

Казанский федеральный университет

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University

Department of oil & gas technology and carbon materials

Гидроочистка бензиновой фракции

Hydrotreating of gasoline fraction

Тулибаев Азимжон Нематжонович, Tulibaev Azimjon Nematjonovich ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО), и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ²

E-mail: Tulibaye777@gmail.com¹, kemalov@mail.ru²

Аннотация: В данной статье рассматривается процесс облагораживания бензиновой фракции, в среде циркулирующего водородсодержащего газа, при высоком давлении и температуре, с целью удаления сераорганических веществ.

Abstract: This article discusses the process of upgrading the gasoline fraction in an environment of circulating hydrogen-containing gas, at high pressure and temperature, in order to remove organosulfur substances.

Ключевые слова: нефть, дизельное топливо, фракция, водорода содержащий газ, водород, сера.

Keywords: oil, diesel fuel, fraction, hydrogen containing gas, hydrogen, sulfur.

Введение

Одна из основных задач отечественных нефтеперерабатывающих заводов - выпуск высококачественных нефтепродуктов, пользующихся высоким спросом на потребительском рынке.

Гидроочистку начали применять для улучшения качества бензина - сырья каталитического риформинга от серы. Сернистые соединения, содержащиеся в моторных топливах оказывают вредное воздействие: при сгорании сернистых топлив образуются окислы серы SO_2 и SO_3 , которые в зоне пониженных температур вместе с конденсирующимися парами воды образуют сернистую и серную кислоты и оказывают сильное коррозирующее действие на металл двигателя.

Мною представлена тема реконструкция гидроочистки ГО-4 с целью увеличения производительности до 2,5 мил.т\год. Предложена новая схема разделения гидроочищенного сырья с учетом строительства установки изомеризации углеводородов C5-C6.

В литературном обзоре мною рассмотрены теоретические основы процесса, основные факторы, влияющие на процесс гидроочистки, а также варианты технологического оформления процесса с краткой характеристикой модификаций отечественных и зарубежных установок.

Гидроочистку, применяемую с целью обессеривания прямогонных бензиновых фракций для подготовки их к каталитическому риформингу, часто объединяют (комбинируют) с риформингом. При таком комбинировании гидроочистки с каталитическим риформингом стоимость очистки значительно снижается.

Гидроочистку прямогонных бензиновых фракций, предназначенных для каталитического риформинга проводят с целью удаления сероорганических соединений, производных кислорода, азота, непредельных и ароматических углеводородов, отравляющих платиновый катализатор риформинга и влияющих на его избирательность. Применение гидроочищенного сырья позволяет значительно увеличить длительность цикла работы катализатора, получить бензин лучшего качества, снизить коррозию нефтезаводского оборудования.

На основании литературных данных, а также исходя из опыта работы действующих установок гидроочистки нами была выбрана технологическая схема гидроочистки установки ГО-4 ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», состоящая из реакторного блока, блока стабилизации и ректификации, блока очистки газов.

Существующие в нормах западных странах ограничения по содержанию серы, ароматики препятствуют экспорту бензинов из России в виде конечного товарного продукта (а следовательно ниже цена при экспорте).

В настоящее время на установке ГО-4 в качестве катализатора гидроочистки применяют катализаторы RK-231Ni, RK-242Ni, RK-231Co, применение которых показывает, что достигнутая степень обессеривания исходного сырья (бензиновая фракция 85-180оС с содержанием серы 0,0001 % масс.).

По требованиям, предъявляемым к сырью бензина каталитического риформинга, необходимо получить гидрогенизат с содержанием серы 0,00005 % масс. Это требование достигается при использовании в качестве катализатора гидроочистки - катализатор HR-506.

В предлагаемом мною проекте, и учитывая особенности нашего региона (использование высокосернистого сырья) в реакторном блоке предусмотрена замена катализатора RK-231Ni, RK-242Ni, RK-231Co, на катализатор HR-506, что снижает содержание серы в сырье до тысячных долей, а это в свою очередь определяет работоспособность катализаторов гидроочистки и риформинга. В меньшей степени происходит процесс закоксовывания, что увеличивает межрегенерационный пробег установки. За счет использования эффективного катализатора HR-506 улучшается качество получаемого продукта, снижается количество его загрузки в реактор гидроочистки Р-1, а следовательно снижаются затраты на его приобретение, что отразится на себестоимости готовой продукции, улучшается качество получаемого продукта.

Теоретические основы и назначение процесса

Гидроочистка является основным гидрогенизационным процессом. Гидроочистку прямогонных бензиновых фракций, предназначенных для каталитического риформинга и для процесса изомеризации настоящее время мировой спрос на изомеризат в странах с развитой нефтепереработкой заключается в невысоких капитальных и эксплуатационных затратах проводят с целью удаления металл- и сероорганических соединений, а также производных кислорода и азота, смол, непредельных и ароматических углеводородов, отравляющих платиновый катализатор риформинга и влияющих на его избирательность. Мышьяк и свинец, содержащиеся в сырье риформинга в микроколичествах, накапливаясь на платиновом катализаторе, вызывают необратимую его дезактивацию.

Применение гидроочищенного сырья позволяет значительно увеличить длительность цикла работы катализатора, особенно при жестком высокотемпературном режиме. В результате гидроочистки снижается содержание указанных вредных примесей, а также коррозия нефтезаводского оборудования и загрязненность атмосферы. При гидроочистке происходит деструкция сероорганических соединений и частично кислород- и азотсодержащих соединений. Продукты разложения насыщаются водородом с образованием сероводорода, воды, аммиака и предельных или ароматических углеводородов.

Доля гидрогенизационных процессов в США 80-х годах составила 42,2 % на перерабатываемую нефть, в том числе 29,4 % на гидроочистку, 7,2% на гидрообессеривание, 5,6 % на гидрокрекинг. Из этих данные видно, что первое место по суммарной мощности занимает гидроочистка (примерно 70 % от мощности всех гидрогенизационных установок). Это объясняется серы, смол, азота и других примесей и менее расщепляющих углеводородную часть топлива. В результате были созданы катализаторы на основе окисла

алюминия. Особенно широко стали применять алюмокобальтмолибденовые и алюмоникель молибденовые катализаторы, которые в настоящее время используются в большинстве отечественных и зарубежных установках гидроочистки. Также началось проектирование и строительство различных типов установок.

Внедрение процесса гидроочистки в нашей стране можно разделить на три периода. Первый период проектирование, строительство и пуск гидроочистка бензиновых фракций осуществлялась на отдельно стоящих блоках, мощностью 300 тыс. т./год. Второй период- широкое освоение установок мощностью бензиновые фракции подвергались очистке в блоках гидроочистки установок риформинга мощностью 300 и 600 тыс.т./год. Третий период-проектирование и строительство укрупненных установок различного типа и назначения, как отдельно стоящих, так и в виде блоков комбинированных установок мощностью от 1 до 2 млн. т/год.

