Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Казанский государственный технологический университет

Н.Л.Солодова, Н.А.Терентьева

Гидроочистка топлив

Учебно–методическое пособие

КГТУ 2008

УДК 662.75:665.6:62-73
ББК 65.9(2)304.13

Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008.–63 с.

ISBN 978-5-7882-0595-3

Содержит теоретические основы гидроочистки – химизм, состав катализаторов, роль их составных частей, приведена методика и дан пример расчета реактора, включены справочные материалы, необходимые для выполнения расчетов.

Предназначено для самостоятельной работы студентов 4 и 5 курсов, обучающихся по специальности 240403 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Подготовлено на кафедре химической технологии переработки нефти и газа.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского государственного технологического университета.

Рецензенты: д-р хим. наук Т.Н.Юсупова
канд.техн.наук А.А.Чекашов

© Солодова Н.Л., Терентьева Н.А., 2008
© Каз.гос.технолог.ун-т, 2008

ВВЕДЕНИЕ

Среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья гидрогенизационные процессы занимают ведущее положение, что обусловлено следующими причинами:

1) непрерывным увеличением в общем балансе сернистых и выскосернистых нефтей;

2) ужесточением требований, как к охране природы, так и к качеству товарных нефтепродуктов;

3) развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, требующих предварительного гидрооблагораживания сырья (каталитический крекинг, каталитический риформинг);

4) необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти.

К гидрогенизационным процессам относятся:

• гидроочистка топливных и масляных фракций с целью удаления гетеросоединений, непредельных углеводородов, а при более жестких режимах – частичного гидрирования ароматических углеводородов;

• гидрообессеривание и гидродеметаллизация тяжелых нефтяных остатков с целью получения малосернистых котельных топлив или сырья для последующей глубокой переработки (например, каталитического крекинга);

• гидрокрекинг вакуумных газойлей и тяжелых нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти и расширения ресурсов моторных топлив.

Гидрогенизационные процессы представляют большой интерес для получения моторных топлив из тяжелых и битумных нефтей, нефтяных остатков, каменных углей и сланцев. В Германии с 1927 года получают бензин глубокой гидрогенизацией углей, а в Канаде уже более двух десятков лет работает завод по получению искусственной нефти из битуминозных песков, причем в связи с возросшими ценами на нефть искусственная нефть начинает успешно конкурировать с импортируемой.

В современной нефтепереработке широко применяются различные модификации гидрогенизационных процессов: гидроочистки, гидрокрекинга, гидродеалкилирования, гидрирования и гидроизомеризации. В РФ из гидрогенизационных процессов наиболее распространена гидроочистка.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ХИМИЗМ ГИДРООЧИСТКИ

Целью гидроочистки является удаление из нефтяных фракций S-, N-, O-, металлсодержащих соединений, насыщение непредельных и диеновых углеводородов и в отдельных случаях частичное гидрирование ароматических структур.

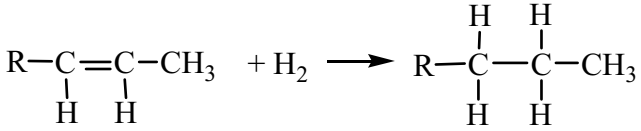
Гидроочистка моторных топлив – один из наиболее распространенных процессов нефтепереработки, так как с его помощью достигается улучшение качества топлив и появляется возможность регулировать на заводах соотношение вырабатываемых количеств различных моторных топлив. Особенно значение гидроочистки возросло с увеличением добычи сернистых и высокосернистых нефтей и ужесточением требований к содержанию гетероэлементов. Удаление сернистых соединений способствует значительному увеличению ресурса двигателей, снижению или полному устранению коррозии аппаратуры при переработке и транспортировании нефтепродуктов, а также увеличению их стабильности к смолообразованию при хранении. Кроме того, применение малосернистых топлив предотвращает загрязнение окружающей среды.

Содержание серы в бензинах, направляемых после гидроочистки на риформинг $1{,}2\cdot10^{-4}$–$2\cdot10^{-6}$ %. В гидроочищенном реактивном топливе – 0,002–0,005 %, в дизельном топливе – 0,02–0,2 %.

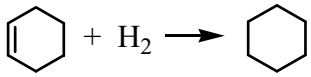
В отличие от других гидрогенизационных процессов гидроочистку осуществляют в сравнительно мягких условиях, поэтому превращение затрагивает, в основном, неуглеводородные компоненты. Для гидроочистки характерны следующие реакции:

а) для углеводородных компонентов:

– насыщение непредельных углеводородов



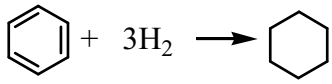
(1.1)



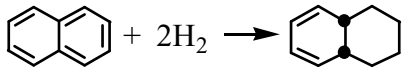
(1.2)

При 350–450 ^{0}C происходит практически полное гидрирование непредельных углеводородов при сравнительно низком парциальном давлении водорода;

– насыщение ароматических колец



(1.3)



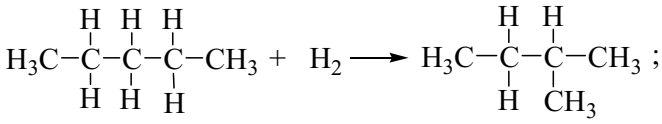
(1.4)

При гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе не наблюдается заметного гидрирования бензольного кольца;

- *крекинг алканов и циклоалканов*. Возможность протекания этих реакций возрастает с увеличением температуры и давления;

- *деалкилирование алкилбензолов;*

- *гидроизомеризация алканов*



(1.5)

б) для неуглеводородных компонентов:

- *гидрогенолиз сернистых соединений*. Все серосодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу до сероводорода и соответствующих углеводородов:

меркаптаны

$$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S; \qquad (1.6)$$

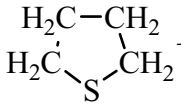
сульфиды

$$RSR_1 + H_2 \longrightarrow RH + R_1SH \longrightarrow R_1H + H_2S; \qquad (1.7)$$

дисульфиды

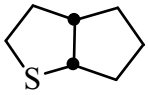
$$RSSR_1 + H_2 \longrightarrow RSH + R_1SH \longrightarrow RH + R_1H + 3H_2S; \qquad (1.8)$$

тиофаны (моноциклические сульфиды)



$$+ 2H_2 \longrightarrow C_4H_{10} + H_2S; \qquad (1.9)$$

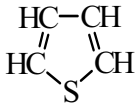
бициклические сульфиды



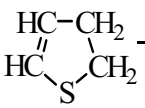
$$+ 2H_2 \longrightarrow$$

$$C_2H_5 + H_2S; \qquad (1.10)$$

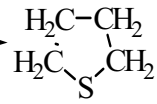
тиофены



$$+ 2H_2 \longrightarrow$$

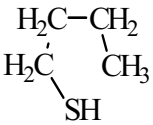


$$\longrightarrow$$

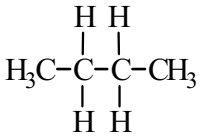


$$+ H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow$$



$$+ H_2 \longrightarrow$$



$$+ H_2S \qquad (1.11)$$

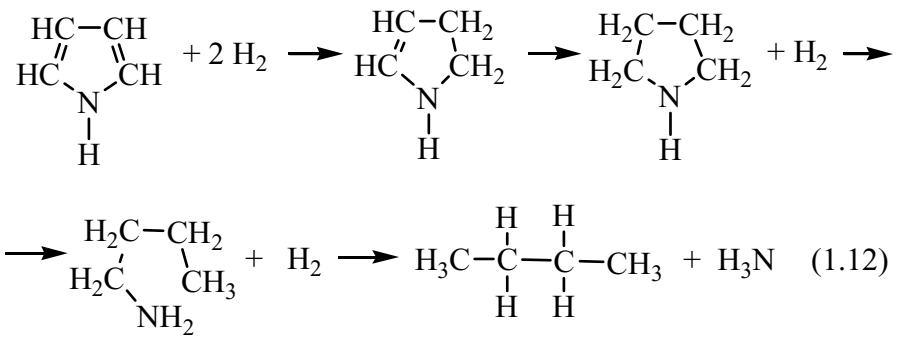
Первичным является разрыв связи С-S и присоединение водорода к образовавшимся осколкам молекулы. Эти реакции протекают, практически не затрагивая связи С-С, то есть без заметной деструкции сырья.

Устойчивость сернистых соединений возрастает в ряду: меркаптаны – дисульфиды – сульфиды – тиофаны – тиофены.

Внутри групп сернистых соединений скорость обессеривания *уменьшается* с увеличением молекулярной массы.

Сернистые соединения взаимодействуют с металлическими и оксиднометаллическими катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В зависимости от состава катализатора это приводит к его активированию или вызывает отравление и дезактивацию;

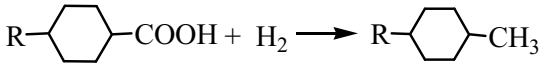
– *гидрогенолиз азотсодержащих соединений.* Азот в нефтяном сырье находится преимущественно в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает аналогично гидрированию сульфидов, с образованием углеводородов и аммиака:



(1.12)

Азотсодержащие соединения гидрируются труднее других соединений, содержащих гетероатом;

– *гидрогенолиз кислородсодержащих соединений.* Кислородсодержащие соединения легко вступают в реакции гидрирования с образованием углеводородов и воды:



(1.13)

– *металлорганические соединения.* Они разрушаются в разной степени, а образующиеся при этом металлы отлагаются на катализаторе. При гидроочистке газойля степень удаления металла характеризуется следующими данными % мас.: Fe–90, Ni–85, V–95, Cu–80, Cr–75, Mg–85, Na–45.

2. КАТАЛИЗАТОРЫ

Современные катализаторы гидропереработки представляют собой сложную систему, состоящую из трех групп компонентов, функции которых различны: активных компонентов, структурирующих компонентов и модификаторов. На практике иногда бывает трудно отнести определенный компонент к той или иной группе. Так, оксид молибдена является активным компонентом и при введении в состав катализатора влияет на пористую структуру и термостабильность, то есть играет одновременно роль модификатора. Обычные модификаторы катализаторов гидроочистки–цеолиты–при увеличении их содержания в составе каталитической системы резко увеличивают ее расщепляющую активность, выступая в качестве активных компонентов.

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

1) металлы VIII группы: никель, кобальт, платина, палладий, иногда железо;

2) оксиды или сульфиды VI группы: молибден, вольфрам, иногда хром;

3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами;

4) модификаторы.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидрирующие свойства, но они не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы по отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются р-полу-проводниками (как и никель, кобальт, платина, палладий). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления–восстановления обусловливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул. Однако молибден и вольфрам значительно уступают по дегидро–гидрирующей активности никелю, кобальту и особенно платине и палладию.

Сульфиды молибдена и вольфрама также являются р-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обусловливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности расщепление C-S-, C-N- и C-O–связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание никеля или кобальта с молибденом или вольфрамом придает их смеси и сплавам бифункциональные свойства – способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции, а также стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков, цилиндров или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийсиликаты, фосфаты, обеспечивают катализаторам дополнительно изомеризующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Из этого понятно, почему катализаторы гидрообессеривания высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно гидрокрекинга, изготавливаются с использованием кислотно-активных носителей. Катализаторы на таковых носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются, по существу, полифункциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений,

парафинов и масляных фракций применяют алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ).

Несмотря на проведенные во многих странах мира многолетние исследования с применением комплекса разнообразных физико-химических методов, до сих пор не утановлено, какие именно структуры и фазовый состав катализаторов гидрогенизационных процессов соответствуют их каталитически активному состоянию.

Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), которые при сульфировании формируют каталитически активные структуры сульфидного типа $CoMoS_y$ (Ni_xMoS_y, Co_xWS_y, Ni_xWS_y). Возможно также образование на поверхности носителя оксиде алюминия каталитически неактивных шпинельных фаз типа алюминатов кобальта (никеля) и молибдата (вольфрамата) алюминия.

Наиболее вероятной структурой в сульфидированных АКМ–катализаторах, ответственной за бифункциональные их каталитические свойства, считается фаза $CoMoS_2$.

Наиболее распространен катализатор гидроочистки АКМ, содержащий 2–4 % CoO, 9–15 % MoO_3. Активность катализатора при изменении соотношения кобальта и молибдена меняется (оптимальное атомное соотношение 0,2:1). Суммарное содержание кобальта и молибдена – 8–13 %. Реже применяются АНМ–катализаторы.

В общем, катализаторы гидроочистки представляют собой сочетания оксидов и сульфидов кобальта (или никеля) с оксидами или сульфидами молибдена (вольфрама), а именно молибдатов кобальта (никеля), сульфовольфраматов никеля и т.д. В качестве носителей обычно используются оксиды алюминия в чистом виде, модифицированные добавками, а также цеолиты, пемза, бокситы, силикагель (табл. 2.1).

Таблица 2.1. Сравнительные характеристики катализаторов 80-ых годов и современных катализаторов

Параметры катализатора	Катализаторы 80-ых годов	Современные катализаторы
Катализаторы гидрообессеривания		
Активные компоненты, % мас.:		
CoO	2,8–3,2	3,4–4,0
MoO_3	9,2–10,2	13,4–15,2
Удельная поверхность, $м^2/г$	210–230	245–265
Диаметр частиц, мм	1,6–3,2	1,3–2,5
Форма частиц	цилиндр	трилистник
Катализаторы деазотирования		
Активные компоненты, % мас.:		
NiO	2,0–2,6	2,4–3,6
MoO_3	10–13	13,0–17,2
добавки B, P, Ti	–	до 5
Удельная поверхность, $м^2/г$	180–220	140–160
Диаметр частиц, мм	1,3–3,2	1,3–2,5
Форма частиц	цилиндр	3-и,4-х–листник

Катализаторы гидроочистки должны обладать высокой активностью в реакциях разрыва связей (кроме отдельных случаев) C-S, C-N, C-O, насыщения непредельных и частичного насыщения ароматических колец.

В связи с ужесточением экологических требований к топливам и необходимостью увеличения глубины их обессеривания с 75 % до 97 % и более были разработаны катализаторы с повы-

шенным содержанием гидрирующей составляющей в обоих типах катализаторов (АКМ и АНМ) на 4–6 %.

Алюмокобальтмолибденовые катализаторы обладают весьма высокой селективностью в реакциях разрыва связей C-S, термической стойкостью, длительным сроком службы. Важным преимуществом является стойкость к каталитическим ядам. Они обладают достаточно высокой активностью в реакциях насыщения непредельных углеводородов, разрыва связей C-N, C-O, поэтому используются для очистки практически всех нефтяных фракций.

Алюмоникельмолибденовые катализаторы более активны в отношении азотистых соединений и ароматики, но отличаются меньшей стабильностью.

Разработанные фирмой *Shell* катализаторы серии Criterion содержат триоксид молибдена, оксид никеля, пентоксид фосфора. Состав некоторых марок приведен в табл. 2.2.

Таблица 2.2. Состав современных катализаторов

Компоненты	Содержание компонентов, % мас.
DN200	
Ni Mo P	3,9 13 2
RN 410	
Ni Mo P	1,5 8,0 2,5
815 HC	
Ni Mo P	1,5 6,0 до 5
834 HC	
Ni Mo P	1,6 3,3 до 4

Используются смеси этих катализаторов, причем основную массу обычно составляет DN200 (~ 95 %).

Фирмой *Axens* разработан катализатор HR468, содержащий оксиды никеля, кобальта и молибдена, соотношение CoO/Ni_2O_3 = 75/25 (%). Этот катализатор при среднем и даже низком парциальном давлении водорода сочетает высокую активность обессеривания, характерную для АКМ–катализаторов. Алюмоникелькобальтмолибденовый катализатор HR468 обладает основными свойствами лучших АКМ–катализаторов (высокая обессеривающая активность при низком и среднем давлении, низкое потребление водорода), а также свойствами деазотирования, присущими АНМ–катализаторам. Глубина обессеривания на этих катализаторах достигает 99,96 %, остаточное содержание серы в гидрогенизате 4-5 ppm.

Катализатор HR468 имеет высокую механическую прочность, что позволяет осуществлять его плотную загрузку в реактор.

Сульфидная форма катализаторов более активна, чем оксидная. Сульфидные катализаторы способны одновременно ускорять реакции гидродесульфидирования и гидродеазотирования сернистых и азотистых соединений углеводородного сырья, гидрирования олефинов и ароматики, изомеризацию алканов и циклоалканов. В сочетании с нечувствительностью к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений это имеет важное значение, так как не требуется специальной подготовки сырья. Возрастание объемов промышленного применения сульфидных катализаторов объясняется также необходимостью углубления переработки нефти и вовлечение в переработку остаточного и тяжелого сырья, а также дистиллятов вторичного происхождения. В процессе гидроочистки под действием образующегося сероводорода оксиды металлов переходят в

сульфиды. Однако, наряду с увеличением активности катализаторов в основных реакциях, возрастает их активность и в реакциях уплотнения.

Катализаторы в сульфидной форме являются пирофорными, и их хранение, загрузка связаны с опасностью самовозгорания, поэтому потребителю поставляются катализаторы с активными металлами в окисленном состоянии. Перевод оксидов гидрирующих металлов в сульфиды проводится непосредственно в реакторах промышленных установок. Цель операции сульфидирования заключается в повышении активности, селективности и стабильности катализаторов формированием активных центров – сульфидов металлов строго определенного состава и структуры.

При сульфировании протекают следующие реакции:

$$MoO_3 + 2H_2S + H_2 \longrightarrow MoS_2 + 3H_2O \qquad (2.1)$$

$$3NiO + 2H_2S + H_2 \longrightarrow Ni_3S_2 + 3H_2O \qquad (2.2)$$

Сульфидирование производится прямогонной фракцией дизельного топлива, обогащенной сульфидирующим агентом, в качестве которого используется третичный дибутилполисульфид (ТБПС) «SulfrZol-54».

Дизельная фракция используется для предварительного смачивания катализатора и более равномерного распределения сульфидирующего агента по слою катализатора.

В процессе эксплуатации катализатора может происходить частичное его рассернение под воздействием водородсодержащего газа. Переход высших сульфидов металлов в низшие можно рассматривать как положительное явление, поскольку низшие сульфиды обладают более высокой гидрирующей активностью. Однако верхние слои катализатора, работающие в условиях дефицита сероводорода, способны к восстановлению гидрирующих компонентов до металлической формы и полной потери активности (восстановление происходит при более низкой температуре, чем гидрогенолиз). В результате на верхней поверхности катализаторного слоя иногда образуются плотные корки коксовых отложений.

Ряд фирм в связи с этим отказались от очистки ЦВСГ от сероводорода, чтобы иметь его достаточное количество на входе в слой катализатора. Однако избыточное содержание сероводорода тормозит реакции гидрогенолиза сернистых соединений исходного сырья и не позволяет достичь его глубокого обессеривания. Таким образом, необходим выбор концентрации сероводорода в ЦВСГ на входе в реактор, которая обеспечивает поддержание катализатора в сульфидной форме (обычно 0,1 % об.).

Предварительно сульфидированный катализатор не только обладает высокой активностью, меньшей склонностью к коксообразованию, но и обладает вдвое большим сроком межрегенерационного цикла.

Как уже указывалось, в процессе эксплуатации активность катализатора снижается. К падению активности приводит:

- повышение температуры, в результате чего снижается выход продукта, увеличивается коксо- и газообразование;
- изменение состава катализатора, например при температуре 760 ^{0}С активный оксид никеля на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля, происходит спекание катализатора, снижение его активной поверхности;
- потеря активного компонента (при температуре около 600 ^{0}С оксид молибдена испаряется);
- недостаточная скорость десорбции продуктов с поверхности катализатора при снижении парциального давления водорода.

Поэтому периодически, один раз в два года, проводят регенерацию катализатора, в результате которой выжигается кокс и сера, отложившиеся на катализаторе, и активность катализатора восстанавливается.

Постепенно катализатор «стареет» за счет адсорбции на его поверхности металлорганических и других веществ, блокирующих активные центры, каталитическая активность снижается, и катализатор меняют на новый.

Регенерацию катализатора осуществляют окислительным выжигом кокса при температуре до 550 ^{0}С. Выбор способа регенерации (газо–воздушная или паро–воздушная) зависит от состава катализатора. Катализаторы, в состав которых входят цеолиты, нельзя подвергать паро–воздушной регенерации, так как она приводит к аморфизации и разрушению последних.

Наряду с коксом на поверхности катализатора удерживается некоторое количество высокомолекулярных соединений, относительно богатых водородом. В результате при подаче газо–воздушной смеси наблюдаются вспышки на поверхности катализатора с подъемом температуры до 600 ^{0}С. При этом происходит частичная возгонка молибдена и разрушение частиц катализатора.

