

## **Тема 17.**

### **1. Гидроочистка**

#### **1.1 Гидроочистка и гидрообессеривание**

Основной целью процесса гидроочистки и гидрообессеривания топливных дистиллятов является улучшение качества последних за счет удаления таких нежелательных компонентов, как сера, азот, кислород, металлоорганические соединения и смолистые вещества, непредельные соединения.

Гидроочистку и гидрообессеривание бензиновых фракций проводят с целью подготовки сырья для установки каталитического риформинга. Такая предварительная обработка способствует улучшению некоторых важных показателей процесса риформинга, а именно; глубины ароматизации сырья, октанового числа получаемого бензина, а также увеличению срока службы катализатора [1].

Гидроочистку керосиновых и дизельных фракций проводят с целью снижения содержания серы до поры, установленных стандартом, и для получения товарных топливных дистиллятов с улучшенными характеристиками сгорания и термической стабильности. Одновременно снижается коррозионная агрессивность топлив и уменьшается образование осадка при их хранении.

Подвергаемые гидроочистке бензиновые фракции имеют различные температурные пределы выкипания в зависимости от дальнейшей их переработки: из фракций 85—180 и 105—180°С — обычно путем платформинга получают высококачественные бензины, а из фракций 60—85, 85—105, 105—140 и 130—165°С — концентраты соответственно бензола, толуола и ксилолов. Основным продуктом, получаемым при гидроочистке бензиновых фракций, является стабильный гидрогенизат, выход которого составляет 90—99% (масс.), содержание в гидрогенизате серы не превышает 0,002% (масс.).

Типичным сырьем при гидроочистке керосиновых дистиллятов являются фракции 130—240 и 140—230°С прямой перегонки нефти. Однако при получении некоторых видов топлив верхний предел выкипания может достигать 315°С. Целевым продуктом процесса является гидроочищенная керосиновая фракция, выход которой может достигать 96—97% (масс.). Кроме того, получают небольшие количества низкооктановой бензиновой фракции (отгон), углеводородные газы и сероводород.

Одной из важных областей применения гидроочистки является производство малосернистого дизельного топлива из соответствующих дистиллятов сернистых нефтей. В качестве исходного дистиллята обычно используют керосин-газойлевые фракции с температурами выкипания 180—330, 180 360 и 240—360°С (метод разгонки стандартный). Выход стабильного дизельного топлива с содержанием серы не более 0,2% (масс.)

составляет 97% (масс.). Побочными продуктами процесса являются низкооктановый бензин (отгон), углеводородный газ, сероводород и водородсодержащий газ.

Гидроочистке нередко подвергают дистилляты вторичного происхождения (газойли коксования, каталитического крекинга, висбрекинга и т. п.) как таковые или чаще в смеси с соответствующими прямогонными дистиллятами.

Процесс гидроочистки осуществляют на алюмо-кобальтмолибденовом {Al—Co—Mo) или на алюмо-никельмолибденовом (Al—Ni—Mo) катализаторе при условиях, приведенных ниже:

Показатели	Бензиновые фракции	Керосиновые фракции	Дистилляты дизельных топлив
Катализатор	Al—Ni—Mo	Al—Ni—Mo	Al—Ni—Mo
Температура, °C	Mo	Al—Ni—Mo	Mo
Давление, МПа	Al—Ni—Mo	Mo*	Al—Ni—Mo
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	Mo	350-360	Mo
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	380-420	7,0	350-410
	2,5-5,0	5-10	3,0-4,0
	1-5	300-400	4-6
	100-600		300-400
* Цсолитсодержащий.			

Используемый водородсодержащий газ, как правило, получают с установки каталитического риформинга; содержание в нем водорода колеблется от 60 до 95 % (об.). Технологические схемы промышленных установок гидроочистки имеют много общего и различаются по мощности, размерам и технологическому оформлению секций сепарации и стабилизации. В составе промышленных комбинированных установок, например, на комбинированной установке ЛК-6у [2] имеются секции для гидрообессеривания дистиллятов дизельных и реактивных топлив.

## 1.2 Установка гидроочистки дистиллята дизельного топлива

Установка, предназначенная для гидроочистки дистиллята дизельного топлива, технологическая схема которой приведена на рис., включает реакторный блок, состоящий из печи и одного реактора, системы стабилизации гидроочищенного продукта, удаления сероводорода из циркуляционного газа, а также промывки от сероводорода дистиллята. Процесс проводится в стационарном слое алюмо-кобальтмолибденового катализатора.

Сырье, подаваемое насосом 1 смешивается с водородсодержащим газом, нагнетаемым компрессором 16. После нагрева в теплообменниках 6 и 4 и в змеевике трубчатой печи 2 смесь при температуре 380—425°C поступает в реактор 3. Разность температур на входе в реактор и выходе из него не должна превышать 10°C.

Продукты реакции охлаждаются в теплообменниках 4, 5 и 6 до 160°C, нагревая одновременно газосырьевую смесь, а также сырье для стабилизационной колонны.