Специальный технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» был утвержден постановлением Правительства России № 11 от 27 февраля 2008 года. Регламент устанавливает обязательные требования к экологической безопасности топлива, соответствующие требованиям директив Европейского парламента и Совета 2003/17/ES и 98/70ES (так называемые стандарты Евро-2, 3, 4, 5). Технический регламент устанавливает минимально допустимые химические и физические параметры автомобильного бензина и дизельного топлива (см. таблицу 1), а также сроки прекращения производства топлива того или иного экологического класса. Согласно первоначальной редакции регламента, производство автомобильного топлива, соответствующего классу 2 (соответствует спецификациям Евро-2), прекращалось 31 декабря 2008 года, классу 3 (соответствует Евро-3) - 31 декабря 2009 года, классу 4 (соответствует Евро-4) - 31 декабря 2013 года.

Одним из основных продуктов нефтепереработки являются моторные топлива: в структуре мирового потребления нефти с 2008 года по 2015 год объем их производства должен вырасти с 51 % до 80 % от мощностей первичной переработки. Для установления причин худшего качества отечественных нефтепродуктов в сравнении с западными аналогами рассмотрим для примера структуру производства товарных бензинов в разных регионах мира в таблице 1.1

Таблица 1.1 - Структура производства товарных бензинов в разных регионах мира

| Показатели | Россия | США | Зап. Европа |
|--|--------|-----------|-------------|
| 1. Переработки нефти - загрузка мощностей первичной переработки, млн.тн/год | 168 | 787 | 686 |
| 2. Мощность вторичных процессов, % масс. от процессов первичной переработки: ГО КР | 28 9,3 | 43,6 23,6 | 30 15,5 |
| 3. Производства бензина, млн.тн/год | 24 | 330 | 130 |

Из таблицы 1.1 видно, что в России мощность процессов вторичной переработки (которые определяют качество топлив, в частности бензинов) меньше, чем в передовых странах мира, не только по абсолютным значениям, но и относительно мощностей первичной переработки. Сильно различаются и количественные соотношения, и качественная структура вторичных мощностей, а следовательно, компонентный состав бензинов. Существующие в нормах западных странах ограничения, представленные в таблице 1.2, по содержанию серы, ароматики, свинца препятствуют экспорту бензинов из России в виде конечного товарного продукта (а следовательно, ниже цена при экспорте).

Таблица 1.2 - Нормы по качеству бензина

| Показатели | Россия | США | Зап. Европа |
|--|----------|-------|-------------|
| 1.Общий объем производства бензина, млн.тн/год | 24 | 330 | 130 |
| 2.Октановое число (ОЧИ+ОЧМ)/2 | 82 | 89 | 87 |
| 3.Содержание серы, % масс. | 0,1 | 0,03 | 0,02 |
| 4. Содержание серы в 2011 году, % масс. | 0,1/0,03 | 0,017 | 0,01 |

Для изменения сложившейся ситуации необходимо российских нефтеперерабатывающих заводах реализовать стратегию строительства новых НПЗ, оптимизировать использование мощностей действующих заводов и полностью их реконструировать, резкое увеличение мощностей вторичных процессов (гидрогенизационных, каталитических процессов), повышающих глубину переработки нефти. Максимальное приближение производства нефтепродуктов к потребителям и экспорту - одно из главных условий резкого повышения эффективности обеспечения потребителей нефтепродуктами. Новая концепция развития нефтепереработки, основанная на рациональном размещении обновленных НПЗ, разделении на экспортное и внутренне потребление, означает создание существенно новой структуры нефтепереработки, которая в корне должна отличаться от ныне существующей. Для заводов существуют планы реконструкции, как правило, в эти планы, в первую очередь, включены комбинированные установки по глубокой переработки нефти, в которые входят гидрогенизационные процессы и каталитический крекинг с микросферическим катализатором.

За 40 лет применения технологии гидроочистка в нефтеперерабатывающей промышленности этот процесс оказался вполне конкурентоспособным.

Он позволяет эффективно перерабатывать дистиллятное и остаточное сырье в продукты самого высокого качества. Доли вторичных процессов от мощности первичной переработки нефти Российских НПЗ представлены в таблице 1.3.

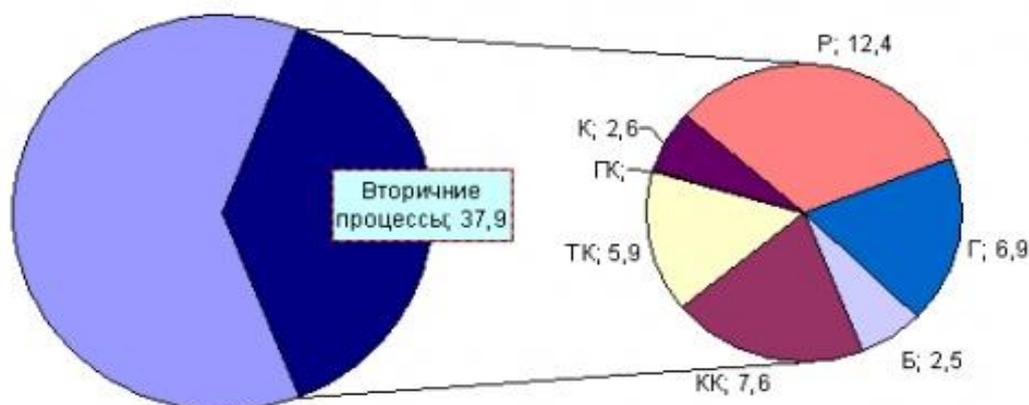


Рисунок 1.1-Доли вторичных процессов от мощности первичной переработки нефти в среднем по России

Таблица 1.3 - Доли различных видов вторичных процессов Российских НПЗ

| Город | Мощность установок вторичных процессов, % от мощности первичной переработки нефти | | | | | | | Доля вторичных процессов от мощности |
|------------------|---|------|-----|-----|------|------|-----|--------------------------------------|
| | КК | ТК | ГК | К | Р | Г | Б | |
| Москва | 16,7 | 0 | 0 | 0 | 11,3 | 28,1 | 3,8 | 59,9 |
| Ачинск | | | | | 14,9 | 37,1 | 6,4 | 58,4 |
| Грозный | 9,9 | 6,9 | 0 | 0 | 5,1 | 10,9 | 0 | 32,8 |
| Омск | 8,1 | 5,3 | 3,7 | 2,8 | 11,2 | 13,5 | 3,9 | 48,5 |
| Салават | 9,6 | 4,3 | 0 | 0 | 17,3 | 65 | 0 | 96,2 |
| Самара | 14,7 | 14 | 0 | 0 | 17,9 | 34,5 | 0 | 81,1 |
| Уфа, НПЗ | 17,4 | 10,4 | 0 | 0 | 5,1 | 31,1 | 1,5 | 65,5 |
| Уфа, НУ НПЗ | 6,7 | 16,3 | 0 | 1,9 | 11,9 | 19,5 | 0,3 | 56,6 |
| Ярославль (ЯНОС) | 6,9 | 4,1 | 0 | 0 | 6,5 | 18,5 | 3,9 | 39,9 |
| Уфа, НХ | 7,5 | 7,3 | 8,3 | 0 | 13,3 | 21,2 | 2,5 | 60,1 |

Влияние «опережающих» требований технического регламента для автомобильного топлива на инвестиционную активность в российской нефтеперерабатывающей отрасли. Сохранение тенденций, существовавших во второй половине 90-х - первой половине 2000-х годов в российской нефтепереработке, означало бы, что техническое перевооружение и модернизация российских НПЗ по-прежнему проводится крайне медленными темпами. Учитывая инвестиционные параметры проектов российских ВИНК в сфере нефтепереработки, наблюдавшиеся в первой половине 2010-х годов медленные темпы модернизации отрасли, были вполне объяснимы. Под воздействием роста рыночного спроса на высокооктановый бензин, обусловленного в первую очередь ростом парка импортных автомобилей и запуском промышленной сборки иномарок в самой России, ВИНК начали программы по модернизации нефтеперерабатывающих активов.

