

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Астраханский государственный технический университет
Институт нефти и газа**

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Методические указания к выполнению курсового и
дипломного проекта
для студентов специальности 18.03.01 «Химическая
технология» очной и заочной форм обучения

Астрахань 2023

Составители – к.т.н. А.Ю. Морозов,
д.т.н., проф. Н.А. Пивоварова,
асс. Е.С. Акишина
Н.А. Гаврилова

Методические указания к выполнению курсового и дипломного проекта «Проект установки гидроочистки сырья каталитического крекинга» предназначен для студентов очной и заочной форм обучения по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» / АГТУ; Сост.: А.Ю. Морозов, Н.А. Пивоварова, Е.С. Акишина, Н.А. Гаврилова - Астрахань: АГТУ, ХТНГ, 2023, 52 с.

Рецензент – к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Чудиевич Д.А.

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры "Химическая технология переработки нефти и газа" 19 октября 2023 года (протокол №10) рекомендованы к внутривузовскому изданию.

Содержание

Введение.....	4
1. Общие положения	5
1.1. Содержание и объем курсового проекта.....	5
1.2. Порядок отчетности по курсовому проекту	5
1.3. Оформление расчетно-пояснительной записки	5
2. Теоретические основы	7
2.1. Химизм и механизм процесса	7
2.2. Катализаторы гидрогенизационных процессов	10
2.3. Технологические схемы установок гидроочистки.....	12
3. Определение исходных данных к расчету.....	14
4. Материальный баланс установки	16
5. Расчёт реактора.....	22
6. Расчет остального оборудования.....	29
6.1. Расчёт сепараторов.....	29
6.2. Расчет ректификационной колонны.....	29
6.3. Расчет трубчатой печи	29
6.4. Расчет теплообменных аппаратов	29
6.5. Расчет насосов и компрессоров	29
Список рекомендуемой литературы.....	30
Приложения	32

Введение

В основе развития нефтеперерабатывающей промышленности стоит задача обеспечения дальнейшей углубленной переработки нефти и газа, существенное увеличение выработки моторных топлив, а также сырья для химической и нефтехимической промышленности. Указанная задача может быть выполнена, главным образом, за счет использования каталитических процессов крекинга, риформинга, гидроочистки, изомеризации и др.

Одной из наиболее важных задач, стоящих перед нефтеперерабатывающей промышленностью, является экологическая сторона эксплуатации продуктов нефтепереработки. Правительство США и европейских стран регулируют воздействие топлив на окружающую среду с помощью жёстких спецификаций на моторные топлива.

Значение гидрогенизационных процессов за последние годы необычайно быстро возросло. Применением этих процессов может быть решена важная проблема переработки высокосернистых нефтей с получением высококачественных нефтепродуктов, серы и серной кислоты.

Направление и выбор конкретного процесса, как и подбор технологии, зависят от практической цели. Основной целью гидрирования (или гидроочистки) обычно является улучшение качества продукта без значительного изменения его углеводородного состава. Если требуется получать продукты с измененным углеводородным составом, то осуществляют процессы деструктивной гидрогенизации и гидрокрекинга.

Основное назначение процесса – гидрообессеривание тяжелых дистиллятов, 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. Общие положения

1.1 Содержание и объем курсового проекта

Работа над курсовым проектом способствует углублению, закреплению и систематизации знаний, полученных студентами при изучении теоретического материала и при прохождении ознакомительных и производственных практик на нефте- и газоперерабатывающих заводах. В процессе курсового проектирования формируются навыки по использованию методов и приемов проектирования технологических блоков и основных аппаратов.

Цель данного курсового проектирования - закрепление теоретического материала и знакомство с основами проектирования технологических установок, в конкретном случае - установки гидроочистки фракций вакуумного газойля.

Руководитель проекта выдает студенту на руки задание, которое является основанием для проектирования. Проект выполняется самостоятельно при консультации руководителя. Примерный объем курсового проекта определяется настоящими учебно-методическими указаниями и уточняется руководителем проекта.

Курсовой проект состоит из двух частей: расчетно-пояснительной записки и графической части. Расчетно-пояснительная записка курсового проекта в свою очередь состоит из двух разделов: теоретического и расчетного. Общий объем расчетно-пояснительной записки курсового проекта составляет 45-55 страниц. Объем и примерное содержание отдельных разделов пояснительной записки приведены ниже. Графическая часть проекта включает технологическую схему установки на листе ватмана формата A1, выполненную в соответствии с требованиями ЕСКД.

1.2. Порядок отчетности по курсовому проекту

В процессе проектирования студент должен регулярно отчитываться перед руководителем о ходе выполнения курсового проекта

Курсовое проектирование завершается защитой проекта, которая подводит итог самостоятельной работы студента. На защите студент должен показать зна-

ние теоретических основ процесса, умение обосновать выбор катализатора, аппаратурного оформления проектируемой установки, знать назначение и устройство аппаратов, принципы управления технологическим режимом, знать характеристики сырья, получаемых продуктов и пути их рационального использования. Защита курсового проекта должна проходить в сроки, установленные кафедрой, в присутствии комиссии, в состав которой входят 2-3 преподавателя кафедры

1.3. Оформление расчетно-пояснительной записки

Оформление титульного листа и наименование отдельных разделов расчетно-пояснительной записки, порядок их расположения и рубрикацию рекомендуется производить в соответствии с приложениями 1 и 2.

2. Теоретические основы процесса

2.1 Химизм и механизм процесса

Гидроочистка является наименее глубокой формой гидрогенизационных процессов. Гидроочистке подвергают как прямогонные дистилляты, так и дистилляты вторичного происхождения.

Эти дистилляты проходят гидроочистку для удаления металл- и сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, а также для снижения содержания непредельных и ароматических углеводородов, улучшения запаха и цвета нефтепродуктов.

Процесс гидроочистки основывается на реакциях деструктивной гидрогенизации соединений серы, кислорода и азота, в результате которой они в присутствии водорода и катализатора превращаются в углеводороды с выделением сероводорода, воды и аммиака. Олефины преобразуются в более стабильные углеводороды парафинового или нафтенового рядов в зависимости от природы олефинов в исходном сырье. Ароматические кольца гидрируются с большими затруднениями.

Относительная скорость и глубина протекания реакции зависит от условий процесса, применяемого катализатора и его состояния, а также от физико-химических свойств перерабатываемого сырья – состава и строения гетероорганических молекул.

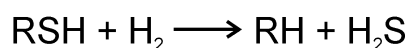
При одинаковом строении устойчивость гетероорганических соединений относительно гидрирования возрастает в ряду:

сероорганические < кислородсодержащие < азотсодержащие

Реакции серосодержащих соединений.

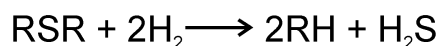
В зависимости от строения сернистых соединений меркаптаны, сульфиды алициклического или циклического строения, дисульфиды и простые тиофены при гидроочистке превращаются в парафиновые или ароматические углеводороды с выделением сероводорода.

1. Меркаптаны

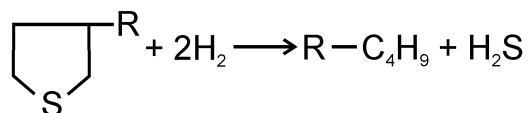


2. Сульфиды:

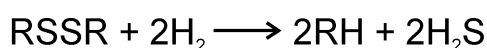
ациклические



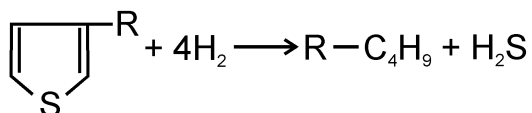
моноциклические



3. Дисульфиды

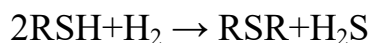


4. Тиофены



Скорость гидрогенолиза сернистых соединений уменьшается при переходе от меркаптанов к производным тиофена и ароматическим сульфидам. При усложнении структур, окружающих тиофеновое кольцо (увеличение числа ароматических колец в молекуле), стабильность соединения возрастает.

При недостатке водорода возможен переход одних сернистых соединений в другие. Так, меркаптаны могут образовывать не только сероводород, но и сульфиды:



или вместо насыщенных углеводородов — олефины:



Из всех сернистых соединений легче всего гидрируются меркаптаны, сульфиды, труднее всего — тиофены. При одних и тех же условиях меркаптаны гидрируются на 95 %, а тиофены — на 40–50 %. Скорость гидрирования уменьшается с увеличением молекулярного веса нефтяных фракций.

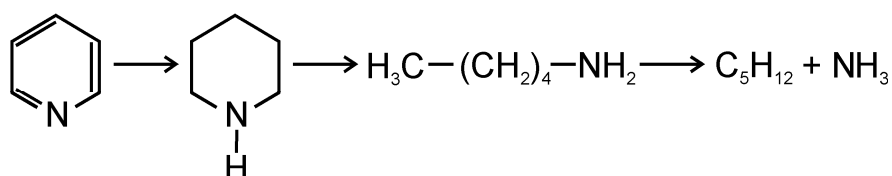
Реакции азотсодержащих соединений.

В связи с высокой устойчивостью азотсодержащих соединений азот удаляется при гидроочистке с большим трудом. Соединения, содержащие азот в циклических структурах, гидрируются значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах. При этом хинолиновая структура устойчивее изохинолиновой.

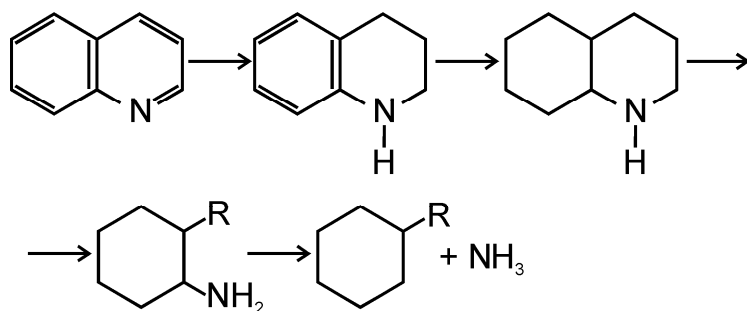
Большая скорость гидрирования бензиамина относительно анилина соответствует тому, что связь $C_6H_5-NH_2$ значительно прочнее связи $C_6H_5CH_2-NH_2$.

Реакции гидрирования азоторганических соединений, по-видимому, аналогичны реакциям гидрирования серосодержащих соединений, протекают через стадию образования аминов до углеводородов и аммиака.