Дальнейшее охлаждение газопродуктовой смеси осуществляется в аппарате воздушного охлаждения 7, а доохлаждение (примерно до 38°C) — в водяном холодильнике 8.

Нестабильный гидрогенизат отделяется от циркуляционного газа в сепараторе высокого давления 9. Из сепаратора гидрогенизат выводится снизу, проходит теплообменник 10, где нагревается примерно до 240°C, а затем — теплообменник 5 и поступает в стабилизационную колонну 11.

На некоторых установках проводится высокотемпературная сепарация газопродуктовой смеси. В этом случае смесь разделяется при температуре 210—230°C в горячем сепараторе высокого давления; уходящая из сепаратора жидкость поступает в стабилизационную колонну, а газы и пары — в аппарат воздушного охлаждения.

Образовавшийся конденсат отделяется от газов в холодном сепараторе и направляется также в стабилизационную колонну [4].

Циркуляционный водородсодержащий газ после очистки в абсорбере 18 от сероводорода водным раствором моноэтаноламина возвращается компрессором 16 в систему.

В низ колонны 11 вводится водяной пар. Пары бензина, газ и водяной пар по выходе из колонны при температуре около 135°C поступают в аппарат воздушного охлаждения 12, и газожидкостная смесь разделяется далее в сепараторе 13. Бензин из сепаратора 13 насосом 15 подается на верх колонны // в качестве орошения, а балансовое его количество выводится с установки. Углеродородные газы очищаются от сероводорода в абсорбере 22.

Гидроочищенный продукт, уходящий с низа колонны 11, охлаждается последовательно в теплообменнике 10, аппарате воздушного охлаждения 14 и с температурой 50°C выводится с установки.

На установке имеется система для регенерации катализатора (выжиг кокса) газовоздушной смесью при давлении 2—4 МПа и температуре 400—550°C. После регенерации катализатор прокаливается при 550°C и 2 МПа газовоздушной смесью, а затем система продувается инертным газом.

### 1.3. Установка гидроочистки нефтяных масел

Каталитическая гидроочистка применяется в основном для уменьшения интенсивности окраски депарафинированных рафинатов, а также для улучшения их стабильности против окисления. Одновременно в результате гидроочистки снижаются коксуемость и кислотность масла, содержание серы;

температура застывания масла может повышаться на 1—2 °С, индекс вязкости — незначительно (на 1—2 единицы), а вязкость масла если и уменьшается, то мало.

Выход гидроочищенного масла достигает 97—99 % (масс.) от сырья. В качестве побочных продуктов в относительно небольших количествах образуются отгон, газы отдува и технический сероводород. Количество водорода, участвующего непосредственно в реакции, а также растворившегося в очищенном продукте и отводимом вместе с газами отдува, составляет 0,2—0,4 % (масс.) на сырье. Расход технического водорода (свежего газа), поступающего с установки каталитического риформинга, выше: от 0,6 до 1,4 % (масс.) на сырье, поскольку в этом газе присутствуют балластные газы.

Установка гидроочистки включает несколько секций: нагревательную и реакторную, сепарационно-стабилизационную и секцию очистки водород-содержащего газа от сероводорода. Для установок гидроочистки депарафинированных рафинатов характерен однократный пропуск сырья через реактор. Водородсодержащий газ после очистки от сероводорода снова присоединяется к исходному сырью и непрерывно вводимому в систему свежему водород-содержащему газу.

Во избежание понижения вязкости масла и его температуры вспышки из масляного гидрогенизата стремятся тщательно удалить растворенные газы и отгон (легкие по сравнению с маслом жидкие фракции).

В промышленности получили распространение установки гидроочистки масел с высокотемпературной (210—240 °С) сепарацией основной массы газов от масляного гидрогенизата, что позволяет исключить повторный нагрев гидрогенизата перед удалением отгона. Технологическая схема одной из таких установок представлена на рис. V-4 [7, 81].

Сырье, нагнетаемое насосом 22, проходит теплообменник 20 и перед теплообменником 3 смешивается с предварительно нагретыми в теплообменнике 4 газами: свежим техническим водородом и водород-содержащим циркуляционным газом (который подается компрессором 7). Газосырьевая смесь поступает в змеевики печи 1 и затем в заполненный катализатором реактор 2, где и осуществляется процесс гидроочистки.

Движение смеси в реакторе нисходящее, слой катализатора — неподвижный, а поскольку суммарный тепловой эффект реакций невелик, охлаждающий газ (квенчинг-газ) в

среднюю зону реактора на подается. На данной установке применяется реактор с одним слоем катализатора. Основная масса сырья поступает в реактор в жидком состоянии, несмотря на испаряющее действие сопровождающего газа.