К настоящему времени глубина переработки нефти на шести заводах топливно-масляного профиля (Ново-Уфимский, Омский, Волгограднефтепереработка, Уфанефтехим) превышает 80%. Ряд НПЗ, таких, как дочерние предприятия компании «ЛУКОЙЛ», Башнефть, Татнефть, Ярославский, и другие, уже сегодня находится на достаточно высоком уровне развития и может обеспечивать рынок высококачественным топливом. Таким образом, решение задачи ускорения модернизации российских нефтеперерабатывающих заводов тесно связано с повышением роли отечественных компаний на российском рынке нефтегазопереработки и нефтехимии. Реализация этой задачи может стать реальностью лишь при налаживании эффективного взаимодействия государства, бизнеса, производства и науки.

Производство бензина в странах Европы осуществляется на 135 НПЗ, производительность которых составляет - 852 млн. тонн нефти в год, что составляет около 20% мировой нефтепереработки (на 1.01.2008 г.). Объем рынка бензинов в Европе на протяжении последних трех лет 112.0 - 125.0 млн.

тонн. Для производства этого бензина НПЗ использует более - 6.0 млн. тонн добавок (ЕТВЕ, МТВЕ, ТАМЕ), что в денежном эквиваленте оценивается в 6.5 млрд. долларов США. Компонентный состав европейского бензина на протяжении последних лет включал в себя: бензин каталитического крекинга - 30%, бензин каталитического риформинга - 50%, продукты: алкилирования - 5%, изомеризации - 8%, добавки (ЕТВЕ, МТВЕ, ТАМЕ, этанол) -7%.

Химизм процесса гидроочистки

Процесс гидроочистки основан на реакции умеренной гидрогенизации, в результате которой органические соединения серы, кислорода, азота превращаются в углеводороды с выделением сероводорода, воды и аммиака, а олефины преобразуются в более стабильные углеводороды парафинового ряда в зависимости от природы олефинов в исходном сырье.

В зависимости от строения сернистого соединения меркаптаны, сульфиды линейного строения и циклического, дисульфиды и простые тиофены при гидроочистке превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода.

Сернистые соединения присутствуют в бензинах прямой гонки в виде активных соединений: сероводорода, меркаптанов, а так же в виде нейтральных сернистых соединений: моно и дисульфидов, циклических сульфидов.

Основные реакции гидрообессеривания:

связаны с разрывом связи углерод - сера и насыщением свободных валентных связей водородом;

одновременно происходит насыщение водородом олефиновых двойных связей у тиофенов;

ароматические кольца, например, у бензотиофенов при этом, как правило, не насыщаются, исключение составляют дибензотиофены.

На степень обессеривания преобладающее влияние оказывает молекулярная масса соединения. Скорость гидрообессеривания уменьшается с увеличением молекулярной массы нефтяных фракций.

Процесс очистки нефтепродуктов от серы состоит в основном из трех стадий:

стадия - гидроочистка топлива (бензина, керосина, дизельного топлива) от сернистых соединений;

стадия - стабилизация полученного в реакторах катализата;

стадия - очистка ЦВСГ раствором МЭА в абсорберах.

При обычных промышленных процессах гидрогенизационного обессеривания в условиях высоких температур и давлений, сравнительно высоком соотношении H_2 : сырьё и гидрирующих катализаторах умеренной активности, все сернистые соединения разлагаются с образованием сероводорода, а образующиеся в результате разложения свободные валентные связи насыщаются водородом.

Ниже приведены схемы реакции сернистых, кислородных и азотистых соединений, протекающих при гидроочистке. Буквами R и R' обозначен алкильный остаток.

Меркаптаны



Дисульфиды



Сульфиды

а) ациклические



гидроочистки степень гидрирования алифатических сернистых соединений достигает 95%, степень гидрирования тиофенов составляет от 40 до 50 %.

С увеличением молекулярного веса фракции уменьшается скорость обессеривания. Процесс гидроочистки бензина осуществляется при температуре 280-400 °С, давлении равным 2,4 МПа, объемной скорости подачи сырья - 4,0 объема в час на один объем катализатора, по схеме на "проток", с пропуском через реактор балансового количества избыточного ВСГ риформинга.

Процесс гидроочистки бензина протекает с выделением незначительного количества тепла, которое расходуется на компенсацию тепловых потерь в окружающую среду.

Катализаторы процесса гидроочистки

Основные свойства катализаторов

Условия проведения процесса гидроочистки, характер и глубина протекающих реакций в значительной степени зависят от применяемого катализатора и его состояния. Катализаторы ускоряют реакции в сотни и миллионы раз дают возможность проводить процессы на поверхности контакта как бы в одну стадию, в то время как в отсутствие катализатора эти процессы протекают во много стадий или вообще неосуществимы.

Катализаторы обладают драгоценным свойством избирательности, т.е. в зависимости от характера, состава и метода их получения катализаторы способны проводить реакцию лишь в одном направлении, подавляя побочные. Катализатор гидроочистки должен обладать высокой избирательностью: реакцией разрыва связей С-С или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не должны протекать. Он должен обладать высокой активностью в реакциях разрыва связей С-S, С-N, С-O и приемлемой активностью в реакциях насыщения непредельных соединений (образующихся при легкой деструкции или содержащихся в сырье).

Возможность протекания любой химической реакции, а также количество получаемых продуктов и непревращенных химических реагентов определяется термодинамикой процесса. При определенных условиях некоторые реакции проходят на 100%, т.е. все исходные реагенты превращаются в продукты.

Другие процессы лимитируются химическим равновесием, т.е. превращению подвергается только часть исходных реагентов. Количество находящихся в равновесии продуктов определяется термодинамикой процесса. Термодинамика не определяет время, требующееся для достижения равновесия или полного завершения данной химической реакции.

Кинетика определяет скорость протекания химической реакции или количество сырья, которое исчезает за определенный промежуток времени, скажем, за одну секунду. Кинетика, которая определяет скорость реакции, зависит от рабочих условий, но также может изменяться в широких пределах за счет использования надлежащим образом выбранных катализаторов. Конкретный катализатор, как правило, ускоряет протекание одной реакции (или семейства реакций).

