuolat padidėja dėl dviejų pagrindinių priežasčių:

1. heteroatominių junginių (sieros, azoto, deguonies, metalų junginių) pašalinimas iš frakcijų, kurios nukreipiamos į tolimesnį perdirbimą – tai svarbi riformingo, krekingo ir hidrokrekingo katalizatorių apsauga;

2. leidžiamas sieros kiekis naftos produktuose nuolat mažėja, kas reikalauja frakcijų ir reaktyvinio kuro išvalymą (Leyva et al., 2014, 89 p.; Soni et al., 2010, 116 p.; Karim et al., 2008, 19 p.; Sau et al., 2005, 112 p.; Леффлер, 2004, 153 p.).

Hidrovalymas – universalus ir efektyvus naftos produktų valymo procesas nuo kenksmingų priemaišų. Hidronusierinimas tai sieros šalinimas iš naftos produktų sieros vandenilio pavidalu. Hidronuazotinimas – azoto šalinimas iš naftos produktų amoniako pavidalu. Hidrodemetalizacija – metalų šalinimas iš naftos produktų. Hidrovalymas apima visus šiuos procesus, o taip pat hidrodearomatizaciją, hidrodreasfalteninimą ir tam tikrą hidrokrekingo lygį priklausomai nuo perdirbamos žaliavos sunkumo.

Hidrovalyme naudojami įvairios frakcinės ir cheminės sudėties distiliatai. Hidrovalymo proceso žaliava yra benzino, žibalo, dyzelino frakcijos, vakuuminis gazolis ir tepalinės alyvos. Hidrovalymo procesas sumažina teršalų koncentraciją ir gaunami švarūs degalai – ekologiškai švarūs benzinai ir dyzelinai su mažu sieros, azoto ir aromatinių junginių kiekiu ar geresnės kokybės žaliava tolimesniems perdirbimo procesams (Alvarez et al., 2008 b, 662 p.; Boahene et al., 2011 a, 31 p.; Moqadam et al., 2013, 13, 15 p.; Ахметов, 2006, 771 p.; Солодова и др., 2008, 28 p.).

Hidrovalymo procesas – tai procesas, kuriuo metu naudojami vandenilis ir katalizatoriai pašalinti teršalus – sieros, azoto, deguonies ir metalų turinčius junginius iš perdirbamos žaliavos pagrindinai dėl technologinių ir ekologinių priežasčių (Castaneda et al., 2001, 3593 p.; Texier et al., 2004, 404 p.; Jimenez et al., 2007, 200 p.; Boahene et al., 2014, 130 p.; Cotta et al., 2000, 1731 p.; Valencia et al., 2012; 177 p.). Jei šie teršalai nepašalinami, jie gali pakenkti aplinkai, be to turi poveikį sveikatai. Hidrovalymo procesas didina kuro stabilumą, mažina koroziją, gerina naftos produktų spalvą ir kvapą. Sieros ir deguonies junginiai hidrovalymo metu pašalinami geriausiai (80 – 99%), azotas pašalinamas mažesniu kiekiu (70 – 90%), o metalai pašalinami mažiausiai (30 – 40%) (Mariour et al., 2010, 2536 p.; Гюльмисарян и др., 2004, 57 p.; Мановян, 2001, 441 p.).

Hidrovalymo procesas yra pagrįstas organinių sieros junginių (tiolių (merkaptanų), sulfidų, tiofenų) ir organinių azoto junginių reakcijomis su vandeniliu. Šių reakcijų metu trūksta jungtis tarp anglivandenilio ir sieros ar azoto atomo, vandenilis prisijungia prie laisvųjų valentinių ir nesočiųjų jungčių. Kartu su sieros ir azoto junginiais hidrovalymo metu hidrinasi ir deguonies turintys junginiai bei suardomi metalų organiniai junginiai, esantys sunkiosiose frakcijose.

Sieros junginiai, priklausomai nuo sandaros, katalizinio hidrovalymo metu, esant vandenilio atmosferai ir slėgiui, virsta alkanais, cikloalkanais ir arenais, išsiskiriant sieros vandenilį (H_2S). Sieros junginių stabilumas mažėja tokia tvarka:

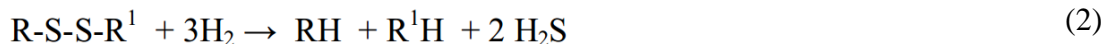
tiofenai \rightarrow sulfidai \rightarrow disulfidai \rightarrow tioliai.

Iš visų sieros junginių lengviausiai hidrinasi tioliai, o tiofenai priešingai – hidrinasi sunkiausiai. Esant toms pačioms sąlygoms, tioliai hidrinasi 95%, tuo tarpu, tiofenai hidrinasi 40 – 50%. Didėjant sieros junginių molekulinėi masei hidrogenizacijos nusierinimo greitis lėtėja. Lengvos naftos frakcijos išvalomos žymiai lengviau nei sunkesnės frakcijos, kurių sudėtyje yra sieros junginiai, turintys didelę molekulinę masę. Pagrindinės sieros junginių katalizinio hidrovalymo reakcijos:

- Merkaptanai:



- Disulfidai:

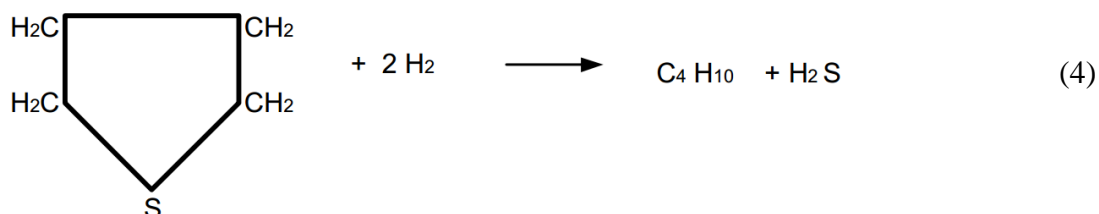


- Sulfidai:

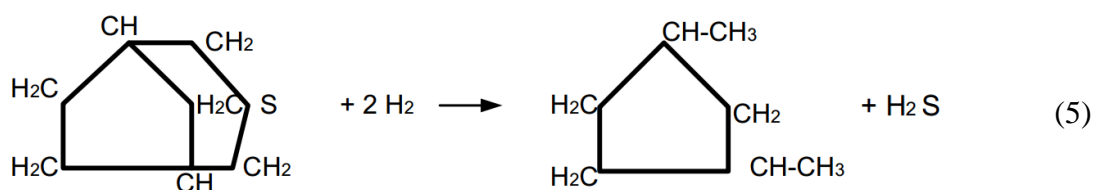
Acikliniai:



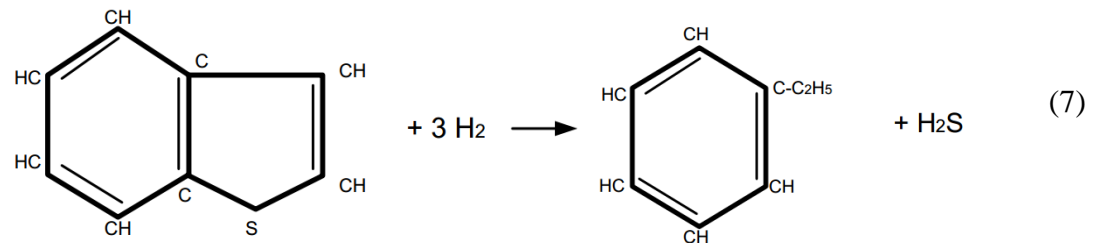
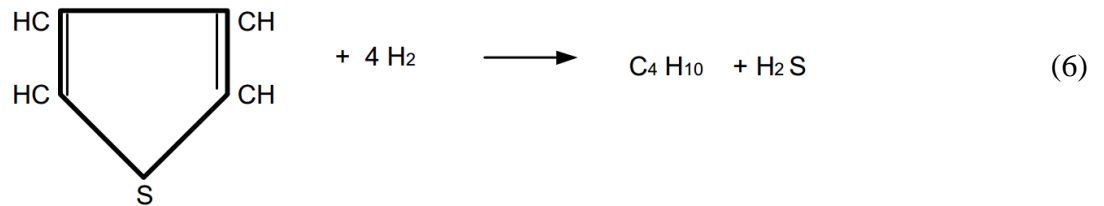
Monocikliniai:



Bicikliniai:

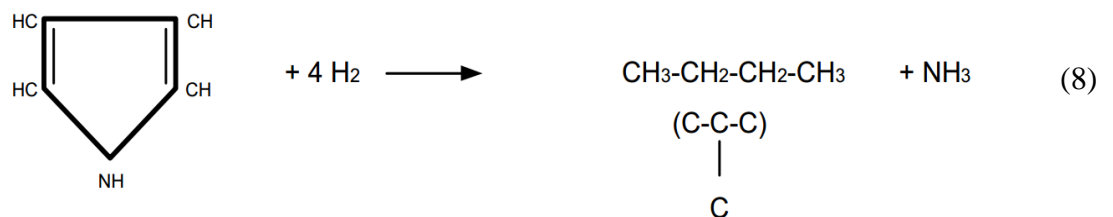


- Tiofenas ir jo dariniai:

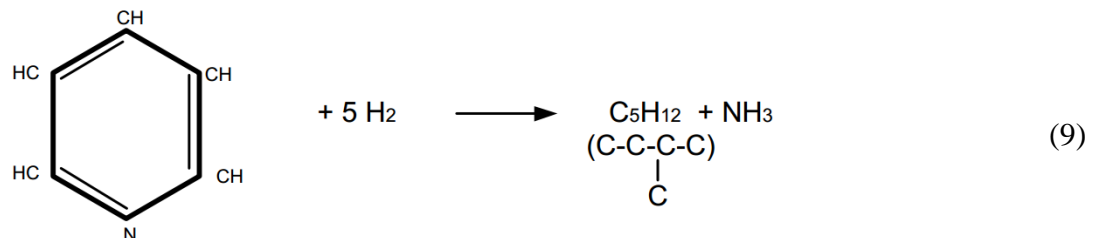


Azoto junginių hidrogenizacijos metu išsiskiria amoniakas (NH₃). Organiniai azoto junginiai skyla sunkiau nei sieros ar deguonies turintys junginiai. Naftos frakcijose azotas dažniausiai būna pirolo ir piridino cikluose.

- Pirolas:

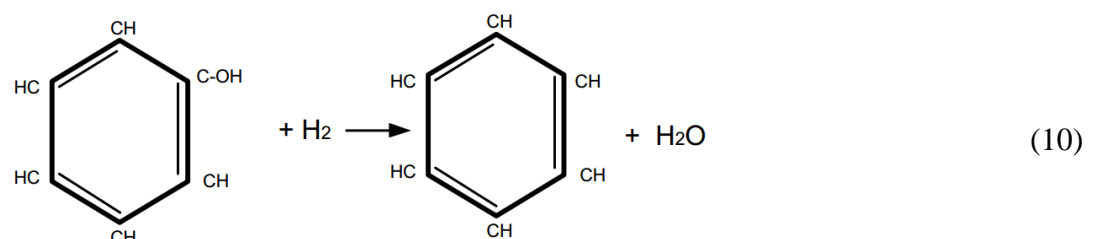


- Piridinas:



Deguonies turintys organiniai junginiai lengvai hidrinasi, sudarydami atitinkamus angliavandenilius ir vandenį. Naftos frakcijose deguonis yra tokiuose junginiuose kaip alkoholiai, eteriai, esteriai, fenoliai ir naftaleninės rūgštys. Gazolio frakcijose ir naftos likučiuose deguonis yra dervingų ir asfalteninių junginių pavidalu.

- Fenolis:



Sumažėjus katalizatoriaus aktyvumui vykdoma jo regeneracija. Norint sumažinti didelės molekulinės masės polimerinių junginių susikaupimą ant katalizatoriaus, jis, prieš regeneraciją, praplaunamas tirpikliu (dyzeliniu distiliatu). Tai užtikrina tolygų temperatūros kilimą pradinėse kokso išdeginimo stadijose ir trečdaliu sutrumpina bendrą regeneracijos trukmę (Technologinis reglametas..., 2007; Ткачев, 2006, 127-128 p.; Mickevičius ir kt., 2010, 100 p.; Ахметов, 2006, 763 p.; Huang et al., 2011, 444 p.).

Hidrovalymo procesas labai priklauso nuo reaktoriaus tipo, katalizatoriaus bei proceso parametrų. Hidrovalymo proceso sąlygos priklauso nuo cheminės bei frakcinės žaliavos sudėties, nusierinimo laipsnio, naudojamo katalizatoriaus bei jo aktyvumo. Pagrindiniai parametrai, charakterizuojantys hidrovalymo procesą, yra temperatūra, slėgis (vandenilio parcialinis slėgis), žaliavos tūrinis greitis ir vandenilinių dujų cirkuliacijos greitis, priklausomai nuo žaliavos kiekio.

Iš visų proceso parametrų svarbiausias parametras yra temperatūra. Hidrovalymo reakcijos yra egzoterminės, todėl išsiskyrusios šilumos kiekis priklauso nuo sieros ir nesočių angliavandenilių, esančių žaliavos sudėtyje. Hidrovalymo proceso greitis kyla didėjant temperatūrai, bet tuo pačiu metu proceso selektyvumas mažėja. Didinant proceso temperatūrą, intensyvėja lengvųjų angliavandenilių ir kokso nuosėdų susidarymas ant katalizatoriaus. Optimaliausias variantas vykdyti procesą esant maksimaliai temperatūrai (350 – 450 °C), nesukeliantis intensyvaus kokso susidarymo.

Slėgio padidėjimas pagreitina hidrovalymo reakcijų greitį, dėl ko padidėja sieros, azoto, deguonies ir metalų išvalymo laipsnis, o taip pat nesočių angliavandenilių prisotinimo efektyvumas; sumažina aromatinių angliavandenilių kiekį; sumažina kokso susidarymą katalizatoriaus paviršiuje ir padidina katalizatoriaus tarnavimo laiką. Darbinis slėgis, priklausomai nuo žaliavos, gali svyruoti nuo 3 iki 15 MPa.

Tūrinis žaliavos greitis parodo kiek kubinių metrų žaliavos tenka vienam kubiniam metrui katalizatoriaus per valandą. Šis parametras turi įtakos nusierinimo laipsniui bei selektyvumui, taip pat hidrovalymo ir hidrokrekingo reakcijų intensyvumo santykiui. Didinant tūrinį žaliavos greitį sumažinamas žaliavos buvimo laikas reaktoriuje, ir atvirkščiai, mažinant tūrinį žaliavos greitį padidėja žaliavos ir katalizatoriaus kontakto laikas, dėl ko gilėja hidrovalymo procesas. Tačiau mažinant tūrinį žaliavos greitį, sumažėja ir produktų išeiga. Todėl kiekvienai žaliavai nustatomas optimalus tūrinis žaliavos greitis.

Katalizatoriaus aktyvumas tai santykinis dydis, parodantis, kiek esamo katalizatoriaus nusierinimo galia skiriasi nuo etaloninio katalizatoriaus nusierinimo galios tam pačiam naftos produktui. Kuo didesnis katalizatoriaus aktyvumas, tuo didesnis gali būti proceso tūrinis greitis (įrenginio apkrova), išlaikantis nustatytą nusierinimo laipsnį (Technologinis reglametas..., 2007; Ткачев, 2006, 148-149 p.; Солодова и др., 2008, 28-29 p.; Kan et al., 2011, 3404 p.).

Pastaraisiais metais, padidėjo susidomėjimas sunkiųjų naftos frakcijų, ypač vakuuminio gazolio, perdirbimu į kurus. Vakuuminis gazolis sunkus distiliatas, kurio virimo temperatūra yra nuo 350 iki 500 °C. Jis naudojamas kaip žaliava katalizinio krekingo ir hidrokrekingo procesams, kad gauti automobilinį kurą – benziną ir dyzeliną.

Tačiau vakuuminio gazolio perdirbimas į vertingą transporto kurą yra didelė problema naftos perdirbimo pramonei. Jame yra ypač dideli kiekiai sieros, azoto, deguonies, metalų. Azotas ypač veikia katalizatorius, perdirbant vakuuminį gazolį. Vakuuiniame gazolyje yra metalo junginių (daug vanadžio ir nikelio), kurie yra šio perdirbimo proceso nuodai. Metalai užkemša katalizatoriaus poras, kas skatina katalizatoriaus aktyvumo sumažėjimą. Vakuuminis gazolis taip pat prisotintas policikliniais aromatiniais junginiais.

Kadangi heteroatominiai junginiai turi apnuodijimo poveikį katalizatoriams, policikliniai aromatiniai junginiai skatina kokso formavimąsi, o metalai skatina katalizatoriaus dezaktyvaciją ir hidrogenezacijos reakcijas, kurių metu padidėja sausų dujų išėiga, vakuuminis gazolis turi praeiti hidrovalymo etapą prieš bet kokį tolimesnį panaudojimą. Teršalų pašalinimas padidina bendrą konversiją ir selektyvumą link labiau vertingų produktų bei katalizatoriaus tarpregeneracinį ciklą. Be to, gauti produktai turi mažai sieros bei kitų priemaišų, kas tenkina aplinkos apsaugos reikalavimus (Charon-Revellin et al., 2011, 408 p.; Soni et al., 2011, 27 p.; Alvarez et al., 2008 a, 148 p.; Jarullah et al., 2011 b, 859 p.; Barbier et al., 2014, 185 p.; Leyva et al., 2012, 1 p.; Jarullah et al., 2011 a, 2165-2166 p.; Munoz et al., 2005, 214 p.).

Sunki, termiškai atspari žaliava valoma esant žemesnei temperatūrai, nei lengvos žaliavos atveju. Norint išvengti kokso susidarymo ant katalizatoriaus, vakuuminio gazolio hidrovalymo metu, nerekomenduojama proceso temperatūrą didinti daugiau kaip 400 °C. Vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso optimalus slėgis yra 4,0 – 5,5 Mpa. Optimalus tūrinis vakuuminio gazolio greitis yra 0,8 – 1,2 h⁻¹. Pasiekiamas 89 – 94% išvalymas nuo sieros, azoto sumažėja iki 20 – 30%, metalų sumažėja 75 – 85%, o koksuojamumas sumažėja iki 65 – 70% (Technologinis reglametas..., 2007; Ахметов, 2002, 577-578 p.; Mickevičius ir kt., 2010, 103 p.).

1.3. Hidrovalymo proceso katalizatoriai ir jų gamyba

Naftos frakcijų hidrovalymas tapo vienu pagrindiniu procesu šiuolaikinėje naftos perdirbimo pramonėje dėl vis didėjančių ekologinių problemų. Hidrovalymo metu naftos ar naftos produktų srautas sumaišomas su vandenilio srautu ir nukrepiamas į reaktorių, kuris užpildytas katalizatoriumi. Hidrovalymo pagrindiniai tikslai yra heteroatominių junginių pašalinimas ir nesočiųjų angliavandenilių junginių hidrinimas. Proceso metu trūksta C–S, C–N, C–O jungtys,

o laisvi valentingumai užpildomi vandenilio atomais. Išsiskiria sieros vandenilis, amoniakas ir vanduo. Be to, vykdant žaliavos hidrovalymą taip pat siekiama kuo labiau sumažinti žalingą nuodijimo poveikį katalizatoriams tolimesnėse perdirbimo procesuose.