В высокотемпературном сепараторе высокого давления 9, куда направляется газопродуктовая смесь, предварительно несколько охлажденная в теплообменнике 3, происходит разделение смеси. Горячие газы, охладившись в теплообменнике 4 и водяном холодильнике 5, поступают в низкотемпературный сепаратор высокого давления 14, а нестабильное гидроочищенное масло (содержащее растворенные газы и отгон) проходит дроссельный клапан 8 и направляется в отпарную колонну 11. Здесь за счет снижения давления и продувки водяным паром очищенного продукта удаляются газы и отгон.

Выходящая из тарельчатой колонны 11 сверху смесь газов и паров поступает в водяной конденсатор-холодильник 16. Полученная здесь трехфазная смесь (две жидкости и газы) далее разделяется в сепараторе 18: водный конденсат, собирающийся слева от вертикальной перегородки, выводится из сепаратора снизу; отгон из правого отсека сепаратора забирается насосом 19 и отводится с установки. Колонна 11 работает при небольшом избыточном давлении.

С целью осушки масло по выходе из колонны 11 подают в колонну 15 вакуумной осушки, откуда оно насосом 17 через сырьевой теплообменник 20, водяной холодильник 21, фильтр 23 и доохладитель 24 выводится с установки в резервуар гидроочищенного масла. В фильтре 23 масло освобождается от катализаторной пыли и твердых частиц — продуктов коррозии.

Конденсат, собирающийся в небольшом количестве в низкотемпературном сепараторе высокого давления 14, поступает по линии с дроссельным клапаном 13 в сепаратор 18. Водородсодержащий газ высокого давления, уходящий из сепаратора 14 через каплеуловитель насадочного типа 10, очищается практически при том же давлении от сероводорода регенерируемым поглотителем в секции очистки газа. Часть очищенного газа (отдув) отводится если требуется, в топливную сеть. Основная же масса газа после каплеотбойника 12 сжимается компрессором 7 и, пройдя приемник 6 и теплообменник 4, вновь смешивается с сырьем.

Схема движения газов и абсорбента (водного раствора моноэтаноламина) в секции очистки газа от сероводорода приведена на рис. VI-1 (см. далее гл. VI).

Известны установки, на которых теплообменник 4 отсутствует и водородсодержащий газ смешивается с сырьем перед теплообменником 20, а не перед теплообменником 3.

Режим работы установки:

Остаточное давление в колонне вакуумной осушки, кПа	13,3 »0,1
Перепад давления в реакторе, МПа	1 - 3
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	300 - 500
Расход циркуляционного газа на жидкое сырье, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Не менее 75
Концентрация Н <sub>2</sub> в циркуляционном газе, % (об.)	Алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый (размер таблеток 4 - 4,5 мм)
Катализатор	

Температура и давление потоков в основных аппаратах:

Продукт	Температура, °С	Избыточное давление, Мпа
Газосырьевая смесь при входе	>160	-
В змеевик печи	280-330	<4,0
В реактор	200 - 230	3,5 - 3,8
Газопродуктовая смесь в сепараторе	»40	3,5 - 3,8
высокотемпературном	<130	-
низкотемпературном	190 - 225	»0,3
Гидроочищенное масло перед фильтром в отпарной колонне		

Длительность работы катализатора от 10 до 60 мес, расход его 0,01—0,03 кг на 1 т очищенного сырья. Катализатор регенерируют около 1,5 сут, примерно такое же время требуется для выполнения вспомогательных операций. На ряде установок отработанный катализатор не регенерируют, а заменяют свежим.

Многие установки гидроочистки нефтяных масел имеют три параллельные взаимозаменяемые технологические линии для одновременной раздельной доочистки трех масел разной вязкости. Эти линии обслуживаются общей секцией очистки циркуляционного газа от сероводорода, а также общей системой для проведения периодической окислительной регенерации катализатора.

Установки, подобные рассмотренной, пригодны для гидроочистки парафина-сырца с целью осветления парафина и улучшения его стабильности. Условия для его очистки подбираются такие, чтобы требуемое качество парафина достигалось по возможности без снижения температуры плавления и увеличения содержания в готовом продукте масла;

содержание серы в очищенном продукте ниже, чем в парафине-сырце. Важным показателем качества многих сортов твердых парафинов является запах. Отсутствие запаха — одно из требований стандарта на товарный парафин высокого качества.

#### **1.4. Установка гидроочистки керосина с высокотемпературной сепарацией**

Установка, технологическая схема которой представлена на рис. V-5, проектировалась согласно первоисточнику \* для понижения содержания серы в сырье — керосине — с 0,166 до менее 0,001 % (масс.). Пропускная способность установки по сырью 3975 м<sup>3</sup>/сут, объем катализатора в реакторе 156 м<sup>3</sup>, внутренний диаметр реактора 3,81 м.

Сырье насосом 4 направляется через теплообменники 8 и 6 в линию смешения его с предварительно нагретым в теплообменниках 12 и 5 водородсодержащим газом.