Расширение применения каталитических процессов при переработке нефти обусловлено развитием технологий гидроочистки дистиллятов с получением топлив для улучшения их качества. Перед производителями возникает проблема правильного выбора катализатора для увеличения эффективности процесса. Рынок предлагает катализаторы, различающиеся как по химическому составу, диаметру гранул и прочностным свойствам, так и по стоимости. Характеристика катализаторов представлена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Основные показатели качества катализаторов

| Показатели | АКМ | ГКД-300 | ГКД-700 | ГП-497 | ГО-70 | ТК-551 | S-12 | КФ-752 |
|---|-------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------|
| 1. Насыпная плотность, кг/м ³ | 670 | 670 | 610 | 800 | 670 | 760 | 580 | 630 |
| 2.Содержание, % масс.: Со NiO Na ₂ O MoO ₃ | 4 - 08 2 | - 4 0,08 12,3 | - 3,2 0,03 10 | - 2,4 0,08 11 | 4,5 - 0,08 13 | - 3,8 0,05 17 | 4,6 - 0,06 15 | 4 - 0,05 20 |
| 3.Объем пор, см ³ /г | - | 0,4 | 0,41 | 0,42 | - | 0,48 | 0,58 | - |
| 4.Диаметр гранул, мм | - | 2,7 | 2,6 | 2,7 | 2 | 1,5 | 1,7 | 1,5 |
| 5.Коэффициент прочности, Н/мм | - | 3 | 5 | 0 | 0 | 7 | 6 | - |
| 6.Удельная поверхность, м ² /г | 100 | 190 | 185 | 190 | 185 | 125 | 120 | - |

К катализаторам гидроочистки предъявляются разнообразные требования. Промышленные катализаторы гидроочистки должны обладать следующими свойствами.

Катализатор должен иметь высокую активность. Активность катализатора гидроочистки определяется его обессеривающей способностью по сравнению с обессеривающей способностью эталонного образца катализатора. Чем выше активность катализатора, тем меньше требуемый объем реакционной зоны и, следовательно, самого реактора для проведения процессов обессеривания.

Катализатор должен иметь высокую избирательность. Избирательность катализатора оценивается по способности его ускорять течение реакции в нужном направлении и не ускорять течение возможных побочных реакций.

Катализатор должен быть стабильным, т.е. во время работы возможно дольше сохранять свою активность, избирательность, он не должен разрушаться.

Катализатор должен сравнительно быстро и просто регенерироваться, т.е. восстанавливать свою активность, избирательность и другие свойства, а также выдерживать возможно большее число регенераций. Высокая регенерационная способность является весьма важным свойством катализаторов гидроочистки, особенно если учесть высокую стоимость этих катализаторов

Производство катализаторов

Для гидрогенизационного обессеривания нефтяных фракций можно применять любые серостойкие гидрирующие катализаторы. Наиболее часто в промышленных процессах в качестве катализаторов гидроочистки применяют соединения металлов 4 группы и группы железа периодической системы, различные сочетания окислов или сульфидов кобальта и молибдена, а также сульфиды никеля и вольфрама, нанесенные на так называемые носители.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидро-гидрирующие свойства. Молибден, вольфрам и их оксиды являются *n*-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления - восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гемолитическому распаду органических молекул. Mo и W значительно уступают по дегидрогидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd. Сульфиды Mo и W являются *p*-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях. Сочетание Ni или Co с Mo или W придает смесям и сплавам бифункциональные свойства - способность осуществлять одновременно и гемолитические, и гетеролитические реакции и стойкость по

отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах (важно при использовании дорогостоящих металлов). Нейтральные носители Al_2O_3 , Si_2O_3 , MgO не придают катализаторам каталитических свойств. Кислотные носители - синтетические аморфные алюмосиликаты, цеолиты, силикаты и фосфаты магния и циркония придают дополнительные свойства в реакциях изомеризации и крекинга.

В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер. Носители, обладают преимущественно кислотными свойствами.

В мировой практике наиболее распространены в гидрогенизационных процессах АКМ, АНМ и смешанные АНКМ, а также АНМС катализаторы. В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания.

Активность АКМ и АНМ зависит от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов. АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки - содержат 2-4 % масс. Со или Ni и 9-15 % масс. MoO_3 на активном γ -оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H_2S и H_2 , их каталитическая активность существенно возрастает.

АКМ

- обладает достаточно высокой термостойкостью;
- достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья;
- применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти;
- большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ

- по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений;
- менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений;
- несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

В качестве катализатора гидроочистки применяемые катализаторы АКМ и ГО-70, применение которых показывает, что достигнутая степень обессеривания исходного сырья (бензиновая фракция 85-180оС с содержанием серы 0,0003 % масс.) составляет 67-80 % или содержание серы в сырье риформинга - 0,0001-0,00006 % масс.

По требованиям, предъявляемым к сырью бензина каталитического риформинга, необходимо получить гидрогенизат с содержанием серы 0,00005 % масс. Это требование достигается при использовании в качестве катализатора гидроочистки - катализатор HR-506.

В таблице 1.5 представлены результаты процесса гидроочистки бензиновой фракции при различных режимах процесса на катализаторах ГО-70 и HR-506.

Таблица 1.5 - Результаты процесса гидроочистки

| Показатели | HR-506 | | | ГО-70 | | |
|--|------------|------------|---------------|-----------|-----------|-------------|
| | 340 | 360 | 360 | 340 | 360 | 360 |
| Температура, оС | 340 | 360 | 360 | 340 | 360 | 360 |
| Объемная скорость подачи сырья, ч-1 | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 4 |
| Содержание в гидрогенизате, %масс: серы, 10-4 непредельных углеводородов | 20 0,01 | 1 0,004 | 0,5 0,0009 | 5 0,07 | 4 0,02 | 0,6 0,54 |
| Иодное число, г I ₂ /100 мл | 0,025 | 0,010 | 0,002 | 0,190 | 0,051 | 0,013 |
| Фракционный состав, оС: н.к. 10% 50% 90% к.к. | 118 | 118 | 118 | 102 | 102 | 102 |
| | 125 | 126 | 126 | 116 | 116 | 116 |
| | 129 | 129 | 130 | 130 | 130 | 130 |
| | 151 | 151 | 153 | 151 | 151 | 151 |
| | 173 | 180 | 173 | 174 | 174 | 174 |

Научно- исследовательская работа отечественных и зарубежных фирм в области развития катализаторов гидроочистки бензиновых фракций. Отечественные и зарубежные исследования в основном направлены на изучение катализаторов.

Основные факторы процесса гидроочистки

Температура

Реакция гидрирования сернистых, кислородных и азотистых соединений протекает при определенных температурах. Наиболее благоприятными температурами является 3600 С. При повышении температуры реакция гидрирования сернистых и непредельных соединений возрастает, дегидрирование нафтеновых интенсифицируется. Однако, при температурах более 400 0 С интенсивность целевых реакций гидроочистки и особенно гидрирования непредельных углеводородов снижается. Это связано с возрастанием доли реакций гидрокрекинга.

При пуске блока гидроочистки на свежем не осерненном катализаторе, температура на входе в реактор не должна превышать 330 0 С во избежании резкого подъема температуры вспышки при подаче первых порций сырья.

Давление

Глубина очистки растет с повышением парциального давления водорода, которое зависит от общего давления в системе, расхода подаваемого ВСГ и концентрации водорода в нем. При возрастании общего давления в системе растет парциальное давление водорода, способствующее увеличению глубины гидроочистки. Блоки предварительной гидроочистки рассчитаны на переработку бензиновых фракций при давлении 3 МПа.