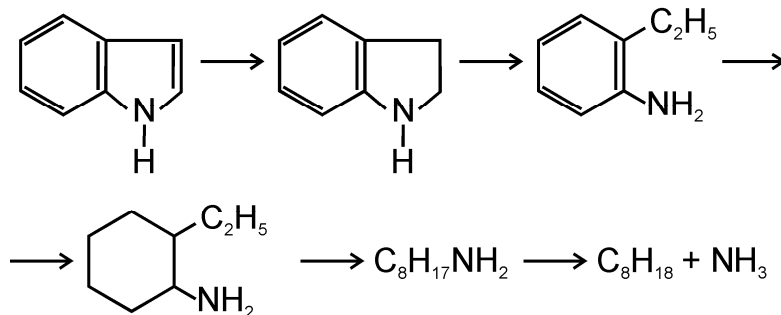
1. Пиридин



2. Хинолин



3. Индол



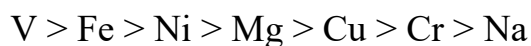
Энергия диссоциации связей в молекулах линейных неароматических азотсодержащих соединений уменьшается с ростом молекулярной массы.

Реакции кислородсодержащих соединений.

Кислородные соединения нефти при гидрокрекинге претерпевают практически полное превращение. При этом образуются соответствующие углеводороды и вода.

Почти полностью происходит гидрогенолиз *металлоорганических соединений*; однако во всех случаях металлы отлагаются на катализаторе, что необратимо

снижает его активность. Скорость гидрогенолиза металлоорганических соединений и полнота удаления различных металлов неодинакова. Быстрее других металлов и более полно удаляется из нефтепродуктов ванадий, труднее всего удалить натрий. По этому показателю металлы можно расположить в следующий ряд:



Склонность различных углеводородов, содержащих в молекуле двойные связи, к насыщению водородом неодинакова. Избирательно гидрирование диенов, присутствующих в легких фракциях пиролизной смолы. Наиболее быстро гидрируются диены с сопряженными связями, за ними следуют олефины. Ароматические углеводороды гидрируются наиболее трудно, при этом к водороду наиболее инертно бензольное кольцо. Полициклические ароматические углеводороды менее стабильны: происходит насыщение водородом одного из колец до нафтенового с соответствующим снижением степени ароматичности. Частичное снижение содержания алкилнафталиновых углеводородов во фракциях дизельного топлива повышает его цетановое число. Однако для достаточно полного гидрирования даже полициклических ароматических углеводородов требуется ужесточение режима гидроочистки, в первую очередь повышение парциального давления водорода.

Для быстрого протекания реакций на существующих промышленных катализаторах достаточна температура 260-380°C. Поскольку реакции присоединения водорода сопровождаются уменьшением объема, давление в реакционной зоне оказывает решающее влияние на глубину процесса.

2.2 Катализаторы гидрогенизационных процессов

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

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;

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

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

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, гомолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W являются *p*-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности, расщепление C – S, C – N и C – O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства - способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. Кроме того, носители обеспечивают другие важные эксплуатационные свойства, например, механическую прочность. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

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

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетиче-

ские аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний - и цирконийселикаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомеризующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Катализаторы на таковых носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются по существу полифункциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденосиликатные (АНМС) катализаторы. В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга.

Характеристика основных катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания фракций вакуумного газойля приведена в приложении 3.

2.3 Основные факторы и их влияние на процесс

Условия проведения процесса гидроочистки зависят от фракционного и химического состава сырья, от требуемой степени обессеривания, применяемого катализатора и его состояния.

Основными параметрами, характеризующими гидроочистку, являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью и активность катализатора.

Влияние температуры. Подбор оптимальных температур гидроочистки зависит от качества исходного сырья, условий ведения процесса, потери активности катализатора с течением времени и лежит в пределах 320-380 °С (вход реактора). При повышении температуры степень гидрирования сернистых соединений возрастает, достигая максимума при 395 °С (выход реактора). При дальнейшем повышении температуры степень гидрирования снижается: для сернистых соединений незначительно, для непредельных углеводородов довольно резко, так как при повышенной температуре происходят реакции гидрокрекинга, в результате которых снижается выход жидких продуктов и увеличивается отложение кокса на ка-

тализаторе.

Реакции экзотермичны, количество выделяемого тепла зависит от содержания серы и непредельных углеводородов в сырье.

Давление – другой важный фактор, влияющий на скорость реакций гидроочистки и определяющий парциальное давление водорода. Фактор давления имеет ограничения на чрезмерное повышение как термодинамическое, так и технико-экономического характера.

Степень обессеривания увеличивается с возрастанием общего давления в системе или, точнее, парциального давления водорода. С повышением парциального давления водорода увеличивается скорость гидрирования и достигается более полное удаление серы, азота, кислорода и металлов, а также насыщение непредельных углеводородов; на катализаторах, вызывающих деструкцию (гидрокрекинг), снижается содержание ароматических углеводородов и асфальтенов и уменьшается закоксованность катализаторов, что увеличивает срок их службы.

Процесс гидроочистки проводится при давлении 2-4 МПа. Вблизи верхнего предела рост степени обессеривания от повышения давления незначителен.

Объемная скорость подачи сырья определяет длительность контакта между сырьем, водородом и катализатором. Величина объемной скорости подачи сырья зависит от характеристики сырья и необходимой глубины удаления серы и азота. Влияет на величину объемной скорости подачи и используемый катализатор. Величина объемной скорости должна быть такой, чтобы определяемое ею время пребывания субстанции в реакторе было по величине не больше времени реакции.

Для всех видов сырья глубина обессеривания возрастает с понижением объемной скорости подачи сырья. Однако вместе с тем снижается и количество пропускаемого через реактор сырья, а, следовательно, и производительность установки.

Уменьшение времени контакта в результате повышения объемной скорости, выражаемой в объеме жидкого сырья в 1 ч на объем катализатора, приводит к снижению степени обессеривания и как следствие – к уменьшению расхода водорода и закоксованности катализатора. Объемная скорость при гидроочистке лег-

ких продуктов допускается значительно более высокой, чем при гидроочистке тяжелых продуктов.

Поэтому для каждого вида сырья определяется максимально допустимая объемная скорость и процесс гидроочистки ведут именно при этой скорости подачи сырья.

При подборе объемной скорости учитывают не только фракционный и химический состав сырья, но и состояние катализатора, а также другие показатели (температуру, давление), влияющие на степень гидрообессеривания.

Расход водорода и катализатора. Показателями, определяющими эффективность и экономичность процессов гидроочистки, являются расход водорода и катализатора, давление в реакторах, производительность единицы объема реактора.

Расход водорода в процессах гидроочистки нефтепродуктов определяют расчетным путем на основе экспериментальных данных по элементному составу сырья и продуктов, их количеств с использованием уравнений материального баланса.

В процессе гидрообессеривания водород расходуется в основном на гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений, содержащихся в гидроочищаемом сырье. Побочные реакции гидрокрекинга, гидрирования также идут с поглощением водорода.

Активность катализатора. Чем выше активность катализатора, тем с более высокой объемной скоростью можно проводить процесс и достигать большей глубины обессеривания. С течением времени активность катализатора падает за счет отложения серы и кокса на его поверхности.

Снижение парциального давления водорода в циркулирующем газе и ужесточение режима процесса способствует закоксовыванию катализатора. Поэтому периодически, один раз в год, проводят регенерацию катализатора, в результате которой выжигается кокс и сера, отложившиеся на катализаторе, и активность катализатора восстанавливается.

Постепенно катализатор "стареет" за счет рекристаллизации и изменения

структуры поверхности, а также за счет адсорбции на поверхности катализатора металлоорганических и других веществ, блокирующих активные центры. В этом случае каталитическая активность снижается безвозвратно и катализатор заменяется на свежий.

Отношение водород/углеводородное сырье. Для проведения реакции гидрогенизации необходимо определенное количество циркулирующего водорода. Существует оптимальная кратность циркуляции водорода.

При неизменных температуре, объемной скорости подачи сырья и общем давлении соотношение циркулирующего водородсодержащего газа и сырья влияет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором. Чем ниже концентрация водорода в циркулирующем газе, тем больше его нужно подавать на 1 м³ сырья для обеспечения заданного отношения Н:С. Увеличение отношения циркулирующий газ/сырье в значительной степени определяет энергетические затраты. Кроме того, с понижением концентрации водорода в циркулирующем газе несколько уменьшается безрегенерационный цикл работы катализатора.

Термодинамические расчеты показывают, что уже в присутствии теоретически необходимого количества водорода реакции гидрирования могут протекать до практически полного завершения. Однако скорость реакций при этом будет крайне мала вследствие низкого парциального давления водорода. Поэтому процесс гидрообессеривания проводят с избыточным количеством водорода.

При повышении содержания водорода в газо-сырьевой смеси скорость процесса увеличивается, однако заметное возрастание скорости реакции при этом происходит только до определенного предела. Увеличение объема циркулирующего водорода также снижает коксообразование на катализаторе.

Чистота циркулирующего газа. Для гидроочистки обычно используют водород процесса каталитического риформинга с содержанием водорода 65-85% об., остальное – метан и другие газы. На некоторых заводах для обеспечения содержания водорода на нужном уровне недостающее количество водорода риформинг-процессов восполняют техническим водородом чистотой около 95% (об.),

который вырабатывается каталитическим путем из смеси легких углеводородов с водяным паром. В циркулирующем водородсодержащем газе обычно присутствуют сероводород, углеводороды, небольшие примеси воды и аммиака, образующиеся при восстановлении кислородных, сернистых и азотистых соединений.

В присутствии большого количества сероводорода процесс обессеривания замедляется, поэтому его удаляют из газа методом абсорбции с применением моноэтаноламина, диэтаноламина либо других абсорбентов.

После абсорбционной очистки в водородсодержащем газе содержится 1–2 % мас. сероводорода. Это количество сероводорода не снижает эффективности обессеривания и не вызывает отравления катализатора.

2.4 Технологические схемы установок гидроочистки

Технологические схемы установок гидроочистки, как правило, включают блоки: реакторный, стабилизации, очистки газов от сероводорода, компрессорную. Схемы установок различаются способом сепарации газопродуктовой смеси, схемой узла стабилизации (с обычной отпаркой при низком давлении с помощью печи или ребойлера; с поддувом водяного пара или нагретого водородсодержащего газа при повышенном давлении; с дополнительной разгонкой под вакуумом), вариантом регенерации раствора амина (непосредственно на установке гидроочистки или централизованно – в общезаводском узле), способом регенерации катализатора (газовоздушный или паровоздушный).

Схемы сепарации гидрогенизата. В процессах гидроочистки сепарация гидрогенизата применяется для выделения на него водородсодержащего и углеводородного газов. Выбор схемы сепарации определяется конкретными условиями производства.