Полученная газосырьевая смесь про ходит змеевики печи 3 и при давлении 4,2—4,4 МПа и температуре около 380 °С поступает в реактор 1 с неподвижным слоем катализатора.

Выходящая из реактора снизу газопродуктовая смесь охлаждается последовательно в кипятильнике 18 и теплообменниках 5 и 6 и подается в сепаратор 9. Здесь, в высокотемпературном (горячем) сепараторе 9, смесь разделяется при давлении около 3,8 МПа на жидкую и газопаровую фазы. Жидкая фаза, представляющая собой гидроочищенный керосин с растворенными в нем газами и фракциями бензина (отгон), после сепаратора 9 подвергается физической стабилизации в колонне 17.

Смесь газов и паров по выходе из сепаратора 9 (при высоком давлении) охлаждается в соединенных последовательно теплообменниках 1.2 и 16. Перед входом в теплообменник 12 в данную смесь впрыскиваются конденсационная вода и раствор ингибитора коррозии, поскольку участок от теплообменника 12 и до конденсатора-холодильника 15 включительно наиболее подвержен коррозии кислым сульфитом аммония.

Предпочтительно, чтобы на этом участке при температуре охлаждающегося потока ниже 177 °С скорость движения смеси не превышала 9 м/с. Поступающая из водяного конденсатора-холодильника 13 трехфазная смесь разделяется при давлении 3,7 МПа и температуре около 43 °С в низкотемпературном (холодном) сепараторе 14. Отстоенный от воды углеводородный конденсат, состоящий преимущественно из бензиновых и легких керосиновых фракций, по выходе из сепаратора 14 нагревается в теплообменнике 16 и поступает в стабилизационную колонну 17.

Уходящий из сепаратора 14 водородсодержащий газ, пройдя приемник 11 с каплеотбойником, сжимается компрессором 10 примерно до 4,9 МПа и затем объединяется со свежим газом — техническим водородом. После нагрева в

теплообменниках 12 и 5 смесь газов присоединяется к нагретому сырью, Из стабилизационной колонны 17 сверху уходят пары отгона и газы, а снизу — очищенный керосин. Режим работы колонны выдерживается таким, чтобы, получить продукт с нужной температурой вспышки. Температура низа этой колонны 267°С, давление 0,44 МПа. Перед теплообменником 12 в поток горячей газопаровой смеси впрыскиваются вода и раствор ингибитора, при этом температура смеси понижается до 205 °С. Далее смесь поступает в теплообменник 12. В горячем сепараторе 9 газопродуктовая смесь разделяется при несколько более высокой температуре.

Режим работы установки:

Рабочие условия	Температура, □С	Избыточное давление, Мпа
Сырье при входе в теплообменник 8	70	5,27
Сырье при входе из теплообменника 5	251	5,03
Водородсодержащий газ перед смешением с сырьем	264	4,77
Газосырьевая смесь:	218	4,64
при входе в змеевики печи 3	374	4,22
при входе в реактор 1	383	4,36
в начале пробега	-	4,15
в конце пробега	-	3,83
при выходе из реактора 1	205	3,38
В сепараторе 9	43	3,73
Горячая газопаровая смесь при входе в теплообменник 12	267	0,44
Смесь - газы, углеводородный конденсат, вода - при входе в сепаратор 14	71	4,92
Гидроочищенный керосин при выходе из колонны 17		
Смесь циркуляционного и свежего газов в нагнетательной линии после компрессора 10		

Примечания:

1. В системе циркуляции водородсодержащего газа общий перепад давления (после и до компрессора 10) составляет 1,19 МПа, что для данных установок не считается чрезмерным. Однако расход энергии на сжатие компрессором циркуляционного газа увеличивается с ростом гидравлического сопротивления системы и при проектировании величина этого сопротивления должна быть найдена достаточно точно.



2. Гидравлическое сопротивление реактора в конце рабочего пробега существенно выше, чем в начале (0,21 и 0,07 МПа соответственно).
3. При объединении нагретых потоков сырья и газа часть сырья. Переходит в парообразное состояние (испаряющим агентом является газ), на что затрачивается тепло, поэтому температура смеси понижается в данном случае приблизительно на 35 °С.
4. В наиболее высокотемпературных теплообменных аппаратах 5, 6 и 18 через трубное пространство проходит газопродуктовая смесь, т. е. греющая среда, а через межтрубное — нагреваемая среда.
5. Температура газопродуктовой смеси при входе ее в сепаратор 9 поддерживается постоянной за счет изменения температуры сырья перед теплообменником 6: часть холодного сырья можно присоединять, пользуясь обводной линией (пунктир на схеме), к предварительно подогретому сырью, выходящему из теплообменника 8.
6. Температура возвращаемого в нижнюю зону стабилизационной колонны 17 продукта — рециркулята - регулируется изменением количества газопродуктовой смеси, пропускаемой через кипятильник и являющейся в данном случае теплоносителем.
7. В расчете на 1 м<sup>2</sup> поперечного сечения реактора приходится 14,6 м<sup>3</sup>/ч сырья (в пересчете на жидкое сырье).
8. Отсутствие на установке блока очистки циркуляционного газа от сероводорода объясняется, по-видимому, низким содержанием серы в очищаемом керосине.