Hidrovalymo proceso katalizatoriai turi atlikti sekančias funkcijas:

- pašalinti nepageidaujamas priemaišas;
- skatinti hidronusierinimo ir hidronuazotavimo reakcijas;
- mažinti kokso susidarymą (Soni et al., 2010, 16 p.; Li et al., 2013, 245 p.; Леффлер, 2004, 153 p.; Sau et al., 2005, 112 p.; Mickevičius ir kt., 2010, 100 p.; Boahene et al., 2013, 101 p.).

Pramonėje hidrovalymo procese naudojami katalizatoriai yra sudėtingos kompozicijos, į kurias įeina:

- VIII grupės metalai: nikelis (Ni), kobaltas (Co), platina (Pt), paladis (Pd), kartais geležis (Fe);
- VI grupės oksidai ar sulfidai: molibdenas (Mo), volframas (W), kartais chromas (Cr);
- termiškai atsparūs nešėjai su dideliu mechaniniu stiprumu, turintys inertinių ar rūgštinių savybių;
- modifikatoriai.

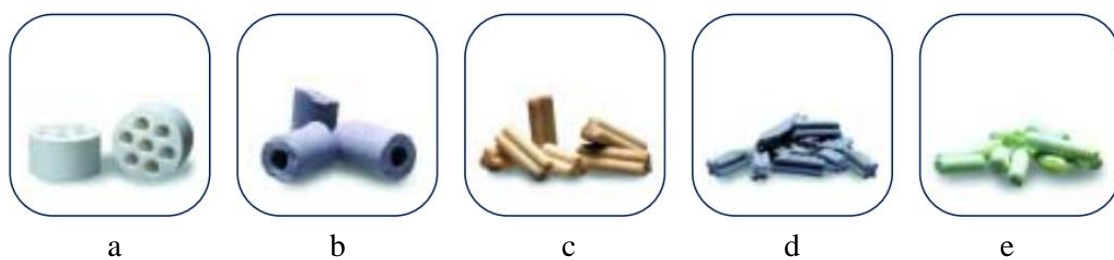
Nikelis, kobaltas, platina ar paladis suteikia katalizatoriui dehidro-hidrinimo savybių, tačiau jie nėra stabilūs kontaktiniams nuodams ir negali būti panaudoti atskirai hidrovalymo procesuose.

Molibdenas, volframas ir jų oksidai yra p-puslaidininkai, kaip ir nikelis, kobaltas, platina bei paladis. Molibdeno, volframo ir jų oksidų katalizinis aktyvumas, oksidacijos-redukcijos reakcijų atžvilgiu, paaiškinamas laisvų elektronų buvimu ant jų paviršiaus, skatinančių adsorbciją, chemisorbciją bei organinių molekulių skilimą. Tačiau molibdeno ir volframo dehidro-hidrinimo aktyvumas žymiai mažesnis nei nikelio, kobalto ir ypač platinos bei paladžio.

Molibdeno ir volframo sulfidai yra p-puslaidininkai (skylėti). Skylėtas laidumas yra priežastis heterolitinių reakcijų C–S, C–N, C–O ryšių skilimo heteroatominiuose junginiuose.

Nikelio ar kobalto derinys su molibdenu ar volframu suteikia jų mišiniams bei lydiniams bifunkcinių savybių – gebėjimą įgyvendinti vienu metu homolitinius bei heterolitinius reakcijas, o taip pat, stabilumą, esančių naftos žaliavos sudėtyje, sieros ir azoto junginių nuodingam poveikiui.

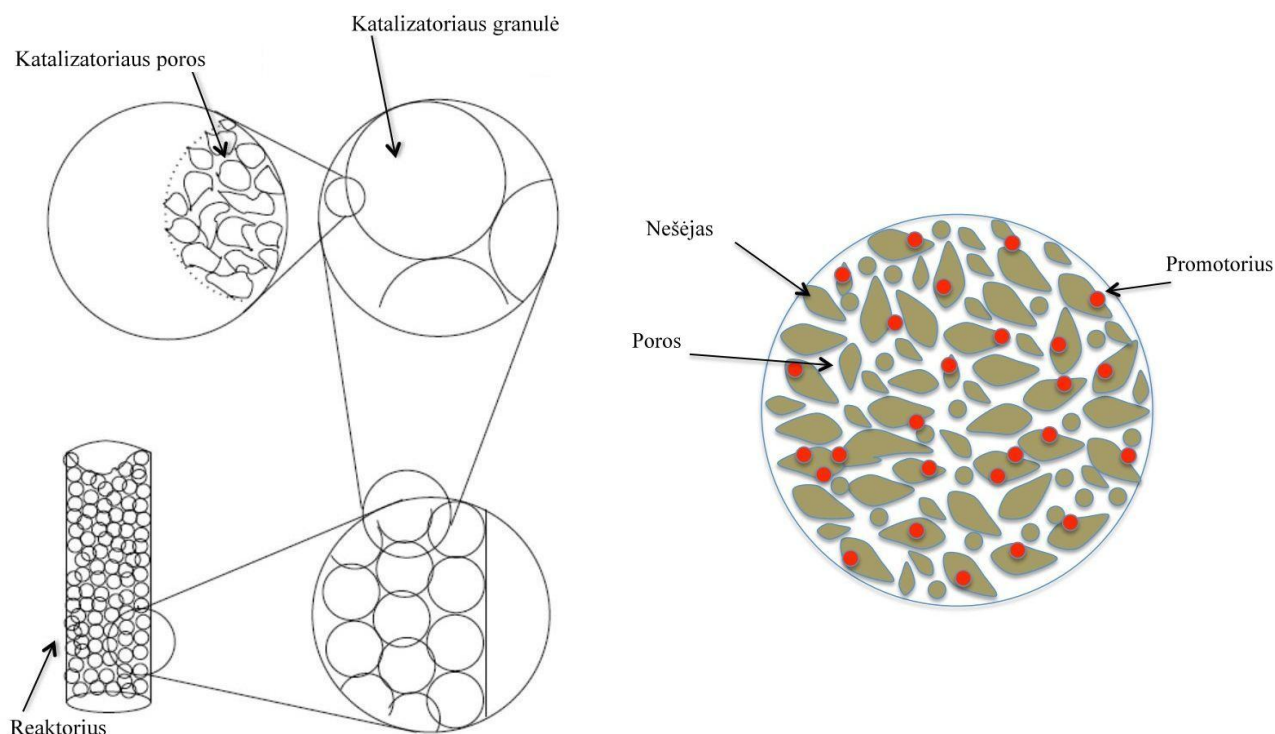
Katalizatoriai ant nešėjo, priklausomai nuo reaktoriaus tipo, gali būti tablečių, rutuliukų ar mikrosferų pavidalu (1 pav).



1 pav. Katalizatoriaus formos

a – 7-skylių tabletė, b – žiedo forma, c – triskiltis, d – keturskiltis, e – cilindro forma

2 paveiksle pavaizduota katalizatoriaus schema (Солодова и др., 2008, 10-11 p.; Yang et al., 2013, 165 p.; Ахметов, 2002, 565-566 p.; Ахметов, 2006, 766-767 p.; Fixed bed..., 2014; Topsoe Refinery..., 2013).



2 pav. Katalizatoriaus schema

Hidrovalymo procese kaip katalizatoriai plačiai naudojami (Ni, Co)Mo/Al₂O₃ sudėties katalizatoriai. Tai aliumo-kobalto-molibdeno (Al-Co-Mo) ir aliumo-nikelio-molibdeno (Al-Ni-Mo) katalizatoriai – ant aliuminio oksido (γ-Al₂O₃) yra užneštas molibdenas su kobalto ar nikelio promotoriais. Aliuminio oksidas Al₂O₃ naudojamas hidrovalyme kaip katalizatoriaus nešėjas dėl jo mažos kainos, prieinamumo ir paprastumo. Jis pasižymi dideliu aktyvumu suardant C-S, C-N ir C-O jungtis, prisotinant dvigubas jungtis, mažu aktyvumu nepageidaujamose C-C jungčių skilimo reakcijose, taip pat mažu aktyvumu polimerizacijos ir kondensacijos reakcijų atžvilgiu, dideliu terminiu stabilumu ir dideliu nejautrumu katalizatorių nuodams (Technologinis reglametas..., 2007; Mouli et al., 2011, 21 p.; Sundaramurthy et al., 2008 a, 204 p.;

Sundaramurthy et al., 2008 b, 560 p.; Nikulshin et al., 2014, 386 p.; Iino et al., 2014, 17 p.; Li et al., 2013, 245 p.; Leonova et al., 2014, 327 p.; Badoga et al., 2012, 67 p.).

Katalizatorių, (Ni, Co)-Mo pagrindu, gamybos technologija leidžia įvesti aktyvius komponentus į katalizinę sistemą du skirtingais būdais:

- struktūros formavimo komponentų granulių impregnavimas tirplais su aktyviais komponentais;
- aktyvių komponentų junginių ar jų tirpalų ir struktūros formavimo komponentų sumaišymas su tolimesniu gautos masės formavimu ar granuliacija.

Taip pat naudojamas šių dviejų būdų derinys: vieno aktyvaus komponento ir struktūros formavimo komponento sumaišymas, gautos masės formavimas, gautų granulių impregnavimas antru aktyviu komponentu.

Hidrovalymo katalizatorių pagrindiniu granuliavimo būdu yra ekstruzinis formavimas – tai aktyviu komponentu ir nešėjo sumaišymo būdas pavadintas soekstruzija. Todėl, yra tris aktyvių komponentų įvedimo būdai, gaminant hidrovalymo katalizatorius – impregnavimas, soekstruzija, soekstruzija-impregnavimas.

Katalizatoriaus, pagaminto soekstruzijos būdu, aktyvumas mažesnis nei katalizatoriaus, pagaminto impregnavimo būdu. Tačiau pramonėje soekstruzijos metodas naudojamas taip pat plačiai kaip ir impregnavimas dėl savo paprastos technologijos. Naudojant dviejų stadijų aliuminio oksido impregnavimo metodą, katalizatoriaus aktyvumą galima padidinti didinant molibdeno oksido kiekį, kuris adsorbuojamas nešėju iš tirpalo (Солодова и др., 2008, 19-20 p.).

Aliumo-kobalto-molibdeno (Al–Co–Mo) ir aliumo-nikelio-molibdeno (Al–Ni–Mo) katalizatoriuose nešėju yra γ -Al₂O₃ granulės, kurios yra impregnuojamos amonio molibdato [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O] ir kobalto nitrato [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] ar nikelio nitrato [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O] vandens tirpalais (Kan et al., 2011, 3405 p.; Nielsen et al., 2000, 376 p.; Awadallah et al., 2014, 144 p.).

Aliumo-kobalto-molibdeno ir aliumo-nikelio-molibdeno katalizatorių sudėtyje yra 2 – 4% Co ar Ni, ir 9 – 15% MoO₃. Prieš panaudojimą, katalizatoriai įsodrinami siera ir jų katalizinis aktyvumas žymiai išauga. Kobaltas ar nikelis su molibdenu sudaro tarpusavyje sudėtingus paviršinius junginius, kurie po sulfidinimo formuoja aktyvius sulfidinio tipo struktūras (Co_xMoS_y, Ni_xMoS_y). Įsodrinto siera katalizatoriaus aktyvumas tampa didesnis ir mažėja jo užsikoksuojamumas, o taip pat dvigubai padidėja jo tarpregeneracinis periodas.

1 lentelėje pateikiami aliumo-kobalto-molibdeno ir aliumo-nikelio-molibdeno katalizatorių charakteristikos.

1 lentelė. Aliumo-kobalto-molibdeno ir aliumo-nikelio-molibdeno katalizatorių charakteristikos

Rodiklis	Al-Co-Mo	Al-Ni-Mo
Aktyvūs komponentai. % masės:		
CoO	4,0	4,0
MoO ₃	12,0	12,0
Beriamas tankis, kg/m ³	680	680
Specifinis paviršiaus plotas, m ² /g	120	120
Granulų skersmuo, mm	4 – 5	4 – 5

Aliumo-kobalto-molibdeno katalizatorius ypač aktyvus sieros junginių hidrogenolizės reakcijose ir turi didelį terminį stabilumą. Aktyvus nesočių angliavandenilių, azoto ir deguonies junginių hidrinimo reakcijose bei naudojamas visų naftos frakcijų hidrovalyme.

Aliumo-nikelio-molibdeno katalizatorius, palyginus su aliumo-kobalto-molibdeno katalizatoriumi, labiau aktyvus aromatinių angliavandenilių ir azoto junginių hidrinimo reakcijose. Tačiau jo termostabilumo ir mechaninio stiprumo rodikliai yra mažesni nei aliumo-kobalto-molibdeno katalizatoriaus (Ахметов, 2002, 566-567 p.; Ахметов, 2006, 767-769 p., 8.12 lent.; Солодова и др., 2008, 11-12, 14 p.; Soni et al., 2011, 27 p.; Sundaramurthy et al., 2008 c, 20 p.).

Nuolat siekiama padidinti katalizatoriaus aktyvumą ir selektyvumą, taip pat, katalizatoriaus atsparumą dezaktyvacijai dėl padidinto heteroatominių junginių, metalų, asfaltenuų, dervų kiekių žaliavoje. Todėl, NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus naudojamas susiduria su vis didėjančiais ekologiniais apribojamais nustatomais kurams.

Pastaraisiais metais, siekiant pagerinti hidrovalymo katalizatorių aktyvumą bei selektyvumą naudojami įvairūs metodai:

- įvairūs paruošimo būdai;
- skirtingi nešėjai;
- įvairūs aktyvūs komponentai.

Nagrinėjami įvairūs katalizatorių priedai bei nešėjai, kurie daro įtaką katalizatoriaus aktyvumui. Tai ceolitai, amorfiniai aliumosilikatai, mezoporinės silicio medžiagos (MCM-41, SBA-15), metalų oksidai (ZrO₂, TiO₂), oksidų derinys (Al₂O₃-ZrO₂, Al₂O₃-TiO₂).

NiMo katalizatoriai ant Al₂O₃ gali būti modifikuoti tokiais priedais kaip F, Cl, SO₄, Zn, Mg, Na, P. Tyrimai parodė, kad fosforas (P) gali būti plačiai naudojamas kaip katalizatoriaus priedas, nes padidina katalizatoriaus aktyvumą hidronusierinimo ir hidronuazotavimo reakcijose.

Pastaraisiais metais mezoporinės silicio medžiagos, tokios kaip MCM-41, MCM-48, HMS, SBA-15, SBA-16, KIT-6 ir FSM-16 patraukė visuomenės dėmesį, kaip galimi nauji nešėjai hidrovalymo katalizatoriams.

MCM-41 nešėjas turi didesnę paviršiaus plotą, porų dydį, terminį stabilumą. Jis aktyvesnis hidrovalymo reakcijose.

SBA-15 yra aktyvesnis dėl didesnio paviršiaus ploto, porų skersmens, tvarkingos struktūros ir siauro porų pasiskirstymo. SBA-15 medžiaga turi aukštą šilumos, hidroterminį ir mechaninį stabilumą. Jo porų dydis sumažina katalizatoriaus užsikoksavimą ir gerina metalų konversijas. Šio nešėjo tekstūrinės savybės yra geresnės nei HMS, MCM ir tradicinių aliuminio nešėjų. Pastebėta, kad SBA-15 katalizatoriai yra 2 – 2,5 karto aktyvesni palyginus su Al_2O_3 katalizatoriais.

KIT-6 medžiaga turi didesnę paviršiaus plotą, porų dydį, terminį stabilumą. Ji aktyvesnė hidrovalymo reakcijose, be to ši medžiaga aktyvesnė nei SBA-15.

Taip pat, naftos perdirbimo pramonės dėmesį patraukė ir tokie įvairūs nešėjai, kaip amorfiniai ir mezoporiniai silicio-aliuminio oksidai bei cirkonio, titano, niobio mišrūs oksidai ir ceolitai. Jie pagerina katalizatorių tekstūrinės savybes, paviršiaus plotą bei didina jų aktyvumą hidrovalymo reakcijose. Labiausiai įdomus yra titano (Ti) oksidas. Šio oksido derinys su Al_2O_3 parodė 3 – 5 kartus didesnę aktyvumą hidrinimo reakcijose, didelį paviršiaus plotą bei terminį stabilumą (Badoga et al., 2014, 31 p.; Trejo et al., 2014, 1 p.; Villasana et al., 2014, 318 p.; Badoga et al., 2012, 67-68 p.; Sundaramurthy et al., 2008 b, 560-561 p.; Soni et al., 2010, 116-117 p.; Garcia-Vila et al., 2014, 310-311 p.; Boahene et al., 2013, 101 p.; Soni et al., 2013, 119-120 p.; Sundaramurthy et al., 2008 a, 204 p.; Samadi-Maybodi et al., 2011, 1667 p.; Song et al., 2012, 228 p.; Sundaramurthy et al., 2007, 239-240 p.; Ardiyanti et al., 2012, 122 p.).

NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorius naudojamas sunkios frakcijos (gazolio) hidrovalyme. Aliuminio modifikavimas TiO₂ pagerina ne tik hidronusierinimo, bet ir hidrinimo reakcijas. NiMo/Al₂O₃-TiO₂ privalumai prieš NiMo/Al₂O₃ katalizatorių:

- visų reakcijų geresnės konversijos negu katalizatoriaus gryno aliuminio nešėjo;
- tik 5% Ti yra pakankamai, kad padidinti hidronusierinimo, aromatinių bei metalų junginių hidrinimo reakcijas;
- ypač aktyvus aromatinių ir metalų junginių hidrinime;
- NiMo/Al₂O₃-TiO₂ iki 5 kartų aktyvesnis nei NiMo/Al₂O₃ (Herbert et al., 2005, 559-563 p.; Santes et al., 2005, 121-128 p.; Saih et al., 2005, 11-22 p.; Guevara-Lara et al., 2007, 99-108 p.).

NiMo/SBA-15 katalizatorius naudojamas gazolio hidrovalyme. NiMo/SBA-15 privalumas prieš NiMo/Al₂O₃ katalizatorių yra tas, kad jis yra aktyvesnis nei NiMo/Al₂O₃ hidronusierinimo reakcijose.

NiMo/SBA-15 trūkumai:

- hidronuazotavimo reakcijose NiMo/SBA-15 yra mažiau aktyvesnis už NiMo/Al₂O₃;
- kuo aukštesnė temperatūra, tuo daugiau sunaudojamas vandenilis (Sundaramurthy et al., 2008 a, 204-210 p.; Sundaramurthy et al., 2008 b, 560-568 p.; Soni et al., 2010, 116-125 p.).

NiP/SBA-15 katalizatorius naudojamas gazolio hidrovalyme. NiP/SBA-15 privalumai:

- NiP/SBA-15 aktyvesnis hidronusierinimo ir hidronuazotavimo reakcijose už NiMo/Al₂O₃ katalizatorių;
- NiP/SBA-15 > NiMoP/SBA-15 > NiMo/Al₂O₃.

NiMo/Al-SBA-15 katalizatorius naudojamas gazolio hidrovalyme. NiMo/Al-SBA-15 privalumai:

- NiMo/Al-SBA-15 aktyvesnis už NiMo/SBA-15 ir NiMo/B-SBA-15;
- NiMo/Al-SBA-15 ypač aktyvus hidronusierinimo reakcijose;
- nors yra nedidelis pagerėjimas hidronuazotavimo reakcijose, bet kombinuotas aktyvumas hidronusierinime ir hidronuazotavime yra geresnis už NiMo/SBA-15 ir NiMo/B-SBA-15;
- NiMo/Al-SBA-15 katalizatoriaus aktyvumas, esant porų skersmeniui iki 13 nm, hidronusierinimo ir hidronuazotavimo reakcijose didėja didėjant porų skersmeniui;
- NiMo/Al-SBA-15 > NiMo/SBA-15 > NiMo/B-SBA-15.