Существует два способа сепарации гидрогенизата: холодный и горячий. Холодная сепарация может быть одно- и двухступенчатой.

При двухступенчатой холодной сепарации (40–50 °С) в первой ступени при давлении 18,5–60 атм. отделяется водородсодержащий газ, во второй ступени (4–20 атм.) выделяется растворенный углеводородный газ. Давление в сепараторе

второй ступени (низкого давления) складывается из давления в колонне стабилизации и давления, необходимого для подачи гидрогенизата самотеком в колонну.

Наличие второй ступени сепарации исключает возможность прорыва газовой среды высокого давления в стабилизационную колонну, а снижение доли неконденсирующихся компонентов в верхнем продукте колонны улучшает коэффициент теплопередачи в конденсаторе-холодильнике.

Холодная одноступенчатая сепарация применяется, если стабилизационная колонна должна работать при повышенном давлении с подачей водяного пара.

При наличии ресурсов дешевого водорода горячая сепарация более эффективна, чем холодная, т.к. снижаются капитальные вложения и эксплуатационные расходы за исключением водорода, расход которого возрастает. Наиболее эффективной температурой горячей сепарации, обеспечивающей минимальный расход водорода, является та, при которой с газом уходит не более 20 % паров нефтепродукта.

В приложении 11 приведена типовая схема установки гидроочистки вакуумного газойля.

3. Определение исходных данных к расчету

Обычно в задании на проектировании закладываются характеристики сырья (или его наименование) в частности, содержание серы, требуемые конечные характеристики продукции (содержание серы) и годовая производительность установки.

Перед составлением материального баланса установки необходимо определить основные исходные данные для расчета. К ним относятся:

- часовая производительность установки по сырью, т/ч;
- число рабочих дней в году (320 - 340 дней);
- объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹;
- минимально допустимое содержание водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор 1 ступени (обычно не менее 75 % об.);
- минимально допустимое содержание сероводорода в очищенном циркулирующем газе (0,1 % об.);
- кратность циркуляции водородсодержащего газа;
- на основе литературных данных определяются:
 - а) состав свежего водородсодержащего газа;
 - б) состав циркулирующего водородсодержащего газа;
 - в) состав углеводородных газов, выводимых с установки («отдув»);
- **объемная скорость подачи сырья.** Объемная скорость (отношение объема жидкого сырья, подаваемого в реактор в течение 1 часа к объему катализатора) является важным фактором процесса гидроочистки. Данные о влиянии объемной скорости на процесс приведены в литературе. На практике рекомендуются следующие оптимальные пределы объемной скорости 1-5 ч⁻¹:
- **температура процесса.** С повышением температуры процесса, степень обессеривания возрастает (при одном и том же уровне активности катализатора). Однако при увеличении температуры выше оптимальной повышается скорость реакций разложения, увеличивается выход газа, легких продуктов и кокса. Примерные интервалы рабочих температур процесса при гидроочистке фракций вакуумного газойля: в начале цикла 330–370 °С, в конце цикла 360–400°С.

- **давление.** Поскольку водород в процессе гидроочистки является химическим компонентом, то повышение его парциального давления повышает скорость реакций гидрогенолиза и снижает возможность отложения кокса на катализаторе. На практике общее давление в системе поддерживается в пределах 3,0-10,0 МПа.

- **кратность циркуляции водородсодержащего газа.** Процесс гидроочистки бензиновых фракций проводится с избыточным количеством водорода, хотя теоретически необходимого количества водорода хватило бы для проведения процесса. Это необходимо для повышения скорости реакции гидрирования сернистых соединений и уменьшения скорости коксоотложения на катализаторе. Приемлемая степень обессеривания (выше 95 %) обеспечивается в широких пределах молярного отношения $H_2:C = 5-15:1$. На практике обычно оперируют понятием кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью. При определенной минимальной концентрации водорода в циркулирующем газе, рекомендуются пределы кратности его циркуляции при гидроочистке 100 – 600 nm^3/m^3 сырья.

4. Материальный баланс установки

Выход гидроочищенного вакуумного газойля (% масс. на сырье):

$$B_{\text{вз}} = 100 - B_{\text{дм}} - B_{\text{б}} - B_{\text{г}} - \Delta S \quad (1)$$

где $B_{\text{вз}}$, $B_{\text{дм}}$, $B_{\text{б}}$, $B_{\text{г}}$, ΔS – выходы очищенного газойля, дизельной фракции, бензиновой фракции и газа и количество удаленной из сырья серы соответственно на сырье, % (масс.).

Бензин и газ образуются преимущественно при гидрогенолизе сернистых соединений, а дизельная фракция при легком гидрокрекинге сырья. Принимаем равномерное распределение атомов серы по длине углеводородной цепочки.

Количество удаленной из сырья серы:

$$\Delta S = S_0 - S \quad (2)$$

Степень удаления серы

$$\chi_s = \frac{\Delta S}{S_0} \quad (3)$$

Выход дизельной фракции:

$$B_{\text{дм}} = 4 \cdot \Delta S \quad (4)$$

Выход бензиновой фракции:

$$B_{\text{б}} = \Delta S \quad (5)$$

Выход газа:

$$B_{\text{г}} = 0,5 \cdot \Delta S \quad (6)$$

Полученная величина в дальнейшем уточняется после определения количества водорода, вошедшего в состав вакуумного газойля при гидрогенолизе сернистых соединений.

Определяем расход водорода на гидроочистку

Расход водорода на гидрогенолиз сераорганических соединений

$$G_1 = \sum m_i \cdot \Delta S_i \quad (7)$$

где G_1 – расход 100% водорода, % масс. на сырье,

m – коэффициент, зависящий от характера сернистых соединений

Таблица 1 - Значение коэффициента m в зависимости от сернистых соединений

Характер сернистых соединений	H ₂ S	S (эл)	RSH	R-S-R	R-S-S-R	C _n H _{2n-4} S	C _n H _{2n} S
m	0	0,0625	0,062	0,125	0,0938	0,25	0,125

Расход водорода на гидрирование непредельных углеводородов

$$G_2 = \frac{2 \cdot \Delta G_n}{M_c} \quad (8)$$

где G_2 – расход 100%-го водорода, % (мас.) на сырье

ΔG_n – разность содержания непредельных углеводородов в сырье и гидрогенизате, % (мас.) на сырье.

M_c – молекулярная масса сырья

Степень гидрирования непредельных углеводородов и гидрогенолиза сернистых соединений одинакова $\chi_n = \chi_s$

$$\Delta G_n = \chi_n \cdot G_n \quad (9)$$

$$M = \frac{44.29 \cdot \rho_{15}^{15}}{1.03 - \rho_{15}^{15}} \quad (10)$$

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

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0.0035}{\rho_4^{20}} \quad (11)$$

Расход водорода на гидрирование ароматических соединений:

$$G_3 = \frac{2 \cdot n \cdot \Delta C_{ap}}{M_c} \quad (12)$$

где n - число молекул водорода, участвующих в гидрировании ненасыщенных связей в молекуле,

M_c - молекулярная масса сырья.

Расход водорода на деалкилирование ароматических соединений:

$$G_4 = \frac{2 \cdot \Delta X}{M_c} \quad (13)$$

где ΔX - степень деалкилирования, % мас.

M_c - молекулярная масса сырья.

На основании литературных данных можно принять: количество ароматических углеводородов, гидрируемых в процессе $\Delta C_{ap} = 3-7$ % мас. на сырье, степень деалкилирования $\Delta X = 3-5$ % мас. на сырье.

Потери водорода от растворения в гидрогенизате

$$G_5 = \frac{x'_{H_2} \cdot M_{H_2} \cdot 100}{x'_{H_2} \cdot M_{H_2} + (1 - x'_{H_2}) \cdot M_z} \quad (14)$$

где x'_{H_2} - мольная доля водорода, растворенного в гидрогенизате

M_z - молекулярная масса гидрогенизата, можно рассчитать по формуле 10.

Мольную долю водорода, растворенного в гидрогенизате, можно рассчитать из условия фазового равновесия в газосепараторе высокого давления:

$$x'_{H_2} = \frac{y'_{H_2}}{K_p} \quad (15)$$

где y'_{H_2} - мольные доли водорода в паровой фазе,

K_p - константа фазового равновесия.

Для условий газосепаратора первой ступени при температуре и давлении находим константу фазового равновесия водорода по приложению 4.

Потери водорода за счет диффузии водорода через стенки аппаратов и утечки через неплотности (механические потери)

Потери составляют около 1% от общего объема циркулирующего газа.

$$G_6 = \frac{0,01 \cdot X \cdot M_{H_2} \cdot 100}{22,4 \cdot \rho_4^{20}} \quad (16)$$

где X - кратность циркуляции ВСГ.

Потери водорода с отдувом

На установку подается водородсодержащий газ, получаемый на установке каталитического риформинга, в котором концентрация водорода колеблется от 70 до 85 % об. В приложении 5 приведен состав ВСГ, полученный на установках каталитического риформинга.

Уменьшение концентрации водорода способствуют следующие факторы:

а) химическое потребление водорода на реакции;

- б) растворение водорода в жидком гидрогенизате;
- в) образование газов гидрокрекинга

Концентрация водорода повышается за счет растворения углеводородных газов в жидком гидрогенизате и увеличения концентрации водорода в ВСГ. Для поддержания постоянного давления в системе объем поступающего и образующегося газа должен быть равен объему газа, отходящего из системы и поглощенного в ходе химической реакции.

Объемный баланс по водороду и углеводородным газам:

$$V_0 \cdot y'_0 = V_p + V_{отдуг} \cdot y' \quad (17)$$

$$V_0 \cdot (1 - y'_0) + V_{з.к.} = V_a + V_{отдуг} \cdot (1 - y') \quad (18)$$

где V_0 , V_p , $V_{отдуг}$, $V_{з.к.}$, V_a – объемы свежего ВСГ, химически реагирующего и сорбируемого гидрогенизатом водорода, отдува, газов гидрокрекинга и газов, абсорбируемых жидким гидрогенизатом, в м³/г.

y'_0 , y' – объемы концентрации водорода в свежем и циркулирующем ВСГ.

Наиболее экономичный по расходу водорода режим без отдува ВСГ можно поддерживать, если газы, образующиеся при гидрокрекинге, и газы, поступающие в систему со свежим ВСГ, полностью сорбируются в газосепараторе в жидком гидрогенизате, т.е.

$$V_0 \cdot (1 - y'_0) + V_{з.к.} < V_a \quad (19)$$

Это условие способствует увеличению концентрации водорода в свежем ВСГ, уменьшению реакций гидрокрекинга и повышение давления в системе.