### **1.5. Гидроочистка тяжелых и вакуумных газойлей**

Основное назначение процесса — гидрообессеривание тяжелых дистиллятов, например вакуумных газойлей, являющихся в дальнейшем сырьем установок каталитического крекинга или компонентами малосернистых жидких котельных топлив, а также сырьем для производства олефинов (пиролиз в присутствии водяного пара) или высококачественного электродного кокса.

**1.5.1 Сырье и продукты.** На очистку направляют разные по фракционному и групповому составу, а также по содержанию серы и азота тяжелые газойлевые дистилляты, т. е. фракции, извлекаемые при вакуумной перегонке мазутов и имеющие температуру начала кипения 360—400 °С и конца кипения от 520 до 560 °С (в пересчете на атмосферное давление). Нередко тяжелые газойли смешивают с более легкими газойлями, вакуумными или атмосферными (прямогонные дистилляты с температурой начала кипения 230—250 °С и конца кипения около 360 °С). Значение молекулярной массы

вакуумных газойлей— смеси фракций от 350 до 500 °С (разгонка по ИТК)— обычно находится в пределах от 310 до 380 °С.

Повышение температуры конца кипения вакуумного газойля, выделяемого из данного мазута, сопровождается возрастанием вязкости (иногда до 12 мм<sup>с</sup> при 100 °С), а также показателя его коксуемости [например, с 0,2 до 0,9 % (масс.) по Конрад-сону, реже до 1,2 % (масс.)], увеличением содержания в нем серы и азота, смол, тяжелых ароматических углеводородов и металлов, в частности ванадия, никеля и железа.

В результате же гидроочистки плотность, вязкость и зольность газойля уменьшаются; коксуемость по Конрадсону снижается значительно, но температура плавления изменяется мало; большая часть металлов (никель, ванадий) удаляется. Групповой углеводородный состав изменяется в сторону увеличения содержания моно- и полинафтеновых и особенно моноароматических углеводородов на 10— 18 % (масс.) [13]. Характеристики нескольких образцов вакуумных газойлей до и после гидроочистки, по данным [14], приведены ниже:

Показатели	Образцы сырья				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Характеристика сырья	1,76	2,20	2,80	2,80	2,96
Содержание серы, % масс.	398	210	371	371	371
Начало кипения, °С	544	588	538	(10%)	566
Конец кипения, °С	929	910	908	538	927
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	0,24	0,2	0,2	(90%)	0,10
Характеристика очищенного газойля	330	-	180	915	204
	889	882	888	0,15	890
Содержание серы, % масс.	93,8	96,0***	96,0	177	96,4
Начало кипения, °С	-	0,69	0,57	886*	0,70
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>				96,5	
Выход ** на сырьё, % масс.				0,73	
Расход Н <sub>2</sub> на реакции, % масс. на сырьё					
* Принятое значение.					
** Определялся путем пересчета % (об.).					
*** Коксуемость этого продукта равна 0,2 % (масс.) при коксуемости сырья 0,7 % (масс.).					

Влияние гидроочистки на вязкость и температуру плавления показано на примере двух образцов вакуумных газойлей [13, 14]:

Показатели	Образец 1		Образец 2	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт
Пределы кипения, °С	441-	-	398-	330-537
Содержание, % масс.	566	0,31	544	0,24
серы	1,68	-	1,76	0,098
азота	-	8,8	0,150	8,9
Вязкость кинематическая при 100°С, мм <sup>2</sup> /с	10,5	35	11,4	37,8
Температура плавления, °С	49-45	-	До 71	-
Расход Н <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	81,7		86,4	
Глубина обессеривания, %				

## 1.6. Гидроочистка газойлей. Технология

1.6.1. **Условия проведения процесса** гидроочистки различны в зависимости от применяемого сырья и используемого катализатора. Вакуумные газойли подвергаются гидрообессериванию при более высоких давлениях и значительно меньших объемных или массовых скоростях, чем легкие газойли.

Средние по фракционному составу дистилляты легче обессеривать, чем вакуумные газойли; при разбавлении вторых первыми катализатор используется лучше, что позволяет снизить давление и расход водорода [15].

С повышением в сырье содержания коксообразующих соединений и металлов уменьшается активность катализатора, поэтому процесс гидроочистки приходится вести при более высокой температуре или с меньшей скоростью подачи сырья в реактор.

Основная часть тяжелого вакуумного газойля поступает в реактор в жидком состоянии, несмотря на значительную мольную концентрацию в газосырьевой смеси водорода и других газов, способствующих испарению жидких фракций.