Для предотвращения вспышек иногда используют экстракцию этих соединений дистиллятными нефтепродуктами. Десорбция остатков растворителя осуществляется циркуляцией ВСГ при 400–420 ^{0}С.

Активность катализатора зависит также от дисперсности гидрирующей составляющей: чем она более дисперсна, тем эффективнее катализатор. В лучших катализаторах сульфидное биметаллическое соединение Ni(Co)–Mo(W)–S не обнаруживается лучшими микроскопами (5–10 Å). Достижение столь высокой дисперсности является основной проблемой приготовления катализаторов. Для этого разработана пропиточная технология, которая обеспечивает повышенную активность и стабильность катализаторов.

В качестве структурообразующего компонента катализаторов гидроочистки наряду с оксидом алюминия могут использоваться другие вещества, обладающие развитой пористой структурой: графитизированный уголь, оксид кремния, алюмосиликаты, оксиды магния, титана и цинка. Эффект замены оксида алюминия на другие носители зависит от способа его приготовления, количества, метода нанесения на него активных компонентов, специфики взаимодействия активных компонентов с поверхностью носителя, возможностью варьирования удельной поверхности.

По уровню каталитической активности в реакциях гидроочистки катализаторы на основе кристаллических алюмосиликатов (цеолитов) существенно уступают компонентам на основе оксида алюминия, в то же время введение небольшого количества кислотного цеолита типа Y в декатионированный или поливалентный катионной форме в катализаторы Ni(Co)–Mo/Al_2O_3 позволяет увеличить их активность в реакциях гидроочистки и особенно в реакциях гидродеазотирования. В этом случае цеолит выступает в роли добавки–модификатора. Применение синтетических слоистых алюмосиликатов в качестве носителей катализаторов гидроочистки позволяет в ряде случаев повысить каталитическую активность кобальт–молибденовых катализаторов.

Технология приготовления катализаторов на основе Ni(Co)–Mo(W) позволяет применять два принципиально различных способа введения активных компонентов в каталитическую систему:

- пропитка гранул структурообразующих компонентов растворами доступных соединений активных компонентов;
- смешение этих соединений (активных компонентов) или их растворов со структурирующим компонентом с последующей формовкой или грануляцией полученной массы.

Применяется также сочетание этих двух способов введением одного из активных компонентов или их части смешением структурообразующим компонентом, формовкой полученной массы и последующего введения второго компонента или части активных компонентов пропиткой полученных гранул. Поскольку основным способом грануляции катализаторов гидропроцессов является экструзионная формовка, способ смешения активных компонентов с носителем получил название соэкструзия.

Таким образом, можно выделить три способа введения активных компонентов при получении катализаторов гидроочистки: пропитка, соэкструзия, соэкструзия + пропитка.

Обычно катализатор, приготовленный соэкструзией, по уровню гидродесульфидирующей активности уступает катализаторам, полученным пропиткой. Тем не менее, метод соэкструзии применяется в промышленном производстве катализаторов гидроочистки наряду с пропиткой благодаря простоте технологии, исключающей промежуточную термообработку.

При получении катализаторов методом двухстадийной пропитки оксида алюминия существенного увеличения гидродесульфидирующей активности можно добиться за счет увеличения количества оксида молибдена, адсорбируемого носителем из раствора и изменения пористой структуры, что достигается увеличением концентрации в пропиточном растворе парамолибдата алюминия и длительностью пропитки.

Существенное влияние на активность пропиточных катализаторов оказывает природа растворителя, используемого для приготовления растворов солей кобальта (никеля) и молибдена. Фирмой *Mobil Oil* сопоставлена гидродесульфидирующая активность АКМ–катализаторов, приготовленных двухступенчатой пропиткой растворами $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ и $Co(NO_3)_2$ в воде, тетрагидрофуране, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, сульфоланах, цианидах и нитрилах. Установлено, что оптимальным растворителем является диметилсульфоксид, особенно при увеличении продолжительности выдержки носителя в растворе соли молибдена.

Улучшение свойств катализаторов гидроочистки может быть достигнуто изменением природы соединений, используемых для приготовления пропиточных растворов. Пропитка оксида алюминия растворами фосфоромолибдата или силикомолибдата кобальта позволяет увеличить термостабильность катализатора по сравнению с пропиткой растворами традиционных солей. Дополнительным приемом улучшения качества пропиточных катализаторов $Co(Ni)–Mo/Al_2O_3$ является предварительное модифицирование поверхности носителя обработкой кислотами, щелочами, водой или термообработкой на воздухе.

Промышленные катализаторы гидроочистки наряду с активными компонентами кобальт (никель) – молибден (вольфрам) и структурообразующими компонентами содержат различные неорганические модификаторы: кремний, фосфор, бор, магний, марганец, хром, цинк, калий, мышьяк, сурьма, титан, цирконий, редкоземельные элементы, галоиды, цеолиты и др. в количестве 1–20 (чаще 2–10) % в расчете на оксиды. Указанные добавки улучшают качество катализаторов: повышают их активность, селективность, стабильность, механическую прочность, улучшают формуемость катализаторной массы и термостабильность пористой структуры гранул. Эффективность действия модификаторов наряду с природой основного химического элемента определяется типом соединения, в составе которого этот элемент вводят в катализатор, и способом его введения. Ниже кратко указан характер действия основных модифицирующих добавок на показатели качества катализаторов гидроочистки.

Кремний. Оксид кремния является наиболее распространенным модификатором катализаторов гидроочистки. При введении его в состав оксида алюминия в количестве 1–5 % повышается механическая прочность, возрастает термостабильность катализаторов, что позволяет увеличить срок службы при высоких температурах и улучшить их регенерационные характеристики. Введение оксида кремния приводит к увеличению удельной поверхности катализатора и объема пор, однако избыток его отрицательно влияет на состояние компонентов и приводит к снижению гидродесульфидирующего действия катализаторов.

Фосфор. Введение в катализаторы фосфора увеличивает механическую прочность носителя за счет образования фосфата алюминия, играющего, вероятно, роль связующего вещества, и удельную поверхность, что позволяет увеличить активность и стабильность катализатора. Увеличение содержания фосфора с 1 до 10 % приводит к его дезактивации по сравнению с образцом, не содержащим фосфора, особенно в процессе гидродесульфидирования остаточного нефтяного сырья, но при этом увеличивается степень деметаллизации нефтяного остатка. При прочих равных условиях введение фосфора в катализаторы гидроочистки, в основном, увеличивает их активность в реакциях гидродеазотирования, а гидродесульфидирующая активность возрастает незначительно (в 1,05 раза).

Титан и цирконий. Добавка соединений титана в катализаторы гидроочистки не приводит к существенному увеличению их активности, а иногда наблюдается даже их частичная дезактивация, однако присутствие титана в составе катализатора повышает стабильность его работы, особенно при гидропереработке остаточного сырья, увеличивает селективность гидроочистки, снижая потребление водорода и выход продуктов расщепления, а также улучшает регенерационные свой-

ства. Эти эффекты достигаются при пропитке прокаленных катализаторов растворами оксида титана, хлорида титана или комплексов $Ti(OR)_4$ (R – алкил, арил или хелаты) в воде или органических растворителях, а также при введении титана в состав катализатора методом соэкструзии. Отмечено, что титан выполняет в катализаторах гидроочистки две функции: 1) стабилизирует кристаллиты соединений активных компонентов на поверхности носителя, препятствуя их агрегации; 2) в процессе регенерации катализирует реакции окисления коксовых отложений, что увеличивает степень восстановления каталитической активности. Кроме того, добавка титана уменьшает скорость отложения кокса на поверхности катализатора, а также повышает устойчивость гранул к истиранию и их механическую прочность. Введение наряду с оксидом титана добавки оксида циркония позволяет увеличить степень очистки нефтяного сырья от серы и азота при сохранении повышенной селективности и стабильности, обусловленных добавкой титана.

Добавка титана и циркония катализирует реакции переноса водорода (процесс автогидроочистки), что имеет большое значение при переработке тяжелого сырья, где транспорт водорода к поверхности катализатора затруднен.

Магний. Введение в катализатор 1–8 % оксида магния увеличивает объем пор размером менее 300Å и позволяет увеличить гидродесульфидирующую активность и стабильность катализатора, особенно в процессах очистки нефтяных остатков. Использование оксида магния в качестве структурообразующего компонента дает контакты с повышенной селективностью в процессе гидроочистки, позволяющие снизить потребление водорода.

Щелочные металлы. Присутствие соединений натрия в катализаторах гидроочистки приводит к резкому снижению их каталитической активности. Однако введение 0,3–1,3 % оксида калия позволяет увеличить гидросульфидирующую активность на 10–20 % и примерно на 10 % снизить степень закоксовывания поверхности катализатора в процессе гидроочистки сернистых мазутов. Введение 0,1–1,5 % (в расчете на оксид) лития позволяет повысить стабильность катализаторов гидроочистки, несмотря на некоторое снижение их начальной активности.

Цеолиты. Введение 1–5 % цеолита Y в различных катионных формах позволяет увеличить гидродесульфидирующую и гидродеазотирующую активность на 20–40 %, при этом повышается степень возрастания глубины гидроочистки с ростом температуры процесса и примерно в 2 раза увеличивается межрегенерационный период при эксплуатации катализатора в процессах дизельных топлив. Цеолит в составе никельмолибденовых катализаторов регулирует пористую структуру гранул и оказывает влияние на взаимодействие активных компонентов и превращения активных поверхностных фаз. В частности, цеолиты интенсифицируют образование никельмолибдатов и алюмоникельмолибдатов. Увеличение содержания кислотного цеолита Y в составе катализаторов гидроочистки до 10–30 % приводит к увеличению расщепляющей активности и нежелательным изменениям фракционного состава сырья. Кроме того, избыток цеолита отрицательно влияет на активность катализатора.

Галоиды. Введение в катализаторы гидроочистки фтора позволяет повысить их активность преимущественно в реакциях гидродеазотирования, добавка хлора менее эффективна.

Таким образом, известные модификаторы катализаторов гидроочистки по характеру действия можно разделить на три группы: активаторы, стабилизаторы и ингибиторы.

К первой группе относятся добавки, увеличивающие активность катализаторов в целевых реакциях (оксид кремния, фосфор, цирконий, магний, цеолиты, фтор, торий, цинк). Ко второй группе – вещества, стабилизирующие активность катализаторов во времени, увеличивающие их термостабильность и улучшающие регенерационные характеристики (титан, калий, марганец, редкоземельные элементы). К третьей группе – добавки, ингибирующие дегидрирующую или расщепляющую активность катализаторов, что позволяет увеличить их селективность, повысить выход целевого продукта и снизить потребление водорода (мышьяк, олово). Это разделение модификаторов на группы в известной степени условно, так как одна и та же добавка по направлению действия может быть отнесена одновременно к двум или даже трем указанным группам, причем характер действия добавки может меняться в зависимости от способа ее введения.

Новейшие катализаторы гидроочистки отличаются ярко выраженной бидисперсной структурой носителя: основной – с узким диапазоном пор и с крупными транспортными порами (10^3 Å и более) для преодоления диффузионных осложнений. При этом для катализаторов гидрообессеривания радиус пор находится в пределах 41–45 Å, а для катализаторов деазотирования 56–65 Å. Более крупный размер пор объясняется тем, что молекулы азотсодержащих соединений и полициклической ароматики крупнее. Наблюдается также снижение диаметра экструдированных частиц катализатора, что позволяет легче обходить диффузионные осложнения, снизить скорость экранирования активной поверхности коксовыми отложениями, продлить срок службы катализатора. Для увеличения прочностных свойств катализатора частицы формируются (в разрезе) в виде три- или четырех-листников. Разработаны различные способы ориентированной укладки мелкогранулированного катализатора. Фирмой *UOP* запатентован способ плотной загрузки, позволяющей располагать частицы в слое катализатора в горизонтальном положении, что решает задачу не только защиты катализатора от механических воздействий, но и обеспечивает однородную структуру слоя, тем самым исключает возможность образования канальных и пристеночных локальных потоков реагирующих веществ. Плотная загрузка увеличивает количество катализатора в том же объеме экструдатов до 25 %, таблеток – до 15 %, шариков – до 10 %. При неориентированной укладке катализатора могут образовываться уплотненные участки, нарушается равномерное распределение и движение потока, образуются обширные застойные зоны с вялым тепло- и массообменном. Температура в застойных зонах может отклоняться от средней на 20–40 ^{0}С. Иногда для улучшения гидродинамических характеристик потока по высоте реактора используется его послойное заполнение катализатором с разным размером частиц.

Фирмой *Axens* также предложена система сверхплотной загрузки катализатора Catapac, которая, так же как и система, разработанная фирмой *UOP*, позволяет увеличить загрузку реактора катализатором от 10 до 25 % в зависимости от формы и размера частиц. Catapac равномерно распределяет частицы по слою, поток газосырьевой смеси распределяется по узким, более однородным каналам, минимизирует образование обломков и пыли, так как частицы укладываются аккуратно и по короткому пути, при этом они не образуют бугры, и соответственно не требуется разравнивание поверхности катализаторного слоя. Устройство Catapac имеет небольшой вес, отличается простотой конструкции и высокой скоростью загрузки, управляется снаружи, электроэнергия используется только для освещения.

Характеристика отечественных катализаторов гидроочистки дистиллятных фракций приведена в табл. 2.3.

Таблица 2.3. Характеристика отечественных катализаторов гидроочистки дистиллятных фракций

Показатель	АКМ	АНМ	АНМС	ГО-30-70	ГКД-202	ГК-35	ГО-117	rs-168ш
Насыпная плотность, кг/м^3	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м^2/г	120	120	120	220	230	207	–	–
Содержание, % мас.: CoO, не менее NiO, не менее MoO_3, не менее Fe_2O_3, не более Na_2O, не более	 4,0 0 12,0 0,16 0,08	 0 4,0 12,0 0,16 0,08	 0 4,0 12,0 0,16 0,08	 0 4,0–5,0 17–19 0,25 0,1	 0,4 5,0 13,0 - 0,4	 0 7,0–8,5 18,0–19 - 0,4	 0 7,0 21,0 0,16 0,08	 0 3,5 14,5 - -
Носитель	Al_2O_3	Al_2O_3	алю-моси-ликат	Al_2O_3	алюмо-силикат +цеолит	цеолит	Al_2O_3	алю-моси-ликат
Диаметр гранул, мм	4–5	4–5	4–6	4–5	1,5–2,2	3,5	4,0	3–5
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Относительная актив-ность по обессерива-нию, не менее, усл.ед.	95	95	95	–	92	85	–	–
Межрегенерационный период, мес.	11	11	11	11	22–24	11–20	11	22
Общий срок службы, мес.	36	36	36	48	48–60	48	48	36–48
Очищаемая фракция	топливные			бензи-новая	дизельная		вакуумный га-зойль	

3. ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА

Гидроочистке подвергают дистилляты различного фракционного и химического состава, поэтому режим и расход водорода весьма различны. Легкие дистилляты (например, бензины) легче подвергаются очистке в соответствии с характером содержащихся в них сернистых соединений (меркаптаны, сульфиды) и низкомолекулярных непредельных углеводородов. С утяжелением сырья содержащиеся в нем сернистые соединения (тиофаны, тиофены и др.) труднее подвергаются гидрогенолизу. Если это сырье вторичного происхождения, то появляются непредельные соединения. В то же время при утяжелении сырья требования к содержанию серы в гидроочищенном продукте снижаются, что сближает режимы гидроочистки.

Расход водорода тоже связан с происхождением сырья и содержанием в нем серы (в прямогонном бензине даже высокосернистых нефтей 0,12 % серы, а в бензинах замедленного коксования – 0,6 %).

Основными управляемыми параметрами гидроочистки являются: температура, объемная скорость подачи сырья, давление, кратность циркуляции ЦВСГ и содержание в нем водорода.

Температура. При температуре ниже 330–340 ^{0}С обессеривание протекает недостаточно глубоко при объемной скорости 4–5 $ч^{-1}$, соответствующей промышленным процессам; глубина обессеривания не превышает 55–58 %. С повышением температуры жесткость процесса возрастает, что приводит к снижению содержания серы, азота, кислорода, металлов в продуктах. При температуре 420 ^{0}С ускоряются побочные реакции гидрокрекинга и быстрее дезактивируется катализатор. По мере увеличения температуры возрастает расход водорода, при дальнейшем повышении температуры он может несколько снизиться, так как возможно дегидрирование. Температура должна быть по возможности низкой, если это не отражается на качестве продуктов. Для каждого вида сырья и типа катализатора температуру следует подбирать экспериментально (340–420 ^{0}С). При температуре выше 420 ^{0}С в гидрогенизате начинает быстро возрастать содержание непредельных углеводородов, а глубина обессеривания практически стабилизируется.

Объемная скорость подачи сырья (υ_0). Для всех видов сырья степень обессеривания возрастает с понижением объемной скорости, но при этом снижается и количество пропускаемого через реактор сырья, то есть снижается производительность установки. Оптимальное значение υ_0 для каждого конкретного вида сырья определяется опытным путем с учетом и других факторов: типа и состояния катализатора, температуры, парциального давления водорода.

Для достижения требуемого качества топлива при высоких объемных скоростях требуется ужесточение режима, то есть увеличение температуры и парциального давления водорода, что ухудшает экономические показатели. Объемная скорость подачи сырья изменяется в следующих пределах: для бензинов 5–10 $ч^{-1}$, реактивных топлив 4–6 $ч^{-1}$, дизельных топлив 2–5 $ч^{-1}$.

Давление. Следует учитывать общее давление в системе и парциальное давление водорода. С повышением парциального давления водорода увеличивается скорость гидрирования и достигается более полное удаление серы, азота, кислорода и металлов, а также насыщение непредельных углеводородов, снижается содержание ароматических углеводородов, уменьшается закоксованность катализаторов, увеличивается срок их службы.

Целесообразно поддерживать содержание водорода в цир-кулирующем газе на максимальном уровне. С повышением общего давления в системе резко увеличивается расход водорода и в несколько меньшей степени снижается коксообразование. Повышение давления вызывает изменение степени превращения сырья в результате увеличения парциального давления водорода и углеводородов сырья, а также содержания жидкой фазы в системах, находящихся при давлениях и температурах соответственно выше и ниже условий начала конденсации. Первый фактор способствует увеличению степени превращения сырья, второй – замедлению протекания реакций. С ростом общего давления при прочих равных условиях растет парциальное давление водорода. Поскольку водород является одним из реагентов, повышение его парциального давления ускоряет реакции гидрирования и способствует уменьшению возможности отложения кокса на катализато-

ре. Суммарное влияние давления водорода слагается из влияния общего давления, концентрации водорода в ЦВСГ и отношения водород : сырье.

Как уже указывалось ранее, увеличение давления способствует образованию жидкой фазы. Скорость диффузии водорода через жидкие углеводороды мала, активные центры катализатора в заполненных жидкостью порах практически не участвуют в реакциях.

Суммарная скорость превращения смешаннофазной нефтяной системы определяется наличием водорода на поверхности катализатора, то есть в реакторе должны быть созданы условия, ведущие к уменьшению толщины жидкостной пленки. Целесообразно поддерживать содержание водорода в циркулирующем газе на максимально возможном уровне 75–90 %, но не менее 60 %.

Для обессеривания на глубину 75 % используют общее давление в системе 4–5 МПа. Однако с ужесточением экологических требований к топливам глубина обессеривания должна быть ~ 98,5 %, что требует повышения давления до 7–9 МПа.

Высокое парциальное давление водорода обеспечивается кратностью циркуляции, которая составляет 200–700 $м^3/м^3$ сырья. Кратность циркуляции определяется составом сырья (чем тяжелее сырье, тем она выше), а также концентрацией водорода в ЦВСГ (чем выше концентрация, тем меньше может быть кратность циркуляции).

Отношение водород : углеводороды (УВ). При неизменных температуре, объемной скорости и общем давлении соотношение H_2 : УВ влияет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором. Приемлемая степень обессеривания (свыше 94 %) обеспечивается при изменении мольного отношения H_2:УВ в довольно широких пределах от 5:1 до 15:1. В промышленной практике объемное отношение H_2:УВ (или кратность циркуляции) выражается отношением объема водорода при нормальных условиях к объему сырья. С точки зрения экономичности процесса заданное соотношение целесообразно поддерживать циркуляцией ВСГ.

Следует иметь в виду, что с понижением концентрации водорода в ЦВСГ несколько уменьшается межрегенерационный период работы катализатора. Если по условиям эксплуатации нельзя повысить концентрацию водорода в ЦВСГ, то следует повысить общее давление.