Расчет ведем на 100 кг исходного сырья, так как при этом абсолютные значения расходных показателей (в % масс.) можно использовать с размерностью в кг.

$$V_0 = \frac{22,4 \cdot \rho_{H_2}}{M_{H_2}} \quad (20)$$

где $\rho_{H_2} = 0,387$ кг/м³

$$V_{з.к.} = \frac{22,4 \cdot \rho_{з.к.}}{M_{з.к.}} \quad (21)$$

где $M_{з.к.}$ – средняя молекулярная масса газов гидрокрекинга

$\rho_{г.к.}$ - плотность газов гидрокрекинга.

Количество углеводородных газов, абсорбируемых жидким гидрогенизатором, можно определить, если допустить, что ЦВСГ принятого состава находится в равновесии с жидким гидрогенизатором. Содержание отдельных компонентов в циркулирующем газе и константы фазового равновесия (находятся по приложению 4) в условиях газосепаратора представляются в виде таблицы 2.

Таблица 2 – Состав циркулирующего газа

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
Содержание компонента y' , мол. доля				
Константа фазового равновесия K_{pi}				
Содержание компонента x' , мол. доля				
Молекулярная масса M_i				
Количество абсорбированного компонента g_{ai}				
Объем компонента V_{ai} , м ³				

Количество абсорбированного компонента i в кг на 100 кг гидрогенизатора:

$$g_{ai} = \frac{x_i \cdot M_i \cdot 100}{M_z} \quad (22)$$

Объем компонента i (м³ на 100 кг гидрогенизатора):

$$V_{ai} = \frac{22.4 \cdot g_i}{M_i} \quad (23)$$

Если выполняется требование, возможна работа без отдува части циркулирующего ВСГ.

Таким образом, общий расход водорода в процессе гидроочистки будет складываться из водорода, поглощаемого при химической реакции, абсорбируемого в сепараторе высокого давления и механически теряемого:

$$G_{H_2} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 + G_5 + G_6 \quad (24)$$

Расход свежего ВСГ на гидроочистку

$$G_{H_2}^o = \frac{G_{H_2}}{x} \quad (25)$$

где x – содержание водорода в свежем водородсодержащем газе, % мас.

Полученные значения расхода водорода и свежего ВСГ будут использованы

при составлении материального баланса установки и реактора гидроочистки.

Материальный баланс установки

Часовая производительность равна

$$G = \frac{G_{\text{год}} \cdot 1000}{24 \cdot n} \quad (26)$$

где n – количество дней работы установки.

Выход сероводорода

$$B_{H_2S} = \frac{\Delta S \cdot M_{H_2S}}{M_S} \quad (27)$$

Балансовым сероводородом поглощается водорода

$$B_{H_2} = B_{H_2S} - \Delta S \quad (28)$$

Количество водорода, вошедшего при гидрировании в состав вакуумного газойля топлива

$$B_{H_2\text{вз}} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 - B_{H_2} \quad (29)$$

Уточненный выход гидроочищенного вакуумного газойля

$$B'_{\text{вз}} = B_{\text{вз}} + B_{H_2\text{вз}} \quad (30)$$

Выход сухого газа, выводимого с установки

$$B_{\text{сг}} = G_{H_2}^o \cdot (1 - C_{H_2}) + B_{\text{с}} + G_5 \quad (31)$$

Материальный баланс установки приводим в виде таблицы 3.

Таблица 3 – Материальный баланс установки

Компоненты	Расход			
	% масс	кг/час	т/сутки	т/год
Взято				
Фракция вакуумного газойля				
Водородсодержащий газ				
в том числе 100% H ₂				
Итого:				
Получено				
Гидроочищенная фракция вакуумного газойля				
Сероводород				
Сухой газ				
Бензиновая фракция				
Дизельная фракция				
Потери				
Итого:				

5. Расчёт реактора

В реактор поступает сырьё, свежий водородсодержащий газ и циркулирующий водородсодержащий газ (ЦВСГ). Примерный состав ЦВСГ приведен в приложении 5.

Таблица 4 – Состав ЦВСГ

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
Мольная доля y'					
Массовая доля y					
M_i					
$\Sigma M_i \cdot y'$					
$\Sigma M_i \cdot y$					

Средняя молекулярная масса ЦВСГ M_u

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья

$$G_u = \frac{100 \cdot X \cdot M_u}{22,4 \cdot \rho_4^{20}} \quad (32)$$

где X - кратность циркуляции ВСГ к сырью, м³/м³

M_u - средняя молекулярная масса ЦВСГ, г/моль

ρ_4^{20} - относительная плотность сырья.

На основе данных материального баланса гидроочистки (табл. 3) составляем материальный баланс реактора.

Таблица 5 - Материальный баланс реактора

Компоненты	% масс	кг/час
Взято:		
Фракция вакуумного газойля		
Свежий водородсодержащий газ		
Циркулирующий водородсодержащий газ		
Итого:		
Получено:		
Гидроочищенная фракция вакуумного газойля		
Сероводород		
Сухой газ		
Бензиновая фракция		
Дизельная фракция		
Циркулирующий водородсодержащий газ		
Потери		
Итого:		

Уравнение теплового баланса реактора гидроочистки

$$Q_{\text{прих}} = Q_{\text{расх}} \quad (33)$$

$$Q_c + Q_{\text{ц}} + Q_s + Q_{\text{ар}} + Q_{\text{деал}} = \Sigma Q_{\text{см}} + Q_{\text{всг}} \quad (34)$$

где Q_c , $Q_{\text{ц}}$ – тепло, вносимое в реактор со свежим сырьем и водородсодержащим газом;

Q_s , $Q_{\text{н}}$, $Q_{\text{ар}}$, $Q_{\text{деал}}$ – тепло, выделяемое при протекании реакций гидрогенолиза сернистых и гидрирования непредельных соединений, при гидрировании ароматических углеводородов, выделяющееся при деалкилировании ароматических углеводородов;

$\Sigma Q_{\text{см}}$ – тепло, отводимое из реактора реакционной смесью;

$Q_{\text{всг}}$ – тепло, отводимое холодным ВСТ

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

$$G \cdot \bar{c} \cdot t_0 + \Delta S \cdot q_s + \Delta c_H \cdot q_H + \Delta C_{\text{ар}} \cdot q_{\text{ар}} + \Delta X \cdot q_{\text{деал}} = G \cdot \bar{c} \cdot t + Q_{\text{всг}} \quad (35)$$

$$Q_{\text{всг}} = G \cdot \bar{c} \cdot t - (G \cdot \bar{c} \cdot t_0 + \Delta S \cdot q_s + \Delta C_{\text{ар}} \cdot q_{\text{ар}} + \Delta X \cdot q_{\text{деал}}) \quad (36)$$

где G – суммарное количество реакционной смеси, % мас.;

$\bar{c}$ – средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К);

ΔS , Δc_H – количество серы и непредельных углеводородов, удаленных из сырья, % масс.;

t , t_0 – температура на входе и выходе из реактора;

q_s , q_H , $q_{\text{ар}}$, $q_{\text{деал}}$ – тепловые эффекты реакций, кДж/кг.

Принимаем температуру выхода газопродуктовой смеси больше на 5-15 °С по сравнению с температурой входа.

Количество тепла, выделяемое при гидрогенолизе сернистых соединений (на 100 кг сырья), при заданной глубине обессеривания составит:

$$Q_s = \Sigma g_{si} \cdot q_{si} \quad (37)$$

где g_{si} – количество разложенных сероорганических соединений, кг;

q_{si} – тепловые эффекты гидрогенолиза отдельных сероорганических соединений, кДж/кг.

Таблица 6 - Тепловые эффекты гидрогенолиза

	Меркаптановая сера	Сульфидная сера	Дисульфидная сера	Тиофеновая сера
q , кДж/кг	2100	3500	5060	8700

Количество тепла, выделяемое при гидрировании непредельных углеводородов (на 100 кг сырья), равно 126 кДж/моль.

$$Q_n = \frac{\Delta G_n \cdot q_n}{M} \quad (38)$$

Количество тепла, выделяемое при гидрировании ароматических углеводородов (на 100 кг сырья) при заданной глубине составит:

$$Q_{ap} = \frac{C_{ap} \cdot q_{ap}}{M_c} \quad (39)$$

где C_{ap} – количество гидрированных ароматических соединений, кг;

q_{ap} – тепловой эффект гидрирования ароматических углеводородов, кДж/кг.

$$q_{ap} = 214 \text{ кДж/моль.}$$

Количество тепла, выделяемое при деалкилировании ароматических углеводородов (на 100 кг сырья) при заданной глубине составит:

$$Q_{deal} = \frac{\Delta X \cdot q_{deal}}{M_c} \quad (40)$$

где ΔX – количество деалкилированных ароматических соединений, кг;

q_{deal} – тепловой эффект деалкилирования ароматических углеводородов, кДж/кг. $q_{deal} = 50 \text{ кДж/моль.}$

Так как сырье имеет высокую температуру кипения, то в реактор поступает парожидкостная смесь. Состав газосырьевой смеси приведен в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Состав сырья реактора

Компоненты	Фракция вакуумного газойля		Компоненты	Свежий водородсодержащий газ		Циркулирующий водородсодержащий газ	
	% мас. на поток	Расход, кг/ч		% мас. на поток	Расход, кг/ч	% мас. на поток	Расход, кг/ч
Фракция 1			H ₂				
Фракция 2			CH ₄				
Фракция 3			C ₂ H ₆				
...			C ₃ H ₈				
Фракция i			ΣC ₄ H ₁₀				
Итого:							

Таблица 8 – Общий состав сырья реактора

Компоненты	Расход	
	кг/ч	% мас.
H ₂		
CH ₄		
C ₂ H ₆		
C ₃ H ₈		
ΣC ₄ H ₁₀		
Фракция 1		
Фракция 2		
Фракция 3		
...		
Фракция i		

Определение мольного состава паровой и жидкой фаз.

Основа для расчета уравнение равновесного состава газовой и жидкой части сырья на входе в аппарат:

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (41)$$

где y_i - мольная доля i-го компонента в парах;

K_i - константа фазового равновесия i-го компонента.

Для углеводородов:

$$K_i = \frac{P_i}{P} \quad (42)$$

где P_i - упругость паров i-го компонента;

P - давление в реакторе.

Давление насыщенных паров углеводородных фракций вычисляем по формуле Ашворта:

$$\lg P = 2,68 \left(1 - \frac{f(T)}{f(T_0)} \right) \quad (43)$$

где $f(T)$ - функция температуры:

$$f(T) = \frac{1250}{\sqrt{T^2 - 108000} - 307.6} - 1 \quad (44)$$

T - температура на входе в реактор;

T_0 - температура кипения фракции при атмосферном давлении.