Tačiau NiMo/Al-SBA-15 katalizatoriaus trūkumas yra tame, kas hidronuazotavimo reakcijose yra mažiau aktyvus už NiMo/Al₂O₃ (Badoga et al., 2012, 67-84 p.; Sundaramurthy et al., 2008 b, 560-568 p.).

NiMo/KIT-6 katalizatorius naudojamas gazolio hidrovalyme. NiMo/KIT-6 privalumai:

- hidrovalymas su NiMo/KIT-6 aktyvesnis nei SBA-15, nes sukelia geresnę aktyvių dalelių dispersiją ir greitesnę reagentų bei produktų difuziją. Tai įmanoma nes šių medžiagų sistema ir struktūra gali kontroliuoti metalų oksidų dalelių dydį, apriboti klasterių augimą, patekančių į kanalų uždarą erdvę;
- aktyvesnis hidronusierinime ir hidronuazotavime nei NiMo/SBA-15 katalizatorius;
- NiMo/KIT-6 > NiMo/SBA-15 > NiMo/Al₂O₃ (Soni et al., 2010, 116-125 p.).

NiMo/(Al, Ti, Zr)-HMS. Šitie katalizatoriai siūlomi naudoti hidrovalymo procese. NiMo/Al(Ti, Zr)-HMS katalizatorių privalumai:

- katalizatoriai pasižymi geresniu hidrinimu, kataliziniu aktyvumu ir selektyvumu nei Al₂O₃.

- katalizinis aktyvumas ir selektyvumas mažėja tokia tvarka:

NiMo/Al–HMS > NiMo/Zr–HMS > NiMo/Ti–HMS > NiMo/HMS > NiMo/Al₂O₃
(Montesinos-Castellanos et al., 2008, 146-162 p.).

NiPMo/Ti–HMS katalizatorius naudojamas gazolio hidrovalyme. NiPMo/Ti–HMS privalumai:

- pasižymi aukštų aktyvumu ir selektyvumu hidronusierinime bei hidronuazotinime, palyginus su NiMo/HMS ar NiMo/Al₂O₃ katalizatoriais;
- NiPMo/Ti–HMS > NiPMo/HMS > NiMo/HMS > NiMo/Al₂O₃ (Boahene et al., 2011 b, 294-305.).

NiPW/Ti-HMS katalizatorius naudojamas gazolio hidrovalyme. Šio katalizatoriaus privalumai:

- NiPW/Ti-HMS aktyvus hidronusierinime bei hidronuazotinime;
- NiPW/Ti-HMS > NiPW/HMS > NiW/HMS > NiW/Al₂O₃ (Soni et al., 2011, 27-36 p.).

NiMo/Al₂O₃/F. Šitas katalizatorius siūlomas naudoti hidrovalymo procese. NiMo/Al₂O₃/F privalumai:

- NiMo/Al₂O₃/F aktyvesnis hidronuazotinimo reakcijose už NiMo/Al₂O₃;
- Gaunami geresnės kokybės produktai nei su NiMo/Al₂O₃;
- NiMo/Al₂O₃/F > NiMo/Al₂O₃ (Badoga et al., 2012, 67-84 p.; Kovacs et al., 2011, 237-243 p.).

Modifikuojant hidrovalymo katalizatorių su titano junginiais didėja katalizatoriaus darbo aktyvumas, stabilumas bei hidrovalymo proceso selektyvumas, be to, sumažėja vandenilio sunaudojimas ir netikslinių produktų išėiga, taip pat pagerėja katalizatoriaus regeneracijos savybės. Šios katalizatoriaus savybės pasiekiamos modifikuojant hidrovalymo katalizatorių titano oksidų, chloridų ar kompleksiniais tirpalais vandenyje arba organiniuose tirpikliuose. Titanas, hidrovalymo proceso katalizatoriuose, stabilizuoja aktyvių komponentų, esančių nešėjo paviršiuje, kristalitus. Regeneracijos metu, titanas, katalizuoja kokso oksidacijos reakcijas, dėl ko padidėja katalizinio aktyvumo atstatymo laipsnis. Be to, titano priedas, sumažina kokso susidarymo greitį ant katalizatoriaus paviršiaus, o tap pat, padidina granuliu atsparumą devėjimui ir mechaninį stiprumą.

Įvedant titano oksidą kaip hidrovalymo katalizatoriaus modifikatorių, jis pagerina žaliavos išvalymą nuo priemaišų ir tuo pačiu metu išlaiko pagerintus selektyvumą ir stabilumą. Be to, katalizuoja vandenilio pernešimo reakcijas, kas yra labai svarbu perdirdbant sunkią žaliavą, šiuo atveju yra sunkus vandenilio pernešimas prie katalizatoriaus paviršiaus (Maity et al.,

2001, 215-216 p.; Saih et al., 2005, 11 p.; Солодова и др., 2008, 22 p.; Ramirez et al., 2005, 54-55 p.; Song et al., 2012, 228 p.; Afanasiev, 2008, 734 p.; Klimova et al., 2001, 357 p.).

Katalizatoriaus dezaktivacija priklauso nuo katalizatoriaus naudojimo sąlygų bei reaktoriaus tipo. Esant normaliems darbo sąlygoms, katalizatoriaus dezaktyvacija vyksta nepertraukiamai ir palaipsniui per visą darbo ciklą. Taip pat katalizatoriaus dezaktyvacija kelia didelį susirūpinimą sunkiųjų naftos produktų hidrovalyme, nes ji labai priklauso nuo perdirbamos žaliavos savybių. Žaliavos sudėtyje esantys sieros, azoto bei metalų junginiai turi įtakos katalizatoriaus dezaktyvacijai – vyksta katalizatoriaus apsinuodijimas ir sukepinimas bei metalų ir kokso nusėdimas ant katalizatoriaus. Katalizatoriaus dezaktyvacija išskirstoma į tris etapus:

1. pradinė dezaktyvacija vyksta dėl kokso susidarymo;
2. vidutinė dezaktyvacija – katalizatoriaus apsinuodijimas ir katalizatoriaus porų užkimšimas metalo sulfidais;
3. pilnas katalizatoriaus aktyvumo praradimas – vyksta dėl stipraus difuzinio atsparumo, kurį įtakoja beveik pilnas porų užkimšimas.

Žaliavai keliami griežti reikalavimai, įskaitant drėgnumo ir mechaninių priemaišų kiekį. Padidėjęs drėgnumas turi įtakos katalizatoriaus stiprumui, didina korozijos intensyvumą. Žaliavoje neturi būti mechaninių priemaišų, nes patenkant į reaktorių jos nusėda ant katalizatoriaus paviršiaus ir sumažina jo darbo efektyvumą. Sunkios naftos frakcijos tai sudėtingi mišiniai, kuriuose yra ypač dideli sieros, azoto, metalų kiekiai. Siera yra pagrindinė nepageidajama priemaiša hidrovalymo žaliavoje, nes pagrindinai siera yra aukštamolekulinių junginių sudėtyje, o kokso susidarymas vyksta dėl aukštamolekulinių junginių žaliavoje. Todėl, pirmiausiai, svarbu pašalinti aukštamolekulinius junginius. Kokso susidarymas iš aukštamolekulinių žaliavos junginių kontroliuojamas žaliavos kokybe, įskaitant asfaltenų kiekį. Tam atliekami žaliavos tyrimai ir nustatomas angliavandenilių kiekis netirpstančių heptane.

Metalorganiniai junginiai irsta ir nusėda ant katalizatoriaus paviršiaus, be to, linę kauptis, blokuodami katalizatoriaus poras, mažina porų skersmenį, dėl ko sumažėja katalizatoriaus aktyvumas. Labiausiai kenkia tokie metalai kaip nikelis ir vanadis. Šarminiai metalai kaupiasi ant katalizatoriaus dėl nepakankamo žaliavos nudruskinimo ar dėl kontaktavimo su priedais. Šitie metalai yra nekontroliuojami nuodai.

Organiniai azoto junginiai, esantys žaliavoje, hidrovalymo metu virsta amoniaku. Didesnė dalis amoniako yra pašalinama iš reaktoriaus bloko praplaunant dujų-produktų mišinį vandeniu ir todėl jo poveikis katalizatoriaus dezaktyvacijai yra nežymus. Tačiau, baigiant paduoti praplovimo vandenį, amoniakas kaupiasi cirkuliuojančiose dujose ir grįžta į reaktorių, dėl ko

vyksta staigus katalizatoriaus aktyvumo mažėjimas. Atnaujinant praplovimo vandens padavimą, aktyvumas atsistatomas praktiškai pilnai.

Aukšta temperatūra, taip pat, turi įtakos katalizatoriaus dezaktyvacijai. Aukšta temperatūra gali skatinti nepageidaujamas reakcijas, kurias sunku kontroliuoti, dėl ko katalizatoriaus aktyvumas sumažėja. Vykstant nepageidaujamoms reakcijoms, sumažėja tikslinio produkto išeiga ir padidėja dujų bei kokso kiekiai.

Kokso susidarymas ant katalizatoriaus paviršiaus yra pagrindinė katalizatoriaus dezaktyvacijos priežastis, todėl katalizatoriaus regeneracija vykdoma išdeginant koksą (Elizalde et al., 2014, 221 p.; Klimov et al., 2014, 97-98 p.; Ткачев, 2006, 145-146 p.; Ахметов, 2002, 570-571 p.; Ахметов, 2006, 771 p.; БАННОВ, 2000, 202 p.; Elizalde et al., 2014, 1 p.; Torres-Mancera et al., 2014, 53 p.; Bharadwaj et al., 2013, 673 p.; Jarullah et al., 2011 a, 2165 p.; Madriz et al., 2013, 338-339 p.). Regeneracijos metu deguonis oksiduoja koksą, sierą ir jos junginius, didelės molekulinės masės angliavandenilius, kurie proceso reakcijų metu buvo nusėdę reaktoriuose ant katalizatoriaus. Išdeginimas vykdomas oro deguonimi, tiekiamu su inertinėmis dujomis (azotu). Sieros oksidai iš regeneracinių dujų pašalinami valant cirkuliuojančių dujų srautą 5 – 10% NaOH tirpalu (Technologinis reglametas..., 2007).

1.4. Hidrovalymo reaktoriai

Kiekvienas hidrovalymo įrenginys susideda iš atskirų blokų, kurie naudojami tam tikram tikslui: reaktoriaus blokas; vandenilinių dujų valymo nuo sieros vandenilio blokas; hidrogenizato stabilizacijos blokas. Hidrovalymo įrenginiai, skirti išvalyti įvairus naftos produktus, turi daug panašumų įrenginio aparatūroje bei reaktoriaus bloko schemose. Įrenginiai skiriasi galingumu, aparatų parametrais, technologiniu režimu, separacijų ir hidrogenizato stabilizacijų schemomis.

Reaktoriaus blokas. Į jį įeina šilumokaičiai dujų-žaliavos mišiniui pašildyti; krosnis; reaktoriai ar keli; separatoriai ir cirkuliuojančių dujų padavimas su kompresoriais. Tai pagrindinis blokas, kuriame vyksta hidrovalymas reaktoriuose ir atskiriamas dujų-produktų mišinys separatoriuose į skystus reakcijos produktus, angliavandenilines dujas ir cirkuliuojančias vandenilines dujas.

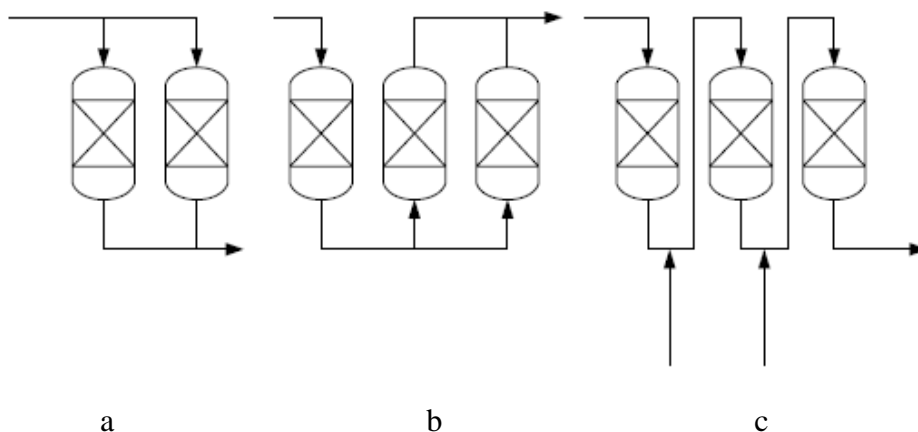
Stabilizacijos blokas. Į jį įeina šilumokaičiai ir stabilizacijos kolonos, kurios reikalingos išskirti nestabilų hidrogenizatą, kad išgauti stabilų produktą.

Cirkuliuojančių vandenilinių dujų ir angliavandenilinių dujų nuo sieros vandenilio monoetanolamino (MEA) tirpalu valymo blokas. Valymas vyksta atskiruose absorberiuose.

MEA tirpalo regeneracijos blokas – tai blokas į kurį įeina regenerorius-desorberis, dujų šilumokaitis-riboileris ir šilumos mainų aparatūra (Ахметов, 2002, 573 p.; Ахметов, 2006, 774 p.; Баннов, 2000, 203 p.).

Pagrindinis įrenginio aparatas yra reaktorius. Hidrovalymo procesas yra egzoterminis procesas, kuriuo metu vysta temperatūros kilimas išilgai reaktoriaus. Pašildytas žaliavos ir vandenilio mišinys paduodamas į reaktorių, kur mišinys praeina katalizatoriaus sluoksnį. Reaktoriuje sieros junginiai iš žaliavos paverčiami į vandenilio sulfidą, o azoto junginiai į amoniaką. Reaktoriuje vykstančios hidrovalymo reakcijos padidina temperatūrą, todėl reaktoriaus konstrukcija priklauso nuo žaliavos savybių, reaktoriuje vykdomų reakcijų tipo ir konversijos laipsnio. Pageidautina reaktoriaus temperatūros kontrolės sistema. Temperatūra įtakoja reagentų konversijos laipsnį, selektyvumą ir katalizatoriaus tarnavimo laiką. Aukšta temperatūra padidina kokso susidarymą, pakeičia selektyvumą link nepageidaujamų produktų, skatina katalizatoriaus dezaktyvaciją. Pagrindinis atrankos kriterijus tarp kiekvienos technologijos rūšies yra katalizatoriaus dezaktyvacija, kuri priklauso nuo žaliavoje esančių priemaišų, kurios apnuodija katalizatorių (Alvarez et al., 2008 a, 148 p.; Alvarez et. al., 2011, 3551 p.; Schweitzer et al., 2010, 313 p.; Rana et al., 2007, 1217 p.; Moqadam et al., 2013, 35 p.; Al-Dalama et al., 2006, 33 p.).

Reaktoriaus blokas paprastai susideda iš 1 – 3 reaktorių. Esant bloke dviem ar daugiau reaktoriams, jie tarpusavyje gali būti sujungti nuosekliai arba lygiagrečiai (3 pav.).

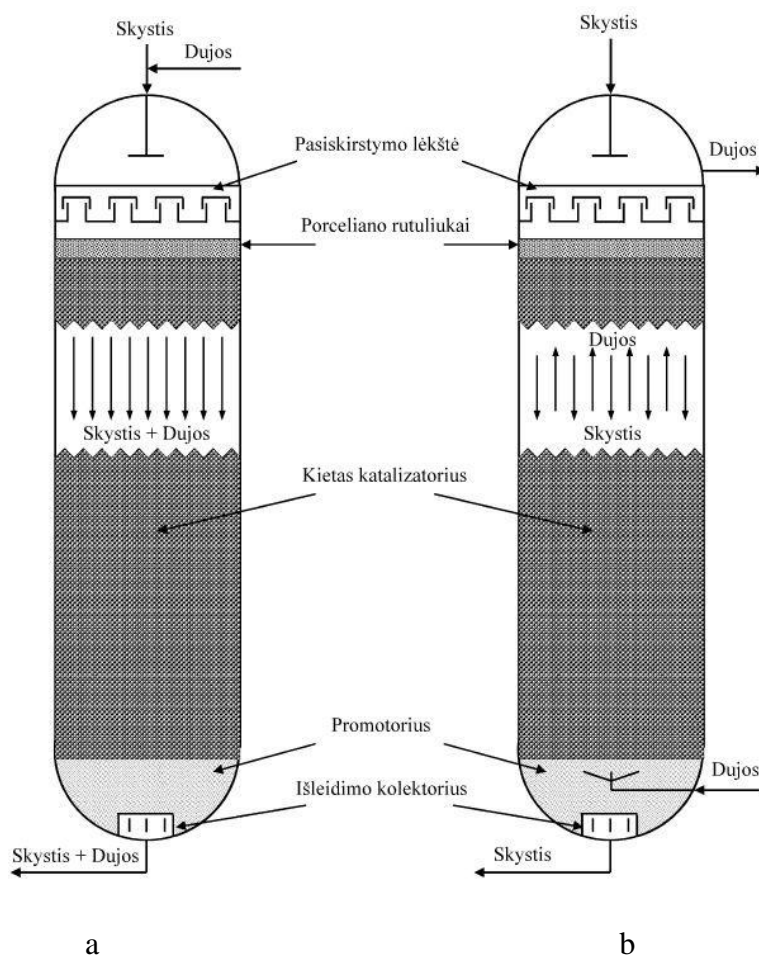


3 pav. Reaktorių sujungimo principinės schemos

a – lygiagretus sujungimas, b – nuoseklus-lygiagretus sujungimas, c – nuoseklus sujungimas

Sujungiant reaktorius lygiagrečiai svarbu palaikyti gerą dujų-žaliavos mišinio maišymą prieš išskirstymą į du srautus. Tai leidžia išvengti netolygų skystos fazės pasiskirstymą į reaktorius bei sumažina katalizatoriaus užsikimšimą viename iš reaktorių. Sunkesnei žaliavai geriausiai naudoti du arba tris nuosekliai sujungtus reaktorius (Ткачев, 2006, 154-155 p., 4.10 pav.; Солодова и др., 2008, 34 p.).

4 paveiksle pavaizduoti hidrovalymo reaktoriai, kuriuose yra lygiagretus ir priešpriešiniai dujų bei skysčio srautai.