Учитывая, что наиболее интенсивно процесс гидроочистки идет в паровой фазе, при снижении кратности циркуляции целесообразно снижать общее давление в системе. Рекомендуемая кратность циркуляции ЦВСГ – 220–300 $м^3/м^3$ сырья.

4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Установки гидроочистки могут быть самостоятельными или в составе комбинированных установок, причем в зависимости от назначения они располагаются в начале или в конце производственной цепи.

Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива представлена на рис. 1.

Сырьем служат прямогонные дизельные фракции с содержанием серы до 2,4 %, а также смеси прямогонных дизельных фракций и соответствующих дистиллятов вторичного происхождения. Установка имеет два блока, позволяющих перерабатывать два вида сырья раздельно, но имеющие общие узлы, например, регенерация моноэтаноламина (МЭА), используемого для очистки циркулирующего газа от сероводорода.

Сырье насосом подают в систему теплообменников Т-1 и трубчатую печь П-1. В выкидную линию насоса перед Т-1 врезана линия циркулирующего ВСГ от компрессора. Нагретая до 360–380 ^{0}С смесь сырья и ЦВСГ проходит реактор Р-1, заполненный катализатором. Предусмотрена возможность съема избыточного тепла реакции подачей в реактор холодного циркулирующего газа (сверху). Продукты реакции в виде газо-паровой смеси выходят из реактора, отдают часть тепла газо-сырьевой смеси, проходя через трубное пространство Т-1, охлаждаются в холодильниках Х-1, и поступают в сепаратор высокого давления Е-1, где отделяется ЦВСГ, обогащенный сероводородом. Очистка ЦВСГ от сероводорода осуществляется раствором МЭА в абсорберах, при необходимости в ЦВСГ добавляется свежий ВСГ.

Нестабильный гидрогенизат с сепаратора Е-1 дросселируют до 0,6 МПа в сепараторе низкого давления Е-2. За счет перепада давления из гидрогенизата выделяется растворенный углеводородный газ, который также поступает на очистку от сероводорода в другой абсорбер.

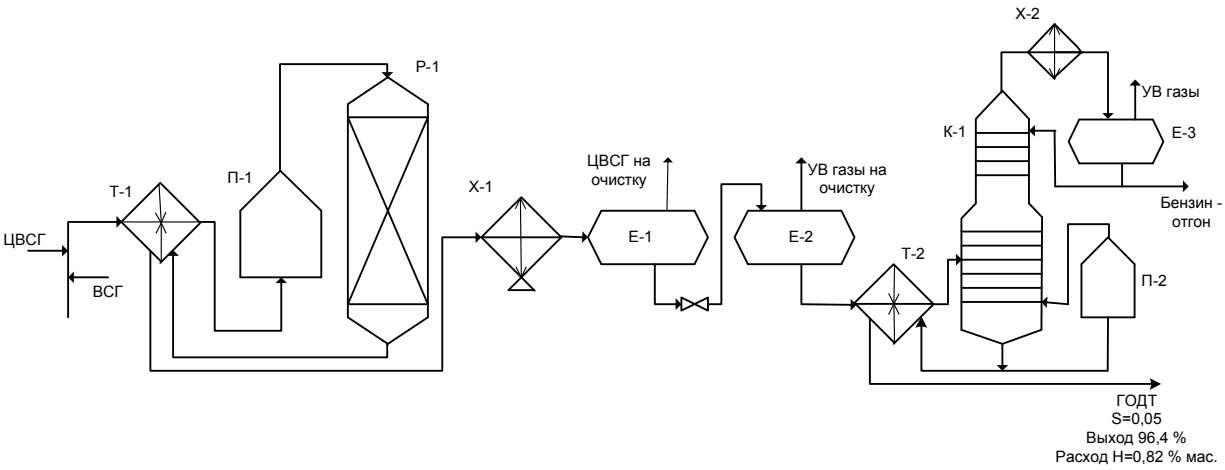


Рис.1. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива:

Т-1, Т-2 – теплообменники; П-1, П-2 – печи; Р-1 – реактор;
Х-1, Х-2 – холодильники; Е-1, Е-2 – сепараторы;
К-1 – стабилизационная колонна; Е-3 – рефлюксная емкость

В катализате из сепаратора Е-2 помимо целевой фракции дизельного топлива содержится некоторое количество легких продуктов – углеводородные газы и бензиновые фракции (продукты разложения серо-, азот- и кислородсодержащих соединений), для их отделения гидрогенизат направляют через Т-2 в стабилизационную колонну К-1, температуру низа которой поддерживают циркуляцией части остатка колонны через печь П-2. Балансовое количество гидроочищенного дизельного топлива проходит через Т-2, и если сероводород удален не полностью, подвергается защелачиванию и водной промывке. С низа рефлюксной емкости Е-3 выводится бензин-отгон.

Выход дизельного топлива ~96 % мас.; бензина–отгона ~ 2,0 %; углеводородных газов – 0,75 %, H_2S – 0,65 % (остальное – потери).

Расход водорода 0,4–0,8 % мас. в зависимости от содержания серы в исходном сырье.

Для более тяжелого сырья могут использоваться два или три последовательных реактора. Вторичные дистилляты в чистом виде (без смешения с прямогонными) не рекомендуется подвергать гидроочистке, так как не обеспечивается достаточное гидрирование, из серо–, азотсодержащих соединений и олефинов образуются высококипящие продукты уплотнения, приводящие к образованию кокса в змеевиках печи. Очистку реактивных топлив (РТ) с целью повышения их эксплуатационных свойств можно проводить по двум вариантам – неглубоко (удаление серы, азота) и глубоко (удаление серы, азота и частичное насыщение ароматических углеводородов до их остаточного содержания 14–15 %).

Используется два способа сепарации ВСГ из газо-продуктовой смеси – холодный и горячий.

Холодная сепарация применяется на установках гидроочистки бензина, керосина, иногда дизельного топлива (рис. 2).

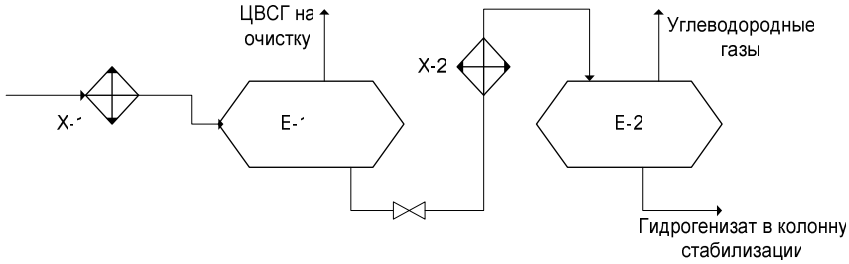


Рис. 2. Холодная сепарация:

Е-1 – сепаратор высокого давления;
Е-2 – сепаратор низкого давления;
Х-1, Х-2 – холодильники

Горячая сепарация применяется преимущественно на установках гидроочистки высококипящих фракций дизельного топлива и более тяжелых нефтепродуктов (рис. 3).

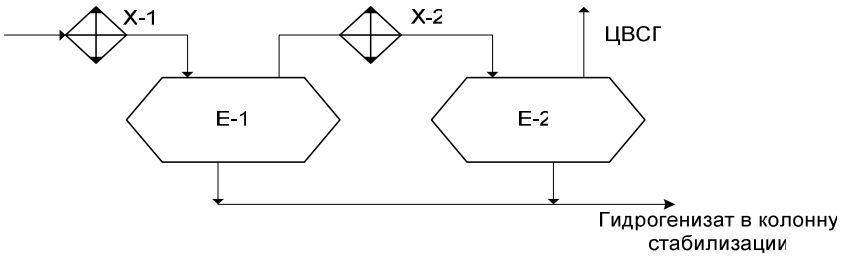


Рис. 3. Горячая сепарация:
Е-1 – горячий сепаратор; Е-2 – холодный сепаратор;
Х-1, Х-2 – холодильники

Холодная сепарация обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основное достоинство горячей сепарации – меньший расход как тепла, так и холода, и не «мнется» поток (нагрев – охлаждение – нагрев).

Реактор гидроочистки – полый цилиндрический аппарат с шаровыми или эллиптическими днищами, диаметр и высота его зависят от мощности установки. Сначала его корпус изготавливали из углеродистой или марганцовистой стали с внутренней футеровкой из торкретбетона, затем перешли на хроммолибденовую или двухслойную сталь марки 12ХМ+ОХ18Н10Т без внутренней футеровки. Реакторы могут быть с радиальным или аксиальным вводом сырья. В зависимости от размещения катализатора реакторы делятся на одно- и многосекционные (секционирование увеличивает срок работы катализатора). В последнем случае между секциями монтируются устройства для снятия теплоты реакции.

В современных секционированных реакторах градиент температур (в слое катализатора) не превышает 5 ^{0}С (в реакторах гидрокрекинга – 10 ^{0}С).

Для гидроочистки дизельного топлива при наличии жидкой фазы и значении теплового эффекта реакции выше 63 кДж/кг используют секционный реактор.

Внутренние детали реактора с нисходящим потоком газо-сырьевой смеси (рис. 4):

– гаситель потока (1) служит для предотвращения размывания верхнего слоя насадки и защиты распределительной тарелки от эрозии, снижая кинетическую энергию газо-сырьевого потока при ударе об отбойные пластины. Гаситель потока устанавливают в штуцере ввода газо-сырьевой смеси;

– распределительная тарелка (2) способствует равномерному распределению жидкой фазы над слоем катализатора, улавливанию продуктов коррозии и выравниванию скоростей потока паров. Ее монтируют на расстоянии 800–1000 мм от низа отбойной пластины гасителя потока. На тарелке равномерно размещают переточные патрубки, защищенные сверху козырьками. Суммарная площадь проточных патрубков должна быть не менее 90 % площади свободного сечения реактора;

– колосниковые решетки (5) предназначаются для размещения секций катализатора. На колосниковую решетку укладывают сетку с размером ячеек 2 мм. Для снижения гидравлического сопротивления на границе с сеткой на решетку насыпают слой (высотой 250 мм) фарфоровых шариков (9) диаметром 12 мм. На этот слой равномерно загружают катализатор. Фарфоровые шары предотвращают шевеление катализатора при повышенных скоростях и задерживают продукты коррозии;

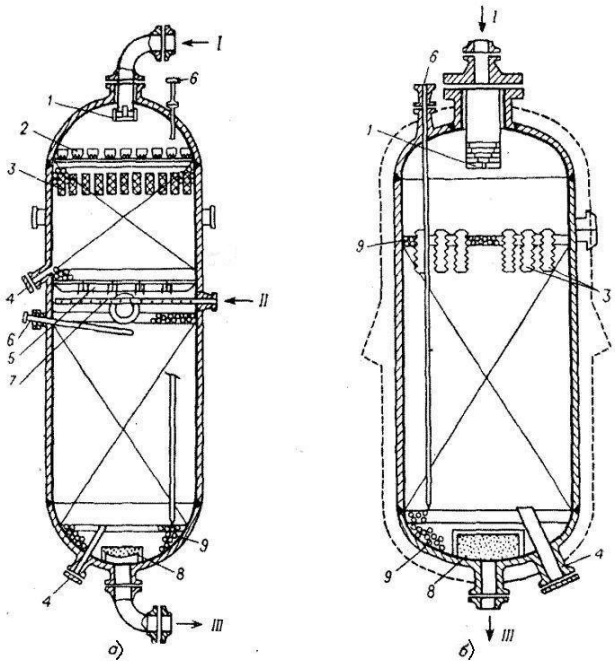


Рис. 4. Двухсекционный (а) и односекционный (б) реакторы с аксиальным вводом сырья:
I – сырье; II – хладагент; III – продукт

– фильтр (3) улавливает продукты коррозии из газо-сырьевого потока перед его поступлением в реакционную зону. Он представляет собой набор перфорированных стаканов высотой 550 мм каждый, размещенных в верхней части первого слоя катализатора таким образом, чтобы верхний обрез стаканов был на одном уровне со слоем фарфоровых шариков. Стаканы размещают равномерно по сечению реактора. Верхние обрезы стаканов защищены козырьком. Суммарная площадь свободного сечения стаканов должна быть не менее 90 % площади сечения реактора;

– охлаждающее устройство (7) монтируют при секционной конструкции реактора. Оно представляет собой перфорированную по бокам трубу длиной примерно 90 % диаметра ректора и размещается в средней части между секциями. Расстояние от охлаждающего устройства до нижележащего слоя катализатора не должно быть менее 400 мм;

– сборник (8) предотвращает унос катализатора из реактора с продуктами реакции. Он состоит из перфорированной обечайки, которая для удобства монтажа выполнена из двух половин, и крышки к ней, поверх этого устройства натянуты два слоя сетки. Сборник проваривают над выходным штуцером в нижней части днища, которую заполняют фарфоровыми шарами (9) диаметром 24 мм, а поверх них насыпают слой (высотой 150 мм) шаров диаметром 12 мм. После этого равномерно загружают катализатор. Такое размещение катализатора предотвращает его спекание и обеспечивает сыпучесть при выгрузке через штуцер (4);

– многозонные термопары служат для контроля температуры по высоте слоя катализатора. Этот контроль особенно важен при регенерации катализатора. Обычно под углом 120^0 относительно друг друга располагают три вертикальные термопары на 10 точек с шагом 400 мм. В секционном реакторе дополнительно предусмотрена горизонтальная многоточечная термопара, размещаемая в слое катализатора под вводом хладагента. Штуцер для термопары (6) на корпусе реактора располагается на стороне, противоположной вводу хладагента.

Конструкция реакторов с аксиальным вводом сырья для гидроочистки бензина и керосина аналогична рассмотренной (рис. 4б) и отличается тем, что катализатор загружают одним слоем, поэтому отсутствует охлаждающее устройство.

5. ГИДРООБЕССЕРИВАНИЕ ОСТАТКОВ

Гидрообессеривание остатков наиболее сложный процесс облагораживания нефтяного сырья, поскольку в остатках концентрируется основная доля компонентов, дезактивирующих катализатор (сера, азот, металлы, асфальтены). В современной нефтепереработке наиболее сложной и актуальной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) и каталитическая переработка (каталитический крекинг, гидрокрекинг) нефтяных остатков – гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20–55 %.

Трудности, которые возникают при разработке таких процессов, связаны не с осуществлением самих реакций гидрогенолиза или крекинга, а с явлением необратимого отравления катализаторов компонентами, содержащимися в сырье. Наиболее важными показателями качества нефтяных остатков как сырья для каталитических процессов являются содержание металлов, определяющее степень дезактивации катализатора и его расход, и коксуемость.

По содержанию металлов и коксуемости нефтяные остатки подразделяют на следующие группы:

Группа	Коксуемость, % мас.	Содержание металлов, г/т (ppm)
I	менее 5	менее 10
II	5–10	10–30
III	10–20	30–150
IV	более 20	более 150

Остатки, относящиеся к III и IV группам, являются низкокачественным сырьем. В эти группы попадают мазуты и гудроны Западно–Сибирской, Ромашкинской и Арланской нефтей, их каталитической переработке обязательно должно предшествовать предварительное облагораживание, заключающееся в деасфальтизации и деметаллизации.

Помимо прямого обессеривания мазута для получения малосернистого котельного топлива существуют методы косвенного (непрямого) обессеривания:

– вакуумная (или глубоковакуумная) перегонка мазута с последующим гидрообессериванием отогнанного вакуумного газойля и смешение последнего с гудроном. При этом достигается примерно 50 %-е снижение содержания серы (содержание серы в котельном топливе – 1,4–1,8 %);

– вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим гидрообессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и смешение их с остатком деасфальтизации (содержание серы в котельном топливе – 0,4 – 1,4 %);

– коксование остатков с последующим гидрообессериванием тяжелого дистиллята коксования;

– предварительная деасфальтизация остатка, но в этих случаях должны быть рационально использованы сернистый кокс и асфальт.

Процессы гидрообессеривания необходимы для улучшения одной или нескольких характеристик остатков, и в зависимости от более узкого назначения подразделяются на гидродеметаллизацию и собственно гидрообессеривание.

Процессы гидрообессеривания нефтяных остатков в достаточно широких масштабах применяются в промышленности. Наибольшее распространение они получили в Японии, где используются для производства малосернистых котельных топлив. Кроме того, как уже отмечалось ранее, гидрообессеривание используется для подготовки сырья (снижение содержания серы, азота, металлов) каталитических процессов или коксования. Содержащиеся в сырье металлы и асфальтены отлагаются на поверхности катализатора. Это существенно осложняет и тормозит развитие процессов переработки остаточного сырья.

Современные зарубежные промышленные установки гидрообессеривания различаются между собой, в основном, схемами реакторных блоков. Их можно подразделить на следующие варианты:

– гидрообессеривание в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых катализаторов деметаллизации, а затем катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

– гидрообессеривание в двух и более ступенчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной реактор (фор-реактор) предназначен для деметаллизации и деасфальтизации сырья на дешевых (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последующий (или последующие) для гидрообессеривания деметаллизированного сырья;

– в реакторах с подвижным слоем шарикового катализатора («бункерный» метод);

– гидрообессеривание в реакторе с трехфазным суспензированным слоем катализатора. Суспензированный слой позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим в реакционной зоне, поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реактора части катализатора и замены его свежим или регенерированным. Однако из-за существенных недостатков таких, как большие размеры и масса толстостенных реакторов, работающих под высоким давлением водорода, сложность шлюзовой системы ввода и вывода катализаторов, большие капитальные и эксплуатационные затраты, процессы гидрообессеривания, как и гидрокрекинга в суспензированном (эбуллированном) слое катализатора, не получили широкого распространения в нефтепереработке.

Для гидрообессеривания чаще применяются двух- и трехреакторные системы: первый реактор для деметаллизации, второй (или второй и третий) – для гидрообессеривания. Последние достижения в области катализаторов и технологии процесса обессеривания позволяют получать из тяжелых нефтяных остатков малосернистые котельные топлива, вырабатывать сырье для каталитического крекинга и производства малосернистого кокса, решать проблему безотходной, экологически чистой переработки самых тяжелых нефтей с высоким содержанием металлов и асфальтенов. Однако для широкого внедрения этих процессов требуется резко улучшить технико-экономические показатели, в первую очередь на порядок понизить себестоимость водорода, в три – четыре раза уменьшить капитальные и эксплуатационные затраты на облагораживание нефтяных остатков.

Значительное содержание в остаточном сырье смолисто-асфальтеновых веществ и металлорганических соединений обусловливает специфические требования к катализаторам, функцией которых является удаление как тяжелых металлов, так и сернистых соединений. Катализаторы гидродеметаллизации и гидрообессеривания при переработке остаточного сырья сравнительно быстро теряют активность под действием тяжелых металлов и кокса, отлагающихся на активной поверхности катализатора, блокирующих его поры и в некоторых случаях полностью забивающих слой.

Концентрация и состав нежелательных компонентов (сернистых, металлорганических и смолисто-асфальтеновых веществ) в разном сырье различны, поэтому, как правило, в процессах со стационарным слоем используют системы из двух или трех катализаторов, обладающих различными активностью, селективностью и пористой структурой. К промышленным катализаторам предъявляются следующие основные требования: стабильность активности, селективность действия, термическая стабильность, устойчивость к действию контактных ядов, способность к регенерации без заметного снижения активности.

Наиболее отвечают указанным требованиям оксиды и сульфиды элементов IV группы периодической системы (хрома, молибдена, вольфрама). Их применяют на носителях и без них (например, сульфид вольфрама). Кроме того, широко используют более сложные композиции, включающие элементы VI и VIII групп (хроматы и хромиты никеля, кобальта, железа; молибдаты кобальта, никеля и железа; вольфраматы никеля, кобальта, железа или же их соответствующие суль-

фопроизводные). В общем, катализаторы гидрообессеривания идентичны катализаторам гидроочистки.

Из промышленно освоенных процессов наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидрообессеривания тяжелых нефтяных остатков «Хайвал» (рис. 5), разработанный французским институтом нефти (ФИН).

Реакторный блок установки состоит из поочередно работающих защитных реакторов Р-1а и Р-1б, двух последовательно работающих основных реакторов Р-2 и Р-3 глубокой деметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидрообессеривания Р-4 и Р-5. Защитные реакторы работают в режиме взаимозаменяемости: когда катализатор в работающем реакторе теряет деметаллизирующую активность, поток переключают на другой (резервный) реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы защитных реакторов 3–4 месяца, а остальных – 1 год.

Исходное сырье (мазуты, гудроны) смешивается с водородсодержащим газом (ВСГ), нагревается в печи до требуемой температуры и последовательно проходит защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и гидрообессеривания. Реакционная масса из реакторов обессеривания подвергается сначала горячей, а затем холодной сепарации, далее стабилизации и фракционированию в атмосферной и вакуумной колоннах.