Максимальная температура при жидкофазном процессе на 20°С выше (400 вместо 380 °С) температуры для парофазного процесса, а среднее количество циркуляционного газа больше примерно в 1,5 раза. Ниже даны режимы работы реакторов при жидко-фазном (капельном) и парофазном гидрообессеривании дистиллятов [14]:

Показатели	Жидкофазный режим	Парофазный режим
Сырьё	Керосиновые,	Бензиновые или

Температура, °С	тяжелые	бензино-
Давление, МПа	газойлевые и	керосиновые
Массовая скорость подачи сырья, т/(м <sup>3</sup> ч)	вакуумные	дистилляты (до 250
Количество циркуляционного газа, м <sup>3</sup> на 1 т сырья	дистилляты	°С)
	300-400	300-380
	3-10	2-4
	1-5	4-6
	50-300	40-200

В ходе межрегенерационного пробега установок температуру в реакторах приходится повышать в целом иногда на 30—40°С (А). Наблюдается также рост перепада давления (ΔР) в реакторном блоке, что приводит к увеличению расхода энергии на перемещение циркуляционного газа и сырья (при выполнении проектов важно правильно оценить или выбрать значения А и А.Р, а также теплового эффекта реакции).

На одной из заводских установок с тремя последовательно соединенными реакторами при гидроочистке сравнительно легкого вакуумного газойля (до 463 °С выкипает 98 % масс.), выделенного из арланской нефти, за полтора года работы (второй цикл) температура в реакторах была повышена с 350 до 385—390 °С; в течение этого же периода суммарный перепад давления возрос с 0,18 до 0,45 МПа, в том числе в первом реакторе с 0,08 до 0,23 МПа при общем избыточном давлении в реакторном блоке около 3,3 МПа. Остальные условия работы реакторов данной установки следующие: объемная скорость подачи сырья 0,9—1,2 ч<sup>-1</sup>; отношение циркуляционный газ: сырье 400—600 м/м<sup>3</sup>; концентрация водорода в циркуляционном газе 75—85 % (об.), а содержание в нем сероводорода после моноэтаноловой очистки 0,05—0,10 % (об.); катализатор — алюмокобальтмолибденовый, регенерированный после первого цикла работы. Содержание серы в газойле — сырье для каталитического крекинга — уменьшилось с 2,5—3,5 до 0,4—0,6 % (масс.), а коксумость с 0,17 до 0,04% (масс.) [16].

На установках для гидроочистки, дистиллятов в цилиндрических вертикальных реакторах с неподвижными слоями катализатора широко применяют алюмокобальтмолибденовые либо алюмони-кельмолибденовые катализаторы. При сопоставлении катализаторов установлено, что Al—Co—Mo катализаторы более эффективны в отношении удаления серы, а Al—Ni—Mo катализаторы — в отношении удаления азота и насыщения ароматических соединений и олефинов [17, 18]. Известны гидро-обессеривающие катализаторы с повышенной активностью в отношении удаления азота из керосиновых дистиллятов, атмосферных и вакуумных газойлей, а также мазутов. Так, фирма Procatalise (Франция) выпускает три сорта катализатора такого типа на носителе AlO<sub>3</sub> [19]:

Индекс катализатора	Форма частиц	Размер частиц, мм	Активные компоненты
HR 306	Экструдаты	1,2	Co - Mo
HR 145	Сферическая	2-4	Ni - Mo
HR 346	Экструдаты	1,2	Ni - Mo

Сроки службы катализаторов (от 36 до 48 мес) для процессов гидрообессеривания легких, тяжелых и вакуумных газойлей одинаковые, однако производительность катализаторов различна, поскольку гидрообессеривание каждого вида сырья ведут с разной объемной скоростью.

При гидроочистке тяжелых газойлей производительность за цикл равна в среднем  $24 \text{ м}^3$  сырья на 1 кг катализатора [20]. Оптимальное число циклов, обосновываемое главным образом экономическими соображениями, зависит от характеристик сырья, метода регенерации катализатора, скорости падения его эффективности и т. д. Каналообразование в слое находящегося в реакторе катализатора сокращает срок его службы.

Выход очищенного газойля, включая образующиеся в процессе керосиновые фракции, составляет 94—96 % (масс.) на сырье. При этом общий выход наиболее легких углеводородов ( $\text{C}_1$ — $\text{C}_4$ ) обычно не превышает 0,8 % (масс.), а бензиновой фракции — 1,5 % (масс.). Суммарный выход сероводорода и аммиака зависит от качества исходного газойля и глубины его очистки. Полнота удаления серы может достигать 97 % (масс.), но во многих случаях ограничиваются 80—90 % (масс.). Содержание азота уменьшается в меньшей степени. С увеличением содержания в сырье серы и с углублением его очистки образуется больше газов и бензина, а целевого жидкого очищенного продукта меньше.

Поскольку образующиеся при гидроочистке керосиновые фракции чаще всего из газойля не удаляют, то целевой продукт имеет пониженную температуру начала кипения. Если продукт является сырьем для установки каталитического крекинга, то бензин к нему обычно не присоединяют, так как последний имеет низкое октановое число.