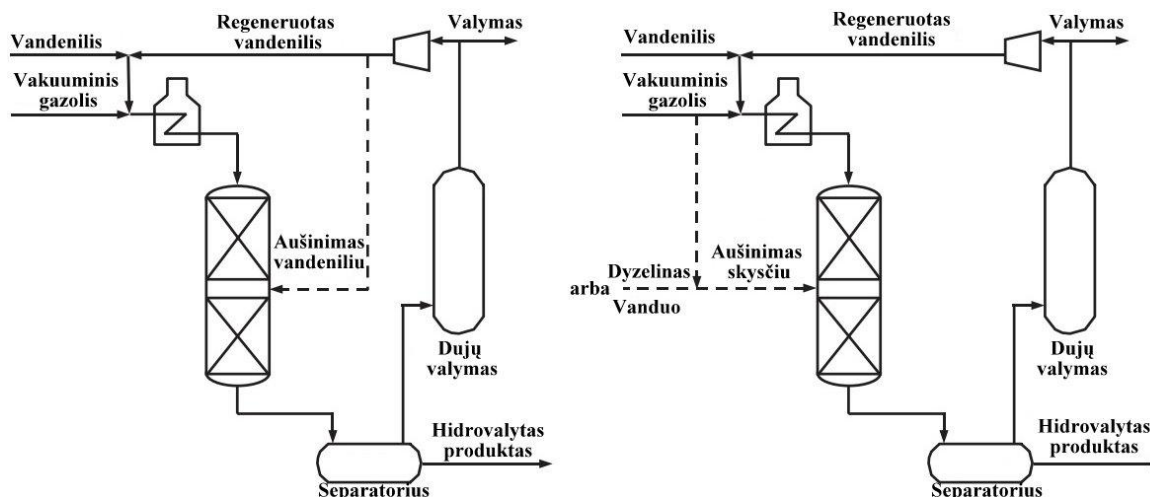
4 pav. Dujų ir skysčio srautai hidrovalymo reaktoriuose

a – lygiagretus srautų padavimas, b – priešpriešinis srautų padavimas

Priešpriešinis srautų padavimas yra efektyvesnis, lyginant su lygiagrečiu srautų padavimu. Vykdamt priešpriešinį srautų padavimą hidrovalymo procesas pagerėja. Esant priešpriešiniam srautų padavimui gauname mažesnį sieros junginių bei kitų priemaišų kiekį išvalytame produkte, nei esant lygiagrečiam padavimui (Mederos et al., 2001, 10, 21 p., 1 pav.).

Hidrovalant sunkiasias naftos frakcijas – vakuuminę gazolį, sunkiasias alyvas ir naftos liekanas, dėl didelio juose esančių sieros, aromatinių medžiagų ir kitų priemaišų kiekio, reakcijos metu išsiskiria didelis šilumos kiekis, dėl ko išilgai reaktoriaus stebimas staigus temperatūros padidėjimas. 5 paveiksle pavaizduotas srauto aušinimas hidrovalymo reaktoriuje.

Srauto aušinimas vandeniliu (5 a pav.) turi privalūmų – palaiko vandenilinėse dujose vandenilio koncentraciją, sumažina sieros vandenilio ir amoniako parcialinį slėgį, bei sumažina kokso susidarymą. Tačiau vandenilis turi mažą šiluminę talpą bei mažą suspaudimą. Aušinimas skysčiu (dyzelinu arba vandeniu) (5 b pav.) gali tapti perspektyviu būdu aušinti srautą dėl didelės šiluminės talpos ir didelio suspaudimo.



a
b
5 pav. Srauto aušinimas hidrovalymo reaktoriuje:

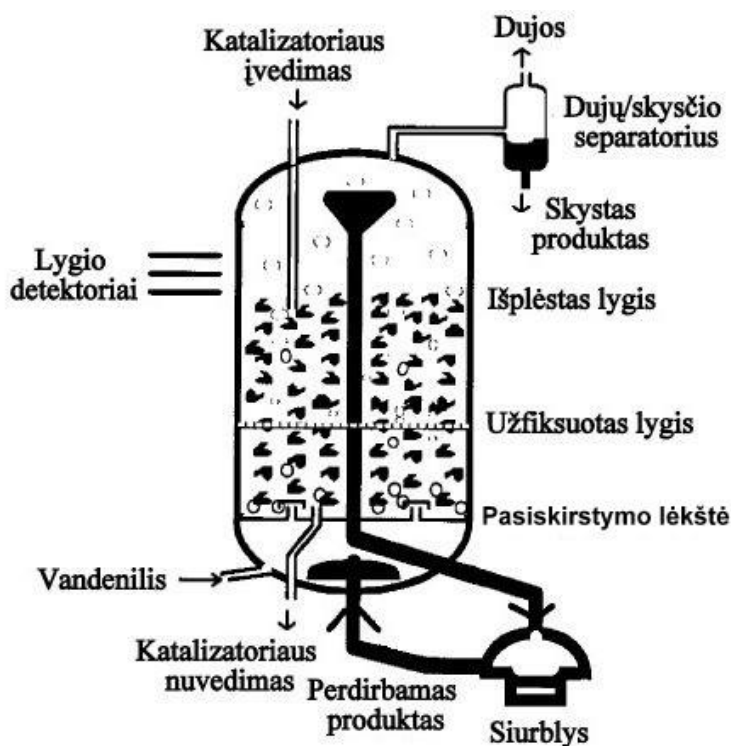
a – srauto aušinimas vandeniliu, b – srauto aušinimas skysčiu

Tačiau pagrindinis aušinimo skysčiu būdo trūkumas, lyginant su dujų aušinimu, yra tai, kad šitas būdas reikalauja didesnio tūrio reaktoriaus, norint pasiekti tą pačią konversiją. Be to, dyzelinas garuoja ir jo garai susimaišo su reaktoriuje esančiomis dujomis, o taip pat dyzeline esančios priemaišos patenka su skysta faze į antrą reaktoriaus katalizatoriaus sluoksnį, dėl ko gali padidėti apatinės reaktoriaus dalies temperatūra.

Vanduo, lyginant su dyzelinu, turi privalumų – aušinimo proceso metu vanduo visiškai išgaruoja, apie 3% mažina vandenilio slėgį ir stebimos žemesnės temperatūros reaktoriuje (Alvarez et al., 2008 b, 662-664, 671-672 p., 1 pav.)

Šiuolaikiniuose pramoniniuose įrenginiuose hidrovalymas vykdomas skirtingų tipų reaktoriuose: hidrovalymas vykdomas vienos sekcijos (vieno katalizatoriaus sluoksnio) reaktoriuje; dviejų ar daugiau sekcijų reaktoriuje (politropinis reaktorius); trijų fazių pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktoriuje (Ахметов, 2002, 581 p.; Ахметов, 2006, 781-782 p.).

Pseudoverdantis katalizatoriaus sluoksnis reaktoriuje (6 pav.) suteikia intensyvesnę kontaktuojančių fazių sumaišymą, reakcijų izoterminį režimą, žaliavos konversijos laipsnio palaikymą. Naftos frakcijose, ypač sunkesnėse frakcijose, padidinti kiekiai nepageidaujamų priemaišų turi didelę įtaką katalizatoriaus aktyvumui ir stabilumui. Pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktoriuje dalis katalizatoriaus periodiškai pašalinama iš reaktoriaus ir pašalinta dalis pakeičiama į šviežią arba regeneruotą katalizatorių. Tokiu būdu palaikomas katalizatoriaus aktyvumas.



6 pav. Hidrovalymo pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktorius

Tačiau pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktorius turi didelius gabaritus bei masę. Taip pat, pseudoverdančio katalizatoriaus sluoksnio reaktoriai dirba aukštuose vandenilio slėgiuose, yra sunkumų įvedant ir nuvedant katalizatorius, be to šitie reaktoriai reikalauja didelių kapitalinių ir eksploatacinių išlaidų, todėl iki šiol plačiai nenaudojami naftos perdirbimo pramonėje (Ахметов, 2002, 581-582 p.; Chenga et al., 2014, 228 p.; Ахметов, 2006, 781-782 p.; Al-Dalama et. al., 2006, 33-34 p., 1 b pav.).

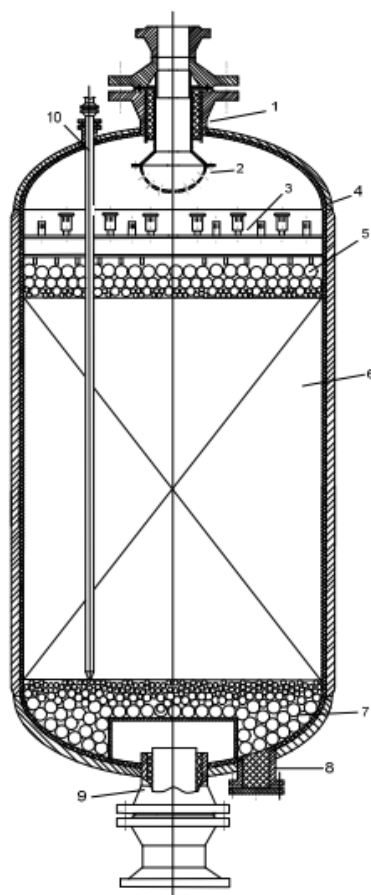
Pagrindiniai hidrovalymo procese naudojami stacionaraus katalizatoriaus sluoksnio reaktoriai – vienos sekcijos ar daugiau (politropinis reaktorius), kurie gali būti užkrauti vienu katalizatoriumi arba keleta katalizatorių su skirtingomis funkcijomis. Tai vertikalūs cilindriniai aparatai, turintys elipso formos dugnus. Reaktorių skersmuo ir aukštis priklauso nuo jų galingumo.

Dažniausiai reaktorius susideda iš tokių elementų, kaip:

- padavimo vamzdis;
- filtras – iš dujų-žaliavos srauto sulaiko koroziją sukeliančias medžiagas prieš srautui patenkant į reakcijos zoną;
- reaktoriaus skerspjūvyje srauto pasiskirstymo lėkštė – užtikrina ne tik skystos fazės tolygų pasiskirstymą katalizatoriaus sluoksnyje bei sulygina srauto garų greičius, bet ir sulaiko koroziją sukelenčias medžiagas;
- vienas arba keleta katalizatorių sluoksniai;
- katalizatoriaus palaikymo grotelės;

- lėkštė (lėkštės) tarsluoksniniam ataušinimui/maišymui ir lėkštė (lėkštės) antriam srauto pasiskirstymui;
- inertinės granuluotos medžiagos srauto pasiskirstymo optimizacijai;
- katalizatoriaus palaikymo inertinės granuluotos medžiagos – dėka jų išvengiama katalizatoriaus judėjimas, esant dideliame srauto greičiui bei sulauko koroziją sukėlenčias medžiagas;
- išleidimo vamzdis.

7 paveiksle pavaizduotas vienos sekcijos hidrovalymo reaktorius. Dujų-žaliavos srautas paduodamas pro vamzdį, esantį reaktoriaus viršutinėje dalyje, ir srauto purškintuvu paskirstomas reaktoriaus skerspjūvyje. Srauto purškintuvas leidžia išvengti netolygų paduodamo srauto pasiskirstymą virš katalizatoriaus sluoksnio. Tačiau šitas reaktoriaus elementas neužtikrina srauto pasiskirstymą skerspjūvyje vienu greičiu. Šiam tikslui įmontuojama pasiskirstymo lėkštė ir virš katalizatoriaus sluoksnio užberiamas inertinė medžiaga (porcelianiniai rutuliukai).



7 pav. Vienos sekcijos hidrovalymo reaktorius:

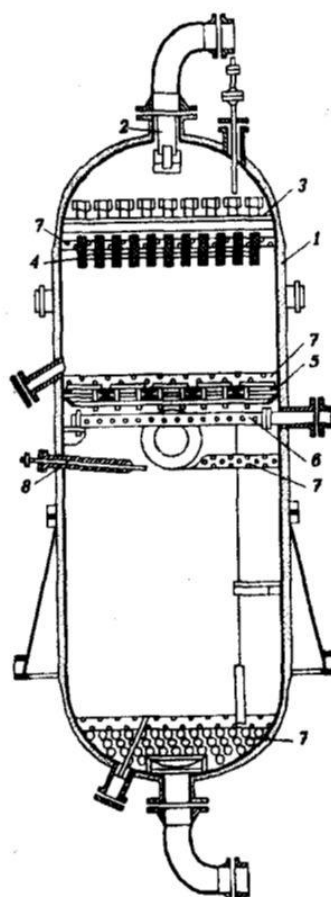
- 1 – žaliavos padavimas; 2 – srauto purškintuvas; 3 – pasiskirstymo lėkštė;
 4 – reaktoriaus korpusas; 5, 7 – porcelianiniai rutuliukai; 6 – katalizatoriaus sluoksnis;
 8 – katalizatoriaus ir porcelianinių rutuliukų šalinimo anga; 9 – produkto išėjimas; 10 – termopora

Katalizatoriaus sluoksnį gali sudaryti vienas katalizatorius arba vienas ant kito užberti keleta katalizatorių. Būtent katalizatoriaus sluoksnyje vyksta hidrovalymo reakcijos (Alvarez et al.,

2008 a, 148 p.; Klimov et al., 2014, 67 p.; Солодова и др., 2008, 35-38 p.; Ferreira et al., 2010, 322 p.; Al-Dalama et al., 2006, 33 p.; Ткачев, 2006, 162-165 p.). Tačiau naudoti vienos sekcijos reaktorius, ypač hidrovalant sunkiasias frakcijas, yra nesaugu. Pagrindiniai trūkumai yra katalizatoriaus dezaktyvacija ir kokso susidarymas, ypač hidrovalant kuo sunkesnę frakciją.

Hidrovalymo egzoterminės reakcijos, priklausomai nuo reakcijų sąlygų, konversijos laipsnio bei žaliavos savybių, gali sukelti didelį temperatūros padidėjimą reaktoriuje. Reakcijos temperatūra pagerina hidrovalymo reakcijas, tačiau skatina kokso susidarymą ir sumažina tikslinio produkto išeią, tuo pačiu didinant dujų išeią. Be to, aukšta temperatūra sumažina katalizatoriaus tarnavimo laiką (Alvarez et al., 2008 b, 663 p.; Ткачев, 2006, 164 p., 4.14 pav.; Elizalde et al., 2014; Alvarez et al., 2011, 3551 p.).

Norint geriau kontroliuoti temperatūrą bei prailginti katalizatoriaus tarnavimo laiką, šilumos kiekį reikia išskirti į keleta porcijų – padalinti reaktorių į daugiau sekcijų bei tarp jų įmontuoti įrenginius, mažinančius reakcijų šilumas (Alvarez et al., 2011, 3551 p.; Torres-Mancera et al., 2014, 153 p.). 8 paveiksle pavaizduotas dviejų sekcijų hidrovalymo reaktorius.



8 pav. Dviejų sekcijų hidrovalymo reaktorius:

- 1 – korpusas; 2 – srauto purškintuvas; 3 – pasikirstymo lėkštė; 4 – filtras; 5 – grotelės;
6 – vandenilio įvedimo kolektorius; 7 – porcelianiniai rutuliukai; 8 – termopora

Šio reaktoriaus korpusas pagamintas iš dvigubo plieno sluoksnio. Viršutinis katalizatoriaus sluoksnis beriamas ant grotelių, o apatinis – ant porcelianinių rutuliukų, kuriais pripildytas dugnas. Po grotelėmis įmontuojamas kolektorius, kuriuo paduodamos šaltos vandenilio dujos, perteklinei reakcijos šilumai sumažinti. Žaliava paduodama pro viršutinį vamzdį ir tolygiai pasiskirsto visame reaktoriaus skerspjūvyje. Pirmiausiai, žaliava praeina pro filtrą, esantį viršutiniame katalizatoriaus sluoksnyje, kad sulaikyti mechanines priemaišas. Dujų-žaliavos mišinys praeina katalizatoriaus sluoksnį abiejose sekcijose ir išleidžiamas iš reaktoriaus apatinės sekcijos (Ахметов, 2002, 575-576 p.; Ахметов, 2006, 776 p., 8.12 pav.).

Įmonė „Haldor Topsoe“ naudoja daugiasekcinį hidrovalymo reaktorių. Šio reaktoriaus schema pateikta 9 paveiksle.



9 pav. „Haldor Topsoe“ hidrovalymo reaktoriaus skerspjūvis

„Haldor Topsoe“ teigia, kad pastoviai tobulina reaktoriaus vidinį dizainą. „Haldor Topsoe“ reaktorių jungia tokie vidiniai elementai kaip skysčio pasiskirstymo lėkštė, numalšinimo maišytuvai, taip pat įleidimo difuzoriai, katalizatoriaus atramos sijos, grotelės ir išleidimo kolektorius. Įmonė „Haldor Topsoe“ pateikia šio reaktoriaus privalumus: savarankiško išvalymo purkštukai reikalauja mažiau priežiūros ir užtikrina geresnę našumą; lengvas ir greitas montavimas; užtikrina geresnę katalizatoriaus panaudojimą (Reactor internals..., 2013).

2. TYRIMO METODAI

2.1. Tyrimo objektas

AB „ORLEN Lietuva“ kombinuotas mazuto giluminio perdirbimo technologinis įrenginys (kompleksas) KT-1/1 sujungia į vieningą technologinį kompleksą mazuto vakuuminės rektifikacijos, gudrono visbrekingo, vakuuminio distiliato hidrovalymo, katalizinio krekingo, katalizinio krekingo produktų stabilizacijos, absorbcijos ir frakcionavimo, butanų-butenų frakcijos demerkaptanizacijos, katalizinio krekingo benzino hidrovalymo, metiltretbutilo eterio (MTBE) arba etiltretbutilo eterio (ETBE) gamybos, angliavandenilinių dujų valymo monoetanolamino (MEA) tirpalu procesus.

Be minėtų technologinių procesų, technologiniame įrenginyje numatyta vamzdinių krosnių darbo metu ir katalizinio krekingo katalizatoriaus regeneracijos metu susidariusių dūmų šilumos utilizacija bei technologinių srautų šilumos utilizacija.

Visi aukščiau išvardinti procesai ir vandenilio gamybos technologinis įrenginys bei fakelų ūkis, kuriame tvarkomos fakelinės dujos iš bendrovės (NPGG – naftos perdirbimo produktų gamyklos) technologinių objektų, sudaro vieną administracinį padalinį – Gamybos padalinį Nr. 2.

Gamybos padalinys Nr. 2 susideda iš šių administracinių įrenginių:

- įrenginys Nr. 1 – mazuto vakuuminės rektifikacijos ir gudrono visbrekingo technologiniai įrenginiai (sekcija S-001);
- įrenginys Nr. 2 – vakuuminio distiliato hidrovalymo technologinis įrenginys su angliavandenilinių ir vandenilinių dujų valymo monoetanolamino tirpalu bloku (sekcija S-100) ir metiltretbutilo eterio (MTBE) arba etiltretbutilo eterio (ETBE) gamybos technologinis įrenginys (sekcija MTBE) ir katalizinio krekingo benzino hidrovalymo technologinis įrenginys (sekcija S-500);
- įrenginys Nr. 3 – katalizinio krekingo (KK), rektifikacijos, absorbcijos ir dujų frakcionavimo technologinis įrenginys, su sieros junginių valymo iš technologinio kondensato bloku (sekcija S-200/300);
- įrenginys Nr. 4 – šilumos utilizacijos technologinis įrenginys ir apšildymo sistemomis (sekcija S-400);
- fakelų ūkis;
- vandenilio gamybos įrenginys (VGI) (Technologinis reglametas..., 2007).

Šio darbo tyrimo objektas – AB „ORLEN Lietuva“ įmonės sekcijos S-100 vakuuminio distiliato hidrovalymo technologinis įrenginys (detali schema pateikiama 1 priede). Pateikiamas supaprastintas technilogo proceso aprašymas (10 pav.).

Nevalytas vakuuminis gazolis į S-100 tiekiamas iš mazuto vakuuminės rektifikacijos sekcijos (S-001) kolonos K-601 į talpą T-106. Vakuuminis gazolis iš talpos T-106 vamzdynu patenka į mechaninio valymo filtrą F-101, sumaišomas su sistemoje cirkuliuojančiomis vandenilinėmis dujomis. Vakuuminis gazolis, susimaišęs su cirkuliuojančiomis vandenilinėmis dujomis, paduodamas į šilumokaičius TK-101/1,2,3,4, kuriuose pašildomas karštu reakcijos produktų srautu. Pašildytas vakuuminio gazolio ir cirkuliuojančių vandenilinių dujų mišinys paduodamas į KR-101, kur yra pašildomas ir paduodamas į R-101/1,2. Reaktoriuose R-101/1 ir R-101/2 reakcijos metu ant katalizatoriaus vyksta sieros junginių hidrinimas, išsiskiriant H₂S, taip pat dalinis hidrokrekingas, susidarant angliavandenilinėms dujoms, benzininėms ir dyzelinėms frakcijoms. Reakcijos produktų mišinys (hidrogenizatas) iš R-101/1,2 patenka į šilumokaičius TK-101/1,2,3,4 vamzdinę ertmę, kur atiduoda šilumą vandenilio dujų ir žaliavos mišiniui. Ataušinti srautai patenka į didelio slėgio karštąjį separatorių SP-101 separacijai, kur cirkuliuojančios vandenilinės dujos atskiriamos nuo hidrogenizato.