В качестве катализатора в процессе используется модифицированный гидрирующими металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоемкостью (катализатор имеет шероховатую поверхность с порами в форме «ежа»).

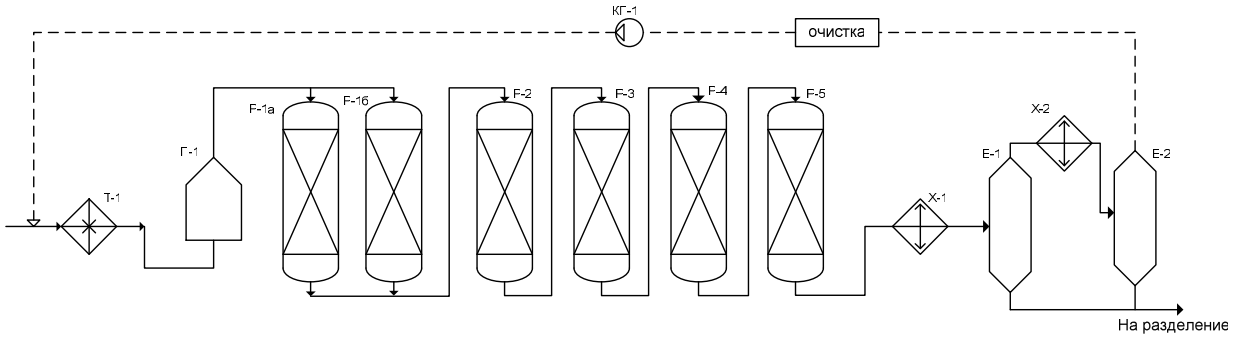


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема установки гидрообессеривания нефтяных остатков ФИН:

Т-1 – рекуперативный теплообменник; П-1 – печь; Р-1а и Р-1б – защитные реакторы ; Р-2,Р-3 –основные реакторы деметаллизации; Р-4, Р-5 – реакторы гидрообессеривания; Х-1, Х-2 – холодильники; Е-1 – горячий сепаратор; Е-2 – холодный сепаратор; КП-1 – компрессор

Нашли промышленное применение разработки и других фирм. Фирма *Kellogg* разработала процесс гидродеметаллизации с периодической регенерацией катализатора. В этом процессе используются более высокая температура и объемная скорость, но более низкое давление, чем в других процессах гидрообессеривания, что обеспечивает большую степень превращения сырья (50 – 60 %). В процессе фирмы *Kellogg* могут быть использованы реакторы разного типа, но при непременном условии периодического проведения регенерации катализатора.

Фирма *Chevron* осуществляет гидродеметаллизацию и гидрообессеривание мазутов и гудронов в реакторах со стационарным слоем катализатора, используя циркуляцию ВСГ после его очистки от сероводорода. Катализатор устойчив к отложению металлов, длительность его работы от 6 до 12 месяцев. Основной продукт – малосернистый остаток, используемый в качестве котельного топлива.

На установке фирмы *Galf* (рис. 6) также используются реакторы со стационарным слоем катализатора, работающие в две нитки, остальные аппараты – в одной нитке. Последние два реактора имеют один слой катализатора, что облегчает его загрузку и выгрузку. В первые по ходу сырья реакторы загружается низкопористый катализатор с высокой деметаллизирующей способностью, в последующие – катализаторы с высокой гидрообессеривающей активностью. Суммарное

содержание металлов и серы в гидрогенизате снижается по сравнению с исходным сырьем в 10 раз.

На установке фирмы *Shell* (рис. 7) разработана система ускоренного выполнения операции замены катализатора в предварительном реакторе. Загрузка катализатора осуществляется гидравлическим способом транспортирования его в реактор из специальной емкости. В реакторе катализатор осаждается, а транспортирующая жидкость вновь возвращается в емкость с катализатором. Реактор многополочный, причем нижняя часть полок ограничивается конусообразным днищем

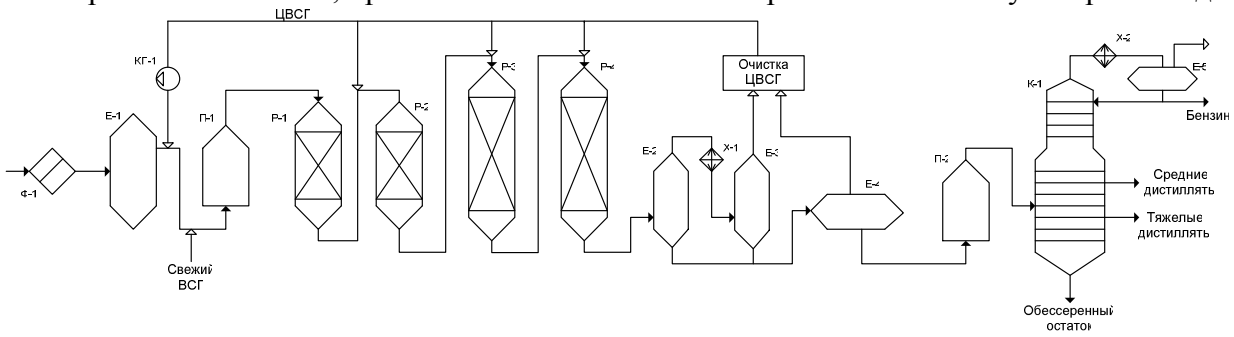


Рис. 6. Принципиальная схема установки фирмы Galf:
Ф-1 – фильтр; Е-1 – промежуточная емкость; Р-1, Р-2, Р-3, Р-4 – реакторы;
Е-2, Е-3, Е-4 – сепараторы; П-1, П-2 – печи; Х-1, Х-2 – холодильники;
К-1 – стабилизационная колонна; Е-5 – рефлюксная емкость; КП-1 - компрессор

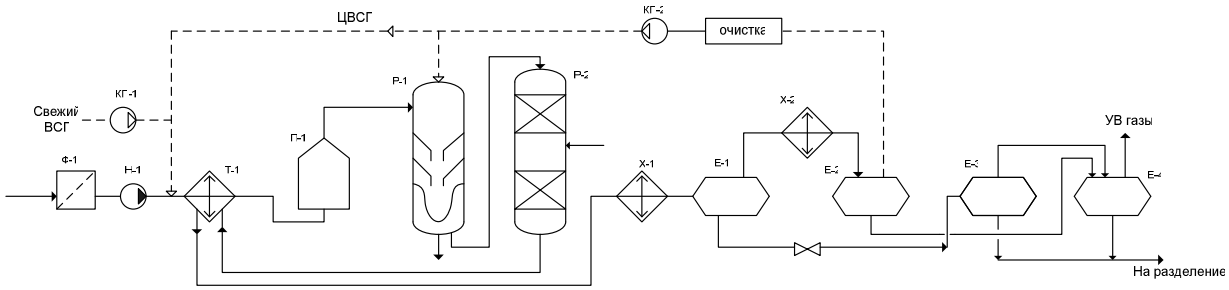


Рис. 7. Принципиальная схема гидрообессеривания нефтяных остатков фирмы Shell:
Ф-1 – фильтр; Н-1 – сырьевой насос; КП-1, КП-2 – компрессоры;
Т-1 – рекуперативный теплообменник; П-1 – печь; Р-1 – реактор I ступени,
Р-2 – реактор II ступени; Х-1, Х-2 – холодильники;
Е-1, Е-2, Е-3, Е-4 – емкости–сепараторы

с множеством мелких отверстий. Такая конструкция реактора обеспечивает равномерное распределение газо-сырьевого потока по сечению реактора. Она также обеспечивает быструю и полную разгрузку катализатора.

Другой вариант конструкции реактора *Shell* – бункер-реактор – предусматривает выгрузку отработанного и загрузку свежего катализатора без остановки процесса. Это обеспечивается системой шлюзов и специальных кранов, позволяющих регулировать расход катализатора по аналогии с установкой непрерывного каталитического риформинга с той разницей, что отработанный катализатор гидродеметаллизации не подлежит регенерации, или ее производят на стороне. Эффективность системы с предварительным реактором особенно заметна при переработке сырья с высоким содержанием металлов. После предварительного реактора газо-сырьевая смесь поступает в основной реактор, продукты проходят систему сепараторов, водородсодержащий газ очищается от сероводорода и возвращается в процесс, газы реакции направляются в топливную сеть, жидкие продукты – на фракционирование. Выход фракции выкипающей выше 165 ^{0}С составляет 95,4 % мас.

6. ПРОГРАММА ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ПРАКТИКИ

При прохождении производственной практики на установках гидроочистки или блоках гидроочистки установок каталитического риформинга следует обратить внимание на следующие моменты:

1. Роль процессов гидроочистки в современной нефтепереработке и перспективы их развития.
2. Назначение процесса.
3. Основные реакции, приводящие к удалению нежелательных компонентов.
4. Катализаторы процесса, их характеристика (состав, селективность, насыпная плотность, удельная поверхность и т.д.).
5. Основные параметры гидроочистки и их влияние на глубину удаления нежелательных компонентов.
6. Место установки в поточной схеме предприятия, ее связь с другими установками.
7. Характеристика сырья (содержание общей серы и отдельных групп сернистых соединений), фракционный и химический состав сырья.
8. Требования к содержанию нежелательных компонентов в продукте гидроочистки – гидрогенизате.
9. Требования к водородсодержащему газу (ВСГ) и состав реакционной массы, выходящей из реактора.
10. Материальные балансы основных аппаратов, сводный материальный баланс установки (блока), расход водорода.
11. Устройство реактора, материал аппарата, футеровка, теплоизоляция.
12. Загрузка и разгрузка катализатора.
13. Время пребывания сырья в реакторе.
14. Степень нагрева сырья в печи, агрегатное состояние сырья, вводимого в реактор.
15. Продолжительность межрегенерационного цикла. Допустимое количество кокса на катализаторе (до и после регенерации).
16. Требования к газу, подаваемому для регенерации катализатора.
17. Использование тепла дымовых газов.
18. Принцип и режим работы сепаратора. Регулирование концентрации водорода в ЦВСГ. Очистка ЦВСГ после сепаратора.
19. Устройство нагревательной печи. Способ нагрева змеевиков, устройство горелок, вид топлива.
20. Стабилизационная колонна. Назначение. Тип тарелок, их КПД, флегмовое число. Фракционный состав гидрогенизата (желательно данные разгонки).
21. Утилизация тепла отходящих потоков.
22. Теплообменное оборудование. Использование АВО.
23. Насосы, компрессоры, их марки. Последовательность действий при их пуске и остановке.
24. Пуск и остановка установки. Основные аварийные ситуации, их причины и устранение.
25. Сточные воды, газовые выбросы, их очистка и утилизация.
26. Контроль и управление производством. КИП и автоматизация. Регулирование основных параметров (температуры, давления, расхода, состава ЦВСГ). Датчики, преобразователи, исполнительные механизмы.
27. Лабораторный контроль производства.
28. Размещение оборудования. Устройство этажерки, крепление оборудования к ней. Монтаж и демонтаж оборудования.
29. Подготовка аппаратов к ремонту. Вскрытие аппаратов.
30. Бытовые помещения для обслуживающего персонала. Вспомогательные помещения.

31. Техника безопасности на производстве. Категория установки, зданий и помещений по взрывоопасности.

32. Узкие места производства, возможность их ликвидации.

33. Внедренные и предложенные к внедрению рационализаторские предложения.

34. Отличия установки от проекта (схема, устройство аппаратов, производительность, режим, глубина обессеривания).

7 МЕТОДИКА РАСЧЕТА БЛОКА ГИДРООЧИСТКИ

7.1. Исходные данные для расчета

При прохождении производственной практики студенты, знакомясь с работой конкретной установки и используя научно-техническую документацию предприятия, должны собрать информацию для последующего выполнения курсового или дипломного проекта. Некоторые усредненные данные могут быть найдены в научно-технической литературе, однако лучше иметь данные предприятия, то есть конкретной установки, которые необходимы в том случае, когда заданием предусмотрено осуществление реконструкции, интенсификация процесса или проведение поверочных расчетов.

Для проведения технико-технологических расчетов оборудования установки нужно иметь следующие исходные данные:

• часовая производительность установки по сырью, кг/ч;

• число рабочих дней в году;

• характеристика сырья: фракционный состав, плотность, содержание серы (общей – $S_о$; меркаптановой – $S_м$; сульфидной – $S_с$; дисульфидной – $S_д$; тиофеновой – $S_т$), а также непредельных углеводородов, % мас. на сырье;

• остаточное содержание серы в гидрогенизате $S_к$ (для установок гидроочистки бензина при отсутствии на предприятии данных о групповом составе сернистых соединений можно принять, что вся сера представлена меркаптанами, то есть $S_о$=$S_м$; в дизельном топливе содержание меркаптановой серы можно принять равным 0,1; $S_м$ = 0,1 % мас.);

• объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$;

• кратность циркуляции ВСГ и минимально допустимое содержание в нем водорода (обычно не менее 78 % об.) и сероводорода;

• состав свежего и циркулирующего ВСГ;

• состав углеводородных газов, выводимых с установки («отдув»), в случае гидроочистки дизельных топлив углеводородные газы выводятся из сепаратора низкого давления и стабилизационной колонны, а в случае гидроочистки бензинов и керосинов – только из стабилизационной или отпарной колонны;

• характеристика катализатора:
  - насыпная плотность, $кг/м^3$;
  - кажущаяся плотность, $кг/м^3$;
  - удельная поверхность, $м^2/кг$;
  - содержание, %:
    а) активных компонентов (по компонентам);
    б) вредных примесей (по компонентам);
    в) влаги, не более;
    г) пыли, крошки, не более;
  - индекс прочности при раскалывании гранул, не менее, кг/мм;
  - относительная активность по обессериванию, не менее, %;

• температура в аппаратах, ^{0}С;

• давление в аппаратах, МПа.

Режим на установках гидроочистки выбирается в зависимости от назначения установки. Если нет данных предприятия, их можно выбрать в следующих пределах:

объемная скорость подачи сырья ($ч^{-1}$):

бензин	2,5–8,0
керосин	4,0–6,0
дизельное топливо	4,0–6,0

температура процесса (^{0}C):

	начало цикла	конец цикла
бензин	330–350	370–380
керосин	280–300	370–380
дизельное топливо	350–360	410

давление (МПа):

бензин	2,5–5,0
керосин	2,5–7,0
дизельное топливо	3,0–4,0

кратность циркуляции ВСГ (нм^3/м^3):

бензин	80–600
керосин	120–600
дизельное топливо	300–800

7.2. Материальный баланс установки

Расчетные данные по материальному балансу представляется в виде табл. 7.1 (например, для гидроочистки бензина).

Таблица 7.1. Материальный баланс установки гидроочистки бензина

Наименование статей и компонентов	% мас.	тыс. т/г	т/сут	кг/ч
Взято: бензиновая фракция 85–180 ^{0}C водород 100 %	100			
Итого				
Получено: углеводородные газы, в том числе: водород метан этан пропан бутан сероводород стабильный гидрогенизат потери				
Итого				

Циркулирующий ВСГ в материальный баланс установки не включается, а отдув входит в состав углеводородных газов. При составлении материального баланса процесса гидроочистки дизельных топлив в разделе «Получено» вводится статья «отгон» или «бензин», состав и качество которого определяется по практическим или литературным данным, иногда для упрощения расчетов отгон приравнивают к индивидуальному углеводороду гептану ($t_{кип}$ = 119 ^{0}C, ММ = 100).

7.3. Расход водорода на гидроочистку

Расход водорода в промышленных условиях складывается из следующих составляющих:

1) расход на химическую реакцию (гидрогенолиз сероорганических соединений и гидрирование непредельных углеводородов);

2) отдув циркуляционного ВСГ для поддерживания заданной концентрации водорода;

3) расход на растворение в гидрогенизате;

4) потери из-за механических неплотностей в аппаратуре и коммуникациях.

7.3.1. Расход водорода на реакции

Расход водорода на химическую реакцию зависит от содержания серы, азота, непредельных и ароматических углеводородов. Расход водорода на гидрогенолиз сернистых соединений (G_1) можно определить по формуле

$$G_1 = m \cdot S, \qquad (7.1)$$

где G_1 – расход 100 %-го водорода, % мас. на сырье; S – количество серы, удаляемое при гидроочистке, % мас. на сырье; m – коэффициент, зависящий от характера сернистых соединений: сероводород – 0; свободная сера – 0,0625; меркаптаны – 0,062; сульфиды – 0,125; дисульфиды – 0,0938; тиофены – 0,25; бензтиофены – 0,187; тиофаны – 0,125.

Наиболее стабильны при гидроочистке тиофеновые соединения, поэтому можно принять, что вся остаточная сера в гидрогенизате – тиофеновая. Если в исходном сырье содержится ряд сернистых соединений, то расход водорода определяется для каждого из них по отдельности, а затем полученные результаты суммируются.

При содержании в сырье большого количества непредельных соединений расход на их гидрирование рассчитывается по формуле

$$G_2 = \frac{2 \cdot G_н}{M}, \qquad (7.2)$$

где G_2 – расход 100 %-го водорода на сырье; $G_н$ – разность содержания непредельных углеводородов в сырье и гидрогенизате (на моноолефины); M - средняя молекулярная масса сырья, которая определяется по следующей формуле

$$M = \frac{44,29 \cdot d_{15}^{15}}{1,03 - d_{15}^{15}}, \qquad (7.3)$$

где d_{15}^{15} – относительная плотность сырья.

Расход водорода на реакции гидрогенолиза можно также рассчитывать по степени обессеривания сырья. Для этого задаются остаточным содержанием серы в гидрогенизате (при переработке бензинов оно не более $1 \cdot 10^{-4}$ % мас., если он направляется на каталитический риформинг, при гидроочистке керосиновых фракций не выше 0,1 % мас., дизельных топлив не выше 0,05 % мас.). По величинам начального и конечного содержания серы определяется степень обессеривания сырья (мас. доли):

$$J = \frac{S_{нач} - S_{кон}}{S_{нач}} \cdot 100. \qquad (7.4)$$

Исходя из преимущественного содержания тех или иных сернистых соединений в сырье, можно принять их за единственный класс, приравняв его к какому-либо сернистому соединению (исходя из молекулярной массы и температуры кипения). Так, например, можно принять, что во фракции бензина 62–105 ^{0}С сернистые соединения содержатся в виде н-бутилмеркаптанов. Тогда реакцию гидрогенолиза можно представить как

	$CH_3(CH_2)_3$-SH	+	H_2	$\longrightarrow$	C_4H_{10}	+	H_2S
Мол. масса	90		2		58		34

Количество удаленной серы:

$$G_s = G_c \cdot J \cdot S_{нач}, \qquad (7.5)$$

где G_c – количество перерабатываемого сырья, кг/ч.

Количество образовавшегося при этом сероводорода определяется из соотношения

$$\begin{array}{ccccc} S & + & H_2 & \longrightarrow & H_2S \\ 32 & & & & 34 \\ G_S & & & & x\ (G_{H_2S}) \end{array}$$

$$G_{H_2S} = \frac{G_S \cdot 34}{32}. \qquad (7.6)$$

Из этого же соотношения можно определить и расход водорода:

$$G_{H_2} = \frac{G_S \cdot 2}{32}. \qquad (7.7)$$

В литературе имеются рекомендации для ориентировочных значений расхода водорода на реакции гидрогенолиза. В табл. 7.2 приведены данные по расходу водорода на реакции для гидроочистки нефтяных фракций из смеси татарских нефтей.

Таблица 7.2. Расход водорода на реакции гидрогенолиза непредельных соединений

Сырье	Содержание, % масс.		Йодное число, г J_2/100 г сырья	Расход водорода, % мас.
	серы	азота		
Бензин прямогонный	до 0,20	следы	1–3	0,05–0,07
Бензин прямогонный	0,5–0,6	0,003	ок. 5	0,12–0,15
Смесь прямогонного бензина со вторичным	0,7–0,8	0,01–0,02	ок. 25	0,30–0,35
Керосин прямогонный	0,20	0,003	ок. 3	0,07–0,08
Керосин прямогонный	0,45	0,005	5	ок. 0,15
Дизельное топливо прямогонное	0,6	0,01	5	0,16
Дизельное топливо прямогонное	1,2	0,01	ок. 6	ок. 0,26

Примечание: катализатор АКМ; парциальное давление водорода 2–3 МПа; температура 365–375 ^{0}С; объемная скорость подачи сырья 2–3 ч$^{-1}$; кратность циркуляции газа 300–400 нм^3/м^3; степень обессеривания 95 %; степень превращения азота до 85 %.