Объемная скорость подачи сырья

С увеличением объемной скорости уменьшается время пребывания сырья в реакторе, т.е. время контакта сырья с катализатором. При этом уменьшается глубина гидрообессеривания. В случае уменьшения объемной скорости возрастает глубина гидрообессеривания, но уменьшиться производительность установки.

Объемная скорость гидроочистки бензина на установке принята 4,0 ч-1

Кратность ВСГ

При теоретически необходимых количествах водорода реакции гидрирования сернистых соединений могут протекать практически нацело, но скорость реакции будет очень мала, ввиду малых парциальных давлений водорода. Поэтому процесс ведут с избытком водорода.

Относительное количество водорода выражается молярным соотношением водорода и сырья на входе в реактор Р-1. На гидроочистку подается все балансовое количество ВСГ с риформинга, что способствует циркуляции не менее 100 м / м³ сырья.

Концентрация водорода в циркулирующем газе может не менее 70 % объемных в зависимости от характера сырья и степени отработки катализатора гидроочистки.

Активность катализатора

Чем выше активность катализатора, тем с более высокой скоростью можно проводить процесс и глубже обессеривать сырье. Свежий катализатор должен иметь индекс активности не ниже 95 % .

Если активность свежего катализатора не достигает максимальной величины, катализатор активируют в течении нескольких часов при температуре более 500 0С. Со временем активность катализатора падает за счет отложений кокса на поверхности катализатора. Для восстановления активности катализатор подвергается паровоздушной регенерации.

Аппаратурное оформление установок гидроочистки

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков. Различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов. Установки предварительной гидроочистки бензинов - сырья каталитического риформинга - различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции «на проток». На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ. В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживается постоянное соотношение водорода к сырью.

Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качеств катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газовоздушную регенерацию катализаторов.

На промышленных гидрогенизационных установках применяется два способа сепарации ВСГ из газопродуктовой смеси:

холодная (низкотемпературная) применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций. Заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов гидроочистки, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячая (высокотемпературная) применяется преимущественно на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти: дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов и парафинов. Газопродуктовая смесь после частичного охлаждения в теплообменниках поступает в горячий сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждаются до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее поступают в холодный сепаратор, где отбирается ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.

Схема холодной сепарации ВСГ, по сравнению с горячей обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основным достоинством варианта горячей сепарации является меньший расход, как тепла, так и холода.

Схема стабилизации гидрогенизаторов используют:

- подогрев водородсодержащим газом при повышенном давлении;
- подогрев низа стабилизационной колонны горячей струей через печь;
- подогрев низа стабилизационной колонны ребойлером.

Выбор обуславливается фракционным составом сырья, ресурсами ВСГ и водяного пара и т.д.

Варианты регенерации насыщенного раствора абсорбента сероочистки ВСГ от H₂S:

- непосредственно на самой установке гидрооблагораживания
- централизованная регенерация в общезаводском узле.

Технологические варианты процесса гидроочистки

Как правило, все процессы гидроочистки проходят по следующим этапам: подогрева и загрузки сырья, проведения реакции (реакторный блок), разделение продуктов реакции, циркуляции водородсодержащего газа и подачи добавочного водорода. Во всех процессах проводят регенерацию катализатора

Опытно-промышленная установка гидроочистки была запроектирована для удаления серы из дистиллятов дизельного топлива прямогонного и каталитического происхождения. Однако, как показал опыт эксплуатации этой установки, она может служить и для обессеривания и для удаления других вредных примесей из нефтяных дистиллятов, начиная от легкого прямогонного бензина до парафина включительно. Установка состоит из четырех основных частей: нагревательной, реакторной, сепарационно-фракционирующей и абсорбционной. На установке имеются и другие секции для выполнения таких операций, как водородсодержащего газа, подпитка установки свежим водородом, регенерация катализатора.

Установка гидроочистки типа Л-24-6 предназначена для удаления серы из нефтяных дистиллятов на алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе при давлении в зоне реакции 5 МПа (50 атм.). Проект установки выполнен Ленгипрогазком. Основным сырьем для гидроочистки служит смесь прямогонных дистиллятных фракций, выкипающих в пределах 240-350 оС, полученных из сернистых нефтей и дистиллятов коксования или каталитического крекинга в соотношении 1:1 с содержанием серы до 1,5 % вес. и тепловым эффектом реакции не более 27,5 ккал/кг. Помимо основного сырья, на установке можно очищать от серы различные нефтяные фракции, начиная от бензиновых, выкипающих в пределах 85-180 оС, первичного или вторичного происхождения, и кончая фракциями дизельного топлива,

выкипающими в пределах 240-350 оС, с содержанием серы до 3 %. Установка состоит из двух блоков и дает возможность вести гидроочистку одновременно двух видов сырья.

В зарубежной практике гидроочистка применяется главным образом для очистки от серы бензино-лигроиновых фракций и дизельных топлив прямой перегонки и крекинга.

В США широко применяется процесс юнифайнинг, разработанный американскими компаниями «Ю.О.П.» и «Юнион ойл», вследствие своей гибкости и применяемости для очистки большого ассортимента нефтепродуктов. Его применяют для очистки от серы, азота, кислорода и других примесей прямогонных и крекинг-бензинов, средних и тяжелых дистиллятов и масляных фракций с высоким и низким содержанием серы. Действующие установки юнифайнинг имеют мощность по переработке сырья от 47 до 60 000 т/сут. В процессе юнифайнинг применяют кобальт-молибденовый катализатор на окисло-алюминиевом носителе. Юнифайнинг обычно ведут при температуре 260-400 оС и давлении от 21 до 56 МПа. Пробег установок между регенерациями катализатора примерно 1 год.

Процесс гидрофайнинг получил широкое распространение в США, Канаде и Англии. Он применяется для очистки прямогонных и крекинг-бензинов, лигроина, керосинов, дизельного топлив, газойлей и масляных фракций. Процесс ведется на окисных кобальтмолибденовых катализаторах на окиси алюминия при температуре от 204 до 427 оС, давлении от 35 до 11,3 МПа, объемной скорости по жидкому сырью 0,5-16 ч⁻¹ и отношении водорода к сырью около 625 м³ /м³ . Выход жидких продуктов реакции составляет 100 %, считая на сырье.

Процесс жидкофазного обессеривания, разработанный фирмой «Шелл», применяется для очистки средних дистиллятов типа дизельного топлива. Сырье и циркулирующий водород поступают сначала в теплообменник для предварительного подогрева продуктами реакции из реактора, а затем в печь

для нагрева до требуемой конечной температуры. Нагретая смесь подается в верхнюю часть реактора. В реакторе смесь сырья и газа проходит сверху вниз несколько слоев алюмокобальтмолибденового катализатора. Число слоев катализатора зависит от содержания серы в сырье и требуемой степени обессеривания. Чтобы снять избыточное тепло экзотермических реакций гидрирования, между слоями катализатора вводят холодное сырье.