Iš separatoriaus SP-101 viršaus cirkuliuojančios vandenilinės dujos ir naftos produktų (dyzelinio distiliato) garai vamzdynu patenka į šilumokaičių TK-101/5,6 vamzdinę ertmę, kuriuose atiduoda šilumą cirkuliuojančioms vandenilinėms dujoms. Dalinai ataušintas cirkuliuojančių vandenilinių dujų ir dyzelinio distiliato mišinys paduodamas į orinius aušintuvus AO-101/1,2,3. Cirkuliuojančių vandenilinių dujų, dyzelinio distiliato ir vandens srautas iš AO-101/1,2,3 paduodamas į vandeninį aušintuvą AV-104, kuriame galutinai ataušinamas apytakinis vandeniu ir nukreipiamas į didelio slėgio šaltąjį separatorių SP-102. Separatoriuje SP-102 atskiriamos trys fazės – cirkuliuojančios vandenilinės dujos, dyzelinis distiliatas ir technologinis kondensatas. Dyzelinis distiliatas iš SP-102 paduodamas į koloną K-101. Technologinis kondensatas iš SP-102 išvedamas į sekcijos S-200 kondensato valymo bloką. Cirkuliuojančios vandenilinės dujos iš SP-102 išvedamos į separatorių SP-105. Separatoriuje SP-105 cirkuliuojančios vandenilinės dujos papildomai atskiriamos nuo dyzelinio distiliato likučių. Dyzelinis distiliatas iš SP-105 paduodamas į koloną K-101. Cirkuliuojančios vandenilinės dujos iš separatoriaus SP-105 nuvedamos į absorberį K-102 išvalymui nuo vandenilio sulfido MEA tirpalu.

Nestabilus vakuuminis gazolis iš didelio slėgio karštojo separatoriaus SP-101 tiekiamas į šilumokaičio TK-106 vamzdinę ertmę, kuriame pašildomas stabiliu vakuuminiu gazoliu. Pašildytas nestabilus vakuuminis gazolis iš TK-106 tiekiamas į krosnį KR-102, po to į K-101 vamzdyną. Kolona K-101 skirta vakuuminio gazolio rektifikavimui, kurio metu atskiriamas stabilus vakuuminis gazolis, dyzelinis distiliatas, benzininis distiliatas ir dujos.

Stabilus vakuuminis gazolis išvedamas iš K-101 apačios. Dyzelinis distiliatas nuo K-101 aklinosios lėkštės cirkuliuoja kaip K-101 tarpinis cirkuliacinis laistiklis. Iš kolonos K-101 viršaus angliavandenilinių dujų, vandens garo ir benzininės frakcijos garų mišinys paduodamas į orinius

aušintuvus AO-102/1,2 ataušinimui. Ataušintas ir dalinai sukondensuotas angliavandenilinių dujų, vandens garo ir benzininės frakcijos mišinys iš AO-102/1,2 paduodamas į vandens aušintuvą AV-105, kuriame ataušinamas apytakiniu vandeniu. Ataušintas ir sukondensuotas mišinys iš AV-105 tiekiamas į separatorių SP-103. Separatoriuje SP-103 atskiriamos angliavandenilinės dujos, benzininė frakcija ir technologinis kondensatas. Iš separatoriaus SP-103 angliavandenilinės dujos paduodamos į MEA bloko absorberį K-105. Benzinas iš SP-103 paduodamas kaip K-101 viršutinis cirkuliacinis laistiklis. Technologinis kondensatas iš SP-103 apačios susijungia su technologiniu kondensatu iš separatoriaus SP-102 ir paduodamas į sekcijos S-200 kondensato valymo bloką.

2.2. Hidrovalymo reaktorių skaičiavimo metodika

2.2.1. Reaktoriaus bloko materialinis balansas

Hidrovalymo proceso žaliavai apskaičiuojamas materialinis balansas ir rezultatai surašomi į lentelę.

Hidrovalyto vakuuminio gazolio išėiga

Hidrovalyto vakuuminio gazolio išėiga B_{VGO} (% masės) iš žaliavos lygi (Кондрашева и др., 2008, 16 p., 4 f.):

$$B_{VGO} = 100 - B_B - B_D - \Delta S \quad (1)$$

čia B_{VGO} – vakuuminio gazolio ir dyzelinio komponento suminė išėiga, % masės;
 B_B , B_D , ΔS – benzino, dujų ir pašalintos iš žaliavos sieros išėigos atitinkamai iš žaliavos, % masės.

Benzinas ir dujos susidaro pagrindinai sieros junginių hidrogenolizės metu ir jų išėigas (% masės) galima apskaičiuoti taikant (2) ir (3) formules:

$$B_B = \Delta S \quad (2)$$

$$B_D = 0,3\Delta S \quad (3)$$

Apskaičiuota vakuuminio gazolio išėiga tolimesniuose skaičiavimuose yra patikslinama, apskaičiuojant vandenilio kiekį, įeinantį į vakuuminio gazolio sudėtį po sieros junginių hidrogenolizės, nesočių bei aromatinių angliavandenilių hidrinimo.

Vandenilio sunaudojimas hidrovalymo procese

Vandenilis hidrovalymo proceso metu sunaudojamas:

1. sieros junginių hidrogenolizei;
2. nesočių angliavandenilių hidrinimui;
3. cirkuliuojančiose vandenilinėse dujose vandenilio koncentracijos palaikymui;
4. tirpimui hidrogenizate;
5. praradimui pro nesandarumus.

Vandenilio sunaudojimas cheminėse reakcijose priklauso nuo sieros, azoto, nesočių ir aromatinių angliavandenilių. Vandenilio sunaudojimas sieros junginių hidrogenolizei apskaičiuojamas taikant (4) formulę:

$$G_1 = m \cdot \Delta S \quad (4)$$

čia G_1 – 100%-nio vandenilio sunaudojimas, % masės nuo žaliavos;
 S – hidrovalymo metu pašalintas sieros kiekis, % masės nuo žaliavos;
 m – koeficientas, priklausantis nuo sieros junginio tipo (Солодова и др., 2008, 55 p.):

- sieros vandenilis – 0;
- sierra – 0,0625;
- merkaptanai – 0,062;
- sulfidai – 0,125;
- disulfidai – 0,0938;
- tiofenai – 0,25;
- benzotiofenai – 0,187;
- tiofanai – 0,125.

Kadangi naftos žaliavos sudėtyje yra įvairių sieros junginių, tai vandenilio sunaudojimą nustato kiekvieno junginio hidrogenolizei ir rezultatai sumuojami.

Hidrovalymo procese labiausiai stabilūs yra tiofeno junginiai, todėl skaičiavimuose priimama, kad visa likutinė sierra hidrogenizate yra tiofeninė, o visi kiti sieros junginiai pilnai išsiskaido.

Vandenilio sunaudojimas nesočių junginių hidrinimui apskaičiuojamas taikant (5) formulę:

$$G_2 = \frac{2\Delta C_N}{M} \quad (5)$$

čia G_2 – 100%-nio vandenilio sunaudojimas, % masės nuo žaliavos;
 ΔC_N – nesočių angliavandenilių kiekio žaliavoje ir hidrogenizate santykis,
 % masės nuo žaliavos;
 M – vidutinė žaliavos molinė masė, kuri apskaičiuojama taikant formulę (6):

$$M = 60 + 0,3\Delta t + 0,001\Delta t^2, \text{ kg/kmol} \quad (6)$$

čia t – vidutinė frakcijos virimo temperatūra, °C.

Vandenilio sunaudojimas tirpimui hidrogenizate (% masės) (Солодова и др., 2008, 59 p., 7.9 f.):

$$G_3 = \frac{x'_{H_2} \cdot M_{H_2} \cdot 100}{x'_{H_2} \cdot M_{H_2} + (1 - x'_{H_2}) \cdot M} \quad (7)$$

Molinė, ištirpinto hidrogenizate, vandenilio dalis apskaičiuojama iš aukšto slėgio dujų separatoriaus fazių pusiausvyros sąlygų:

$$x'_{H_2} = \frac{y'_{H_2}}{K_p} \quad (8)$$

čia x'_{H_2}, y'_{H_2} – skystos ir garų fazių vandenilio molinės dalis;

K_p – aukšto slėgio dujų separatoriaus sąlyguose fazių pusiausvyros konstanta, kuri lygi 30 (Кондрашева и др., 2008, 22 p.).

Vandenilio kiekio praradimas pro nesandarumus (% masės) apskaičiuojamas taikant (9) formulę (Кондрашева и др., 2008, 23 p., 17 f.):

$$G_4 = \frac{K_c \cdot 0,001 \cdot M_{H_2} \cdot 100}{22,4\rho} \quad (9)$$

čia K_c – vandenilinių dujų cirkuliacijos greitis, nm^3/m^3 ;

ρ – žaliavos tankis, kg/m^3 .

Vandenilio koncentracija sistemoje padidėja dėl angliavandenilinių dujų tirpimo skystame hidrogenizate ir vandenilio koncentracijos padidėjimo vandenilį turinčiose dujose. Kad palaikyti pastovų slėgį sistemoje, paduodamų ir susidarančių dujų tankis turi būti lygus išvedamų iš sistemos ir sunaudojamų cheminėse reakcijose dujų tankiui.

Bendras vandenilio sunaudojimas hidrovalymo proceso metu (% masės):

$$G_{H_2} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 \quad (10)$$

Šviežiaus vandenilio sunaudojimas hidrovalymo proceso metu (% masės):

$$G_{H_2}^0 = \frac{G_{H_2}}{M'_{H_2}} \quad (11)$$

čia M'_{H_2} – vandenilio kiekis šviežiose vandenilinėse dujose, % masės.

Hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinis balansas

Sieros vandenilio išėiga (% masės) apskaičiuojama taikant (12) formulę (Кондрашева и др., 2008, 27 p., 27 f.):

$$B_{H_2S} = \frac{\Delta S \cdot M_{H_2S}}{M_S} \quad (12)$$

čia M_{H_2S} , M_S – sieros vandenilio ir sieros molinės masės.

Balansinis sieros vandenilis sunaudoja vandenilio kiekį (% masės), kuris apskaičiuojamas taikant (13) formulę:

$$B_{H_2S_B} = B_{H_2S} - \Delta S \quad (13)$$

Vandenilio kiekis (% masės), įeinantis į hidrovalyto vakuuminio gazolio sudėtį:

$$G_{H_2VGO} = G_1 + G_2 - B_{H_2S_B} \quad (14)$$

Patikslinama hidrovalyto vakuuminio gazolio išėiga:

$$B'_{VGO} = B_{VGO} + G_{H_2VGO}, (\% \text{ masės}) \quad (15)$$

Duota frakcija išskiriama į vakuuminį gazolį ir dyzeliną.

Sausų dujų, nuvedamų iš įrenginio, išėiga susideda iš angliavandenilinių dujų, paduodamų su šviežiomis vandenilinėmis dujomis; dujų, susidariusių hidrogenolizės metu; hidrogenizatu absorbuoto vandenilio (Кондрашева и др., 2008, 29 p., 32 f.):

$$B_{SD} = G_{H_2}^0 \cdot (1 - G'_{H_2}) + B_D + G_3, (\% \text{ masės}) \quad (16)$$

čia G'_{H_2} – vandenilio kiekis vandenilinėse dujose, % masės.

Į reaktorių be žaliavos ir šviežių vandenilinių dujų paduodamos cirkuliojančios vandenilinės dujos. Vidutinė cirkuliuojančių vandenilinių dujų molinė masė (kg/kmol) apskaičiuojama taikant formulę (17):

$$M_{CVD} = \sum M_i \cdot y'_i \quad (17)$$

čia M_i – cirkuliojančių vandenilinių dujų komponentų molinė masė;

y'_i – komponentų molinė dalis cirkuliojančiose vandenilinėse dujose.

Cirkuliojančių vandenilinių dujų sunaudojimas 100 kg žaliavai (Солодова и др., 2008, 77 p., 8.16 f.):

$$G_{CVD} = \frac{100 \cdot K_c \cdot M_{CVD}}{22,4 \cdot \rho}, \text{ kg} \quad (18)$$

čia K_c – cirkuliojančių vandenilinių dujų cirkuliacijos greitis, nm^3/m^3 .

Bendras cirkuliojančių vandenilinių dujų sunaudojimas (kg/h) apskaičiuojamas taikant (19) formulę:

$$G_{CVD_b} = \frac{B \cdot G_{CVD}}{100} \quad (19)$$

Į lentelę surašomas hidrovalymo reaktoriaus materialinis balansas.

2.2.2. Šiluminis balansas

Hidrovalymo reaktoriaus šiluminis balansas užrašomas taikant (20) formulę (Кондрашева и др., 2008, 31 p., 35 f.):

$$Q_{\dot{z}} + Q_{CVD} + Q_S + Q_N = \sum Q_M \quad (20)$$

- čia $Q_{\dot{z}}$, Q_{CVD} – į reaktorių įvedamas šilumos kiekis kartu su šviežia žaliava ir cirkuliuojančiomis vandenilinėmis dujomis, kJ/h;
 Q_S , Q_N – išsiskyre šilumos kiekiai sieros junginių hidrogenolizės ir nesočių angliavandenilinių junginių hidrinimo reakcijų metu, kJ/h;
 Q_M – nuvedamas iš reaktoriaus šilumos kiekis kartu su reakcijos mišiniu, kJ/h.

Hidrovalymo metu reakcijos mišinio vidutinė specifinė šiluma keičiasi nežymiai, todėl reaktoriaus šiluminis balansas užrašomas taip (Кондрашева и др., 2008, 31 p., 37 f.):

$$G\bar{c}t_0 + \Delta S q_S + \Delta C_N q_N = G\bar{c}t \quad (21)$$

$$t = t_0 + \frac{\Delta S q_S + \Delta C_N q_N}{G\bar{c}} \quad (22)$$

- čia G – reakcijos mišinio kiekis, % masės;
 \bar{c} – reakcijos mišinio vidutinė specifinė šiluma, kJ/(kg·K);
 ΔS , ΔC_N – iš žaliavos išvalytų sieros ir nesočių angliavandenilių kiekiai, % masės;
 t , t_0 – temperatūros reaktoriaus įėjime ir sieros išvalymo metu, °C;
 q_S , q_N – sieros ir nesočių angliavandenilių hidrinimo šiluminiai efektai, kJ/kg.

Sieros junginių hidrogenolizės metu išsiskyres šilumos kiekis (kJ):

$$Q_S = \sum q_{S_i} \cdot g_{S_i} \quad (23)$$

- čia q_{S_i} – sieros junginių šiluminiai efektai, kJ/kg (Солодова и др., 2008, 68 p., 7.6 lent.);
 g_{S_i} – išskaidytų sieros junginių kiekis, kg.

Nesočių angliavandenilių hidrinimo metu išsiskyres šilumos kiekis q_N lygus 12600 kJ/mol, tada duotai žaliavai jis apskaičiuojamas taikant (24) formulę (Солодова и др., 2008, 68 p.):

$$Q_N = \frac{\Delta Q_N \cdot q_N}{M}, \text{ kJ} \quad (24)$$

Cirkuliuojančių vandenilinių dujų specifinė šiluma (kJ/(kg·K)):

$$C_{CVD} = \sum c_{P_i} \cdot y_i \quad (25)$$

- čia c_{P_i} – atskirų cirkuliuojančių vandenilinių dujų komponentų specifinė šiluma,

$\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (Кондрашева и др., 2008, 34 p., 7 lent.);

y_i – cirkuliuojančių vandenilinių dujų kiekvieno komponento masinė dalis.

Žaliavos garų entalpija (kJ/kg):

$$I_{\dot{z}}^{400} = 416,56(4 - \rho) - 308,99 \quad (26)$$

Žaliavos absoliutinė kritinė temperatūra:

$$t_{kr} = 1,05\Delta t + 160, \text{ }^\circ\text{C} \quad (27)$$

$$T_{kr} = t_{kr} + 273, \text{ K} \quad (28)$$

čia Δt – frakcijos vidutinė virimo temperatūra, $^\circ\text{C}$.

Privesta temperatūra:

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{kr}} \quad (29)$$

čia T – temperatūra reaktoriuje, K.

Kritinis žaliavos slėgis (MPa) apskaičiuojamas pagal (30) formulę:

$$P_{kr} = \frac{0,1T_{kr}\cdot K}{M} \quad (30)$$

$$K = \frac{1,216\sqrt[3]{\Delta t}}{\rho} \quad (31)$$

Privestas slėgis:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{kr}} \quad (32)$$

Entalpijos patikslinimas (kJ/kg):

$$\frac{\Delta I \cdot M}{T_{kr}} = 4,4 \frac{T_{pr}}{P_{pr}^3} \quad (33)$$

$$I_{\dot{z}}^{400'} = I_{\dot{z}}^{400} - \Delta I \quad (34)$$

Žaliavos specifinė šiluma ($\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$) apskaičiuojama taikant (35) formulę:

$$C_{\dot{z}} = \frac{I_{\dot{z}}^{400'}}{T} \quad (35)$$

Reaguojančio mišinio vidutinė specifinė šiluma ($\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$) (Танатаров и др., 1987, 183 p., 241 f.):

$$c' = \frac{\sum C_{\dot{z}_i} \cdot G_i + C_{CVD} \cdot G_{CVD}}{G} \quad (36)$$

čia ΣC_{zi} – kiekvieno žaliavos komponento specifinė šiluma, kJ/(kg·K);

G_i – žaliavos kiekvieno komponento kiekis, kg;

G – bendras reakcijos mišinio kiekis reaktoriaus įėjime, kg.

Temperatūra reaktoriaus išėjime (°C) apskaičiuojama taikant (37) formulę:

$$t = 400 + \frac{Q_S + Q_N}{G \cdot c'} \quad (37)$$

2.2.3. Katalizatoriaus sluoksnio reaktoriuje skaičiavimas

Katalizatoriaus tūris reaktoriuje (m^3) apskaičiuojamas taikant (38) formulę (Кондрашева и др., 2008, 39 p., 50 f.):

$$V_{KAT} = \frac{V_{\dot{z}}}{\omega} \quad (38)$$

čia ω – tūrinis žaliavos padavimo greitis, h^{-1} .

$V_{\dot{z}}$ – žaliavos garų tūris reaktoriuje (m^3/h), kuris apskaičiuojamas taikant (39) formulę:

$$V_{\dot{z}} = 22,4 \cdot \frac{(t+273)}{273} \cdot z \cdot \frac{0,1}{P} \cdot \frac{1}{360} \cdot \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (39)$$

čia t – ciklo pradžios temperatūra, °C;

P – slėgis reaktoriuje, MPa;

z – skystėjimo koeficientas (Танатаров и др., 1987, 58 p.).