7.3.2. Расход водорода на отдув и потери через неплотности

Расход водорода на отдув появляется в связи с тем, что для поддержания оптимального его парциального давления приходится непрерывно выводить (отдувать) из системы небольшую часть циркулирующего ВСГ (ЦВСГ) и заменять его свежим. При отсутствии таких данных на предприятии можно принять расход 100 %-го водорода на отдув при гидроочистке керосинов и бензинов 0,03-0,04 % мас. на сырье.

7.3.3. Расход водорода на растворение

Расход водорода на растворение в гидрогенизате может быть рассчитан из условий фазового равновесия в газосепараторе высокого давления по уравнению

$$X'_{H_2} = Y'_{H_2} / K_p, \qquad (7.8)$$

где X'_{H_2} и Y'_{H_2} – мольные доли водорода в жидкой и паровой фазах; K_p – константа фазового равновесия водорода в условиях сепаратора высокого давления.

Потери водорода от растворения в гидрогенизате (G_3), % мас. на сырье, составляют

$$G_3 = \frac{X'_{H_2} \cdot M_{H_2} \cdot 100}{X'_{H_2} \cdot M_{H_2} + (1 - X'_{H_2}) \cdot M_C}, \qquad (7.9)$$

где M_C – средняя молекулярная масса сырья.

Для приближенных расчетов общего расхода водорода можно использовать ориентировочные данные по расходу водорода на растворение, % мас.:

	Холодная сепарация	Горячая сепарация
Бензин	0,058–0,063	0,060–0,096
Керосин	0,044–0,049	0,045–0,052
Дизельное топливо	0,013–0,029	0,040–0,146

Потери водорода через неплотности не поддаются точному расчету, поэтому можно пользоваться литературными или практическими данными в пределах 1–1,5 % от общего объема циркулирующего газа или 0,009–0,02 % мас. на сырье.

Определив количество расходуемого на процесс водорода, рассчитывают массовое и мольное количество свежего ВСГ. Результаты записываются в табл. 7.3.

Таблица 7.3. Состав и количество ВСГ

Компонент	% мас.	% мольн. (об.)	кг/ч
Водород			
Метан			
Этан			
Пропан			
Бутан			
Сероводород			

Если расчет ведется на ЦВСГ, то необходимо учитывать, что концентрация в нем водорода должна быть не менее 75 % об., а сероводорода – не выше 0,01 % мас. Количество ЦВСГ, подаваемого в реакционную систему, находится как произведение количества сырья (м^3/ч) на кратность циркулирующего газа (нм^3/м^3 сырья):

$$V_{Ц.Г.} = V_C \cdot K_Ц, \qquad (7.10)$$

где V_C – количество сырья, м^3/ч; $K_Ц$ – кратность циркуляции газа, нм^3/м^3 сырья.

7.4. Расчет узла сепарации гидрогенизата

Для расчета сепарации необходимо знать: количество ступеней (1 или 2) сепарации; состав реакционной массы из реактора, поступающей в узел сепарации; температуру и давление в аппарате (или аппаратах). Температура в сепараторе обычно 40 – 50 ^{0}С при холодной и до 300 ^{0}С при горячей сепарации. Давление в сепараторе принимается меньше, чем в реакторе на величину сопротивления системы от реактора до сепаратора. Расчет сепарации сводится к определению доли отгона (однократное испарение) реакционной смеси и определению состава паровой и жидкой фаз. Суммарная смесь на входе в сепаратор (или сепаратор высокого давления при двухступенчатой сепарации) складывается из водородсодержащего газа (с учетом водорода, израсходованного на реакцию), углеводородных газов и сероводорода, образующихся в процессе, и паров гидрогенизата. В случае отсутствия данных по составу реакционной массы, поступающей в сепаратор, их можно получить, суммируя (массы, кг/ч) потоки, выходящие с верха сепараторов, а также верхний и нижний продукты ректификационной или отпарной колонн. В последнем случае исключается водяной пар.

Состав газовой смеси, выходящей из сепаратора (или сепаратора высокого давления в случае двухступенчатой сепарации), должен соответствовать составу ЦВСГ (в первую очередь по со-

держанию водорода) с учетом очистки его от сероводорода. Регулирование состава газовой фазы возможно изменением температуры и давления в сепараторе.

Исходные данные для расчета сепарации должны быть представлены в виде табл. 7.4.

Таблица 7.4. Данные для расчета сепарации

Компоненты	Состав смеси, мол. доли	Молекулярная масса компонентов	Константа фазового равновесия при P= и t=
1	2	3	4

Поскольку в справочной литературе отсутствуют данные по фазовому равновесию сероводорода, желательно взять их из практических данных предприятия. Можно воспользоваться следующими константами фазового равновесия при температуре 36 ^{0}С (рис. 6, прил.2):

Давление, МПа	7	4	3	2
Сероводород	0,6	0,8	0,95	1,1

Расчет сепарации проводится с использованием PC (программа в памяти машины). На основе полученных данных составляют материальный баланс сепаратора (табл. 7.5).

Таблица 7.5. Материальный баланс сепаратора

Компоненты	M_i	Приход			Расход					
					Паровая фаза			Жидкая фаза		
		кг/ч	% мол.	% мас.	кг/ч	% мол.	% мас.	кг/ч	% мол.	% мас.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

В случае двухступенчатой сепарации исходными данными для расчета сепаратора низкого давления является состав жидкой фазы, поступающей из сепаратора высокого давления. При расчете доли отгона принимают, что пентан и высшие углеводороды полностью уходят с гидрогенизатом. Аналогичным образом с расчетом сепарации первой ступени определяют состав и количество жидкой и газовой фаз, данные представляются в таблице (аналогично табл. 7.5).

На основе материального баланса сепаратора определяют его размеры. Для этого задают общий объем сепаратора и процент его заполнения жидкостью (40–50 %) и газовой фазой (60–50 %) и находят объем сепаратора, заполненный жидкостью и газом. Затем путем деления часового расхода жидкой фазы ($V_{ж.ф.}$, м^3/ч) на объем сепаратора, занимаемой жидкостью ($V_ж$, м^3), определяют время пребывания жидкой фазы по формуле

$$\tau = \frac{V_{Ж.Ф.}}{V_Ж}. \qquad (7.11)$$

Время пребывания жидкой фазы в сепараторе должно быть в пределах 10–20 мин. Делением объема газа (м^3/ч) на свободное сечение аппарата рассчитывается скорость движения газовой фазы. Во избежание уноса капель жидкости из сепаратора скорость движения газа должна быть в пределах 0,1–0,2 м/с.

Живое сечение аппарата – площадь зеркала испарения (если аппарат вертикальный – площадь круга, если горизонтальный, то можно принять как площадь прямоугольника). Если скорость движения газа не попадает в допустимые пределы, следует задать другой объем сепаратора или изменить соотношение объемов жидкости и газа в нем.

7.5. Расчет реактора

7.5.1. Расчет размеров реактора

Определяют объем катализатора в реакторе (V_K), м^3:

$$V_K = \frac{V_C}{\omega}, \qquad (7.12)$$

где V_C – объем сырья при 20 ^{0}С, м^3/ч; ω – объемная скорость подачи жидкого сырья, ч$^{-1}$.

Находят секундный объем смеси паров сырья и ЦВСГ при температуре и давлении на входе в реактор (V_{CM}):

$$V_{CM} = V_C + V_{BCГ}, \qquad (7.13)$$

где V_C – объем паров сырья при температуре (t) и давлении (P) в реакторе, м^3/ч; $V_{BCГ}$ – объем циркулирующего и свежего ВСГ при тех же условиях, м^3/ч.

Объем паров сырья (V_C) на входе в реактор, м^3/с при е=1,0 (е – доля отгона) определяется по формуле

$$V_C = 22,4 \cdot \frac{t_{cp} + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{P} \cdot \frac{1}{3600} \cdot Z \cdot \frac{G_C}{M_{cp}}, \qquad (7.14)$$

где G_C – расход сырья поступающего в реактор, кг/ч; Z – коэффициент сжимаемости; t_{cp} – средняя температура в реакторе, ^{0}С; M_{cp} – средняя молекулярная масса сырья; P – давление в реакторе, МПа.

Суммарный объем ВСГ ($V_{BCГ}$) на входе в реактор определяют по формуле

$$V_{BCГ} = \frac{G_c}{\rho_c} \cdot K_{ЦВСГ} \cdot \frac{t + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{P} \cdot \frac{1}{3600} \cdot Z, \qquad (7.15)$$

где ρ_c – плотность сырья; $K_{ЦВСГ}$ – кратность циркуляции ВСГ; Z – коэффициент сжимаемости, для газа значительно разбавленного водородом можно принять равным 1.

Определив суммарный объем смеси (V_{CM}), находят сечение (F) и диаметр (d) реактора:

$$F = \frac{V_{CM}}{u}, \qquad (7.16)$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}}, \qquad (7.17)$$

где u – линейная скорость движения сырья (0,3–0,5 м/с).

Зная сечение аппарата и объем катализатора, определяют высоту слоя катализатора:

$$h_{KAT} = \frac{V_K}{F}. \qquad (7.18)$$

Реактор заполняют катализатором на 2/3 высоты цилиндрической части аппарата. Следовательно, высота цилиндрической части реактора:

$$h_{ЦИЛ} = \frac{h_{КАТ} \cdot 3}{2}, \qquad (7.19)$$

а общая высота реактора:

$$H = h_{ЦИЛ} + 2 \cdot h_{ДН}, \qquad (7.20)$$

где $h_{ДН} = \frac{1}{2} \cdot d$ – высота верхнего и нижнего днища, то есть

$$H = h_{ЦИЛ} + d. \qquad (7.21)$$

Затем определяют диаметры штуцеров, и по соответствующим нормам выбирают их размеры.

7.5.2. Расчет гидравлического сопротивления реактора

Для расчета величины гидравлического сопротивления слоя катализатора можно использовать формулу

$$\frac{P}{H} = \frac{150 \cdot (1-E)^2 \cdot 0{,}1 \cdot \mu \cdot u}{E^3 \cdot d^2} + \frac{1{,}75 \cdot (1-E) \cdot \rho \cdot u^2}{E^3 \cdot d \cdot g}, \qquad (7.22)$$

где E – порозность слоя; u – линейная скорость движения потока, м/с; μ – динамическая вязкость, Па·с; d – средний диаметр частиц, м; ρ – плотность газа, кг/м^3; g – ускорение силы тяжести, кг/с^2.

Порозность слоя вычисляют по формуле

$$E = 1 - \frac{\gamma_Н}{\gamma_К}, \qquad (7.23)$$

где $\gamma_Н$ – насыпная плотность катализатора, кг/м^3; $\gamma_К$ – кажущаяся плотность катализатора, кг/м^3.

Динамическую вязкость смеси определяют по ее средней молекулярной массе:

$$M_{СР} = \frac{G_С + G_{ВСГ}}{\frac{G_С}{M_С} + \frac{G_{ВСГ}}{M_{ВСГ}}}. \qquad (7.24)$$

По уравнению Фроста находят динамическую вязкость смеси (Па·с):

$$\mu = T \cdot (6{,}6 - 2{,}25 \cdot \lg M_{СР}) \cdot 10^{-8}, \qquad (7.25)$$

где T – средняя температура в реакторе, К.

Средний диаметр частиц катализатора следует взять из характеристики катализатора (можно принять 3–5·10^{-3} м). За диаметр гранул, не имеющих форму шара, обычно принимается величина, определяемая из уравнения

$$d = \frac{d_{рш}}{\varphi_ф}, \qquad (7.26)$$

где $d_{рш}$ – диаметр равновеликого по объему (массе) шара; $\varphi_ф$ – фактор гранул или коэффициент несферичности, равный отношению поверхности гранул к поверхности равновеликого по объему шара.

Плотность реакционной смеси в условиях процесса можно определить по формуле

$$\rho = \frac{G_C + G_{ВСГ}}{V_C + V_{ВСГ}}. \qquad (7.27)$$

Объем сырья (V_C) и циркулирующего газа ($V_{ВСГ}$) рассчитываются по формулам (7.14) и (7.15) соответственно.

Затем рассчитывают потерю напора или гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Потеря напора не должна превышать 0,3 МПа. Если расчетное значение превышает допустимое, следует пересмотреть соотношение высоты и диаметра слоя катализатора (уменьшить высоту).

7.5.3. Тепловой расчет реактора

Тепловой баланс реактора составляется на основе материального баланса. Обычно из теплового баланса определяют температуру на выходе из реактора. Если сырьевая смесь поступает в паровом состоянии, то общее количество вносимого тепла складывается из тепла, вносимого парами сырья, ЦВСГ, тепла реакции гидрогенолиза сернистых соединений и гидрирования непредельных соединений. Если сырье поступает в виде паро–жидкостной смеси, то необходимо определить долю отгона и тогда общее количество вносимого в реактор тепла будет складываться из тепла жидкой и паровой фаз. В общем виде тепловой баланс выглядит следующим образом (сырье в паровой фазе):

$$\begin{aligned} &G_C \cdot J_C^{вх} + G_{ВСГ} \cdot J_{ВСГ}^{вх} + G_S \cdot g_S = G_Г \cdot J_Г^{вых} + \\ &+ G_{ВСГ} \cdot J_{ВСГ}^{вых} + G_{SH_2} \cdot J_{SH_2}^{вых} + G_{угл.г} \cdot J_{угл.г}^{вых} + G_O \cdot J_O^{вых}, \end{aligned} \qquad (7.28)$$

где G_C – количество сырья, кг/ч; $G_{ВСГ}$ – количество ВСГ, кг/ч; G_S – количество, удаляемой серы, кг/ч; $G_Г$ – количество образующегося гидрогенизата, кг/ч; G_{SH_2} – количество образующегося сероводорода, кг/ч; $G_{угл.г}$ – количество, образующихся углеводородных газов, кг/ч; G_O – количество образующегося отгона, кг/ч (при гидроочистке бензина его нет); $J^{вх}$ и $J^{вых}$ – энтальпия сырья и продуктов при температуре входа и выхода из реактора, кДж/кг; g_S – теплота реакции, кДж/кг.

Энтальпию сырья можно найти, используя приведенные параметры, предварительно следует определить его молекулярную массу и плотность. Для реальных газов и паров с повышением давления энтальпия уменьшается, поэтому необходимо вводить поправку к энтальпии на давление. Поправка определяется на основании критических параметров продуктов и их молекулярных масс.

Теплосодержание циркулирующего газа определяется как сумма произведений теплосодержаний каждого компонента на его массовую концентрацию. При этом теплосодержание паров должно быть взято при соответствующих давлениях. Теплосодержание компонентов ВСГ определяют по формуле

$$g_i = c_i \cdot T, \qquad (7.29)$$

где c_i – теплоемкость компонентов с учетом поправок на температуру и давление. При P = 4 МПа и t = 350 ^{0}C теплоемкость компонентов (C_P) составляет, кДж/(кг К):

H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
14,57	3,35	3,29	3,23	3,18	3,12

Количество тепла, выделяемое при гидрогенолизе отдельных сераорганических соединений, находят по формуле

$$Q_S = \sum q_{Si} \cdot g_{Si}, \qquad (7.30)$$

где q_{Si} – тепловые эффекты гидрогенолиза отдельных сероорганических соединений (табл. 7.6), кДж/кг; g_{Si} – количество разложенных сероорганических соединений (при расчете на сырье оно численно равно содержанию отдельных сероорганических соединений в % мас.), кг.

При расчете Q_S необходимо учитывать глубину обессеривания, причем следует помнить, что наиболее трудно разрушаются циклические соединения серы и особенно тиофены. Количество тепла, выделяемое при гидрировании непредельных углеводородов, можно принять равным 126000 кДж/моль, а глубину их гидрирования равной глубине обессеривания.

Таблица 7.6. Тепловой эффект реакции гидрирования органических соединений серы

Реакция	q_S, кДж/кг	
	300 К	800 К
$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$	1850	2100
$RSR' + 2H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2S$	3300	3500
$RSSR' + 3H_2 \longrightarrow RH + R'H + 2H_2S$	4200	5060
$C_4H_8S + 2H_2 \longrightarrow n\text{-}C_4H_{10} + H_2S$	3600	3810
$C_5H_{10}S + 2H_2 \longrightarrow n\text{-}C_5H_{12} + H_2S$	3260	3700
$C_4H_4S + 4H_2 \longrightarrow n\text{-}C_4H_{10} + H_2S$	8150	8700

Тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде:

$$G \cdot c \cdot t_0 + G_S \cdot g_S + G_H \cdot g_H = G \cdot c \cdot t, \qquad (7.31)$$

где G – суммарное количество реакционной смеси, % мас.; c –средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг К); G_S – количество серы, удаляемое из сырья, % мас.; G_H – количество непредельных углеводородов, удаленных из сырья, % мас.; t_0 и t – температура на входе и выходе из реактора, соответственно; g_S и g_H – тепловой эффект гидрирования сернистых и непредельных соединений, кДж/кг.

Средняя теплоемкость реакционной смеси на 100 кг сырья (или 100 % мас.) составляет

$$c = \frac{c_C \cdot 100 + c_{ВСГ} \cdot Y_{ВСГ}}{100 + Y_{ВСГ}}, \qquad (7.32)$$

где c_C и $c_{ВСГ}$ – теплоемкость сырья и ЦВСГ соответственно, кДж/кг·К; $Y_{ВСГ}$ – количество ВСГ на 100 кг (или 100 % мас.) сырья, кг (% мас.).

Подставив найденные величины в уравнение теплового баланса, находят температуру на выходе из реактора.

Остальное оборудование (печи, колонны, теплообменники) практически не отличается от применяемого на других установках и рассчитывается по методикам, приведенным в соответствующей литературе.

8. Пример расчета блока гидроочистки бензина

8.1. Исходные данные

Производительность установки по сырью составляет 1,754 млн т/год или 214889 кг/ч. В качестве сырья используется прямогонная дизельная фракция 180–360 ^{0}С, легкий газойль 220–350 ^{0}С с установки каталитического крекинга и нафта 35–180 ^{0}С с установки висбрекинга.

Состав исходного сырья приведен в табл. 8.1.

Характеристика сырья:

– дизельная фракция 180–360 ^{0}С; плотность – 850 кг/м^3; содержание серы – 1,8 % мас., в том числе меркаптановой – 0,1 % мас.; сульфидной – 1,0 % мас.; дисульфидной – 0,2 % мас.; тиофеновой – 0,5 % мас.;

– газойлевая фракция 220–350 ^{0}С; плотность – 860 кг/м^3; содержание серы – 3,0 % мас., в том числе меркаптановой – 0,15 % мас.; сульфидной – 1,5 % мас.; дисульфидной – 0,3 % мас.; тиофеновой – 1,05 % мас.; содержание непредельных углеводородов – 40 % мас. на сырье;

– бензиновая фракция 35–180 ^{0}С; плотность – 750 кг/м^3; содержание серы – 1,4 % мас., в том числе меркаптановой – 1,1 % мас.; сульфидной – 0,3 % мас.; содержание непредельных углеводородов – 18 % мас. на сырье.

Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе S_K < 0,05 % мас., то есть степень, или глубина, обессеривания должна быть 97,33 %.