При очистке сырья с невысоким содержанием серы (до 1 %) промежуточного охлаждения, как правило, не производят. По выходу из реактора продукты охлаждают в теплообменнике и холодильнике и подают в газосепаратор высокого давления. Из сепаратора (сверху) газовую фазу отводят и возвращают в процесс как циркулирующий газ. Жидкая фаза поступает в сепаратор низкого давления и после испарения из нее газообразных продуктов при температуре и давлении в этом аппарате направляется в ректификационную колонну для окончательного удаления сероводорода и легких фракций.

Основной особенностью жидкофазного процесса гидроочистки является проведение его при сравнительно низком соотношении циркулирующего водорода и исходного сырья, равном 45-270 м³/м³. При этом варианте гидроочистки достигается несколько большая степень обессеривания, чем при парофазном варианте, когда циркуляция водорода составляет 800-1800 м³/м³. Низкая кратность циркуляции водородсодержащего газа к сырью определяет и более низкие капиталовложения на строительство установки и эксплуатационные расходы. Процесс жидкофазного обессеривания проводится при температуре 350-390 оС, давлении 4,3-4,5 МПа, при объемной скорости 1,6 ч⁻¹ и кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью 45-270 м³/м³. При этом процессе степень обессеривания составляет 80-90 %.

Расчетная часть

Расчет блока гидроочистки бензиновой фракции

Исходные данные

Производительность установки по сырью составляет 107144.88 кг/ч или 874302,22 т/год.

$$\underline{G} := 107144.88 \quad \underline{F} := 874302.22$$

В качестве сырья используется прямогонная бензиновая фракция 62 - 150 °С

Характеристика сырья:

– бензиновая фракция 62 - 150 °С; плотность – 720 кг/м³; содержание серы – 0,16 % мас.

$$\rho := 720 \quad \underline{S} := 0.16$$

Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе $S_k < 0,001$ % мас.

$$S_k := 0.001$$

Степень обессеривания рассчитываем по формуле

$$\underline{J} := \frac{S - S_k}{S} = 99.375\%$$

Средняя молекулярная масса сырья равна, кг/кмоль $M := 88.25$

Материальный баланс реакторного блока

Исходные данные:

- кратность циркуляции водородсодержащего газа, нм³/м³

$$K_{\text{ц}} := 400$$

- давление – 4,5 МПа;

$$P := 4.5$$

- алюмокобальтмолибденовый катализатор

- температура процесса - 340 °С

$$\underline{T} := 273 + 340 = 613 \quad \text{К}$$

Выход гидроочищенного топлива

Выход гидроочищенного дизельного топлива ВДТ (% мас.) на исходное сырье равен

$$\text{ВДТ} = 100 - \text{Вг} - \Delta S$$

где Вг, ΔS – выходы газа и количество удаленной из сырья серы соответственно на сырье, % мас

Бензин и газ образуются преимущественно при гидрогенолизе сернистых соединений. Количество моль 100 кг сырья при средней молекулярной массе составляет, кмоль/ч

$$N_{\text{ср}} := \frac{100}{M} = 1.133$$

Количество серы, кмоль/ч

$$N_s := \frac{S}{32} = 5 \times 10^{-3}$$

Содержание серосодержащих соединений от общего числа молекул, %

$$C_s := \frac{N_s \cdot 100}{N_{\text{ср}}} = 0.441$$

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

$$\Delta S := S - S_k = 0.159 \quad \%$$

$$\text{Вг} := 0.3 \cdot \Delta S = 0.048$$

Тогда выход дизельного топлива будет равен, % масс:

$$\text{ВДТ} := 100 - \text{Вг} - \Delta S = 99.793$$

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, % масс

$$G = m \cdot S$$

где G1 – 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.

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

При расчете принимаем, что вся остаточная сера 0,001 % мас. на сырье в гидрогенизате – сульфидная, а остальные сероорганические соединения разлагаются полностью.

содержание серы в сырье – 0,16 % мас., в том числе; меркаптановой – 0,05 % мас.; сульфидной – 0,11 % мас.

При этом получаем:

$$G_{\text{H}_2} := 0.05 \cdot 0.062 + (0.11 - S_k) \cdot 0.125 = 0.017$$

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 $G_{H_2} = 0,04$ % мас. на сырье.

Молекулярная масса водорода

$$M_{H_2} := 2$$

Потери водорода через неплотности можно определить по формуле, % масс

$$G_{H_3} := \frac{K_{ц} \cdot M_{H_2}}{22,4 \cdot p} = 0,05$$

Для приближенных расчетов общего расхода водорода можно использовать ориентировочные данные по расходу водорода на растворение $G_{H_4} = 0,06$ % мас.

Таким образом, общий расход водорода в процессе гидроочистки будет равен, % масс

$$G_H := G_{H_1} + 0,04 + G_{H_3} + 0,06 = 0,166$$

Состав ЦСВГ представлен в таблице 1

Таблица 1. Состав ЦСВГ

| Компонент | мас. д. | % об. |
|-----------|---------|--------|
| Водород | 0,410 | 91,64 |
| Метан | 0,124 | 3,36 |
| Этан | 0,119 | 1,84 |
| Пропан | 0,185 | 1,89 |
| и-бутан | 0,064 | 0,43 |
| н-бутан | 0,051 | 0,52 |
| Пентаны | 0,047 | 0,32 |
| Всего | 1,00 | 100,00 |

Средняя молекулярная масса ЦВСГ находится по формуле:

$$M_{ц} := \sum M_i \cdot y_i$$

где M - молекулярная масса компонента, y - объемная доля компонента

$$M_{ц} := 0.9164 \cdot 2 + 0.0336 \cdot 16 + 0.0184 \cdot 30 + 0.0189 \cdot 44 + 0.0095 \cdot 58 + 72 \cdot 0.0032 = 4.535$$

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья находим по формуле

$$G_{цв} := \frac{100 \cdot K_{ц} \cdot M_{ц}}{22.4 \cdot \rho} = 11.249$$

Общий расход ЦВСГ составит, кг/ч

$$G_{ц} := \frac{G \cdot G_{цв}}{100} = 12052$$

Рассчитываем выход сероводорода по формуле, % масс.

$$G_{H_2S} := \Delta S \cdot \frac{34}{32} = 0.169$$

Таким образом, балансовым сероводородом поглощается, % масс водорода

$$L := G_{H_2S} - \Delta S = 9.937 \times 10^{-3}$$

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

$$R := G_{H_1} - L = 6.788 \times 10^{-3}$$

Уточненный выход гидроочищенного дизельного топлива составляет, % масс

$$Вдт := Вдт + R = 99.8$$

Состав и количество ЦВСГ приведены в табл. 2

| Компонент | масс. доли | % об. | кг/ч |
|-----------|------------|-------|---------|
| Водород | 0,410 | 91,64 | 4941,32 |
| Метан | 0,124 | 3,36 | 1494,45 |
| Этан | 0,119 | 1,84 | 1434,19 |
| Пропан | 0,185 | 1,89 | 2229,62 |
| i-Бутан | 0,064 | 0,43 | 771,33 |
| n-Бутан | 0,051 | 0,52 | 614,65 |
| Пентан | 0,047 | 0,32 | 566,44 |
| Всего | 1,000 | 100 | 12052 |