При заданном давлении и температуре определяется мольный состав паровой и жидкой фаз, а также мольная доля отгона.

Методика расчета приведена ниже. Основные уравнения для расчета:

$$x'_i = \frac{x_{Fi}}{1 + e'(K_i - 1)}; \quad \sum x_i = 1 \quad (45)$$

$$y'_i = \frac{K_i \cdot x_{Fi}}{1 + e'(K_i - 1)}; \quad \sum y_i = 1 \quad (46)$$

где x_i - содержание компонента в жидкой фазе при равновесии;

y_i - содержание компонента в паровой фазе при равновесии;

e' - мольная доля отгона.

Массовая доля отгона определяется по уравнению

$$e = e' \frac{M_y}{M_c} \quad (47)$$

Мольные концентрации компонентов в паровой и жидкой фазах пересчитываются в массовые по уравнениям:

$$x_i = \frac{x'_i \cdot M_i}{M_x} \quad (48)$$

$$y_i = \frac{y'_i \cdot M_i}{M_y} \quad (49)$$

где M_i - молекулярная масса компонента

M_c - средняя молекулярная масса исходного сырья,

M_x - средняя молекулярная масса жидкой равновесной фазы,

Таблица 10 – Теплоемкость индивидуальных компонентов

Показатель	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
c_{p_i} , кДж/(кг·К)	14,57	3,35	3,29	3,23	3,18
y_i , масс. доля	0,192	0,427	0,201	0,103	0,077

Теплоемкость жидких углеводородов определяем по формуле Крега:

$$c_{жс} = \frac{4,187}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,403 + 0,00081 \cdot t) \quad (51)$$

Теплоемкость углеводородов паровой фазе определяем по формуле:

$$c_n = \frac{I}{t} \quad (52)$$

где I - энтальпия паровой фазы, кДж/кг

t - температура, при которой определена энтальпия, °С.

Энтальпия нефтяных паров при повышенных давлениях уменьшается, так как уменьшается теплота испарения, поэтому вводится поправка на давление.

Энтальпию паров определяем по формуле Воинова:

$$I^n = 4,187((50,2 + 0,109 \cdot t + 0,00014 \cdot t^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 73,8) \quad (53)$$

Поправку на давление находим по значениям приведенных температур и давления.

Абсолютная критическая температура сырья определяется с использованием графика, представленного в приложении 6.

Характеризующий фактор определяем по формуле:

$$K = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T_{cp}}}{\rho_{15}^{15}} \quad (54)$$

Приведенная температура:

$$T_{np} = \frac{T}{T_{кр}} \quad (55)$$

Критическое давление сырья вычисляем по формуле:

$$P_{кр} = \frac{6,3 \cdot T_{кр}}{10 \cdot M} \quad (56)$$

Приведенное давление:

$$P_{np} = \frac{P}{P_{кр}} \quad (57)$$

Для найденных значений T_{np} и P_{np} находим по приложению 7 значение

$$\frac{\Delta I \cdot M}{T}$$

Откуда затем находим ΔI

Энтальпия сырья с поправкой на давления равна:

$$I_n^t = I_n^n - \Delta I \quad (58)$$

Средняя теплоемкость потока:

$$c = \frac{c_n \cdot G_n + c_{жс} \cdot G_{жс}}{G_n + G_{жс}} \quad (59)$$

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется в ходе процесса [12].

Количество ВСГ поступающего на охлаждение составит:

$$Q_{всг} = \frac{Q_{всг}}{c_{всг} (t - t_1)} \quad (60)$$

где $c_{всг}$ - теплоемкость циркулирующего водородсодержащего газа, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$

t - температура ЦВСГ на выходе из реактора, °С;

t_1 - температура ЦВСГ на входе в реактор, °С.

Принимаем температуру ЦВСГ на входе в реактор равной $t_1 = 50-75$ °С.

Таблица 11 – Расчет теплоемкости ЦВСГ

	c_i , кДж/(кг·К)	x_i	$c_i \cdot x_i$
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₆			
C ₃ H ₈			
ΣC ₄ H ₁₀			
Итого			

Расчет объема катализатора:

Для расчета объема слоя катализатора используем формулу:

$$V_{\kappa} = \frac{G_c}{\rho_c^{20} \cdot v} \quad (61)$$

где v – объемная скорость подачи сырья, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

Расчет размеров реактора

Принимаем цилиндрическую форму реактора и соотношение высоты слоя катализатора к диаметру равным 2:1.

$$V_{\kappa} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot H}{4} = \frac{\pi \cdot D^3}{2} \quad (62)$$

Диаметр реактора равен

$$D = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot V_{\kappa}}{\pi}} \quad (63)$$

Полученный диаметр округляем до ближайшего большего из стандартных диаметров (800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800, 3000, 3200, 3400, 3600, 3800, 4000, 4500, 5000 мм).

Высота слоя катализатора:

$$H_{\text{кат}} = \frac{4 \cdot V_{\kappa}}{\pi \cdot D^2} \quad (64)$$

Общая высота реактора:

$$H = H_{\text{цил}} + H_{\text{дн}} \quad (65)$$

где $H_{\text{цил}}$ – высота цилиндрической части, м;

$H_{\text{дн}}$ – высота двух полусферических днищ, м;

$$H_{\text{дн}} = D \quad (66)$$

$$H_{\text{цил}} = H_{\text{кат}} + H_{\text{фи}} + H_{\text{вв}} + H_{\text{распр}} \quad (67)$$

где $H_{\text{фи}} = 0,6-1,0$ – высота слоя фарфоровых шариков, м;

$H_{\text{вв}} = 0,5-0,8$ – высота распределительного устройства для ввода водорода,

м;

$H_{\text{распр}} = 0,2-0,5$ – высота распределительной тарелки наверху реактора, м.

Определение диаметра штуцеров ввода и вывода сырья

Рассчитывается объемный расход сырья на входе и выходе из реактора при

соответствующих температурах и давлениях.

$$V = V_c + V_u \quad (68)$$

где V_c - объем сырья, м³/ч;

где V_u - объем циркулирующего газа, м³/ч;

$$V_c = \frac{G_c \cdot 22,4 \cdot z_c (t_{cp} + 273)}{M_c \cdot P \cdot 273} \quad (69)$$

где, G_c - расход сырья в реакторе, кг/ч;

z_c - коэффициент сжимаемости (определяется по приложению 8);

t_{cp} - средняя температура в реакторе, °С;

P - давление в реакторе, Па.

Объем циркулирующего газа

$$V_u = \frac{G_u \cdot 22,4 \cdot z_u (t_{cp} + 273)}{M_u \cdot P} \quad (70)$$

Допустимая скорость движения потока при подаче сырья в реактор равна $w = 0,6$ м/с.

Допустимая скорость движения потока на выходе из реактора равна $w = 1,2$ м/с.

Минимальный диаметр штуцера равен

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot V}{\pi \cdot w \cdot 3600}} \quad (71)$$

Полученный диаметр округляем в большую сторону до ближайшего стандартного. Стандартный ряд диаметров: 40, 50, 65, 80, 100, 125, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 1000 мм.

Расчет потери напора в слое катализатора

Гидродинамический расчет проводится с целью определения полной потери давления на выходе из аппарата. Суммарная потеря давления в реакторе включает перепады давления: в слое катализатора, в слое фарфоровых шариков, на местных сопротивлениях.

Потерю напора в слое катализатора вычисляем по формуле:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{0,1 \cdot \mu \cdot u}{d^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho \cdot u^2}{\varepsilon^3 \cdot d \cdot g} \quad (72)$$

где ε - порозность слоя

u - линейная скорость движения потока, фильтрующегося через слой катализатора, м/с;

μ - динамическая вязкость, Па·с;

d - средний диаметр частиц, м;

ρ - плотность газа, кг/м³.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\gamma_n}{\gamma_k} \quad (73)$$

где, γ_n - насыпная плотность катализатора, кг/м³

γ_k - кажущаяся плотность катализатора, кг/м³

Если насыпная и кажущаяся плотности катализатора неизвестны, то порозность слоя катализатора определяется по графику приведенном в приложении 9 в зависимости от соотношения среднего диаметра гранулы катализатора и диаметра аппарата.

Линейная скорость потока:

$$u = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot D^2} \quad (74)$$

где V - объем реакционной смеси, включающий объем сырья V_c и объем циркулирующего водородсодержащего газа V_u

Динамическую вязкость смеси определяют по средней молекулярной массе:

$$M_{cp} = \frac{\frac{G_c + G_z}{\frac{G_c}{M_c} + \frac{G_z}{M_z}}}{\quad} \quad (75)$$

где G_c , G_z - расход сырья и ВСТ, кг/ч;

M_c , M_z - молекулярные массы сырья и ВСТ, г/моль.

По уравнению Фроста находим динамическую вязкость смеси:

$$\mu = T(6,6 - 2,25 \cdot \lg M) \cdot 10^{-8} \quad (76)$$

Потерю напора в слое фарфоровых шаров вычисляем по той же формуле,

что и для слоя катализатора.

Фарфоровые шары располагаются над и под слоем катализатора. Средний диаметр шариков $d_{ш} = 15$ мм, насыпная плотность $\gamma_n = 1800$ кг/м³, кажущаяся плотность $\gamma_k = 2700$ кг/м³.

Расчет потери напора на местных сопротивлениях

В расчете учитываются местные сопротивления при расширении потока на входе в реактор и сужении потока на выходе.

Коэффициенты местного сопротивления определяются по приложению 10.

Перепад давления рассчитывается по формуле:

$$\Delta P_{м.с.} = \xi_{вх} \frac{\rho_{п.вх.} \cdot w_{вх}^2}{2} + \xi_{вых} \frac{\rho_{п.вых.} \cdot w_{вых}^2}{2} \quad (77)$$

где $\xi_{вх}$, $\xi_{вых}$ - коэффициенты местного сопротивления,

$\rho_{п.вх.}$, $\rho_{п.вых.}$ - плотности паров на входе и выходе из реактора, кг/м³;

$w_{вх}$, $w_{вых}$ - скорости паров на входе и выходе из реактора, м/с.

$$\rho = \frac{G}{3600 \cdot V} \quad (78)$$

$$w_{вх} = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot D^2} \quad (79)$$

где D - диаметр штуцера, м.

Потери напора не должны превышать 0,2-0,3 МПа.

6. Расчет остального оборудования

6.1 Расчёт сепараторов

Методику расчета сепараторов можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенных в списке рекомендуемой литературы.