Таблица 8.1 Состав исходного сырья

Компоненты	м^3/ч	% мас.	кг/ч
Бензиновая фракция	12	4,19	9000
Легкий газойль	18,82	7,45	16000
Дизельная фракция	223,4	88,36	189889
Итого	254,22	100	214889

8.1.1. Определение содержания серы в сырье

Массовое содержание серы в дизельной фракции находим по формуле

$$G_{SДФ} = \frac{G_{ДФ} \cdot S_{ДФ}}{100}, \qquad (8.1)$$

где $G_{ДФ}$ – количество дизельной фракции, кг/ч; $S_{ДФ}$ – количество серы в дизельной фракции, % мас.

$$G_{SДФ} = \frac{189889 \cdot 1,8}{100} = 3418 \text{ кг/ч.}$$

Массовое содержание серы в газойлевой фракции находим по формуле

$$G_{SГФ} = \frac{G_{ГФ} \cdot S_{ГФ}}{100}, \qquad (8.2)$$

где $G_{ГФ}$ – количество газойлевой фракции, кг/ч; $S_{ГФ}$ – количество серы в газойлевой фракции, % мас.

$$G_{SГФ} = \frac{16000 \cdot 3,0}{100} = 480 \text{ кг/ч.}$$

Массовое содержание серы в бензиновой фракции находим по формуле

$$G_{SБФ} = \frac{G_{БФ} \cdot S_{БФ}}{100}, \qquad (8.3)$$

где $G_{БФ}$ – количество бензиновой фракции, кг/ч; $S_{БФ}$ – количество серы в бензиновой фракции, % масс.

$$G_{SБФ} = \frac{9000 \cdot 1,4}{100} = 126 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество серы в сырье находим по формуле

$$G_S = G_{SДФ} + G_{SГФ} + G_{SБФ}. \qquad (8.4)$$

$$G_S = 3418 + 480 + 126 = 4024 \text{ кг/ч.}$$

Процентное содержание серы в сырье (% мас.) находим по формуле

$$S_C = \frac{G_S \cdot 100}{G_C}, \qquad (8.5)$$

где G_S – общее количество серы в сырье, кг/ч; G_C – общее количество сырья, кг/ч.

$$S_C = \frac{4024 \cdot 100}{214889} = 1,87 \text{ \% мас.}$$

Степень обессеривания рассчитываем по формуле (7.4):

$$J = \frac{1,87 - 0,05}{1,87} \cdot 100 = 97,33 \text{ \%.}$$

8.1.2. Определение средней молекулярной массы сырья

По формуле Войнова находим молекулярные массы дизельной, газойлевой и бензиновой фракций:

$$MM = 60 + 0,3 \cdot t + 0,001 \cdot t^2, \qquad (8.6)$$

где t – средняя температура кипения фракции, ^{0}С.

$$MM_{ДФ} = 60 + 0,3 \cdot \frac{180 + 360}{2} + 0,001 \cdot \left(\frac{180 + 360}{2}\right)^2 = 213,9;$$

$$MM_{ГФ} = 60 + 0,3 \cdot \frac{220 + 350}{2} + 0,001 \cdot \left(\frac{220 + 350}{2}\right)^2 = 226,7;$$

$$MM_{БФ} = 60 + 0,3 \cdot \frac{35 + 180}{2} + 0,001 \cdot \left(\frac{35 + 180}{2}\right)^2 = 103,8.$$

Среднюю молекулярную массу сырья находим по формуле

$$M_{ср} = \frac{m_1 + m_2 + m_3}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3}}, \qquad (8.7)$$

где m_1, m_2, m_3 – масса компонентов смеси, кг; M_1, M_2, M_3 – молекулярная масса компонентов смеси.

$$M_{ср} = \frac{189889 + 16000 + 9000}{\frac{189889}{213,9} + \frac{1600}{226,7} + \frac{9000}{103,8}} = 205,63.$$

8.1.3. Определение плотности сырья

Плотность сырья находим по формуле

$$\rho_C = \frac{1}{\frac{md_1}{\rho_1} + \frac{md_2}{\rho_2} + \frac{md_3}{\rho_3}}, \qquad (8.8)$$

где md_1, md_2, md_3 – массовые доли дизельной, газойлевой и бензиновой фракций соответственно; ρ_1, ρ_2, ρ_3 – плотность при 20 ^{0}С дизельной, газойлевой и бензиновой фракций соответственно, кг/м^3.

$$\rho_C = \frac{1}{\frac{0,8836}{850} + \frac{0,0745}{860} + \frac{0,0419}{750}} = 846 \text{ кг/м}^3.$$

8.1.4. Определение содержания непредельных углеводородов в сырье

Процентное содержание непредельных углеводородов в бензиновой фракции (% мас.) находим по формуле

$$НУВ_{БФ} = \frac{ИЧ_{БФ} \cdot ММ_{БФ}}{254}, \qquad (8.9)$$

где $ИЧ_{БФ}$ – йодное число бензиновой фракции; $ММ_{БФ}$ – молекулярная масса бензиновой фракции.

$$НУВ_{БФ} = \frac{44 \cdot 103,8}{254} = 18 \text{ \% мас.}$$

Массовое содержание непредельных углеводородов в бензиновой фракции (кг/ч) находим по формуле

$$G_{НБФ} = \frac{G_{БФ} \cdot НУВ_{БФ}}{100}. \qquad (8.10)$$

$$G_{НБФ} = \frac{9000 \cdot 18}{100} = 1620 \text{ кг/ч.}$$

Аналогично находим массовое содержание непредельных углеводородов в газойлевой фракции:

$$G_{НГФ} = \frac{16000 \cdot 40}{100} = 6400 \text{ кг/ч.}$$

Общее количество непредельных углеводородов в сырье (кг/ч) определяем по формуле

$$G_Н = G_{НБФ} + G_{НГФ}. \qquad (8.11)$$

$$G_Н = 1620 + 6400 = 8020 \text{ кг/ч.}$$

Процентное содержание непредельных углеводородов в сырье определяется по формуле

$$C_Н = \frac{G_Н \cdot 100}{G_C}. \qquad (8.12)$$

$$C_Н = \frac{8020 \cdot 100}{214889} = 3,73 \text{ \% мас.}$$

8.2. Материальный баланс реакторного блока

Исходные данные:

- производительность установки – 214889 кг/ч или 1,754 млн т/год;
- кратность циркуляции водородсодержащего газа $K_Ц$=500 нм^3/м^3;
- давление – 4,4 МПа;
- алюмокобальтмолибденовый катализатор.

8.2.1. Выход гидроочищенного топлива

Выход гидроочищенного дизельного топлива $B_{ДТ}$ (% мас.) на исходное сырье равен

$$B_{ДТ} = 100 - B_Б - B_Г - \Delta S, \qquad (8.13)$$

где $B_Б$, $B_Г$, ΔS – выходы бензина, газа и количество удаленной из сырья серы соответственно на сырье, % мас.

Бензин и газ образуются преимущественно при гидрогенолизе сернистых соединений.

При средней молекулярной массе 100 кг сырья составляет 100:205,63=0,49 кмоль, 1,87 кг серы – 1,87:32=0,058 кмоль серы, то есть серосодержащие молекулы составляют 11,84 % от общего числа молекул $\left(\frac{0,058}{0,49}\cdot 100\right)$.

Если принять равномерное распределение атомов серы по длине углеводородной цепочки, то при гидрогенолизе сероорганических соединений с разрывом у атома серы выход бензина и газа составит

$$B_Б = \Delta S = 1,82 \text{ \% мас.};$$

$$B_Г = 0,3\cdot\Delta S = 0,55 \text{ \% мас.}$$

Тогда выход дизельного топлива будет равен:

$$B_{ДТ} = 100 - 1,82 - 0,55 - 1,82 = 95,81 \text{ \% мас.}$$

8.2.2. Расход водорода на гидроочистку

Водород в процессе гидроочистки расходуется на:

1) гидрогенолиз сероорганических соединений;
2) гидрирование непредельных углеводородов;
3) отдув ЦВСГ для поддержания заданной концентрации водорода;
4) расход на растворение в гидрогенизате;
5) потери из-за механических неплотностей в аппаратуре и коммуникациях.

Расход водорода на гидрогенолиз сероорганических соединений находят по формуле (7.1).

Поскольку в нефтяном сырье присутствуют различные сернистые соединения, определяется расход водорода на гидрогенолиз каждого из них, и полученные результаты суммируются.

Наиболее стабильны при гидроочистке тиофеновые соединения, поэтому при расчете принимаем, что вся остаточная сера 0,05 % мас. на сырье в гидрогенизате – тиофеновая, а остальные сероорганические соединения разлагаются полностью.

При этом получаем:

$$G_{1ДФ} = 0,1\cdot 0,062 + 1,0\cdot 0,125 + 0,2\cdot 0,0938 +$$
$$+(0,5 - 0,05)\cdot 0,25 = 0,262 \text{ \% мас.}$$
$$G_{1ГФ} = 0,15\cdot 0,062 + 1,5\cdot 0,125 + 0,3\cdot 0,0938 +$$
$$+(1,05 - 0,05)\cdot 0,25 = 0,475 \text{ \% мас.}$$
$$G_{1БФ} = 1,1\cdot 0,062 + 0,3\cdot 0,125 = 0,106 \text{ \% мас.}$$

Пересчитав на общее количество сырья, получим: $G_{1ДФ} = 0,232$ % мас.; $G_{1ГФ} = 0,035$ % мас.; $G_{1БФ} = 0,004$ % мас.

Общее количество водорода, пошедшее на гидрирование сероорганических соединений, составит

$$G_1 = 0,232 + 0,035 + 0,004 = 0,271 \text{ \% мас.}$$

Расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов рассчитывается по формуле (7.2)

$$G_2 = \frac{2 \cdot 3,73}{205,63} = 0,036 \text{ \% мас.}$$

Расход водорода на отдув появляется в связи с тем, что для поддержания оптимального его парциального давления приходится непрерывно выводить (отдувать) из системы небольшую часть циркулирующего ВСГ и заменять его свежим. При отсутствии данных на предприятии можно принять расход 100 %-го водорода на отдув при гидроочистке дизельной фракции 0,03–0,04 % мас. на сырье.

Принимаем расход водорода на отдув $G_3 = 0,04$ % мас. на сырье.

Потери водорода через неплотности можно определить по формуле

$$G_4 = \frac{K_Ц \cdot 0,01 \cdot M_{H_2} \cdot 100}{22,4 \cdot \rho_C}, \qquad (8.14)$$

где $K_Ц$ – кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм^3/м^3; ρ_C – плотность сырья, кг/м^3; M_{H_2} – молекулярная масса водорода.

$$G_4 = \frac{500 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 100}{22,4 \cdot 846} = 0,053 \text{ \% мас.}$$

Для приближенных расчетов общего расхода водорода можно использовать ориентировочные данные по расходу водорода на растворение $G_5 = 0,08$ % мас.

Таким образом, общий расход водорода в процессе гидроочистки будет равен

$$G_{Общ} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5. \qquad (8.15)$$

$$G_{Общ} = 0,271 + 0,036 + 0,04 + 0,053 + 0,08 = 0,48 \text{ \% мас.}$$

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья находим по формуле

$$G_Ц = \frac{100 \cdot K_Ц \cdot M_Ц}{22,4 \cdot \rho_C}. \qquad (8.16)$$

$$G_Ц = \frac{100 \cdot 500 \cdot 4,5}{22,4 \cdot 846} = 11,87 \text{ кг.}$$

Общий расход ЦВСГ составит

$$G_Ц = \frac{214889}{100} \cdot 11,87 = 25507 \text{ кг.}$$

На основе полученных данных можно составить материальный баланс установки.

Сначала рассчитываем выход сероводорода по формуле (7.6)

$$G_{H_2S} = \frac{1,82 \cdot 34}{32} = 1,93 \text{ \% мас.}$$

Таким образом, балансовым сероводородом поглощается 0,11 % мас. водорода:

1,93 – 1,82 = 0,11 % мас.

Количество водорода, вошедшего при гидрировании в состав дизельного топлива, равно

0,271 – 0,11 = 0,161 % мас.

Уточненный выход гидроочищенного дизельного топлива составляет

95,81 + 0,161 = 95,97 % мас.

Состав и количество ЦВСГ приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2. Состав ЦВСГ

Компонент	мас. д.	% об.	кг/ч
Водород	0,410	91,64	10458
Метан	0,124	3,36	3163
Этан	0,119	1,84	3035
Пропан	0,185	1,89	4719
и-бутан	0,064	0,43	1632
н-бутан	0,051	0,52	1301
Пентаны	0,047	0,32	1199
Всего	1,00	100,00	25507

Результаты расчетов материального баланса приведены в табл. 8.3.

Таблица 8.3. Материальный баланс реактора

Приход	кг/ч	% мас.	Расход	кг/ч	% мас.
1. Сырье	214889	100,00	1. Газопродуктовая		
2. ЦВСГ,	25507	11,87	смесь:	215469	
в том			- гидрогенизат	206229	95,97
числе			- сероводород	4147	1,93
водород	10458	4,87	- сухой газ	1182	0,55
			- бензин	3911	1,82
			2. ЦВСГ	24476,2	11,39
			в том числе водород	9434	4,39
			3. Потери	450,8	0,21
Итого	240396	111,87	Итого	240396	111,87

8.3. Тепловой расчет реактора

Тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде (без учета тепловых потерь в окружающую среду):

$$Q_C + Q_{ЦВСГ} + Q_S + Q_H = \sum Q_П \,, \qquad (8.17)$$

где Q_C – тепло, вносимое в реактор с сырьем, кДж/ч; $Q_{ЦВСГ}$ - тепло, вносимое в реактор с ЦВСГ, кДж/ч; Q_S – тепло, выделяемое при протекании реакций гидрогенолиза сернистых соединений, кДж/ч; Q_H – тепло, выделяемое при протекании реакций гидрирования непредельных углеводородов, кДж/ч; $\sum Q_П$ – тепло, отводимое из реактора реакционной смесью, кДж/ч.

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется в ходе процесса, поэтому тепловой баланс реактора можно записать в следующем виде:

$$G \cdot c \cdot t_0 + \Delta S \cdot q_S + \Delta C_H \cdot q_H = G \cdot c \cdot t \,, \qquad (8.18)$$

$$t = t_0 + \frac{\Delta S \cdot q_S + \Delta C_H \cdot q_H}{G \cdot c} \,, \qquad (8.19)$$

где G – суммарное количество реакционной смеси, % мас.; c – средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/кг·К; ΔS, ΔC_H – количество серы и непредельных углеводородов, удаленных из сырья, % мас.; t, t_0 – температуры на входе в реактор и при удалении серы, ^{0}С; q_S, q_H – тепловые эффекты гидрирования сернистых и непредельных соединений, кДж/кг.

Суммарное количество реакционной смеси на входе в реактор 111,87 % мас.

Количество серы, удаленной из сырья, составляет $\Delta S = 1,82$ % мас.

Количество тепла, выделяемое при гидрогенолизе сернистых соединений при заданной глубине обессеривания, равной 0,9733, находим по формуле (7.30)

$$Q_{SДФ} = 0,1 \cdot 2100 + 1,0 \cdot 3500 + 0,2 \cdot 5060 + (0,5 - 0,05) \cdot 8700 = = 8637 \text{ кДж};$$

$$Q_{SГФ} = 0,15 \cdot 2100 + 1,5 \cdot 3500 + 0,3 \cdot 5060 + (1,05 - 0,05) \cdot 8700 =$$
$$= 15783 \text{ кДж};$$

$$Q_{SБФ} = 1,1 \cdot 2100 + 0,3 \cdot 3500 = 3360 \text{ кДж}.$$

Пересчитав на общее количество сырья, получим: $Q_{SДФ} = 7632$ кДж; $Q_{SГФ} = 1176$ кДж; $Q_{SБФ} = 141$ кДж.

Общее количество тепла будет равно

$$Q_S = 7632 + 1176 + 141 = 8949 \text{ кДж}.$$

Количество тепла, выделяемое при гидрировании непредельных углеводородов, равно 126000 кДж/моль. Тогда для данного вида сырья оно составляет

$$Q_H = \frac{\Delta C_H \cdot q_H}{M_{ср}}, \qquad (8.20)$$

где $\Delta C_H = C_H \cdot 0,97$ – глубина гидрирования непредельных углеводородов.

$$Q_H = \frac{3,73 \cdot 0,97 \cdot 126000}{205,63} = 2216,99 \text{ кДж}.$$

Теплоемкость ВСГ (кДж/кг·К) можно найти по формуле

$$C_{ВСГ} = \sum C_{pi} \cdot y_i, \qquad (8.21)$$

где C_{pi} – теплоемкость отдельных компонентов с учетом поправок на температуру и давление, кДж/кг·К; y_i – массовая доля каждого компонента в ВСГ.

Состав циркулирующего ВСГ представлен в табл. 8.2.

$$C_{ВСГ} = 14,57 \cdot 0,410 + 3,35 \cdot 0,124 + 3,29 \cdot 0,119 + 3,23 \cdot 0,185 + 3,18 \cdot 0,064 +$$
$$+ 3,18 \cdot 0,051 + 3,12 \cdot 0,047 = 7,89 \text{ кДж/кг} \cdot \text{К}$$

Энтальпию паров сырья (кДж/кг) находим по формуле

$$I_n^{320} = a \cdot (4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99, \qquad (8.22)$$

где $a = 416,56$ кДж/кг; ρ_{15}^{15} – относительная плотность сырья.

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5 \cdot a, \qquad (8.23)$$

где a – средняя температурная поправка (табл. 1 в прил. 1).

$$\rho_{15}^{15} = 0,846 + 5 \cdot 0,000712 = 0,850.$$

$$I_n^{320} = 408,27 \cdot (4 - 0,850) - 308,99 = 977,06 \text{ кДж/кг}.$$

Поправку на давление находим по значениям приведенных температуры и давления.

Абсолютная критическая температура сырья рассчитывается по формуле

$$t_{кр} = 1,05 \cdot t_{ср} + 160 \ ^0\text{C}, \qquad (8.24)$$

где $t_{ср}$ – средняя температура кипения фракции, ^{0}С.

$$t_{кр} = 1,05 \cdot \frac{180 + 360}{2} + 160 = 443,5 \ ^0\text{C};$$

$$T_{кр} = 443,5 + 273 = 716,5 \text{ К}$$

Приведенная температура равна

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}, \qquad (8.25)$$

где Т – температура в реакторе, К.

$$T_{пр} = \frac{320 + 273}{716,5} = 0,828.$$

Критическое давление сырья (МПа) вычисляем по формуле

$$P_{кр} = \frac{0,1 \cdot T_{кр} \cdot K}{M_C}, \qquad (8.26)$$

где $K = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T_{ср}}}{\rho_{15}^{15}} = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{273 + 270}}{0,85} = 11,67.$

$$P_{кр} = \frac{0,1 \cdot 716,5 \cdot 11,67}{205,63} = 4,07 \text{ МПа}.$$

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}}, \qquad (8.27)$$

где Р – давление в реакторе, МПа.

$$P_{пр} = \frac{4,4}{4,07} = 1,08.$$

Для определения энтальпии при давлении выше 0,4 МПа вводится поправка, которая определяется по формуле (8.28) и по графику (рис. 7 в прил. 2).

$$\frac{\Delta I \cdot M_{ср}}{T_{кр}} = -4,4 \cdot \frac{P_{пр}}{T_{пр}^3}. \qquad (8.28)$$

Для найденных значений находим $\Delta I \cdot M/T_{кр} = 45$.

$$\Delta I = \frac{45 \cdot T_{кр}}{M_{ср}} = \frac{45 \cdot 716,5}{205,63} = 156,8 \text{ кДж/кг}.$$

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна

$$I_n^{320} = 977,06 - 156,8 = 820,26 \text{ кДж/кг}.$$

Теплоемкость сырья определяется по формуле

$$c_c = \frac{I_n^{320}}{T}, \qquad (8.29)$$

где Т – средняя температура в системе, К.

$$c_c = \frac{820,26}{593} = 1,383 \text{ кДж/кг·К}.$$

Средняя теплоемкость реакционной смеси определяется по формуле (7.32) и составляет

$$c_{см} = \frac{1,383 \cdot 100 + 7,89 \cdot 11,87}{111,87} = 2,073 \text{ кДж/кг·К.}$$

Подставив найденные величины в уравнение (8.19), находим температуру на выходе из реактора:

$$t = \frac{111,87 \cdot 2,073 \cdot 320 + 8949 + 2217}{111,87 \cdot 2,073} = 368 \ ^0\text{С.}$$

Максимально допустимая температура на выходе из реактора 375 ^{0}С. В случае завышения температуры предусмотрена подача холодного водородсодержащего газа в середину реактора между слоями катализатора.

8.4. Механический расчет реактора

Исходные данные:

производительность установки по сырью – 214889 кг/ч;
объемная скорость подачи сырья – 4 ч$^{-1}$;
температура в реакторе – 320–368 ^{0}С;
давление в реакторе – 4,4 МПа;
характеристика катализатора:
- насыпная плотность – 640 кг/м^3;
- кажущаяся плотность – 1210 кг/м^3;
- средний диаметр частиц – 1,37·10^{-3} м.

8.4.1. Размеры реактора

Объем катализатора в реакторе определяем по формуле (7.12)

$$V_C = \frac{214889}{846} = 254,0 \text{ м}^3\text{/ч;}$$

$$V_K = \frac{254,0}{4} = 63,5 \text{ м}^3.$$

Секундный объем смеси паров сырья и ЦВСГ при температуре и давлении на входе в реактор находим по формуле (7.13).

Для этого сначала определяем объем паров сырья на входе в реактор по формуле (7.14)

$$V_C = 22,4 \cdot \frac{344 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{4,4} \cdot \frac{1}{3600} \cdot 0,18 \cdot \frac{214889}{205,63} = 0,06 \text{ м}^3\text{/с}$$

Суммарный объем ВСГ на входе в реактор определяем по формуле (7.15). Состав ЦВСГ приведен в табл. 8.2.