Результаты расчетов материального баланса приведены в табл. 3

Таблица 3 Материальный баланс реактора

| Приход | кг/ч | % масс. | Расход | кг/ч | % масс. |
|-------------|-----------|------------|-----------------------------|-----------|------------|
| 1. Сырье | 107144,88 | 100 | 1. Газопродуктовая смесь: | 107163,09 | |
| 2. ЦВСГ | 12052 | 11,25 | - гидрогенизат | 106930,59 | 99,8 |
| в том числе | 4941,32 | 5,62 | - сероводород | 181,07 | 0,169 |
| водород | | | - сухой газ | 51,43 | 0,048 |
| | | | 2. ЦВСГ в том числе водород | 11564,95 | 10,79 |
| | | | 4447,12 | 4,15 | |
| | | | 3. Потери | 468,84 | 0,44 |
| Итого | 119196,88 | 111,25 | Итого | 119196,88 | 111,25 |

Тепловой расчет реактора

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

$$Q_c + Q_{\text{ЦВСГ}} + Q_S + Q_H = \sum Q_n$$

где Q_c – тепло, вносимое в реактор с сырьем, кДж/ч; $Q_{\text{ЦВСГ}}$ – 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; $\sum Q_n$ – 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:

$$G \cdot c \cdot t_0 + \Delta S \cdot q_S + \Delta C_H \cdot q_H = G \cdot c \cdot t$$

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

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, °С; q_S , q_H – тепловые эффекты гидрирования сернистых и непредельных соединений, кДж/кг.

Суммарное количество реакционной смеси на входе в реактор 111,25 % мас.

Количество серы, удаленной из сырья, составляет $\Delta S = 0,159$ % мас.

Количество тепла, выделяемое при гидрогенолизе сернистых соединений при заданной глубине обессеривания, равной 99,375 находим по формуле, кДж

$$Q_S = \sum q_{Si} \cdot g_{Si}$$

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.

Таблица 4 Тепловой эффект реакции гидрирования органических соединений серы

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

$$Q := 0.05 \cdot 2100 + (0.11 - Sk) \cdot 3500 = 486.5$$

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

$$C_{ВСГ} = \sum C_{pi} \cdot y_i$$

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

Теплоемкость индивидуальных компонентов с учетом поправок на температуру и

| Теплоёмкость | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ |
|---|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| C_p , кДж / (кг · К) c_p , ккал / (кг · °С) | 14,570 3,480 | 3,350 0,800 | 3,290 0,786 | 3,230 0,772 | 3,180 0,760 |

Состав циркулирующего ВСГ представлен в табл.2

$$C_{ВСГ} := 0.410 \cdot 14.57 + 0.124 \cdot 3.35 + 0.119 \cdot 3.29 + 0.185 \cdot 3.23 \dots = 7.891$$

$$+ 0.064 \cdot 3.18 + 0.051 \cdot 3.18 + 0.047 \cdot 3.12$$

Энтальпию паров сырья (кДж/кг) находим по формуле

$$I_t^{\pi} := (129.58 + 0.134 \cdot T + 0.00059 \cdot T^2) \cdot (4 - \rho_{15}^{15}) - 308.99$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность сырья

Относительная плотность сырья находится по уравнению

$$\rho_{15}^{15} := \rho + 5 \cdot a$$

где a - средняя температурная поправка, приведена в таблице 6

Таблица 6 Средняя температурная поправка для плотности жидких нефтепродуктов

| ρ_a^{20} | a | ρ_a^{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 |

При плотности 885 кг/м³ температурная поправка составляет 0.00087

$$a := 0.00087$$

$$\left[\rho_{15}^{15} \right] := \frac{\rho}{1000} + 5 \cdot a$$

$$\left[\rho_{15}^{15} \right] = 0.724$$

$$\left[I_{340}^n \right] := (129.58 + 0.134 \cdot T + 0.00059 \cdot T^2) \cdot (4 - \left[\rho_{15}^{15} \right]) - 308.99$$

$$\left[I_{340}^n \right] = 1110.76$$

Поправку на давление находим по значениям приведенных температуры и давления.

Абсолютная критическая температура сырья находится по формуле, °C

$$t_{кр} = 1.05 \cdot t_{cp} + 160 \text{ } ^\circ\text{C}$$

где t_{cp} - средняя температура кипения фракции, °C

$$t_{кр} := 1.05 \cdot \frac{20 + 150}{2} + 160 = 249.25$$

$$T_{кр} := t_{кр} + 273 = 522.25 \text{ K}$$

Приведенная температура равна

$$T_{пр} := \frac{T}{T_{кр}} = 1.174$$

Критическое давление сырья (МПа) вычисляем по формуле

$$P_{кр} := \frac{0.1 \cdot T_{кр} \cdot K}{M}$$

где

$$K := \frac{1.216 \cdot [273 + (20 + 150)]^{\frac{1}{3}}}{[\rho_{15}^{15}]} = 12.797$$

$$P_{кр} := \frac{0.1 \cdot T_{кр} \cdot K}{M} = 7.573$$

Приведенное давление равно

$$P_{пр} := \frac{P}{P_{кр}} = 0.594$$

Для определения энтальпии при давлении выше 0.4 МПа вводится поправка, которая определяется по формуле, кДж/кг

$$\frac{\Delta I \cdot M_{ср}}{T_{кр}} := \frac{-4.4 \cdot P_{пр}^2}{T_{пр}^3}$$
$$\Delta I := \frac{T_{кр} \cdot (-4.4) \cdot P_{пр} \cdot 4.184}{M \cdot T_{пр}^3} = -40.031$$

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна, кДж/кг

$$[I_{п}^{340}] := [I_{340}^{п}] + \Delta I = 1070.73$$

Теплоемкость сырья определяется по формуле, кДж/кг*К

$$c_c := \frac{[I_{п}^{340}]}{T} = 1.747$$

Средняя теплоемкость реакционной смеси определяется по формуле, кДж/кг*К

$$c_{см} := \frac{c_c \cdot 100 + C_{ВСТ} \cdot G_{ЦВ}}{100 + G_{ЦВ}} = 2.368$$

Подставив найденные величины в уравнение находим температуру на выходе из реактора, К:

$$T_K := \frac{G_K \cdot c_{см} \cdot T + Q}{G_K \cdot c_{см}}$$

где G_K - суммарное количество реакционной смеси, % масс.

$$G_K := 113.72$$

$$T_K := \frac{G_K \cdot c_{см} \cdot T + Q}{G_K \cdot c_{см}} = 614.807$$

$$t_K := T_K - 273 = 341.807 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Максимально допустимая температура на выходе из реактора 350. В случае превышения предусмотрена подача холодного водородсодержащего газа в середину реактора между слоями катализатора.

Механический расчет реактора

Исходные данные:

производительность установки по сырью – 107144.88 кг/ч;

объемная скорость подачи сырья – 7 ч⁻¹;

$$\omega := 7$$

температура в реакторе – 340-342 °С;

давление в реакторе – 4.5 МПа;

Средняя температура в реакторе, °С

$$t_{cp} := 341$$

характеристика катализатора:

- насыпная плотность – 640 кг/м³;

- кажущаяся плотность – 1210 кг/м³;

- средний диаметр частиц – 1,37·10⁻³ м

Размеры реактора

Объем катализатора в реакторе определяем по формуле, м³

$$V_k = V_c / \omega$$

где V_c – объем сырья при 20 °С, м³/ч; ω – объемная скорость подачи жидкого сырья, ч⁻¹.