6.2 Расчет ректификационной колонны

Методику расчета ректификационных колонн можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенных в списке рекомендуемой литературы.

6.3 Расчет трубчатой печи

Методику расчета трубчатой печи можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенных в списке рекомендуемой литературы.

6.4 Расчет теплообменных аппаратов

В этом разделе производится расчет теплообменников-утилизаторов тепла, а также холодильников и конденсаторов-холодильников. При разработке технологической схемы, должны учитываться некоторые требования, одним из которых является максимальная утилизация тепла на установке. Для охлаждения и конденсации продуктов переработки нужно по возможности больше использовать аппараты воздушного охлаждения.

Методика расчета теплообменников, конденсаторов, холодильников дана в литературе, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

6.5 Расчет насосов и компрессоров

Методику расчета насосов и компрессоров можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенных в списке рекомендуемой литературы.

Список рекомендуемой литературы

1. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. - 334 с.
2. Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив. – Л.: Химия, 1977, - 160 с.
3. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. Казань: Изд-во Казан, гос. технол. ун-та, 2008 - 103 с.
4. Радченко Е. Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М. Химия, 1987. - 224 с.
5. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. 3-изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1979 г. - 344 с.
6. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства / А.Н. Старцев; Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. - Новосибирск : Академическое изд-во ТесЛ 2007. - 206 с.
7. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа. – Под ред. Б. И. Бондаренко. М.: Химия, 1983. - 128 с.
8. Справочник нефтепереработчика: Справочник / Под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко и М.Г. Рудина. Л.: Химия, 1986. - 648 с.
9. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. 2011 - 328 с.
10. Эрих В.Н. Расина М.Г. Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Изд. 2-е, пер. Л., «Химия», 1977. - 424 с.
11. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов, Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
12. Кремнева Т.В., Лукьянов В.А., Щелкунов В.А. Технологический расчет реакторного блока установки гидроочистки дизельного топлива. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004, - 63 с.
13. В.М. Капустин, М.Г. Рудин, А.М. Кудинов Основы проектирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий / М.: Химия (РГУ нефти и газа им. Губкина), 2012. - 440 с.

14. Танатаров М. А. Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия. 1987. - 352 с.
15. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья: Метод. Указ. По курсовому и дипломному проектированию / Самар. Политех. Ин-т: Сост. В.Г. Дырин, В.Г. Власов. Самара, 1991. - 43 с.
16. Чернышева Е.А., И.В. Сизова. Технологический расчет процесса гидроочистки легких дистиллятных фракций. Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 56 с.
17. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа, М.: Химия, 1973. - 256 с.
18. Кагерманов С.М., Кузнецов А.Л., Судаков Е.И. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Л.: Химия. 1974. - 342 с.
19. Жирнов Б. С. Технологический расчет нагревательных трубчатых печей. Уфа. 1987. - 56 с.
20. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. Ю. И. Дытнерского. М.: Химия, 1991. - 496 с.
21. Мановян А. К., Тараканов Г. В. Технологический расчет аппаратуры установок дистилляции нефти и ее фракций. Астрахань, АГТУ. 1998. - 141 с.



Приложение 1

Федеральное агентство по рыболовству
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Астраханский государственный технический университет»
 Система менеджмента качества в области образования, воспитания, науки и инноваций сертифицирована DQS
 по международному стандарту ISO 9001:2015

Институт нефти и газа

Направление подготовки – 18.03.01 «Химическая технология»
Профиль – «Химическая технология природных энергоносителей и
углеродных материалов»

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

КУРСОВОЙ ПРОЕКТ

Проект установки гидроочистки фракции 350-500 °С

красивой нефти

по дисциплине: «Термокаталитические процессы переработки нефти»

Допущен к защите «___» ____ 20__ г.

Руководитель проекта:

подпись

Проект выполнил:
студент гр. ДНХТб-41

Иванов И.И.

(Ф.И.О.)

подпись

Оценка, полученная на защите:

«_____»

Руководитель проекта:
к.т.н., доц. Акишина Е.С.

Члены комиссии:

_____ (_____)
 подпись *Ф.И.О.*

_____ (_____)
 подпись *Ф.И.О.*

_____ (_____)
 подпись *Ф.И.О.*

«___» _____ 2023 г.

Астрахань 2023

Последовательность расположения основных разделов
расчетно-пояснительной записки и их рубрикация

Титульный лист

Задание на проектирование

Содержание

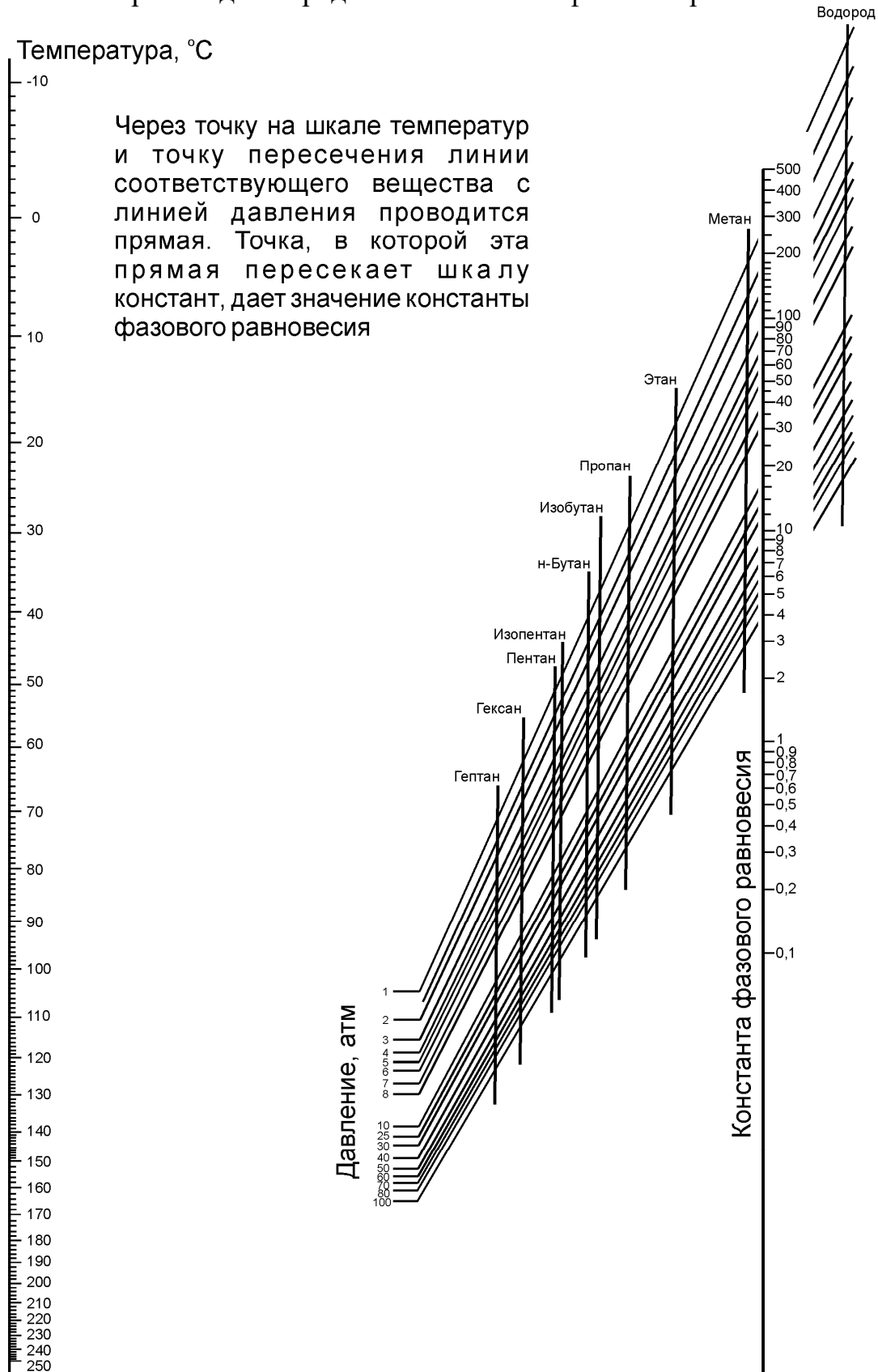
Введение

1. Теоретические основы процесса
 - 1.1 Химизм и механизм процесса
 - 1.2 Основные факторы и их влияние на процесс
 - 1.3 Катализаторы процесса гидроочистки
2. Характеристика сырья и получаемых продуктов
3. Разработка технологической схемы установки
4. Технологический расчет установки
 - 4.1 Материальный баланс установки
 - 4.2 Расчет реактора гидроочистки
 - 4.3 Расчет сепараторов
 - 4.4 Расчет ректификационной колонны
 - 4.5 Расчет печи
 - 4.6 Расчет теплообменных аппаратов
 - 4.7 Расчет насосов и компрессоров
5. Список использованных источников

Характеристика российских катализаторов гидроочистки
вакуумных дистиллятов

Наименование показателя	Значение показателя для марок			
	АГКД-400 в оксидной форме		АГКД-400 в оксидной форме	
	БН	БК	БСН	БСК
1 Массовая доля компонентов катализатора (в пересчёте на прокалённый при 600 °С катализатор), % масс., не менее:				
– оксид молибдена (MoO ₃)	10,5	10,0	10,5	10,0
– оксид никеля (NiO)	2,8	–	2,8	–
– оксид кобальта (CoO)	–	2,5	–	2,5
– сера	–	–	3,5	3,5
– пятиокись фосфора (P ₂ O ₅)	3,0	3,0	3,0	3,0
2 Массовая доля оксида натрия (Na ₂ O) (в пересчёте на прокалённый при 600 °С катализатор), %, не более	0,08	0,08	0,08	0,08
3 Насыпная плотность, г/см ³ , в пределах	0,6-0,8	0,6-0,8	0,6-0,8	0,6-0,8
4 Диаметр гранул, мм, в пределах	1,3-2,0	1,3-2,0	1,3-2,0	1,3-2,0
5 Индекс прочности, кг/мм, не менее	2,0	2,0	2,0	2,0
6 Массовая доля потерь при прокаливании при 600 °С, %, не более	5,0	5,0	–	–
7 Массовая доля влаги, %, не более	–	–	3,0	3,0
8 Активность в процессе гидроочистки вакуумного газойля при температуре 370 °С, давлении 5,0 МПа, объёмной скорости подачи сырья 1,0 ч ⁻¹ :	0,25	0,25	0,25	0,25
– остаточная массовая доля серы в гидрогенизате, %, не более				