Katalizatoriaus sluoksnio aukštis (m) (Солодова и др., 2008, 64 p., 7.18 f.):

$$H_{KAT} = \frac{V_{KAT}}{F} \quad (40)$$

čia F – reaktoriaus skerspjūvio plotas (m^2), kuris apskaičiuojamas taikant formulę (41):

$$F = \frac{V_M^s}{u} \quad (41)$$

čia V_M^s – žaliavos garų ir cirkuliuojančių dujų mišinio sekundinis tūris, m^3/s ;

u – linijinis žaliavos greitis reaktoriuje (0,3 – 0,4 m/s) (Солодова и др., 2008, 64 p.).

Žaliavos garų ir cirkuliuojančių dujų mišinio sekundinis tūris:

$$V_M^s = V_Z + V_{CD}^s \quad (42)$$

čia V_{CD}^s – cirkuliuojančių ir šviežių vandenilinių dujų sekundinis tūris (m^3/s), kuris apskaičiuojamas taikant (43) formulę:

$$V_{CD}^s = V_{CD} \cdot \frac{(t+273)}{273} \cdot Z \cdot \frac{0,1}{P} \cdot \frac{1}{360} \quad (43)$$

čia V_{CD} – cirkuliuojančių ir šviežių vandenilinių dujų tūris (m^3/s).

Cirkuliuojančių ir šviežių vandenilinių dujų tūris apskaičiuojamas taikant (44) formulę:

$$V_{CD} = \frac{K_c \cdot G_i}{\rho_t} \quad (44)$$

čia ρ_t – žaliavos tankis, esant reaktoriaus temperatūrai, $^{\circ}C$.

2.2.4. Slėgio nuostolių katalizatoriaus sluoksnyje skaičiavimas

Slėgio nuostoliai katalizatoriaus sluoksnyje (MPa) apskaičiuojami taikant (45) formulę (Кондрашева и др., 2008, 40 p., 57 f.):

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150 \cdot (1-\varepsilon)^2 \cdot 0,1 \cdot \mu \cdot u}{\varepsilon^3 \cdot d^2} + \frac{1,75 \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho \cdot u^2}{\varepsilon^3 \cdot d \cdot g} \quad (45)$$

čia ε – sluoksnio poringumas, m^3/kg ;

μ – dinaminis klampis, Pa·s;

d – dalelių vidutinis skersmuo, m;

ρ – garų tankis, kg/m^3 ;

g – laisvojo kritimo pagreitis, m/s^2 .

Dinaminis klampis apskaičiuojamas taikant Frosto formulę (46) (Солодова и др., 2008, 65 p., 7.25 f.):

$$\mu = T \cdot (6,6 - 2,25 \lg(M_{vid})) \cdot 10^{-8} \quad (46)$$

čia M_{vid} – vidutinė žaliavos ir cirkuliuojančių vandenilinių dujų molekulinė masė, kuri apskaičiuojama taikant (47) formulę:

$$M_{vid} = \frac{G_Z + G_{CVD}}{\frac{G_Z}{M_Z} + \frac{G_{CVD}}{M_{CVD}}} \quad (47)$$

Tankis apskaičiuojamas taikant (48) formulę:

$$\rho = \frac{G_z + G_{CVD}}{V_z + V_{CVD}} \quad (48)$$

čia V_z ir V_{CVD} – žaliavos ir cirkuliuojančių vandenilinių dujų tūriai atitinkamai, kurie apskaičiuojami taikant (39) formulę, m^3/h .

Naudojant gautus rezultatus apskaičiuojami slėgio nuostoliai katalizatoriaus sluosnyje, kurie neturi viršyti 0,3 MPa. Jeigu gauti rezultatai viršija duotą reikšmę, reikalinga keisti katalizatoriaus sluoksnio aukščio ir skersmens santykį (mažinti aukštį) (Кондрашева и др., 2008, 44 p.; Солодова и др., 2008, 66 p.).

3. TYRIAMOJI DALIS IR REZULTATŲ APTARIMAS

Vakuuminio gazolio hidrovalymo procesas skirtas sumažinti vakuuiniame gazolyje esančių priemaišų kiekį bei pagerinti katalizinio krekingo produktų išėigas ir kokybę, taip pat sumažinti sieros ir azoto junginių išmetimus į atmosferą.

Nagrinėjant AB „ORLEN Lietuva“ įmonės vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso technologinę liniją, nustatyta, kad vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus bloką sudaro du identiški lygiagrečiai sujungti vienasekciniai stacionaraus katalizatoriaus sluoksnio reaktoriai. Be to, įmonė vakuuminio gazolio hidrovalymo procese naudoja aliumo-nikelio-molibdeno NiMo/Al₂O₃ katalizatorių.

Tačiau nuolat griežtėjantys aplinkos apsaugos reikalavimai lėmė technologinės linijos patobulinimo. Hidrovalymo procesai efektyviau vyksta politropiniuose (daugiasekcinuose) reaktoriuose. Be to, dabar pasaulyje naudojami hidrovalymo katalizatoriai su įvairiais katalizatorių priedais ir nešėjais, kurie modifikuoja katalizatorius, pagerina jų savybes, tuo tarpu, pagerėja ir hidrovalymo procesas.

Atlikus atitinkamus vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus bloko skaičiavimus, panaudojus AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje gautus duomenis, pateikiami gauti rezultatai (2 priede).

3.1. Hidrovalymo reaktoriaus bloko technologinių charakteristikų nustatymas

3.1.1. Vandenilio sunaudojimas vakuuminio gazolio hidrovalymo procese

Vandenilio sunaudojamas hidrovalymo proceso metu apskaičiuojamas taikant (4 – 11) formules bei panaudojant AB „ORLEN Lietuva“ kokybės tyrimų centro ir vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso technologinio reglamento duomenis.

Proceso režimo parametrų duomenys pateikiami 2 lentelėje.

2 lentelė. Proceso režimo parametrai (Technologinis reglametas..., 2007)

Išėiga, t/metus	4050000
Slėgis reaktoriaus bloke, MPa	4
Temperatūra reaktoriaus bloko įėjime, °C	400
Tūrinis žaliavos padavimo greitis, h ⁻¹	1,2
Cirkuliuojančių vandenilinių dujų cirkuliacijos greitis, nm ³ /m ³	500

Iš 2 lentelės matome, kad vakuuminio gazolio hidrovalymo procese išvalyto vakuuminio gazolio išeiga sudaro 4050000 t/metus. Svarbiais hidrovalymo proceso parametrais yra slėgis reaktoriaus bloke, kuris AB „ORLEN Lietuva“ vakuuminio gazolio hidrovalymo procese lygus 4 MPa, ir temperatūra reaktoriaus bloko įėjime – 400 °C. Taip pat, hidrovalymo procesui svarbūs tūrinis žaliavos padavimo ir cirkuliuojančių vandenilinių dujų cirkuliacijos greičiai.

3 lentelėje pateikiamos hidrovalymo žaliavos charakteristikos, kurios nustatomos AB „ORLEN Lietuva“ kokybės tyrimų centre. Pateikiami nevalyto vakuuminio gazolio frakcijos virimo temperatūrų intervalas (304 – 574 °C); tankis, kuris lygus 923,30 kg/m³; taip pat sieros ir nesočių angliavandenilių kiekiai nevalyto vakuuminio gazolio sudėtyje.

3 lentelė. Žaliavos charakteristikos (AB „ORLEN Lietuva“ kokybės tyrimų centro duomenys)

Frakcinė sudėtis, °C	304 – 574
Tankis, esant 15 °C, kg/m ³	923,30
Sieros kiekis, % masės:	
bendras	1,73
merkaptanų	0,03
sulfidų	0,40
disulfidų	0,50
tiofenų	0,80
Nesočių angliavandenilių kiekis, % masės	9,00
Likusios sieros kiekis, % masės	0,23

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matome, kad nevalytame vakuuiniame gazolyje bendras sieros kiekis lygus 1,73 % masės. Po hidrovalymo proceso išvalytame vakuuiniame gazolyje sieros kiekis sumažėja iki 0,23 % masės.

4 lentelėje pateikiama paduodamų į įrenginį vandenilinių dujų sudėtis.

4 lentelė. Vandenilinių dujų sudėtis (Кондрашева и др., 2008, 40 p.):

Komponento kiekis	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	∑C ₄ H ₁₀	C ₅₊
Molinė dalis	0,850	0,700	0,500	0,200	0,100	↑
Masinė dalis	0,294	0,194	0,260	0,152	0,100	↑

Vandenilis hidrovalymo proceso metu sunaudojamas sieros junginių hidrogenolizei (G_1), nesočių angliavandenilių hidrinimui (G_2), tirpimui hidrogenizate (G_3), praradimui pro nesandarumus (G_4), cirkuliuojančiose vandenilinėse dujose vandenilio koncentracijos palaikymui (G_5). Vandenilio sunaudojimo vakuuminio gazolio hidrovalymo procese rezultatai pateikiami 5 lentelėje.

5 lentelė. Vandenilio sunaudojimas hidrovalymo procese

G_1	G_2	G_3	G_4	G_5	G_{H_2}
Masinė dalis					
0,241	0,047	0,015	0,048	0,010	0,362

Panaudojus AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje gautus duomenis, apskaičiuojamas vandenilio sunaudojimas vakuuminio gazolio hidrovalymo procese. Nustatyta, kad bendras vandenilio sunaudojimas (G_{H_2}) hidrovalymo proceso metu lygus 0,362 % masės nuo žaliavos.

Hidrovalymo proceso pagrindinis tikslas yra pašalinti sierą iš naftos bei jos produktų. Kuo sunkesnė žaliava, tuo daugiau sieros yra jos sudėtyje. Iš 5 lentelės matome, kad daugiausiai vakuuminio gazolio hidrovalymo procese vandenilis sunaudojamas sieros junginių hidrogenolizei (G_1) ir yra lygus 0,241 % masės. Vandenilio sunaudojimas nesočių angliavandenilių hidrinimui (G_2) apie 5 kartus mažesnis už sieros junginių hidrogenolizę ir yra lygus 0,047 % masės. Iš pateiktų rezultatų matome, kad mažiausiai vandenilis sunaudojamas cirkuliuojančiose vandenilinėse dujose vandenilio koncentracijos palaikymui (G_5) – 0,010 % masės.

3.1.2. Hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinis balansas

Vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso metu į reaktoriaus bloką paduodami nevalytas vakuuminis gazolis, kurio sudėtyje yra nepageidaujamų priemaišų – pagrindinai sieros; vandenilinės dujos bei cirkuliuojančios vandenilinės dujos.

Į reaktoriaus bloką paduodamų cirkuliuojančių vandenilinių dujų sudėtis pateikiama 6 lentelėje.

6 lentelė. Cirkuliuojančių vandenilinių dujų sudėtis (Кондрашева и др., 2008, 30 p.):

Komponentas	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$\sum C_4H_{10}$ ir aukščiau
Molinė dalis	0,720	0,200	0,050	0,020	0,010
Masinė dalis	0,192	0,427	0,201	0,103	0,077

Atlikus materialinio balanso skaičiavimus, taikant (12 – 19) formules bei panaudojus AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje gautus duomenis 7 lentelėje pateikiamas hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinis balansas.

7 lentelė. Hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinis balansas

Medžiagos	% masės	kg/h
<i>Paimta:</i>		
Nevalytas vakuuminis gazolis	100,00	454 331
Vandenilinės dujos	1,23	5 588
Cirkuliuojančios vandenilinės dujos	14,70	67 603
<i>Iš viso:</i>	115,93	527 522
<i>Gauta:</i>		
Hidrovalytas vakuuminis gazolis	90,84	412 714
Benzinas	1,50	6 815
Dyzelinas	5,90	26 805
Sieros vandenilis	1,59	7 224
Sausos dujos	1,33	6 042
Cirkuliuojančios vandenilinės dujos	14,70	67 603
Nuostoliai	0,07	319
<i>Iš viso:</i>	115,93	527 522

Iš 7 lentelės matome, kad po vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso gaunama 90,84 % masės hidrovalyto vakuuminio gazolio. Be to, hidrovalymo proceso metu be hidrovalyto vakuuminio gazolio gaunami nedideli kiekiai benzino bei dyzelino frakcijų. Vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso metu gauti benzinas ir dyzelinas naudojami kaip kolonos laistikliai. Benzino ir dyzelino išeigos lygios 1,50 % masės ir 5,90 % masės atitinkamai. Siera iš nevalyto vakuuminio gazolio pašalinama sieros vandenilio pavidalu. Iš pateiktų rezultatų, matome, kad pašalintas sieros kiekis, sieros vandenilio pavidalu, sudaro 1,59 % masės. Vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso nuostoliai yra nedideli ir sudaro 0,07 % masės.

3.1.3. Šiluminis balansas

Atlikus atitinkamus šiluminius skaičiavimus, taikant (20 – 37) formules, gauti rezultatai pateikiami 8 lentelėje.

8 lentelė. Reaktoriaus bloko šiluminio balanso skaičiavimų rezultatai

Q_S	Q_N	C_{CVD}	C_Z	c_z	t
kJ	kJ	kJ/(kg·K)	kJ/(kg·K)	kJ/(kg·K)	°C
8952,00	2558,00	5,47	1,30	1,82	454,64

Hidrovalymo procesas yra egzoterminis procesas, kuriuo metu išsiskiria dideli šilumos kiekiai, ypač hidrovalant sunkias frakcijas. Apskaičiuojami sieros junginių hidrogenolizės metu bei nesočių angliavandenilių hidrinimo metu išsiskyrę šilumos kiekiai. Iš pateiktų rezultatų, matome, kad sieros junginių hidrogenolizės metu išsiskyręs šilumos kiekis (Q_S) apie 3,5 kartų didesnis nei hidrinant nesočius angliavandenilius (Q_N). Nustatyta, kad sieros junginių hidrogenolizės metu išsiskyręs šilumos kiekis lygus 8952,00 kJ, o nesočių angliavandenilių hidrinimo metu išsiskiria 2558,00 kJ šilumos.

Tam, kad apskaičiuoti reaguojančio mišinio specifinę šilumą (c_z), reikalinga apskaičiuoti cirkuliuojančių vandenilinių dujų (C_{CVD}) bei žaliavos (C_Z) specifines šilumas, atlikus papildomus skaičiavimus. Po reaguojančio mišinio specifinės šilumos apskaičiavimo, šiluminiuose skaičiavimuose gauti duomenys leidžia apskaičiuoti temperatūrą reaktoriaus bloko išėjime.

Vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso lemiantis faktorius yra temperatūra reaktoriuje proceso metu, kurios dydis priklauso nuo žaliavos, katalizatorių rūšies bei kitų technologinių parametrų. Iš 8 lentelėje pateiktų rezultatų, matome, kad temperatūra reaktoriaus bloko išėjime lygi 454,64 °C. AB „ORLEN Lietuva“ vakuuminio gazolio hidrovalymo proceso temperatūra reaktoriaus bloko išėjime, panaudojant NiMo/Al₂O₃ katalizatorių, viršija technologiniame reglamente nurodytą didžiausią leistiną temperatūrą 420 °C. Padidinta temperatūra skatina kokso susidarymą, todėl galima teigti, kad katalizatorius yra nepilnai išnaudojamas. Vienu iš sprendimų būtų modernizuoti esamus vienasekcijinius hidrovalymo reaktorius į daugiasekcijinius, dėl jų pranašumo prieš vienos sekcijos reaktorius.

3.1.4. Katalizatoriaus sluoksnis reaktoriuje

NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus sluoksnis vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriuje apskaičiuojamas taikant (40) formulę. Tam kad apskaičiuoti katalizatoriaus sluoksnio dydį, atliekami papildomi skaičiavimai taikant (38 – 44) formules. Gauti rezultatai pateikiami 9 lentelėje.

9 lentelė. Katalizatoriaus sluoksnio skaičiavimų rezultatai

$V_{\dot{z}}$	V_{CD}	F	V_{KAT}	H_{KAT}
m ³ /h	m ³ /h	m ²	m ³	m
228,42	329413,94	14,26	190,35	14

Nustatyti žaliavos garų ($V_{\dot{z}}$) bei cirkuliuojančių ir svežių vandenilinių dujų (V_{CD}) tūriai, kurie lygus 228,42 m³/h ir 329413,94 m³/h atitinkamai. Reaktoriaus skerspjūvio plotas (F) lygus 14,26 m².

Iš 9 lentelėje pateiktų rezultatų, matome, kad katalizatoriaus tūris (V_{KAT}) lygus 190,35 m³. Atlikus reikalingus papildomus skaičiavimus, apskaičiuojamas katalizatoriaus sluoksnis (H_{KAT}). Nustatyta, kad vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus bloko NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus sluoksnio aukštis lygus 14 m (14000 mm). Reaktoriaus blokas susideda iš dviejų reaktorių, todėl kiekviename reaktoriuje NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus sluoksnio aukštis lygus 7 m (7000 mm).

Naujų katalizatorių paieškoje buvo nustatyta, kad NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorius yra ypač aktyvus vakuuminio gazolio hidrovalymo procese. Siūlau vietoj naudojamo NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus vakuuminio gazolio hidrovalymo procese AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje naudoti NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių. 10 lentelėje pateikiamos NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatoriaus charakteristikos.

10 lentelė. NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatoriaus charakteristikos (Herbert et al., 2005, 560 p.)

Beriamas tankis, kg/m ³	820
Specifinis paviršiaus plotas, m ² /g	182
Poringumas, m ³ /kg	0,43

NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatoriaus paviršiaus plotas lygus 182 m²/g, o NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus – 120 m²/g. Palyginus šių katalizatorių paviršiaus plotus matome, kad NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorius 1,5 kartus aktyvesnis už NiMo/Al₂O₃ katalizatorių. Todėl panaudojus NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių, siūlau 1,5 karto sumažinti esama katalizatoriaus sluoksnio aukštį kiekviename reaktoriuje iki 4,6 m (4600 mm).

3.1.5. Slėgio nuostoliai katalizatorių sluoksniuose

Apskaičiuojami naudojamo NiMo/Al₂O₃ ir siūlomo NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių slėgio nuostoliai sluoksniuose. Tam, kad apskaičiuoti slėgio nuostolius katalizatoriaus sluoksnyje reikalinga apskaičiuoti reakcijos mišinio parametrus. 11 lentelėje pateikiami reakcijos mišinio tankio (ρ), molinės masės (M_{vid}) bei dinaminio klampio (μ) gauti rezultatai.

11 lentelė. Reakcijos mišinio apskaičiuoti parametrai

ρ	M_{vid}	μ
kg/m ³	kg/kmol	Pa·s
40,10	51,79	1,92·10 ⁻⁵

NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus sluoksnio poringumas lygus 0,47 m³/kg, o NiMo/Al₂O₃-TiO₂ – 0,43 m³/kg. Apskaičiuojami abiejų katalizatorių slėgio nuostoliai sluoksniuose taikant (45) formulę.