Объем сырья при 20 °С определяют по формуле, м³/ч:

$$V_c := \frac{G}{\rho} = 148.81$$

$$V_k := \frac{V_c}{\omega} = 21.259$$

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

$$V_{см} = V_c + V_{ВСГ}$$

где V_c – объем паров сырья при температуре (t) и давлении (P) в реакторе, м³/ч; $V_{ВСГ}$ – объем циркулирующего и свежего ВСГ при тех же условиях, м³/ч.

Объем паров сырья V_c на входе в реактор, м³/с при $e=1,0$ (e – доля отгона) определяется по формуле

Для этого сначала определяем объем паров сырья на входе в реактор по формуле, м³/с

$$V_c := 22.4 \cdot \frac{t_{cp} + 273}{273} \cdot \frac{0.1}{P} \cdot \frac{1}{3600} \cdot z \cdot \frac{G}{M_{cp}}$$

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

$$z := 0.15$$

$$V_c := 22.4 \cdot \frac{t_{cp} + 273}{273} \cdot \frac{0.1}{P} \cdot \frac{1}{3600} \cdot z \cdot \frac{G}{M} = 0.057$$

Суммарный объем ВСГ ($V_{ВСГ}$) на входе в реактор определяют по формуле, м³/с

$$z_{в} := 1$$

$$V_{\text{ВСТ}} := 22.4 \cdot \frac{t_{\text{ср}} + 273}{273} \cdot \frac{0.1}{P} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{G_{\text{ц}}}{M_{\text{ц}}} \cdot z = 0.826$$

где $G_{\text{ц}}$ – расход сырья поступающего в реактор, кг/ч; z – коэффициент сжимаемости, для газа значительно разбавленного водородом можно принять равным 1; $t_{\text{ср}}$ – средняя температура в реакторе, °С; $M_{\text{ц}}$ – средняя молекулярная масса сырья; P – давление в реакторе, МПа.
Находят секундный объем смеси паров сырья и ЦВСТ при температуре и давлении на входе в реактор, м³/с

$$V_{\text{см}} := V_{\text{с}} + V_{\text{ВСТ}} = 0.883$$

Находим сечение реактора по формуле, м²

$$F := \frac{V_{\text{см}}}{u}$$

где u – линейная скорость движения сырья, м/с

$$u := 0.4$$

$$F_{\text{ср}} := \frac{V_{\text{см}}}{u} = 2.208$$

Находим диаметр реактора по формуле, м

$$d := \sqrt{\frac{4 \cdot F}{\pi}} = 1.677$$

Округляем диаметр реактора до 1,7 метра

$$d_{\text{ср}} := 1.7$$

Находим новое сечение реактора по формуле, м²

$$F_{\text{ср}} := \frac{\pi \cdot d^2}{4} = 2.27$$

Зная сечение аппарата и объем катализатора, определяем высоту слоя катализатора по формуле, м

$$h_{\text{кат}} := \frac{V_{\text{к}}}{F} = 9.366$$

Реактор заполняют катализатором на 2/3 высоты цилиндрической части аппарата. Высоту цилиндрической части реактора находим по формуле, м:

$$h_{\text{цил}} := \frac{h_{\text{кат}} \cdot 3}{2} = 14.049$$

Общую высоту реактора находим по формуле

$$H := h_{\text{цил}} + 2 \cdot h_{\text{дн}}$$

где $h_{\text{дн}}$ – высота верхнего и нижнего днища, м.

$$h_{\text{дн}} := \frac{1}{2} \cdot d = 0.85$$

$$H_{\text{ср}} := h_{\text{цил}} + 2 \cdot h_{\text{дн}} = 15.749$$

Общую высоту округляем до 15,8 м.

$$\underline{H} := 15.8$$

Расчет гидравлического сопротивления реактора

Порозность слоя вычисляют по формуле

$$E := 1 - \frac{640}{1210} = 0.471$$

Среднюю молекулярную массу смеси определяют по формуле

$$M_{\text{ср}} := \frac{G + G_{\text{ц}}}{\frac{G}{M} + \frac{G_{\text{ц}}}{M_{\text{ц}}}} = 30.789$$

По уравнению Фроста находим динамическую вязкость смеси, Па*с:

$$\mu := (t_{\text{ср}} + 273) \cdot (6.6 - 2.25 \cdot \log(M_{\text{ср}})) \cdot 10^{-8} = 1.996 \times 10^{-5}$$

Средний диаметр частиц катализатора принимаем $d_{\text{ч}} = 3 \cdot 10^{-3}$ м.

$$d_{\text{ч}} := 3 \cdot 10^{-3}$$

Общий объем смеси равен, м³/ч

$$\underline{V}_{\text{см}} := V_{\text{см}} \cdot 3600 = 3178.92$$

Плотность реакционной смеси в условиях процесса определяем по формуле, кг/м³

$$\underline{\rho}_{\text{см}} := \frac{G + G_{\text{ц}}}{V_{\text{см}}} = 37.496$$

$$\underline{\rho}_{\text{см}} := \frac{G + G_{\text{ц}}}{V_{\text{см}}} = 37.496$$

Линейная скорость потока равна, м/с

$$\underline{u}_{\text{см}} := \frac{4 \cdot V_{\text{см}}}{3.14 \cdot d^2} \cdot \frac{1}{3600} = 0.389$$

Потерю напора в слое катализатора вычисляют по формуле, кг/м²

$$\Delta P := \left[\frac{150 \cdot (1 - E)^2 \cdot 0.1 \cdot \mu \cdot u}{E^3 \cdot d_{\text{ч}}^2} + \frac{1.75 \cdot (1 - E) \cdot \rho \cdot u^2}{E^3 \cdot d_{\text{ч}} \cdot 9.81} \right] \cdot H = 27552.09$$

Гидравлическое сопротивление в МПа

$$\frac{\Delta P}{10^5} = 0.276$$

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

Список использованной литературы

1. Алиев Р.Р., Елшин А.И., Резниченко И.Д. Проблемы и критерии выбора катализаторов для гидроочистки нефтяных фракций. Химия и технология топлив и масел. - 2001. - №2. - С.16.
2. Герасименко А.М., Жадановский Н.Б., Финелонов В.П. Гидроочистка нефтепродуктов. - М.: Гостоптехиздат, 1962. - 133 с.
3. Технологический регламент ГО-4
4. В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. Химия и технология нефти и газа. Л., Химия. 1985.
5. Голубятников В.А., Шувалов В.В. Автоматизация производственных процессов в химической промышленности. - М.: Химия, 1985. - 350 с.
6. А.Н. Плановский, В.М. Рамм, С.З. Каган. Процессы и аппараты химической технологии. М., Химия. 1967.
7. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. - М.: Химия, 1974. - 344 с.
8. Чернышева Е.А., Осина И.В., Глаголева О.Ф. Процессы гидроочистки на отечественных катализаторах на базе действующих установок. Нефтепереработка и нефтехимия. - 2001. - №11. - С.78.
9. Орочко Д.И., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. - М.: Химия, 1971. - 350 с.