Номограмма для определения констант фазового равновесия

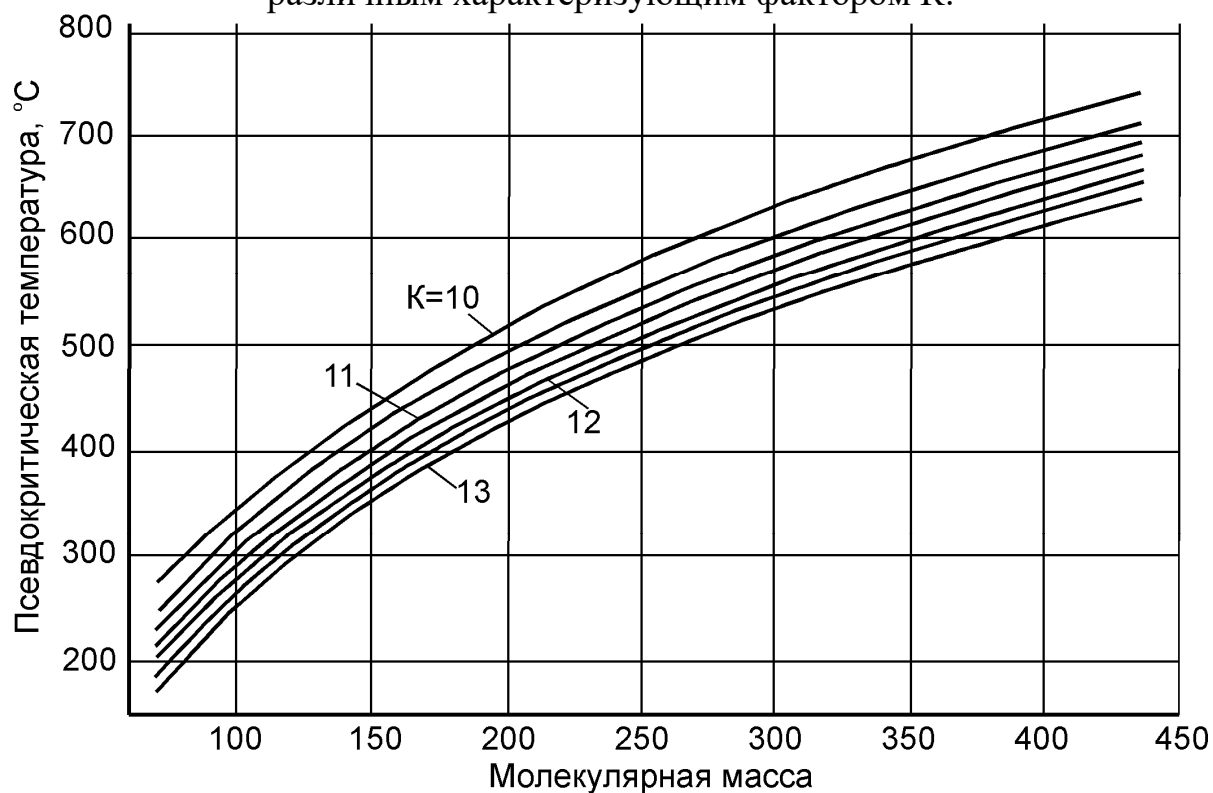


Состав водородсодержащего газа с установок каталитического риформинга

Тип установки	Состав водородсодержащего газа, % масс., % об.									Плотность газа
	водород	метан	этан	пропан	изобутан	бутан	пентан и выше	сероводород	бензин	
Л-35-11/1000	26,6	28,7	23,2	11,3	1,9	1,7	-	0,5	6,4	0,277
	81,7	11,10	4,8	1,6	0,9	0,17		0,09	0,34	
Л-35-11/300-95	20,2	33,4	1,5	9,7	19,8	-	6,2	-	9,2	0,348
	77	15,8	0,4	1,7	2,6		1,6		0,6	
Л-35-11/300	26,1	23,8	16,9	9,6	2,7	4,5	6,7	-	2,8	0,287
	83,5	9,6	3,6	1,4	0,3	0,5	0,6		0,5	
Л-35-24	25,5	25,4	25,0	14,5	4,6	-	-	0,4	4,6	0,285
	81,4	10,2	5,4	2,1	0,5			0,1	0,3	
Л-35-6	40,0	4,8	14,8	8,6	3,8	3,8	1,4	-	22,8	0,210
	93,8	1,5	2,3	0,9	0,3	0,3	0,1		0,8	
ЛК-6У	18,7	36,9	21,8	7,8	3,5	-	0,6	0,5	10,2	0,352
	73,54	18,1	5,74	1,4	0,28		0,05	0,17	0,72	

Приложение 6

График для определения псевдокритической температуры нефтяных фракций с различным характеризующим фактором К.



Приложение 7

График зависимости энтальпии нефтяных паров от приведенных температуры и давления