Ниже даны примеры гидроочистки газойля с высоким содержанием азота и качество гидроочищенного продукта по данным фирмы Chevron Research, США:

Показатели	Номер пробега			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Параметры процесса				
Температура, °С	368	368	396	396
Давление, МПа	5,3	7,0	7,0	7,0

Количество циркуляционного газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	229	253	262	607
Парциальное давление водорода, МПа	4,22	5,55	5,55	4,99
Расход Н <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	0,37	0,61	0,82	0,94
Расход Н <sub>2</sub> , % (масс.)				
Качество гидрогенезатов				
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	932	929	919	905
Анилиновая точка, °С	63	66	63	65
Содержание, % (масс.) серы	0,14	0,08	0,03	0,024
общего азота	0,32	0,25	0,17	0,047

Мощность установок. Насчитывается большое число заводских установок для гидрообессеривания или гидроочистки газойлей, в том числе вакуумных, мощностью от 1000 до 7000 т сырья в сутки. На многих из них применяются реакторы с двумя или тремя слоями катализатора, с аксиальным вводом газосырьевой смеси и нисходящим потоком реагирующей смеси. В зоны между слоями катализатора вводится охлаждающий водородсодержащий газ (квенчинг-газ) — ответвляемая часть смеси циркуляционного газа со свежим. Даже на крупных современных установках обычно ограничиваются одним реактором. Например, на одной из установок производительностью 7000 т/сут газойля с глубиной обес-серивания 90 % (масс.) имеется только один реактор (диаметр около 4,2 м, толщина стенок 140 мм, масса более 200 т [21]).

**1.6.2. Массовые скорости в змеевиках трубчатых печей.** Выбор и обоснование размеров нагревательных труб и числа параллельных сырьевых потоков является важным этапом при расчете трубчатых печей. Значения удельной массовой скорости сырьевой смеси в нагревательных трубах рассчитываемой печи в пределах от 264 до 352 кг/см ч) рассматриваются как типичные для сырьевых печей, эксплуатируемых на установках гидроочистки и гидрокрекинга. Значительно меньшие удельные массовые скорости [79—123 кг/см ч)] приводятся для труб печей (сырьевой и повторного нагрева), находящихся применение на установках каталитического риформинга. Для средней удельной тепловой напряженности поверхности радиантных труб в сырьевых печах установок гидроочистки и гидрокрекинга типичной величиной считается 113,5 МДж. Здесь речь идет о наружной поверхности радиантных труб одностороннего облучения, расположенных с шагом  $W$  вблизи огнеупорных стен и потолка [22].

### 1.7. Гидроочистка газойлей. Технологическая схема

Схема установки для гидрообессеривания тяжелых дистиллятов, таких, как вакуумные газойли [по лицензии фирмы ARCO Petroleum Products [14]. На данной установке высокотемпературная сепарация фаз проводится непосредственно после реактора. Особенностью является также ориентированное расположение частиц катализатора в реакторе, что достигается проведением специальной операции при заполнении аппарата катализатором.

Исходное сырье, нагнетаемое насосом 3, смешивается с водородсодержащим газом (свежим и очищенным циркуляционным), подаваемым компрессором 1. Полученная газосырьевая смесь нагревается последовательно в теплообменниках 6 и 12, затем в змеевиках трубчатой печи 2. В теплообменнике 6 греющей средой является смесь газов и паров, выходящих из высокотемпературного (горячего) сепаратора 5, а в теплообменнике 12 — стабильный гидроочищенный газойль (целевой продукт установки).

Процесс гидрообессеривания протекает в реакторе 4 с неподвижными слоями катализатора и нисходящим потоком реагирующей смеси. Для регулирования температуры по высоте реактора в одну или большее число зон между слоями катализатора вводится охлаждающий водородсодержащий газ (квенчинг-газ), ответвляемый от основного потока смеси газов.

Выходящая из реактора снизу газопродуктовая смесь разделяется в горячем сепараторе 5. Жидкость из сепаратора направляется далее через редукционный клапан 10 в отпарную колонну 11. Газопаровая смесь охлаждается в теплообменнике 6 и аппарате воздушного охлаждения 7; образовавшийся при этом углеводородный конденсат доохлаждается вместе с газами в водяном холодильнике 8 и затем, пройдя низкотемпературный сепаратор высокого давления 9, присоединяется к гидроочищенным высококипящим фракциям газойля, уходящим из сепаратора 5.

Гидрообессеренная продуктовая смесь продувается в отпарной колонне // водяным паром с целью удаления нижекипящих фракций (отгон) и достижения нормированной температуры вспышки.