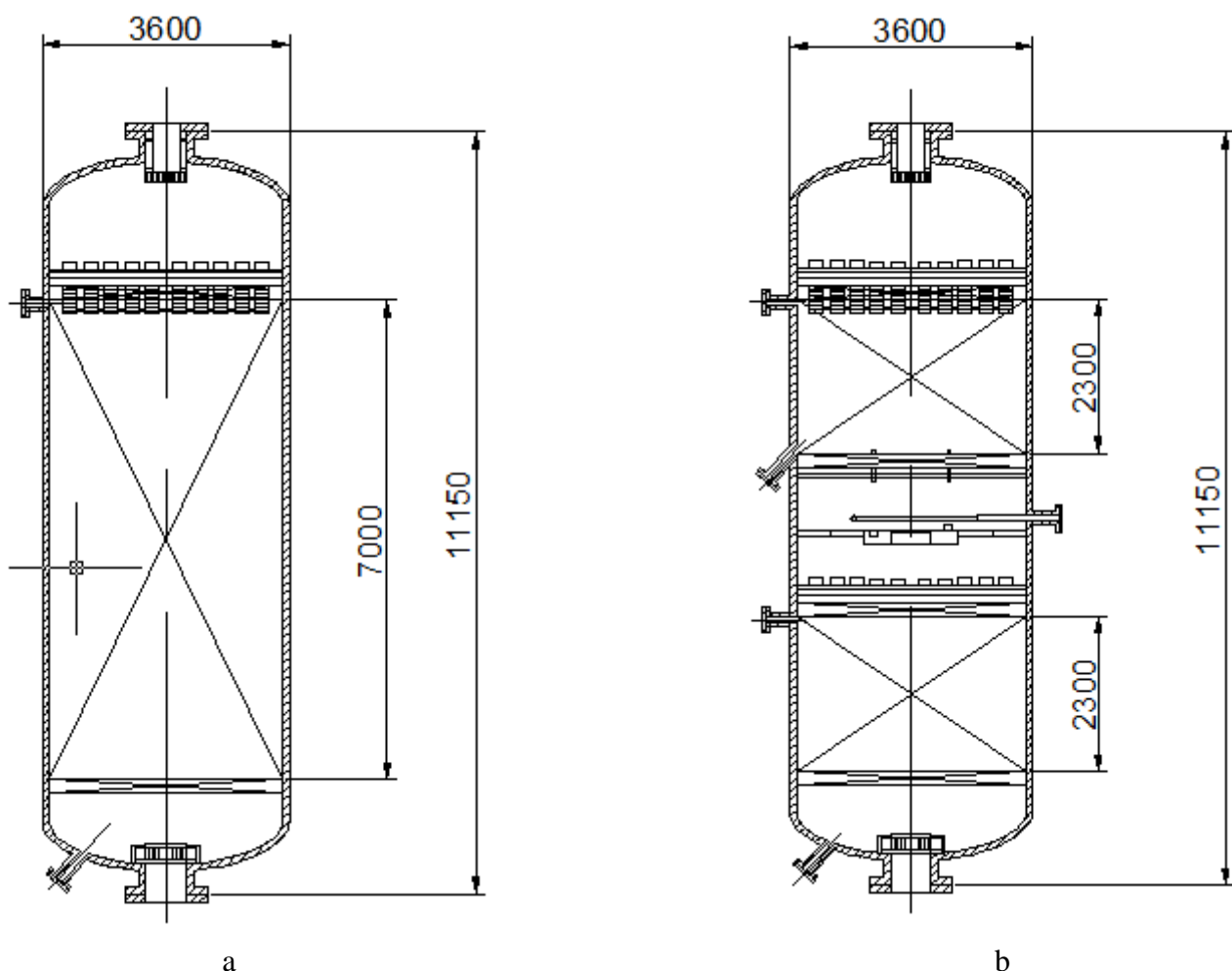
Nustatyta, kad vakuuminio gazolio hidrovalymo procese naudojamo NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus slėgio nuostoliai lygus 0,104 MPa. Siūlomo NiMo/Al₂O₃-TiO₂ hidrovalymo katalizatoriaus slėgio nuostoliai sluoksnyje yra mažesni nei NiMo/Al₂O₃ katalizatoriaus slėgio nuostoliai ir lygus 0,096 MPa.

3.2. Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus modernizavimas

Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus bloko modernizavimo rekomendacijos pateikiamos remiantis atliktais skaičiavimais ir gautais rezultatais. Kaip matome iš rezultatų, temperatūra esamame AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje hidrovalymo reaktoriaus bloko išėjime 34,64 °C viršija didžiausią leistiną temperatūrą 420 °C. Temperatūros padidėjimas skatina kokso susidarymą, tuo tarpu, sumažėja katalizatoriaus aktyvumas bei tarnavimo laikas, sumažėja hidrovalyto produkto išeiga.

AB „ORLEN Lietuva“ vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus bloką sudaro du vienasekcijiniai reaktoriai. Atsižvelgiant į gautų rezultatų duomenis, tikslingiausia būtų esamus reaktorius patobulinti ir siūlau katalizatoriaus sekciją išskirti į dvi sekcijas, išliekant vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorių pagrindiniams parametrams – aukščiui (11150 mm) ir skersmeniui (3600 mm) (3 priedas). Abu esami įmonėje hidrovalymo reaktoriai yra identiški, todėl pateikiamas vieno reaktoriaus patobulinimas, nors modernizavimo rekomendacija taikoma abiem reaktoriams.

Vakuuminio gazolio hidrovalymo esamo ir rekomenduojamo reaktorių skerspjūviai pavaizduoti 11 paveiksle.



11 pav. Vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriai:

a – esamas vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorius;

b – rekomenduojamas vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorius

Dujų-žaliavos srautas rekomenduojamame reaktoriuje, kaip ir esamame reaktoriuje, paduodamas pro padavimo vamzdį, esantį reaktoriaus viršutinėje dalyje. Srauto pasiskirstytojas bei pasiskirstymo lėkštė užtikrina dujų-žaliavos tolygų pasiskirstymą katalizatoriaus sluoksnyje. Skirtingai nuo esamų hidrovalymo reaktorių, rekomenduojamuose reaktoriuose katalizatoriaus sluoksnis dalijamas į du sluoksnius. Srautas praeina pro filtrą, esantį pirmoje sekcijoje viršutinėje katalizatoriaus dalyje. Hidrovalymo reakcijos yra egzoterminės, todėl pertekliniai šilumai sumažinti, tarp dviejų katalizatorių sluoksnių įmontuojamas reakcijos mišinio srauto aušinimo kolektorius. Be to, aušinimas užtikrintų geresnį katalizatoriaus panaudojimą, nes sumažėtų kokso susidarymas ant katalizatoriaus paviršiaus ir padidėtų katalizatoriaus tarnavimo laikas. Praeinant pirmą katalizatoriaus sluoksnį, reakcijos mišinys paduodamas į antrą sekciją. Reakcijos mišinys praeina pro pasiskirstymo lėkštę, kad srautas tolygiai pasiskirstytų katalizatoriaus sluoksnyje.

Srautui praeinant apatinę sekciją, gautas hidrogenizatas nuvedamas pro reaktoriaus apatinę dalį į tolimesnius hidrovalymo proceso įrenginius.

Dabar naftos pramonėje kaip hidrovalymo katalizatoriai naudojami įvairūs NiMo modifikuoti katalizatoriai, kurie, palyginus su senais, turi geresnes savybes. AB „ORLEN Lietuva“ įmonėje vakuuminio gazolio hidrovalymo procese, dėl savo savybių, siūlau naudoti NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių, kuris turi pranašumų palyginus su dabar naudojamu NiMo/Al₂O₃ katalizatoriumi. Nustatyta, kad panaudojus NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių, vietoj NiMo/Al₂O₃, katalizatoriaus, sluoksnio aukštis gali būti sumažinamas iki 1,5 karto. Modernizuojant esamus vienasekcijinius vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorius į dvejų sekcijų vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktorius bei panaudojus NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių, kiekvienoje sekcijoje katalizatoriaus sluoksnio aukštis yra lygus 2300 mm.

Tikslinga būtų vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriuose kiekvieną katalizatoriaus sluoksnį įjungti į atskirus regeneracijos ciklus. Esant pastoviai ar periodinei katalizatoriaus cirkuliacijai sistemoje “reaktorius – kompresijos įrenginys – regeneratoriumis – reaktorius” galima būtų sukurti proceso nepertraukiamumą ir tuo būdu padidinti proceso našumą, padidinti katalizatoriaus eksploatacijos trukmę. Todėl yra būtinas šio darbo tęstinumas tiriant katalizatoriaus regeneracijos procesus ir sukuriant naują (ar pagal esamas sąlygas modernizuotą) regeneracijos sistemą.

IŠVADOS

1. AB „ORLEN Lietuva“ vakuuminio gazolio hidrovalyme naudojamas NiMo/Al₂O₃ katalizatorius. Naujų katalizatorių paieškoje buvo nustatyta, kad dabar naudojami žymiai kokybiškesni hidrovalymo katalizatoriai. Siūlau vakuuminio gazolio hidrovalyme panaudoti NiMo/Al₂O₃-TiO₂ hidrovalymo katalizatorių. Palyginus esamo naudojamo katalizatoriaus savybes su rekomenduojamu katalizatoriumi, nustatyta, kad NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorius turi tokius pranašumus:

- NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorius yra iki 5 kartų aktyvesnis už NiMo/Al₂O₃ katalizatorių;
- geresnės hidrovalymo bei regeneracinės savybės;
- sumažėja vandenilio sunaudojimas;
- sumažėja kokso susidarymo greitis.

2. AB „ORLEN Lietuva“ vakuuminio gazolio hidrovalyme naudoja vieno stacionaraus katalizatoriaus sluoksnio reaktorius. Tačiau, nustatyta, kad esamame vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriaus bloke yra padidėjusi temperatūra iki 40 °C virš technologiniame reglamente nurodytos didžiausios leistinos temperatūros reikšmės 420 °C. Šiuo atveju, nėra racionaliai išnaudojamas katalizatorius. Dviejų katalizatorių sluoksnių reaktoriai sudarytų galimybę sumažinti hidrovalymo proceso metu išsiskyrusią šilumą bei regeneruoti katalizatorių dalimis.

3. Atlikti tyrimai parodė, kad siekiant padidinti vakuuminio gazolio hidrovalymo efektyvumą, panaudojant naują katalizatorių, būtina atlikti ir pačio reaktoriaus modernizavimą. Siūlau:

- rekonstruoti esančius vieno stacionaraus katalizatoriaus sluoksnio reaktorius į politropinius (daugiasekcininius) reaktorius, kuriuose yra dvi katalizatoriaus sekcijos. Katalizatorius bus racianaliai išnaudojamas bei padidėtų katalizatoriaus eksploatacijos laikas, o taip pat sumažėtų temperatūros kitimas išilgai reaktoriaus;
- vakuuminio gazolio hidrovalymo reaktoriuose kiekvieną katalizatoriaus sluoksnį įjungti į atskirus regeneracijos ciklus.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

Afanasiev P. 2008. Mixed TiO₂-ZrO₂ support for hydrotreating, obtained by co-precipitation from Zr basic carbonate and Ti oxosulfate. *Catalysis Communications*, vol. 9, p. 734–739.

Al-Dalama K.; Stanislaus A. 2006. Comparison between deactivation pattern of catalysts in fixed-bed and ebullating-bed residue hydroprocessing units. *Chemical Engineering Journal*, vol. 120, p. 33–42.

Alibouria M., Ghoreishi S. M., Aghabozorg H. R. 2009. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using CoMo/Al-HMS nanocatalyst synthesized by supercritical deposition. *J. of Supercritical Fluids*, vol. 49, p. 239–248.

Alvarez A.; Ancheyta J. 2008. Modeling residue hydroprocessing in a multi-fixed-bed reactor system. *Applied Catalysis A: General*, vol. 351, p. 141–158.

Alvarez A.; Ancheyta J. 2008. Simulation and analysis of different quenching alternatives for an industrial vacuum gasoil hydrotreater. *Chemical Engineering Science*, vol. 63, p. 662–673.

Alvarez A.; Ancheyta J.; Centeno G.; Marroquin G. 2011. A modeling study of the effect of reactor configuration on the cycle length of heavy oil fixed-bed hydroprocessing. *Fuel*, vol. 90, p. 3551–3560.

Ardiyanti A. R., Khromova S. A., Venderbosch R. H., Yakovlev V. A., Melian-Cabrera I. V., Heeres H. J. 2012. Catalytic hydrotreatment of fast pyrolysis oil using bimetallic Ni-Cu catalysts on various supports. *Applied Catalysis A: General*, vol. 449, p. 1–11.

ASTM D 611 – 12. Standard test methods for aniline point and mixed aniline point of petroleum products and hydrocarbon solvents.

ASTM D 6560 – 12. Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products.

ASTM D 4530 – 11. Standard test method for determination of carbon residue (Micro method).

ASTM D 5863 – 11. Standard test methods for determination of nickel, vanadium, iron, and sodium in crude oils and residual Fuels by flame atomic absorption spectrometry.

ASTM D 1160 – 12. Standard test method for distillation of petroleum products at reduced pressure.

Awadallah A. E., Aboul-Enein A. A., Aboul-Gheit A. K. 2014. Effect of progressive Co loading on commercial Co–Mo/Al₂O₃ catalyst for natural gas decomposition to CO_x-free hydrogen production and carbon nanotubes. *Energy Conversion and Management*, vol. 77, p. 143–151.

Badoga S.; Mouli K. C.; Soni K.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2012. Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, p. 67–84.

Badoga S.; Sharma V.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2014. Hydrotreating of heavy gas oil on mesoporous zirconia supported NiMo catalyst with EDTA. *Fuel*, vol. 128, p. 30–38.

Barbier J.; Marques J.; Caumette G.; Merdrignac I.; Bouyssiere B.; Lobinski R.; Lienemann C. P. 2014. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation. *Fuel Processing Technology*, vol. 119, p. 185–189.

Bezergianni S.; Dimitriadis A.; Meletidis G. 2014. Effectiveness of CoMo and NiMo catalysts on co-hydroprocessing of heavy atmospheric gas oil–waste cooking oil mixtures. *Fuel*, vol. 125, p. 129–136.

Bharadwaj A., Ting P. 2013. Biobleaching of spent hydrotreating catalyst by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*: Leaching mechanism and effect of decoking. *Bioresource Technology*, vol. 130, p. 673–680.

Boahene P. E.; Soni K. K.; Dalai A. K.; Adjayem J. 2011. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol. 402, p. 31–40.

Boahene P. E.; Soni K.; Dalai A. K.; Adjayem. J. 2011. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-modified HMS supports using Ni/HPMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 101, p. 294–305.

Boahene P. E.; Soni K. K.; Dalai A. K.; Adjayem J. 2013. Hydroprocessing of heavy gas oils using FeW/SBA-15 catalysts: Experimentals, optimization of metals loading, and kinetics study. *Catalysis Today*, vol. 207, p. 101–111.

Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F. 2005. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General*, vol. 278, p. 143–172.

Castaneda L. C.; Munoz J. A. D.; Ancheyta J. 2011. Comparison of approaches to determine hydrogen consumption during catalytic hydrotreating of oil fractions. *Fuel*, vol. 90, p. 3593–3601.

Catalyst portfolio [interaktyvus]. Žiūrėta 2013 m. spalio 17 d. Prieiga per internetą:
<<http://www.topsoe.com/products/CatalystPortfolio.aspx>>.

Charon-Revellin N.; Dulot H.; Lopez-Garcia C.; Jose J. 2011. Kinetic modeling of vacuum gas oil hydrotreatment using a molecular reconstruction approach. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, vol. 66, p. 479–490.

Chenga Z.; Huang Z.; Yang T.; Liu J.; Ge H.; Jiang L.; Fang X. 2014. Modeling on scale-up of an ebullated-bed reactor for the hydroprocessing of vacuum residuum. *Catalysis Today*, vol. 220–222, p. 228–236.

Cotta R. M., Wolf-Maciel M. R., Filho R. M. 2000. A case of HDT industrial reactor for middle distillates. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 24, p. 1731-1735.

Elizalde I.; Ancheyta J. 2014. Application of a three-stage approach for modeling the complete period of catalyst deactivation during hydrotreating of heavy oil. *Fuel*, p. 1-7.

EN ISO 3675:1998. Crude petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method.

Ferreira C., Marques J., Tayakout M., Guibard I., Lemos F., Toulhoat H., Ramoa Ribeiro F. 2010. Modeling residue hydrotreating. *Chemical Engineering Science*, vol. 65, p. 322-329.

Fixed Bed Catalytic Reactors [interaktyvus]. Žiūrėta 2014 m. balandžio 18 d. Prieiga per internetą: <<http://www.ekayasolutions.com/TUS/ClassNotes/Lecture6>>.

Herbert J.; Santes V.; Cortez M. T.; Zarate R.; Diaz L. 2005. Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed over a NiMo/ γ -Al₂O₃-TiO₂ catalyst: effect of hydrogen sulfide on the activity. *Catalysis Today*, vol. 107–108, p. 559–563.

Huang Y., Zhou Z., Qi Y., Li X., Cheng Z., Yuan W. 2011. Hierarchically macro-/mesoporous structured Co–Mo–Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene. *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, p. 444–451.

Jarullah A. T.; Mujtaba I. M.; Wood A. S. 2011. Kinetic model development and simulation of simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodemetallization of crude oil in trickle bed reactor. *Fuel*, vol. 90, p. 2165–2181.

Jarullah A. T., Mujtaba I. M., Wood A. S. 2011. Kinetic parameter estimation and simulation of trickle-bed reactor for hydrodesulfurization of crude oil. *Chemical Engineering Science*, vol. 66, p. 859-871.

Jimenez F.; Kafarov V.; Nunez M. 2007. Modeling of industrial reactor for hydrotreating of vacuum gas oils: simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization reactions. *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, p. 200–208.

Jimenez F.; Nunez M.; Kafarov V. 2005. Study and modeling of simultaneous hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization on vacuum gas oil hydrotreatment. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, vol. 20, p. 619–625.

Garcia-Vila A.; Cuevas-Garcia R.; Ramirez J.; Puente-Lee I. 2014. Effect of phosphorus on Mo/Al₂O₃ catalysts for Maya crude improvement. *Catalysis Today*, vol. 220–222, p. 310–317.

Graca I., Lopes J. M., Ribeiro M. F. Ribeiro F. R., Cerqueira H. S., Almeida M. B. B. 2011. Catalytic cracking in the presence of guaiacol. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 101, p. 613–621.

Gonzalez-Cortes S. L.; Rugmini S.; Xia T.; Green M. L. H.; Rodulfo-Baechler S. M.; Imbert F. E. 2014. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highlyactive Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol. 475, p. 270–281.

GOST 6370 – 83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей.

GOST 2477 – 65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

GOST 20284 – 74. Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ.

Guevara-Lara A.; Bacaud R.; Vrinat M. 2007. Highly active NiMo/TiO₂–Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, p. 99-108.

Kan T., Wang H., He H., Li C., Zhang S. 2011. Experimental study on two-stage catalytic hydroprocessing of middle-temperature coal tar to clean liquid fuels. *Fuel*, vol. 90, p. 3404-3409.

Karim A. M. A.; Halim A. A. M.; Areff H. A. 2008. Effect of operating condition on hydrodesulfurization of vacuum gas oil. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, vol. 1, p. 19–31.

Kiatkittipong W., Phimsen S., Kiatkittipong K., Wongsakulphasatch S., Laosiripojana N., Assabumrungrat S. 2013. Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil. *Fuel Processing Technology*, vol. 116, p. 16–26.

Klimov O. V.; Leonova K. A.; Koryakina G. I.; Gerasimov E. Yu.; Prosvirin I. P.; Cherepanova S. V.; Budukva S. V.; Pereyma V. Yu.; Dik P. P.; Parakhin O. A.; Noskov A. S. 2014. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts: Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology. *Catalysis Today*, vol. 220–222, p. 66–77.

Klimova T., Rodriguez E., Martinez M., Ramirez J. 2001. Synthesis and characterization of hydrotreating Mo catalysts supported on titania-modified MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44-45, p. 357-365.

Kovacs S.; Kasza T.; Thernesz A.; Horvath I. W.; Hancsok J. 2011. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. *Chemical Engineering Journal*, vol. 176-177, p. 237-243.