Средняя молекулярная масса ЦВСГ равна

$$M_Ц = \sum M_i \cdot y_i. \qquad (8.30)$$

$$M_Ц = 2,016 \cdot 0,916 + 16,043 \cdot 0,035 + 30,07 \cdot 0,018 + 44,097 \cdot 0,019 +$$
$$+58,124 \cdot 0,005 + 58,124 \cdot 0,004 + 72 \cdot 0,003 = 4,5.$$

$$V_{ВСГ} = 22,4 \cdot \frac{344 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{4,4} \cdot \frac{1}{3600} \cdot 1 \cdot \frac{25507}{4,5} = 1,81 \text{ м}^3\text{/с.}$$

$$V_{СМ} = 0,06 + 1,81 = 1,87 \text{ м}^3\text{/с.}$$

Находим сечение и диаметр реактора по формулам (7.16) и (7.17) соответственно:

$$F = \frac{1,87}{0,3} = 6,23 \text{ м}^2;$$

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot 6,23}{3,14}} = 2,82 \text{ м}.$$

Зная сечение аппарата и объем катализатора, определяем высоту слоя катализатора по формуле (7.18)

$$h_{КАТ} = \frac{63,5}{6,23} = 10,19 \text{ м}.$$

Реактор заполняют катализатором на 2/3 высоты цилиндрической части аппарата. Высоту цилиндрической части реактора находим по формуле (7.19)

$$h_{ЦИЛ} = \frac{10,19 \cdot 3}{2} = 15,29 \text{ м}.$$

Общую высоту реактора находим по формулам (7.21)

$$H = 15,29 + 2,82 = 18,11 \text{ м}.$$

8.4.2. Расчет гидравлического сопротивления реактора

Порозность слоя вычисляют по формуле (7.23)

$$E = 1 - \frac{640}{1210} = 0,48.$$

Среднюю молекулярную массу смеси определяют по формуле (7.24)

$$M_{СР} = \frac{214889 + 25507}{\frac{214889}{205,63} + \frac{25507}{4,5}} = 35,81.$$

По уравнению Фроста (7.25) находим динамическую вязкость смеси:

$$\mu = 617 \cdot (6,6 - 2,25 \cdot 1,554) \cdot 10^{-8} = 1,91 \cdot 10^{-5} \text{ Па·с}.$$

Средний диаметр частиц катализатора: $d=1,2 \cdot 10^{-3}$ м.

Объем сырья и ЦВСГ рассчитываем по формулам (7.14) и (7.15)

$$V_C = 22,4 \cdot \frac{344 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{4,4} \cdot 0,21 \cdot \frac{214889}{205,63} = 252,5 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

$$V_{ВСГ} = 22,4 \cdot \frac{344 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{4,4} \cdot 1 \cdot \frac{25507}{4,5} = 6521,76 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Общий объем смеси равен

$$V_{см} = 252,5 + 6521,76 = 6774,26 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Плотность реакционной смеси в условиях процесса определяем по формуле (7.27)

$$\rho = \frac{214889 + 25507}{252,5 + 6521,76} = 35,49 \text{ кг/м}^3.$$

Линейная скорость потока равна

$$u = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot d^2} \cdot \frac{1}{3600}, \qquad (8.31)$$

где V – объем реакционной смеси, м^3/ч.

$$u = \frac{4 \cdot 6774,26}{3,14 \cdot 2,82^2} \cdot \frac{1}{3600} = 0,30 \text{ м/с.}$$

Потерю напора в слое катализатора вычисляют по формуле (7.22)

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150 \cdot (1-0,48)^2 \cdot 0,1 \cdot 1,91 \cdot 10^{-5} \cdot 0,3}{0,48^3 \cdot (1,37 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{1,75 \cdot (1-0,48) \cdot 35,49 \cdot 0,3^2}{0,48^3 \cdot 1,37 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} =$$

$$= 2067,55 \text{ кг/(м}^2 \cdot \text{м).}$$

$$\Delta P = H \cdot 2067,55 = 10,19 \cdot 2067,55 = 21068,33 \text{ кг/м}^2 = 2,107 \text{ кг/см}^2 =$$

$$= 0,211 \text{ МПа.}$$

Таким образом, потеря напора катализатора не превышает предельно допустимых значений 0,2–0,3 МПа.

Полученные размеры реактора сравнивают с реактором, который находится на установке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидрогенизационные процессы в современной нефтепереработке занимают одно из ведущих мест, поскольку позволяют решать важнейшие задачи. Среди этих процессов по объему производства первенство принадлежит гидроочистке. Особое значение процесс приобрел в последние годы в связи с резким ужесточением экологических требований ко всем видам топлива. В связи с разработкой современных катализаторов, чувствительных к ядам, повысились требования к сырью каталитических процессов. Основными задачами в области гидроочистки, как и других каталитических процессов, является разработка эффективных катализаторов, позволяющих максимально удалять нежелательные компоненты (серо-, азот-, металлосодержащие соединения), сократить возможность протекания реакций гидрокрекинга, а также проектирование оборудования, позволяющего работать в условиях высоких давлений (7–10 МПа).

Поскольку процесс гидроочистки является составной частью любого современного нефтеперерабатывающего завода, данное учебное пособие позволит расширить знания в этой области, особенно с учетом дефицита технической литературы по нефтепереработке.

Приложение 1

Таблица 1. Средняя температурная поправка для плотности жидких нефтепродуктов

ρ_4^{20}	a	ρ_4^{20}	a
0,7000–0,7099	0,000897	0,8500–0,8599	0,000699
0,7100–0,7199	0,000884	0,8600–0,8699	0,000686
0,7200–0,7299	0,000870	0,8700–0,8799	0,000673
0,7300–0,7399	0,000857	0,8800–0,8899	0,000660
0,7400–0,7499	0,000844	0,8900–0,8999	0,000647
0,7500–0,7599	0,000831	0,9000–0,9099	0,000633
0,7600–0,7699	0,000818	0,9100–0,9199	0,000620
0,7700–0,7799	0,000805	0,9200–0,9299	0,000607
0,7800–0,7899	0,000792	0,9300–0,9399	0,000594
0,7900–0,7999	0,000778	0,9400–0,9499	0,000581
0,8000–0,8099	0,000765	0,9500–0,9599	0,000567
0,8100–0,8199	0,000752	0,9600–0,9699	0,000554
0,8200–0,8299	0,000738	0,9700–0,9799	0,000541
0,8300–0,8399	0,000725	0,9800–0,9899	0,000522
0,8400–0,8499	0,000712	0,9900–1,0000	0,000515

Таблица 2. Значения теплоемкости некоторых газов

Газ	Теплоемкость при 20 ^{0}C и 1 атм, ккал/(кг·град)	
	c_p	c_v
Водород	3,408	2,420
Метан	0,531	0,406
Этан	0,413	0,345
Этилен	0,365	0,292
Пропан	0,445	0,394
Пропилен	0,390	0,343
Бутан	0,458	0,414
н-пентан	0,410	0,376
Сероводород	0,253	0,192

Таблица 3. Значение поправки на плотность a в формуле $I_{ж} = k_t \cdot a$ для жидких нефтепродуктов $\left(a = \frac{1}{\sqrt{0,9952 \cdot \rho_4^{20} + 0,00806}} \right)$

ρ_4^{20}	a	a /0,001	ρ_4^{20}	a	a /0,001
0,60	1,285	0,001	0,80	1,115	0,0007
0,61	1,274	0,001	0,81	1,108	0,0007
0,62	1,264	0,001	0,82	1,101	0,0007
0,63	1,254	0,001	0,83	1,094	0,0007
0,64	1,244	0,001	0,84	1,083	0,0007
0,65	1,235	0,001	0,85	1,082	0,0006
0,66	1,226	0,0009	0,86	1,076	0,0006
0,67	1,217	0,0009	0,87	1,070	0,0006
0,68	1,208	0,0009	0,88	1,064	0,0006
0,69	1,199	0,0009	0,89	1,058	0,0006
0,70	1,191	0,0009	0,90	1,052	0,0006
0,71	1,183	0,0008	0,91	1,046	0,0006
0,72	1,174	0,0008	0,92	1,040	0,0006
0,73	1,167	0,0008	0,93	1,035	0,0006
0,74	1,159	0,0008	0,94	1,029	0,0005
0,75	1,151	0,0008	0,95	1,024	0,0005
0,76	1,144	0,0008	0,96	1,019	0,0005
0,77	1,136	0,0007	0,97	1,014	0,0005
0,78	1,129	0,0007	0,98	1,008	0,0005
0,79	1,122	0,0007	0,99	1,003	0,0005
0,80	1,115	0,0007	1,00	0,998	0,0005

Таблица 4. Значение поправки на плотность в формуле $I_n = k_t^n \cdot b - 7,38$ для паров нефтепродуктов $\left(b = 3,992 - 0,9952 \cdot \rho_4^{20} \right)$

ρ_4^{20}	b	ρ_4^{20}	b	ρ_4^{20}	b	ρ_4^{20}	b
0,60	3,395	0,71	3,285	0,81	3,186	0,91	3,086
0,61	3,385	0,72	3,275	0,82	3,176	0,92	3,076
0,62	3,375	0,73	3,265	0,83	3,166	0,93	3,066
0,63	3,365	0,74	3,255	0,84	3,156	0,94	3,056
0,64	3,355	0,75	3,246	0,85	3,146	0,95	3,046
0,65	3,345	0,76	3,236	0,86	3,136	0,96	3,037
0,66	3,335	0,77	3,226	0,87	3,126	0,97	3,026
0,67	3,325	0,78	3,216	0,88	3,116	0,98	3,016
0,68	3,315	0,79	3,206	0,89	3,106	0,99	3,007
0,69	3,305	0,80	3,196	0,90	3,096	1,00	2,997
0,70	3,295						

Таблица 5. Значение поправки на температуру k_t^n в формуле $I_n = k_t^n \cdot b - 7,38$ для паров нефтепродуктов $\left(k_t^n = 50,2 + 0,109 \cdot t + 0,00014 \cdot t^2\right)$

t, ^{0}C	k_t^n	Δk_t^n (на 1^{0}C)	t, ^{0}C	k_t^n	Δk_t^n (на 1^{0}C)	t, ^{0}C	k_t^n	Δk_t^n (на 1^{0}C)
0	50,2	0,110	185	75,15	0,162	370	109,70	0,213
5	50,75	0,111	190	75,96	0,163	375	110,76	0,215
10	51,30	0,113	195	76,78	0,164	380	111,84	0,216
15	51,87	0,114	200	77,60	0,166	385	112,92	0,217
20	52,44	0,115	205	78,43	0,167	390	114,00	0,219
25	53,01	0,117	210	79,26	0,169	395	115,10	0,220
30	53,60	0,118	215	80,11	0,170	400	116,20	0,222
35	54,19	0,120	220	80,96	0,171	405	117,31	0,223
40	54,78	0,121	225	81,81	0,173	410	118,42	0,225
45	55,39	0,122	230	82,68	0,174	415	119,55	0,226
50	56,00	0,124	235	83,58	0,176	420	120,68	0,227
55	56,62	0,125	240	84,42	0,177	425	121,81	0,229
60	57,24	0,126	245	85,31	0,178	430	122,96	0,230
65	57,87	0,128	250	86,20	0,180	435	124,11	0,232
70	58,52	0,129	255	87,10	0,181	440	125,26	0,233
75	59,16	0,131	260	88,00	0,183	445	126,43	0,234
80	59,82	0,132	265	88,92	0,184	450	127,60	0,236
85	60,48	0,134	270	89,84	0,185	455	128,78	0,237
90	61,14	0,135	275	90,76	0,187	460	129,96	0,238
95	61,82	0,136	280	91,70	0,188	465	131,15	0,240
100	62,50	0,138	285	92,64	0,190	470	132,36	0,241
105	63,19	0,139	290	93,59	0,191	475	133,56	0,243
110	63,88	0,141	295	94,54	0,192	480	134,78	0,244
115	64,59	0,142	300	95,50	0,194	485	136,00	0,246
120	65,30	0,143	305	96,47	0,195	490	137,22	0,247
125	66,01	0,145	310	97,44	0,197	495	138,46	0,248
130	66,74	0,146	315	98,43	0,198	500	139,70	0,250
135	67,47	0,148	320	99,42	0,199	505	140,95	0,251
140	68,20	0,149	325	100,41	0,201	510	142,20	0,253
145	68,95	0,150	330	101,42	0,202	515	143,47	0,254
150	69,70	0,152	335	102,43	0,204	520	144,74	0,255
155	70,46	0,153	340	103,44	0,205	525	146,01	0,256
160	71,22	0,155	345	104,47	0,206	530	147,30	0,258
165	72,00	0,156	350	105,50	0,208	535	148,59	0,259
170	72,78	0,157	355	106,54	0,209	540	149,88	0,261
175	73,56	0,159	360	107,58	0,211	545	151,19	0,262
180	74,36	0,160	365	108,64	0,212	550	152,50	

Таблица 5. Энтальпия и средняя теплоемкость перегретого водяного пара при абсолютных давлениях от 0,05 до 10 *ат* и температурах до 500 °С

Давление, *кг/см²*	Температура кипения, *⁰С*	Энтальпия, *ккал/кг*					Средняя теплоемкость, *ккал/(кг·град)*				
		насыщенного пара	при 100 ⁰С	при 200 ⁰С	при 300 ⁰С	при 400 ⁰С	при 100 ⁰С	при 200 ⁰С	при 300 ⁰С	при 400 ⁰С	при 500 ⁰С
0,05	32,55	611,5	642,1	687,8	734,8	783,4	0,455	0,457	0,470	0,486	0,502
0,10	45,45	617,0	642,0	687,7	734,8	783,4	0,458	0,457	0,471	0,486	0,502
0,20	59,67	623,1	641,7	687,6	734,8	783,4	0,461	0,459	0,472	0,486	0,502
0,30	68,68	626,8	641,4	687,5	734,7	783,4	0,466	0,461	0,472	0,487	0,502
0,40	75,42	629,5	641,1	687,4	734,7	783,3	0,171	0,463	0,473	0,486	0,502
0,50	80,86	631,6	640,8	687,2	734,6	783,3	0,481	0,464	0,474	0,487	0,502
0,60	85,45	633,5	640,4	687,1	734,5	783,3	0,475	0,467	0,474	0,488	0,502
0,70	89,45	635,1	640,2	607,0	734,5	783,2	0,485	0,468	0,475	0,487	0,503
0,80	92,99	636,4	639,9	686,9	734,4	783,2	0,499	0,470	0,475	0,488	0,503
0,90	96,18	637,6	639,5	686,7	734,3	783,1	0,497	0,472	0,476	0,488	0,503
1,00	99,09	638,8	-	686,6	734,3	783,1	0,490	0,474	0,477	0,488	0,503
1,50	110,79	643,1	-	686,0	733,9	782,9	-	0,480	0,479	0,490	0,504
2,00	119,62	646,3	-	685,4	733,7	782,7	-	0,483	0,483	0,490	0,505
2,50	126,79	648,7	-	684,8	733,3	782,5	-	0,493	0,485	0,492	0,506
3,00	132,88	650,7	-	684,2	733,0	782,4	-	0,502	0,488	0,494	0,505
4,00	142,92	653,9	-	683,2	732,4	782,0	-	0,513	0,492	0,496	0,507
5,00	151,11	656,3	-	681,7	731,8	781,6	-	0,520	0,501	0,498	0,508
6,00	158,08	658,3	-	680,6	731,2	781,2	-	0,533	0,506	0,500	0,510
7,00	164,17	659,9	-	679,5	730,5	780,9	-	0,546	0,510	0,504	0,510
8,00	169,61	661,2	-	678,2	729,9	780,5	-	0,560	0,517	0,506	0,512
9,00	174,53	662,3	-	676,8	729,3	780,1	-	0,569	0,525	0,508	0,514.
10,00	179,04	663,3	-	675,4	728,6	779,7	-	0,578	0,532	0,511	0,515