Водородсодержащий газ по выходе из холодного сепаратора 9 очищается в секции очистки газа от сероводорода регенерируемым раствором этанол-амин. С помощью компрессора 1 очищенный газ возвращается как циркуляционный в линию смешения с сырьем. Предусмотрен вывод с установки части очищенного газа (отдув) через клапан 18. В нагнетательную линию компрессора / вводится свежий водородсодержащий газ. После теплообменника 12 не полностью охлажденный гидрообессеренный газойль подается насосом 14 в теплообменные аппараты 17 (на схеме показан один) для

использования избыточного тепла и охлаждения до требуемой температуры. Отпарная колонна 11 в данном случае является стабилизационной колонной и обслуживается конденсатором-холодильником 13. Одна часть легкой фракции (отгона), собирающейся в приемнике 16, насосом 15 подается как орошение в колонну 11, а другая — выводится с установки. Из приемника 16 сверху уходят газы стабилизации

### 1.7.1 Материальные балансы

для различных видов сырья приведены ниже. Материальный баланс гидроочистки вакуумного газойля арланской нефти на пилотной установке при следующих условиях: температура 380 °С, давление 5 МПа; объемная скорость подачи сырья 0,7 ч<sup>-1</sup>, отношение циркуляционный газ:

сырье равно 850 м/м<sup>3</sup> [23]:

Взято, % (масс.)	100,00
Вакуумный газойль	0,56
Водород на реакции	0,36
Водород избыток	
Итого	100,92
Получено, % (масс.)	3,23
Сероводород	0,07
Аммиак	0,76
Углеводородные газы	3,47
Бензиновая фракция (к.к. 200 °С)	92,64
Очищенный газойль	
Итого	100,17
Потери при гидроочистке	0,36
Потери при перегонке	0,39
Итого	100,92

Характеристики исходного газойля арланской нефти и очищенного газойля приведены ниже:

Показатели	До очистки	После очистки



Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	917	881
Содержание, % (масс.)	3,20	0,17
серы	0,11	0,06
азота	0,22	0,08
Коксуемость, % (масс.)	203	230
Фракционный состав (разгонка по ГОСТ), °С	349	341
н.к.	411	386
10 %	479	452
50 %	508	488
90 %	37,2	54,0
к.к.	59,5	45,0
Групповой состав, % (масс.)	3,3	1,0
метано-нафтеновые углеводороды		
ароматические углеводороды		
смолы		

Материальные балансы процессов гидроочистки и легкого гидрокрекинга вакуумных газойлей с разным содержанием серы, но сравнительно близкого фракционного состава:

Показатели	Гидроочистка [12], вакуумный газойль западно-сибирской нефти	Легкий гидрокрекинг [14], вакуумный газойль ближне-восточной нефти
Характеристика сырья		
Пределы кипения, °С	328-540	340-560
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	-	912
Содержание серы, % (масс.)	1,7	2,7
Материальный баланс		
Взято, % (масс.)	100,00	100,00
Сырьё	0,75	1,60
Водород (100%-ный) на реакции		
Итого	100,75	101,60

Получено, % (масс.)	97,40	95,30
Жидкие продукты в том числе:	1,00 (до 160°C)	11,4 (до 180°C)
Бензиновые фракции	12,10	-
Керосиновые фракции	-	21,10**
160-350 °С	84,30 (>350°C)	62,80 (>340°C)
180-340 °С	1,77	3,50***
Газойль	1,58*	2,80
Углеводородные газы		
Сероводород и аммиак		
Итого	100,75	101,60
* Из них 1,55 % (масс.) H <sub>2</sub> S.		
** В том числе 1 % (масс.) фракции 180-230°C.		
*** До C <sub>4</sub> включительно.		

Материальные балансы и качество гидроочищенных вакуумных газойлей из чекмагушской нефти в зависимости от объемной скорости (температура процесса 370°C, давление 5 МПа) [24]:

Показатели	Вакуумный газойль	Объемные скорости подачи сырья		
		10,0	2,0	0,5
Характеристика сырья и гидроочищенных газойлей				
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	915	901	893	88
Фракционный состав, °С	330	200	197	200
н.к.	-	-	4,0	4
выкипает, %(об.)	40,5	47	47,5	52
до 300°C	89,0	92	84,5	94
до 400°C				
до 500°C				
Коксуемость по Конрадсону, % (масс.)	0,33	0,19	0,11	0,1
Температура застывания, °С	25	24	23	24
Содержание, % (масс.)	3,02	2,16	1,54	0,64
серы	0,4	0,35	0,12	0,64
азота	2,68	1,55	1,46	0,56

никеля и ванадия (г/т)				
Материальный баланс				
Взято, % (масс.)	-	100,0	100,0	100,0
Вакуумный газойль	-	0,39	0,75	1,05
Водород				
Итого	-	100,39	100,75	101,05
Получено, % (масс.)	-	0,68	1,18	3,14
Газ сухой	-	0,91	1,57	2,53
Сероводород	-	98,69	97,93	95,37
Гидрогенизат	-	0,11	0,07	0,01
Потери				
Итого	-	100,39	100,75	101,05