Leonova K. A.; Klimov O. V.; Kochubey D. I.; Chesalov Yu. A.; Gerasimov E. Yu.; Prosvirin I. P.; Noskov A. S. 2014. Optimal pretreatment conditions for Co-Mo hydrotreatment catalysts prepared using ethylenediamine as a chelating agent. *Catalysis Today*, vol. 220 – 222, p. 327-336.

Leyva C.; Ancheyta J.; Mariey L.; Travert A.; Mauge F. 2014. Characterization study of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ spent hydroprocessing catalysts for heavy oils. *Catalysis Today*, vol. 220-222, p. 89-96.

Leyva C.; Ancheyta J.; Travert A.; Mauge F.; Mariey L.; Ramirez J.; Rana M. 2012. Activity and surface properties of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis A: General*, vol. 425-426, p. 1 – 12.

Li D.; Li Z.; Li W.; Liu Q.; Feng Z.; Fan Z. 2013. Hydrotreating of low temperature coal tar to produce clean liquid fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, p. 245-252.

Lietuvos Respublikos energetikos ministro, Lietuvos Respublikos aplinkos ministro, Lietuvos Respublikos susisiekimo ministro 2012 m. gegužės 8 d. Nr. 1-86 įsakymas „Dėl Lietuvos Respublikoje vartojamų naftos produktų, biodegalų ir skystojo kuro privalomųjų kokybės rodiklių patvirtinimo“, Valstybės Žinios 54-2698.

LST EN ISO 3016: 1999. Petroleum products. Determination of pour point.

LST EN ISO 8754: 1999. Petroleum products. Determination of sulfur content. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

Madriz L.; Carrero H.; Dominguez J. R.; Vargas R.; Fernandez L. 2013. Catalytic hydrotreatment in reverse microemulsions under microwave irradiation. *Fuel*, vol. 112, p. 338-346.

Mapiour M.; Sundaramurthy V.; Dalai A.K.; Adjaye J. 2010. Effects of the operating variables on hydrotreating of heavy gas oil: experimental, modeling, and kinetic studies. *Fuel*, vol. 89, p. 2536–2543.

Maity S. K.; Rana M. S.; Bej S. K.; Ancheyta-Juarez J.; Murali Dhar G.; Prasada Rao T. S. R. 2001. Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 205, p. 215–225.

Mederos F. S.; Ancheyta J. 2007. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: cocurrent versus countercurrent operations. *Applied catalysis A: General*, vol. 332, p. 8–21.

Melo-Banda J. A.; Dominguez J. M.; Sandoval-Robles G. 2001. Hydrotreating of heavy vacuum gas oil (HVGO) on molybdenum and tungsten nitrides catalytic phases. *Catalysis Today*, vol. 65, p. 279–284.

Mickevičius V.; Miknius L. 2010. *Naftos chemija*. Kaunas: Technologija. 125 p.

Montesinos-Castellanos A.; Zepeda T. A. 2008. High hydrogenation performance of the mesoporous NiMo/Al(Ti, Zr)–HMS catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 113, p. 146–162.

Mouli K. C.; Soni K.; Dalai A.; Adjay J. 2011. Effect of pore diameter of Ni–Mo/Al-SBA-15 catalysts on the hydrotreating of heavy gas oil. *Applied Catalysis A: General*, vol. 404, p. 21–29.

Moqadam S. I.; Mahmoudi M. 2013. Advent of nanocatalysts in hydrotreating process: benefits and developments. *American Journal of Oil and Chemical Technologies*, vol. 01, p. 13–21.

Munoz J. A. D., Alvarez A., Ancheyta J., Rodriguez M. A., Marroquin G. 2005. Process heat integration of a heavy crude hydrotreatment plant. *Catalysis Today*, vol. 109, p. 214–218.

Nielsen L. P., Ibsen L., Christensen S. V., Clausen B. S. 2000. The effect of NO adsorption on the chemical state of promoted hydrotreating catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 162, p. 375–379.

Nikulshin P. A.; Salnikov V. A.; Mozhaev A. V.; Minaev P. P.; Kogan V. M.; Pimerzin A. A. 2014. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon–alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions. *Journal of Catalysis*, vol. 309, p. 386–396.

Ochoa-Hernandez C.; Yang Y.; Pizarro P.; Pena O’Shea V. A.; Coronado J. M.; Serrano D. P. 2013. Hydrocarbons production through hydrotreating of methyl esters over Ni and Co supported on SBA-15 and Al-SBA-15. *Catalysis Today*, vol. 210, p. 81–88.

Prabhu N., Dalai A. K., Adjaye J. 2011. Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation of light gas oil using NiMo catalyst supported on functionalized mesoporous carbon. *Applied Catalysis A: General*, vol. 401, p. 1– 11.

Ramirez J., Rayo P., Gutierrez-Alejandre A., Ancheyta J., Rana M. S. 2005. Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ binary oxides. Effect of the incorporation method of Ti. *Catalysis Today*, vol. 109, p. 54–60.

Rana M. S.; Ancheyta J.; Sahoo S. K.; Rayo P. 2014. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil. *Catalysis Today*, vol. 220–222, p. 97–105.

Rana M. S.; Samano V.; Ancheyta J.; Diaz J. A. I. 2007. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, vol. 86, p. 1216–1231.

Reactor internals [interaktyvus]. Žiūrėta 2013 m. spalio 18 d. Prieiga per internetą:

<<http://www.shell.com/global/products-services/solutions-for-businesses/globalsolutions/refinery-chemical-licensing/refining-technology/reactor-internals.html>>.

Reactor internals – optimizing catalyst performance. [interaktyvus]. Žiūrėta 2013 m. spalio 19 d.

Prieiga per internetą: <http://www.topsoe.com/business_areas/refining/~/_media/PDF%20files/Refining/Topsoe_reactor_internals.ashx>

Samadi-Maybodi A.; Teymouri M.; Vahid A.; Miranbeigic A. 2011. In situ incorporation of nickel nanoparticles into the mesopores of MCM-41 by manipulation of solvent–solute interaction and its activity toward adsorptive desulfurization of gas oil. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 192, p. 1667–1674.

Santes V.; Herbert J.; Cortez M. T.; Zarate R.; Diaz L.; Swamy P. N.; Aouine M.; Vrinat M. 2005. Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on alumina–titania-supported NiMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 281, p. 121–128.

Sau M.; Basak K.; Manna U.; Santra M.; Verma R. P. 2005. Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions. *Catalysis Today*, vol. 109, p. 112 – 119.

Saih Y.; Nagata M.; Funamoto T.; Masuyama Y.; Segawa K. 2005. Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 295, p. 11–22.

Soni K.; Boahene P. E.; Mouli K. C.; Dalai A. K.; Adjaye. J. 2011. Hydrotreating of coker light gas oil on Ti-HMS supported heteropolytungstic acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 398, p. 27–36.

Soni K. K.; Boahene P. E.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2013. Hydrotreating of coker light gas oil on SBA-15 supported nickel phosphide catalysts. *Catalysis Today*, vol. 207, p.119 – 126.

Soni K.; Mouli K. C.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2010. Influence of frame connectivity of SBA-15 and KIT-6 supported NiMo catalysts for hydrotreating of gas oil. *Catalysis Letters*, vol. 136, p. 116–125.

Song H.; Dai M.; Guo Y. T.; Zhang Y. J. 2012. Preparation of composite TiO₂-Al₂O₃ supported nickel phosphide hydrotreati catalysts and catalytic activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel Processing Technology*, vol. 96, p. 228–236.

Sundaramurthy V.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2007. Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al₂O₃ carbide catalyst. *Catalysis Today*, vol. 125, p. 239–247.

Sundaramurthy V.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2008. The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/ γ -Al₂O₃ nitride catalyst. *Applied Catalysis A: General*, vol. 335, p. 204–210.

Sundaramurthy V.; Eswaramoorthi I.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2008. Hydrotreating of gas oil on SBA-15 supported NiMo catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, p. 560–568.

Sundaramurthy V.; Dalai A. K.; Adjaye J. 2008. Tetraalkylthiomolybdates-derived Co(Ni)Mo/ γ -Al₂O₃ sulfide catalysts for gas oil hydrotreating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*, vol. 294, p. 20-26.

Schweitzer J. M., Lopez-Garcia C., Ferre D. 2010. Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment. *Chemical Engineering Science*, vol. 65, p. 313-321.

Technologinis reglametas. 2007. Vakuuminio distiliato (katalizinio krekingo žaliavos) hidrovalymo procesas.

Texier S.; Berhault G.; Perot G.; Harle V.; Diehl F. 2004. Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides comparison with H₂S and effect of different solvents. *Journal of Catalysis*, vol. 223, p. 404–418.

Topsoe Refinery Catalysts. Hydroprocessing Catalysts. Žiūrėta 2013 m. spalio 23 d. Prieiga per internetą: <http://www.topsoe.com/business_areas/refining/~/_media/PDF%20files/Refining/Topsoe_hydroprocessing_catalysts.ashx>.

Torres-Mancera P.; Rayo P.; Ancheyta J.; Marroquin G.; Centeno G. 2014. Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor. *Catalysis Today*, vol. 220–222, p. 153–158.

Trejo F.; Rana M. S.; Ancheyta J.; Chavez S. 2014. Influence of support and supported phases on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. *Fuel*, p. 1-7.

Valencia D., Klimova T., Garcia-Cruz I. 2012. Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils: An electronic description for hydrotreatment process. *Fuel*, vol. 100, p. 177-185.

Villasana Y., Escalante Y., Rodriguez Nunez J. E., Mendez F. J., Ramirez S., Luis-Luis A. A., Canizales E., Ancheyta J., Brito J. L. 2014. Maya crude oil hydrotreating reaction in a batch reactor using alumina-supported NiMo carbide and nitride as catalysts. *Catalysis Today*, vol. 220–222, p. 318–326.

Yang Y., Wang Q., Zhang X., Wang L., Li G. 2013. Hydrotreating of C18fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO₂-Al₂O₃. Fuel Processing Technology, vol. 116, p. 165–174.

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

Ахметов С. А.; Сериков Т. П.; Кузеев И. Р.; Баязитов М. И. 2006. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. Санкт-Петербург: Недра. 868 с.

Байманова А. Е.; Жакупова Г. Ж. 2010. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них. Актобе: АГУ им. К. Жубанова. 36 с.

Баннов П. Г. 2000. Процессы переработки нефти. Часть 1. Москва: ЦНИИТЭнефтехим. 224 с.

Глаголева О. Ф.; Капустин В. М. 2007. Технология переработки нефти. Часть 1. Первичная переработка нефти. Москва: Химия, КолосС. 400 с.

Гюльмисарян Т. Г.; Киташов Ю. Н. 2004. Введение в переработку нефти. Москва: Отдел оперативной полиграфии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. 81 с.

Каминский Э. Ф.; Хавкин В. А. 2001. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. Москва: Издательство „Техника“. 384 с.

Кондрашева Н. К., Кондрашев Д. О. 2008. Технологические расчеты и теория процесса гидроочистки. Уфа: ООО "Монография". 106 с.

Леффлер У. 2004. Переработка нефти. Москва: ЗАО Олимп-Бизнес. 224 с.

Мановян А. К. 2001. Технология первичной переработки нефти и природного газа. Москва: Химия. 568 с.

Солодова Н. Л.; Терентьева Н. А. 2008. Гидроочистка топлив. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 103 с.

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

Ткачев С. М. 2006. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций. Новополоцк: ПГУ. 345 с.

SUMMARY

Icenko V. Modernization of reactor for hydrotreating of vacuum gasoil. Oil technological processes master studies programs final work. Supervisor prof. dr. V. Kvedaras, Klaipeda university: Klaipeda, 2014. – 74 p.

Hydrotreating is one of the most important processes in modern petroleum refining industry. Hydrotreating is used to remove various impurities in crude oil. Hydrotreating process produces high quality products.

Work aim. To improve the efficiency of the vacuum gasoil hydrotreating process by using modern catalyst and reactors modernization for hydrotreating of vacuum gasoil.

Methods. Technological characteristics of reactor block for hydrotreating are accomplished, also reactors and catalysts for hydrotreating of vacuum gasoil are investigate.

Results. It was found that NiMo/Al₂O₃-TiO₂ catalyst is more active in hidrotreating process of vacuum gasoil than NiMo/Al₂O₃ catalyst that used in AB „ORLEN Lietuva“ company. The temperature of the reactor block outlet exceeds the normal temperature value, because of that catalyst is irrationally exploited.

Conclusion. The proposed is to reconstruct the existing one section reactors to reactors with two sections, also to separate catalyst sections into regeneration cycles. Offer in AB „ORLEN Lietuva“ hydrotreating process of the vacuum gasoil instead of the company used NiMo/Al₂O₃ catalyst to use NiMo/Al₂O₃-TiO₂ catalyst.

Key words: vacuum gasoil, hydrotreating, catalyst, reactor.

PRIEDAI

1 priedas. GP 02-01, S-100 Principinė technologinė schema

1 priedas. Principinė technologinė schema PDF

2 priedas. Hidrovalymo reaktoriaus bloko technologinių charakteristikų nustatymo gauti rezultatai

10 lentelė. Vandenilio sunaudojimo hidrovalymo procese skaičiavimų rezultatai

G_1	M	G_2	x'_{H_2}	G_3	G_4	G_5	G_{H_2}	$G^0_{H_2}$
% masės	kg/kmol	% masės	mol	% masės				
0,241	384,421	0,047	0,028	0,015	0,048	0,010	0,362	1,230

11 lentelė. Hidrovalymo reaktoriaus bloko materialinio balanso skaičiavimų rezultatai

B_{H_2S}	$B_{H_2S B}$	$G_{H_2 VGO}$	B'_{VGO}	B_{SD}	M_{CVD}	G_{CVD}	$G_{CVD b}$
% masės	% masės	% masės	% masės	% masės	kg/kmol	kg	kg
1,59	0,09	0,19	96,74	1,33	7,60	14,70	67603

12 lentelė. Reaktoriaus bloko šiluminio balanso skaičiavimų rezultatai

Q_s	Q_N	C_{CVD}	I_z^{400}	t_{kr}	T_{kr}	T_{pr}	K	P_{kr}	P_{pr}	$I_z^{400'}$	C_z	\dot{c}_z	t
kJ	kJ	kJ/(kg·K)	kJ/kg	°C	K	-	-	MPa	-	kJ/kg	kJ/(kg·K)	kJ/(kg·K)	°C
8952,00	2558,00	5,47	972,64	620,95	893,95	0,75	10,01	2,33	1,72	876,81	1,30	1,82	454,64

13 lentelė. Katalizatoriaus sluoksnio skaičiavimų rezultatai

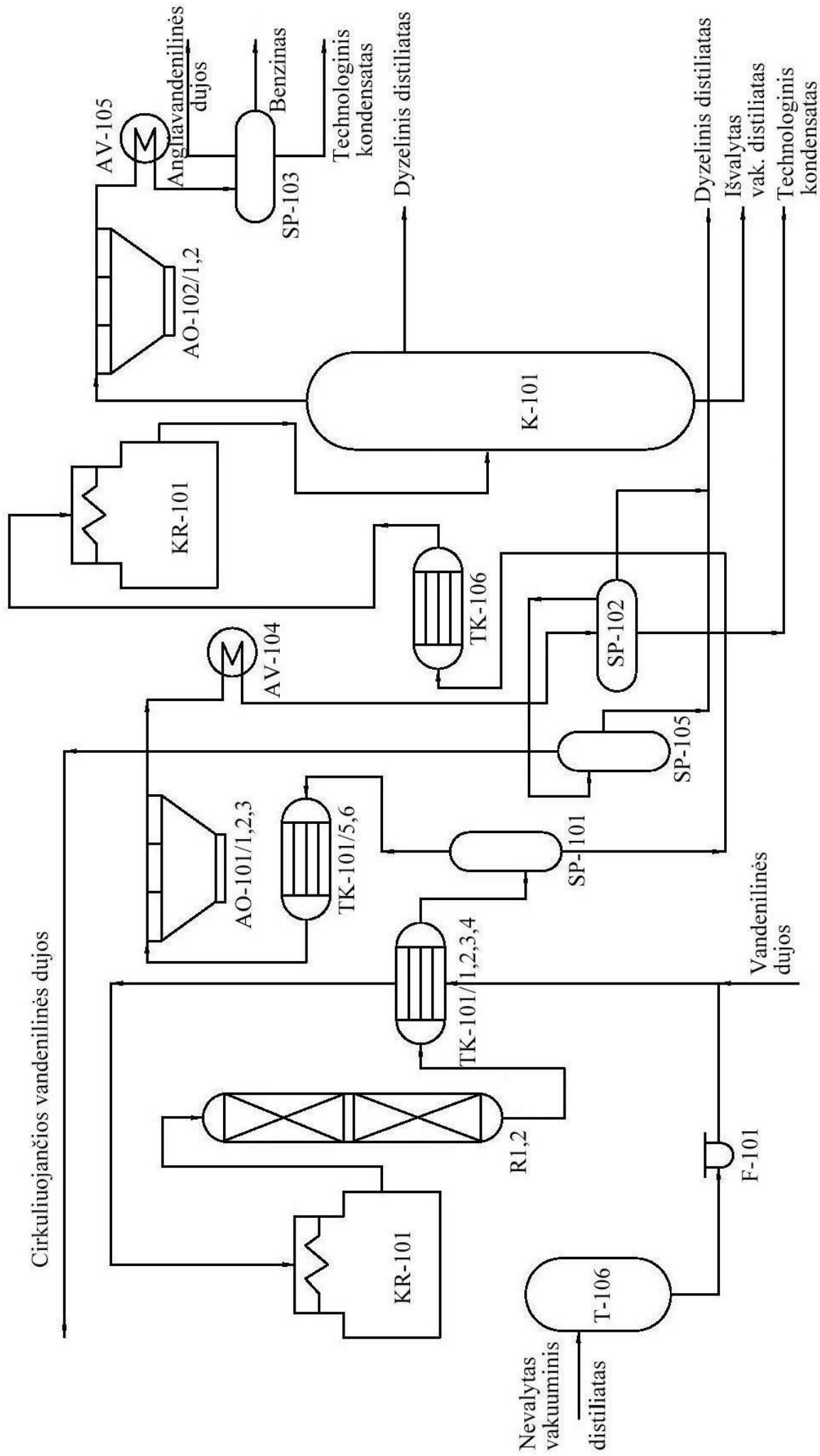
$V_{\dot{z}}$	V_{KAT}	V_{CD}	V_{CD}^s	V_M^s	F	H_{KAT}
m^3/h	m^3	m^3/h	m^3/s	m^3/s	m^2	m
228,42	190,35	329413,94	5,64	5,70	14,26	14

14 lentelė. Slėgio nuostolių NiMo/Al₂O₃ ir NiMo/Al₂O₃-TiO₂ katalizatorių sluoksniuose skaičiavimų rezultatai

M_{vid}	μ	$V_{\dot{z}}$	V_{CD}	ρ	Δp (NiMo/Al ₂ O ₃)	Δp (NiMo/Al ₂ O ₃ -TiO ₂)
kg/kmol	Pa·s	m^3/h	m^3/h	kg/m ³	MPa	MPa
51,795	$1,920 \cdot 10^{-5}$	237,692	12778,298	40,099	0,014	0,096

3 priedas. Vakuuminio gazolio hidrovalymo esamo ir rekomenduojamo reaktorių brėžinys

3 priedas. Reaktoriai PDF



4 priedas. Supaprastinta vakuuminio gazolio technologinė schema