Приложение 2

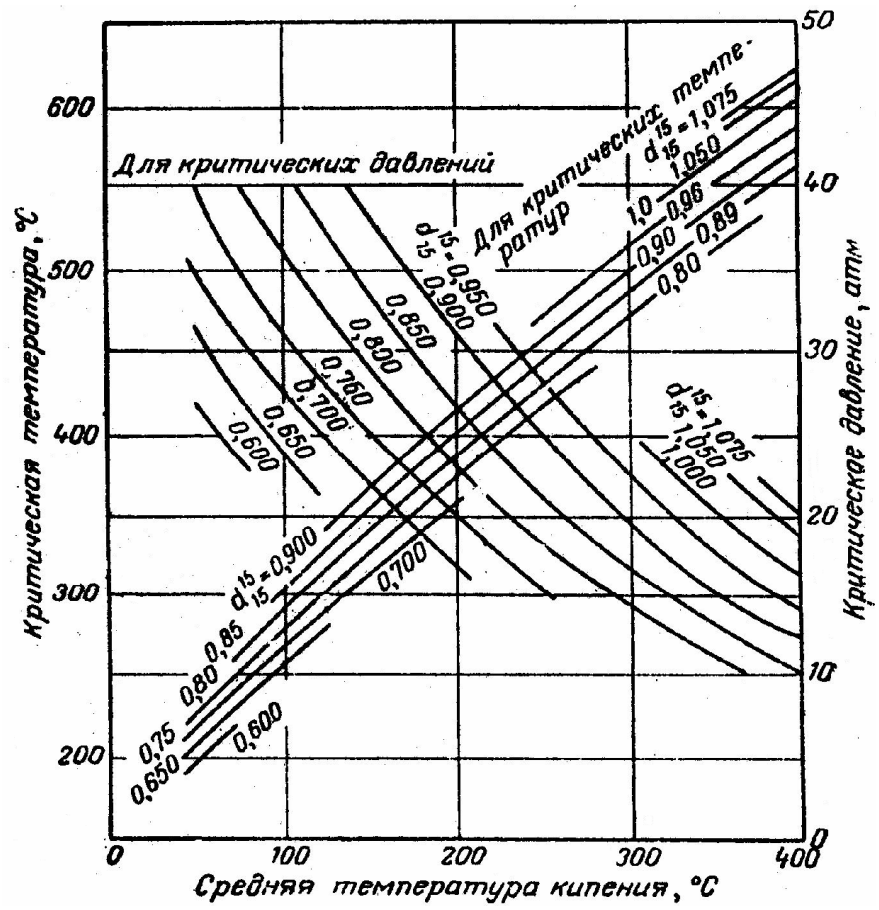


Рис.1. График критических температур и давлений нефтепродуктов разной плотности

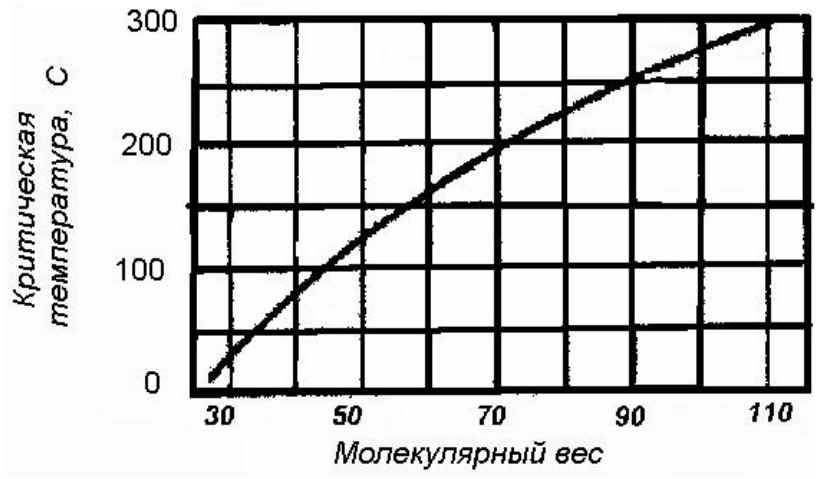


Рис. 2. График критической температуры газов

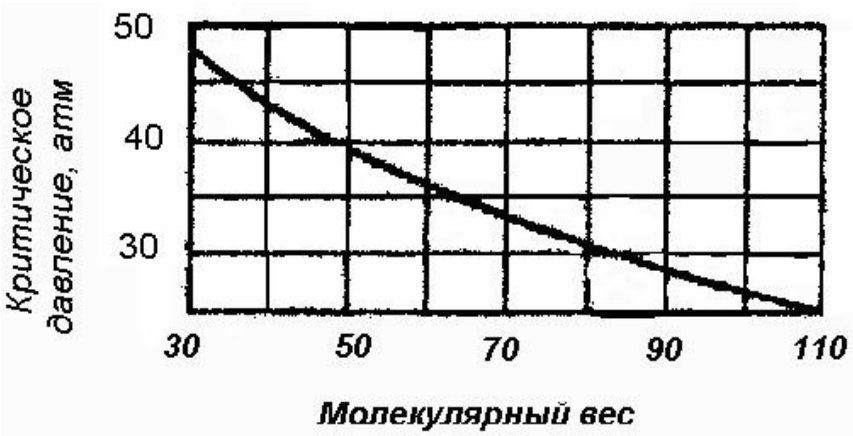


Рис. 3. График критического давления газов

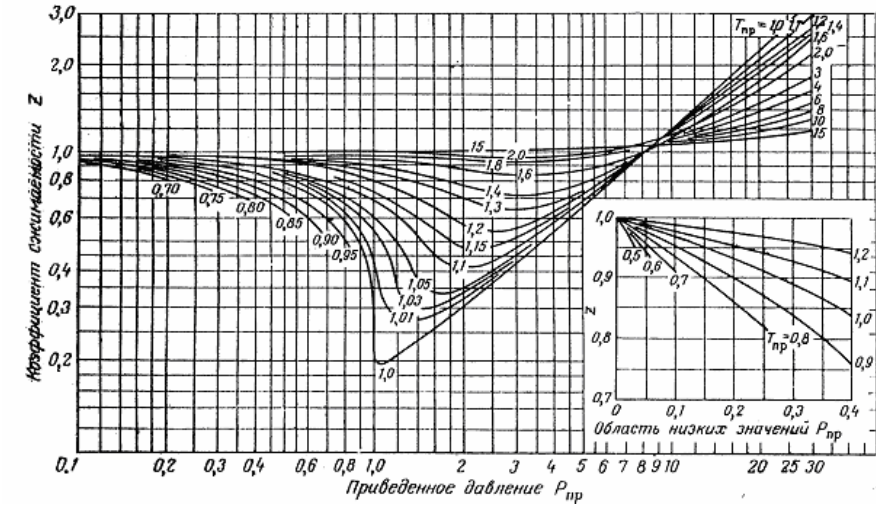


Рис.4. График коэффициента сжимаемости нефтяных фракций

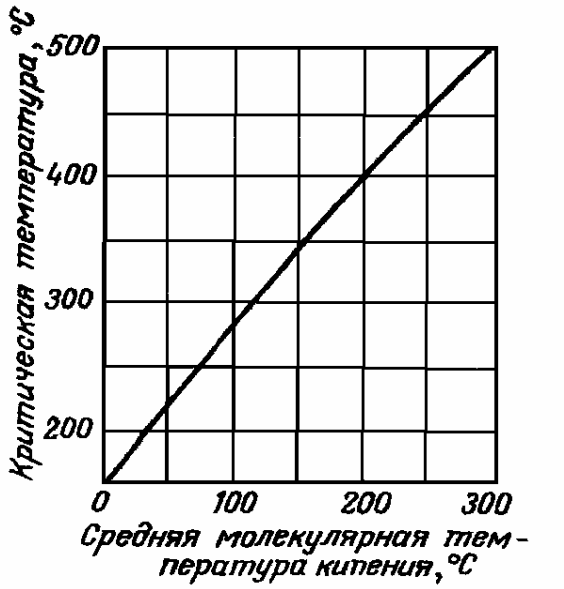


Рис.5. График критической температуры нефтяных фракций

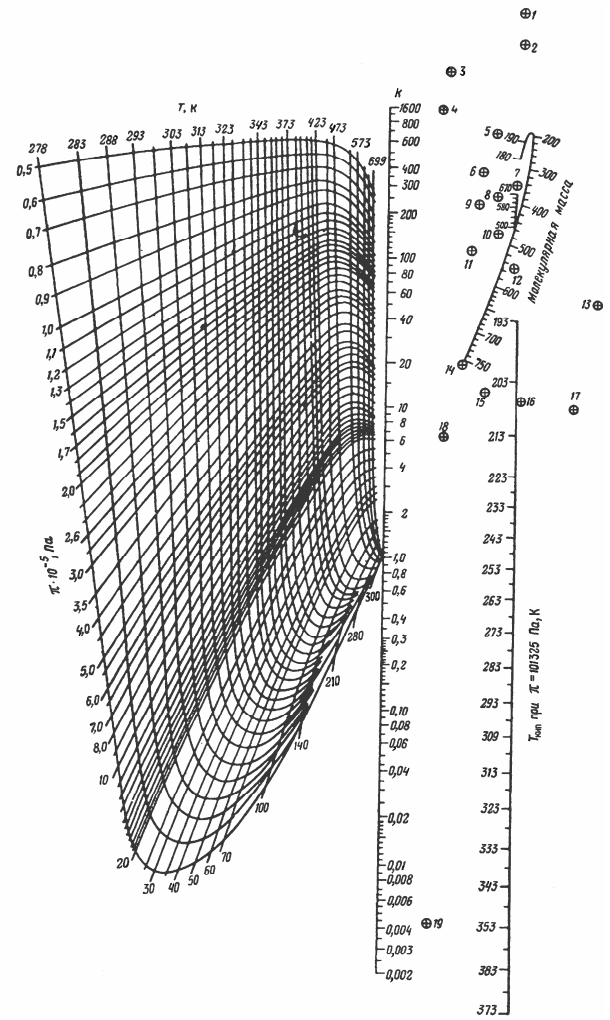
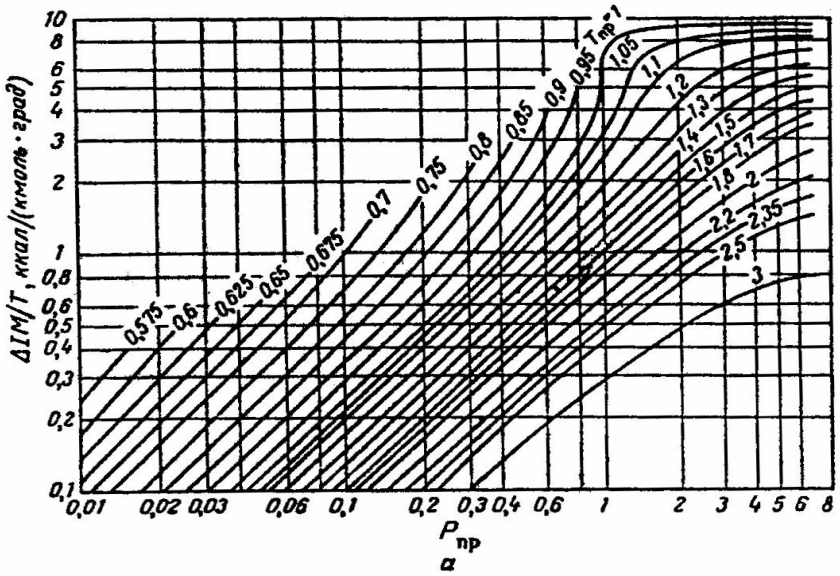


Рис.6. Номограмма Уинна констант фазового равновесия:

1–водород в легроине; 2–азот; 3–водород в бензоле; 4–водород в толуоле; 5–окись углерода в декане; 6–метан в бензоле; 7–метан в углеводородах C_7–C_{12} и бензине; 8–метан в риформате; 9–метан в толуоле; 10–метан в легких углеводородах; 11–метан в циклогексане; 12–углекислый газ в природном газе и конденсате; 13–водяной пар в бензине и керосине; 14–метан в нефти; 15–сероводород в бензине; 16–сероводород в природном газе; 17–пропан в бензоле; 18–сероводород в газойле; 19–толуол в метане.



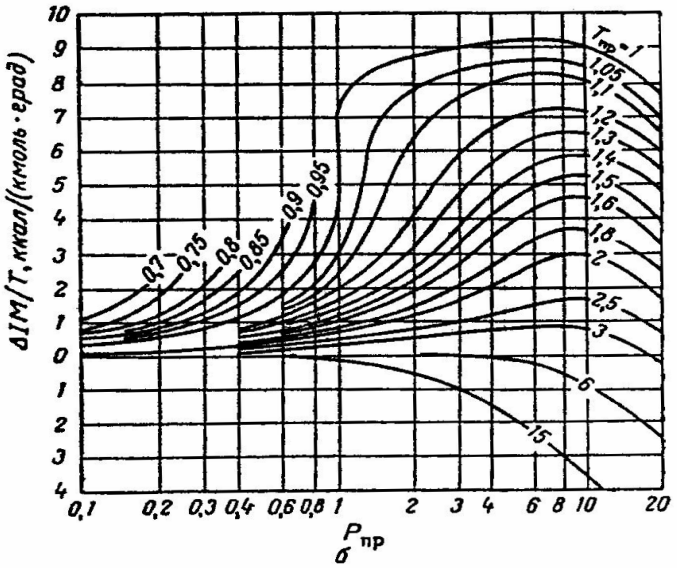
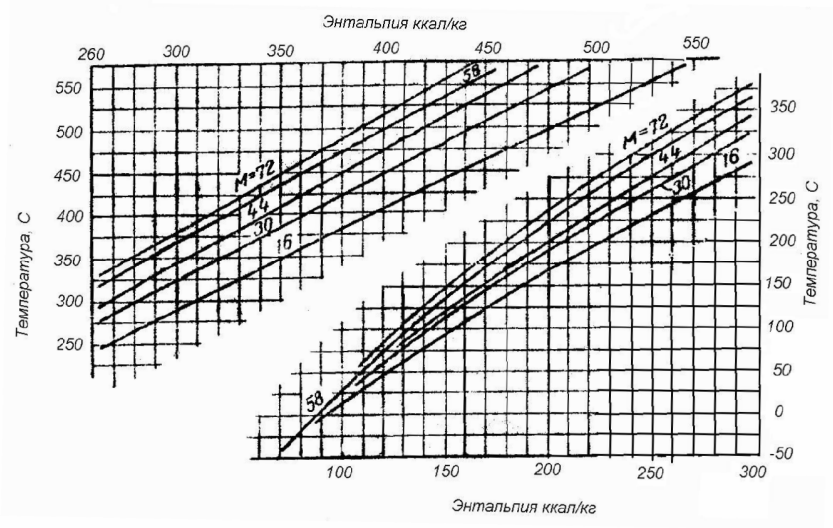
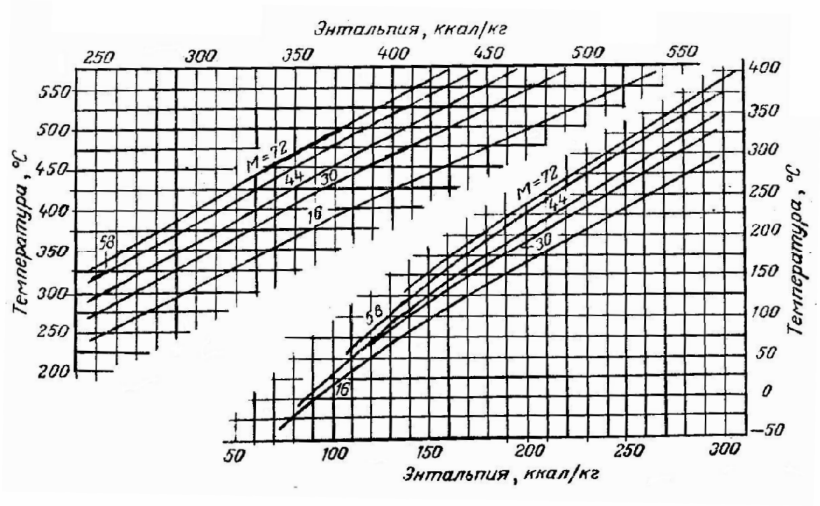


Рис.7. График зависимости энтальпии нефтяных паров от приведенных температуры и давления:

а) в узком интервале $T_{пр}$ и $P_{пр}$; б) в широком интервале $T_{пр}$ и $P_{пр}$.



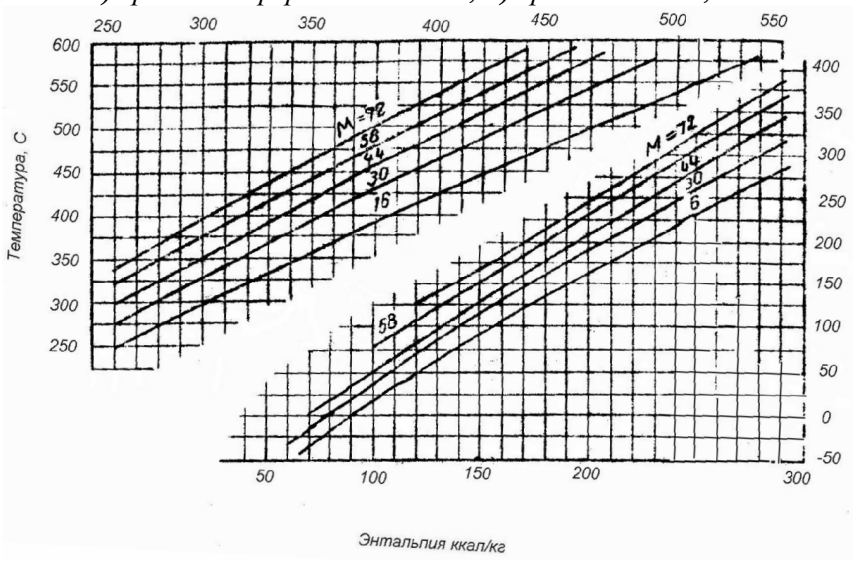
а)



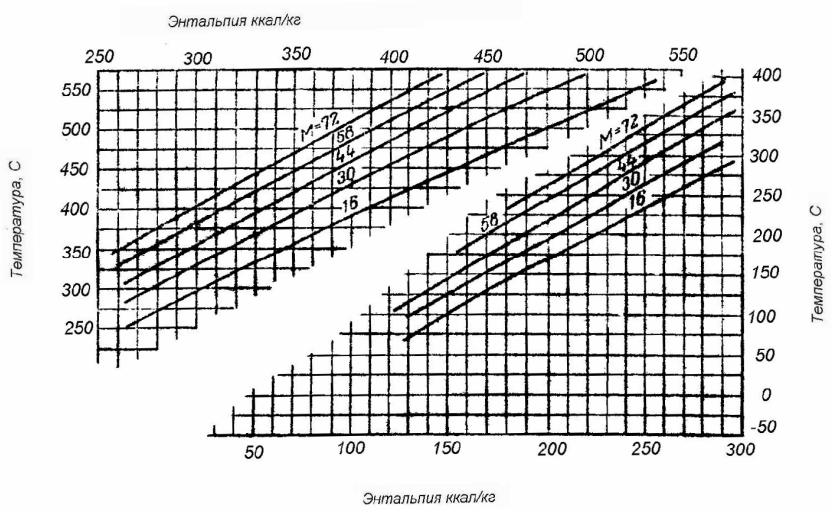
б)

Рис.8. Зависимость энтальпии паров нефтепродуктов от температуры:

а) при атмосферном давлении; б) при давлении 6,8 ат



а)



б)

Рис.9. Зависимость энтальпии паров нефтепродуктов от температуры:

а) при давлении 18,4 ат; б) при давлении 34 ат

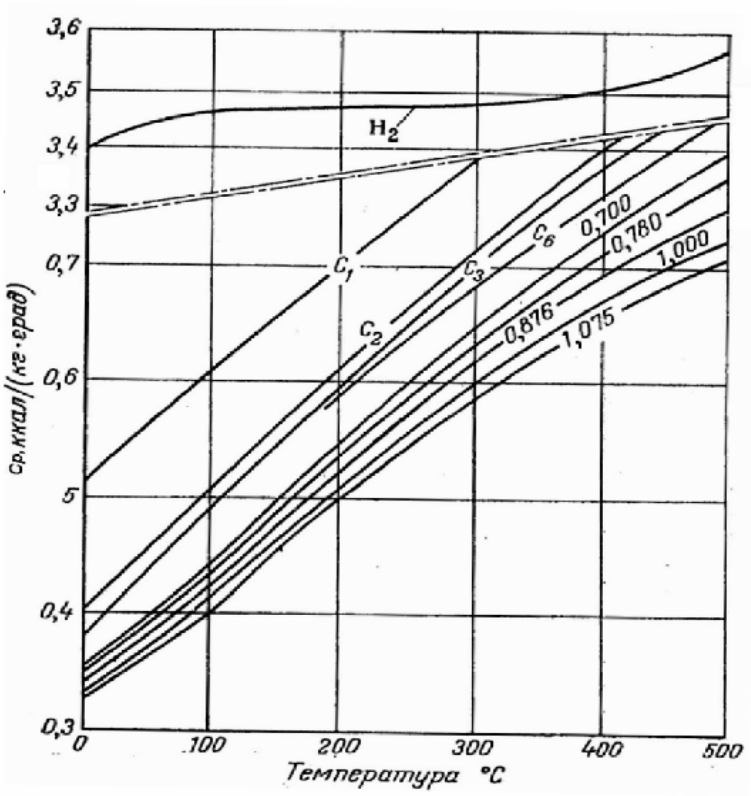


Рис.10. График теплоемкости некоторых углеводородов:

0,700-1,075 – значения ρ_4^{20}

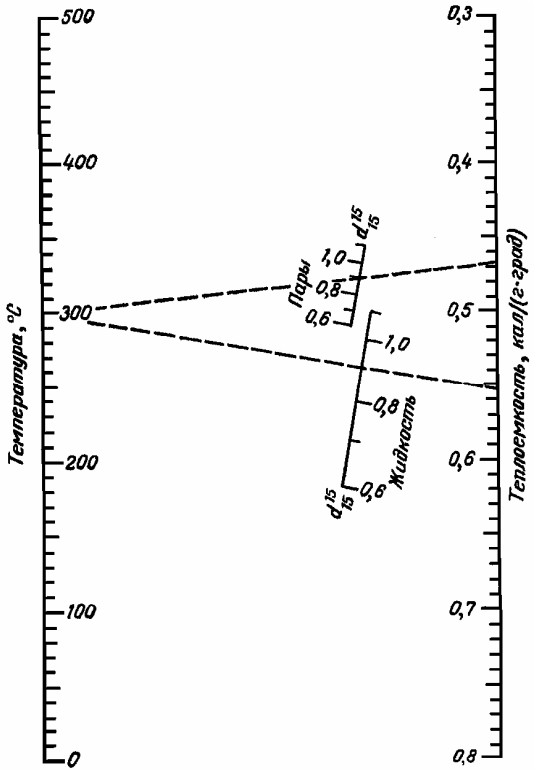


Рис.11. Номограмма теплоемкости нефтепродуктов (паров и жидкостей)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аспель, Н.В. Гидроочистка моторных топлив / Н.В. Аспель, Г.Г. Демкина. – М.: Химия, 1977.– 160 с.
2. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов преработки нефти / Р.З. Магарил. – М.: Химия, 1985.–279 с.
3. Орочко, Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д.И. Орочко, А.Д. Сулимов, Л.Н. Осипов. – М.: Химия, 1971.–325 с.
4. Суханов, В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке/ В.П. Суханов. – М.: Химия, 1973.–416 с.
5. Средин, В.А. Оборудование и трубопроводыы установок риформинга и гидроочистки / В.А. Средин, П.М Тарасенков. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 240 с.
6. Герасименко, Н.И. Гидроочистка нефтепродуктов / Н.И. Герасименко. – М.: Гостоптехиздат, 1962.–133 с.
7. Технологические расчеты установок переработки нефти / М.А. Танатаров [и др.]. – М.: Химия, 1987.–325 с.
8. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – М.: Химия, 1980.–272 с.
9. Кузнецов, А.А. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / А.А. Кузнецов, С.М. Кагерманов, Е.И. Судаков. – М.: Химия, 1974.–344 с.
10. Ландау, М.В. Катализаторы на основе молибдена и вольфрама для процессов гидропереработки нефтяного сырья / М.В. Ландау, Б.К. Нефедов, Л.Н. Алексеенко / тем. обзор, серия: Переработка нефти. – ЦНИИТЭНефтехим, 1985.–80 с.
11. Солодова, Н.Л. Химическая технология переработки нефти и газа /Н.Л. Солодова, Г.Н. Шайдуллина./ учебное пособие – Казань: Изд-во Каз.гос.технол.ун-та, 2006.–124 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 4
1 Назначение и химизм гидроочистки 5
2 Катализаторы 8
3 Основные параметры процесса 17
4 Технологическое оформление процесса 19
5 Гидрообессеривание остатков 23
6 Программа производственной практики 27
7 Методика расчета блока гидроочистки 29
7.1 Исходные данные для расчета 29
7.2 Материальный баланс установки 30
7.3 Расход водорода на гидроочистку 30
7.4 Расчет узла сепарации гидрогенизата 33
7.5 Расчет реактора 35
8 Пример расчет блока гидроочистки бензина 39
8.1 Исходные данные 39
8.2 Материальный баланс реакторного блока 41
8.3 Тепловой расчет реактора 44
8.4 Механический расчет реактора 47
Заключение 50
Приложение 1 51
Приложение 2 55
Библиографический список 62