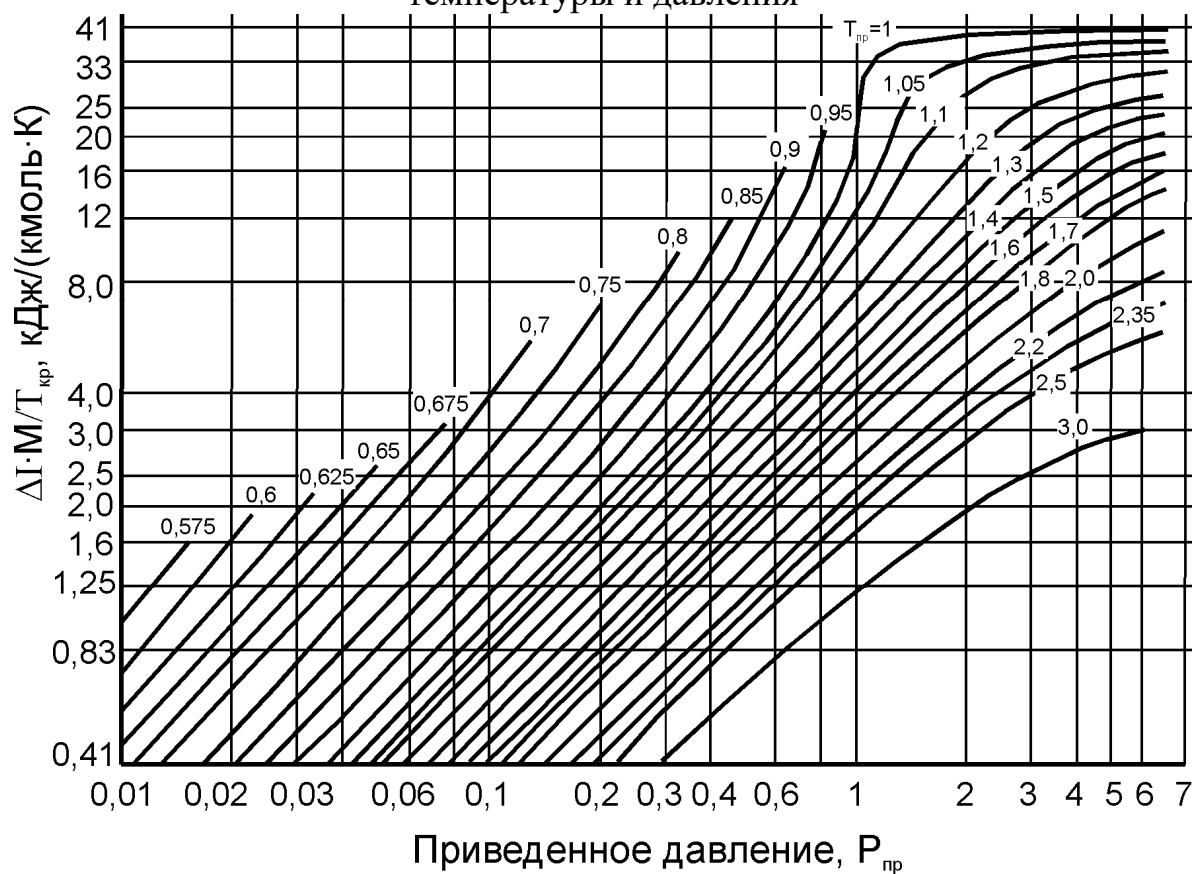


График для определения коэффициента сжимаемости

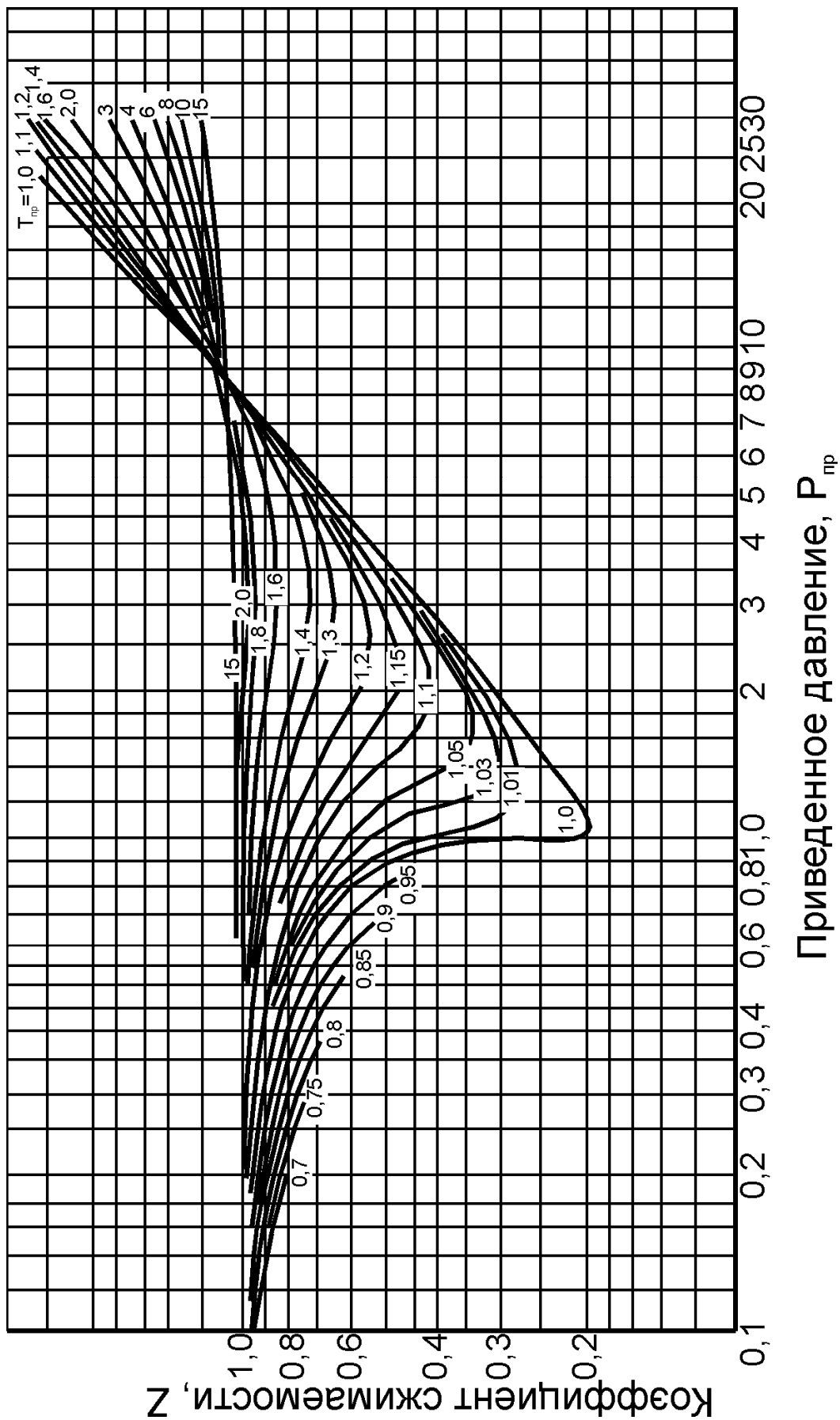
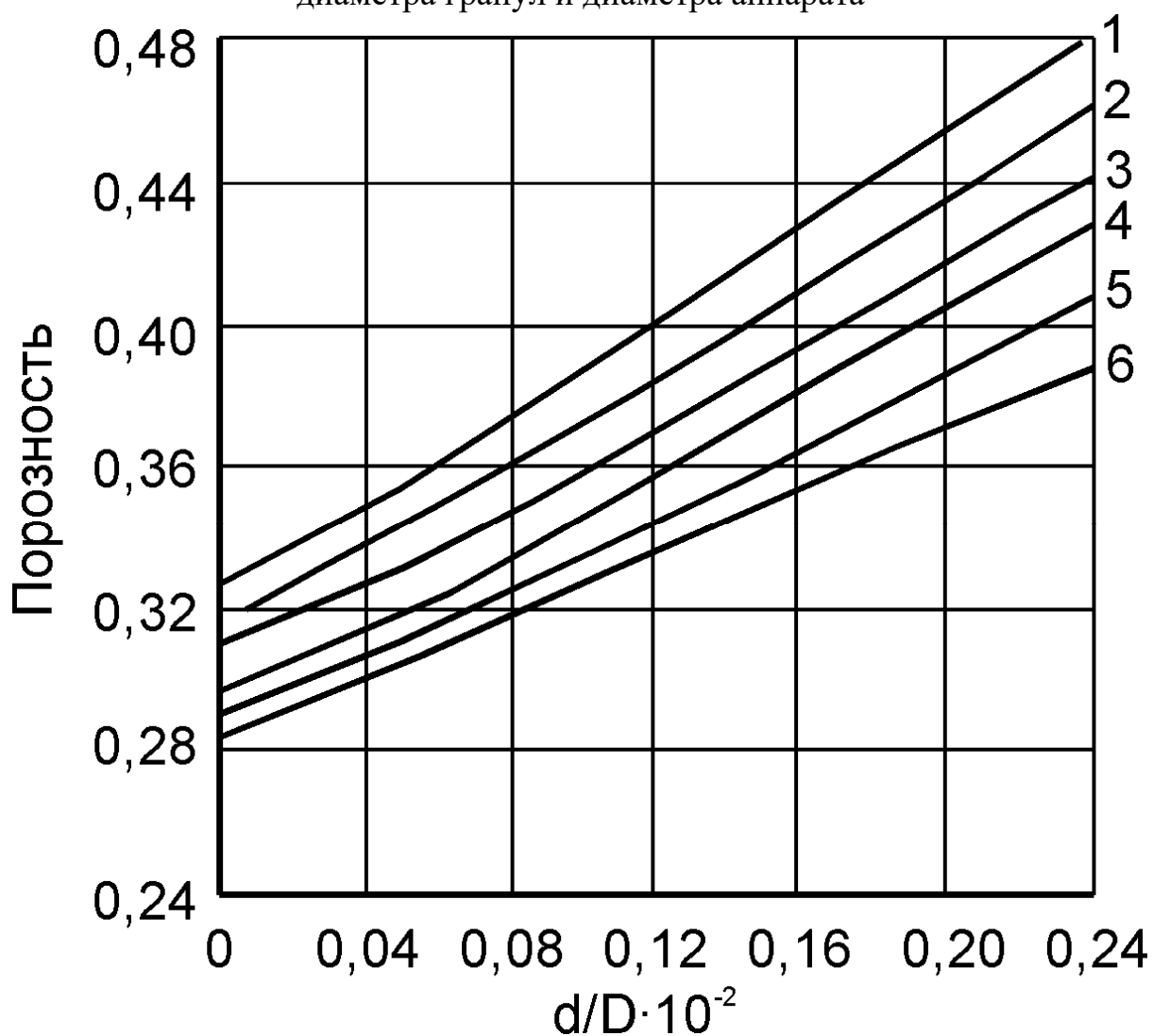
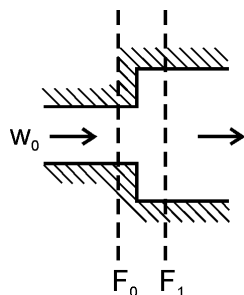


График для определения порозности слоя от соотношения
диаметра гранул и диаметра аппарата



- 1 – Гранулированный катализатор
- 2 – Таблетированный катализатор
- 3 – Гладкие сферы
- 4 – Гладкие цилиндры
- 5 – Экструзионный катализатор
- 6 – Сферический катализатор

Значения коэффициентов местного сопротивления ξ *Внезапное расширение*

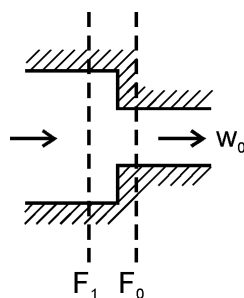
F_0 – площадь меньшего поперечного сечения, м²

F_1 – площадь большего поперечного сечения, м²

w_0 – скорость потока в меньшем сечении, м/с

$$\Delta p_{\text{расш}} = \xi \frac{w_0^2 \cdot \rho}{2}$$

$Re = \frac{w_0 \cdot d}{\nu}$	F_0 / F_1					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
100	1,70	1,40	1,20	1,10	0,90	0,80
1000	2,00	1,60	1,30	1,05	0,90	0,60
3000	1,00	0,70	0,60	0,40	0,30	0,20
3500 и более	0,81	0,64	0,50	0,36	0,25	0,16

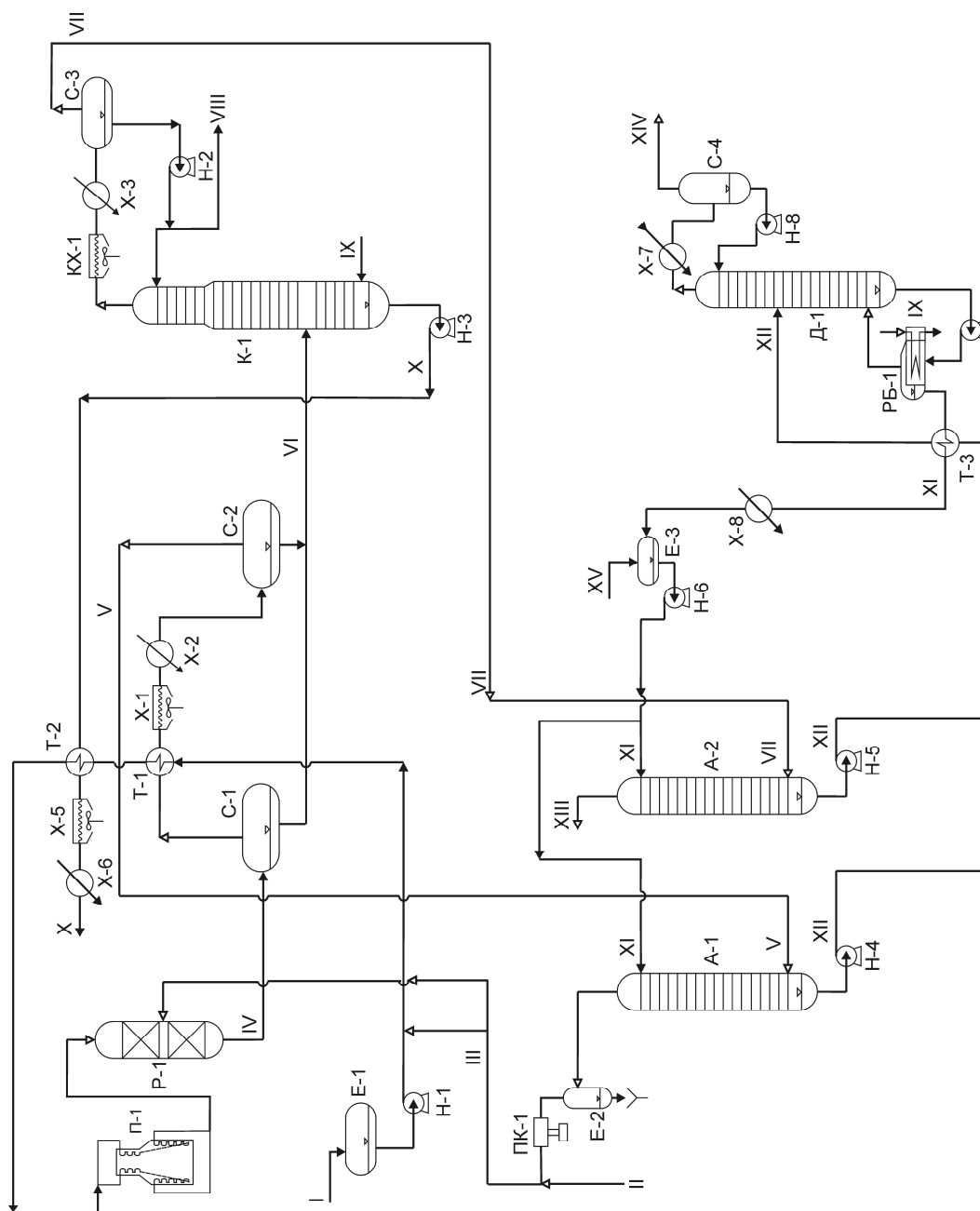
Внезапное сужение

$$\Delta p_{\text{суж}} = \xi \frac{w_0^2 \cdot \rho}{2}$$

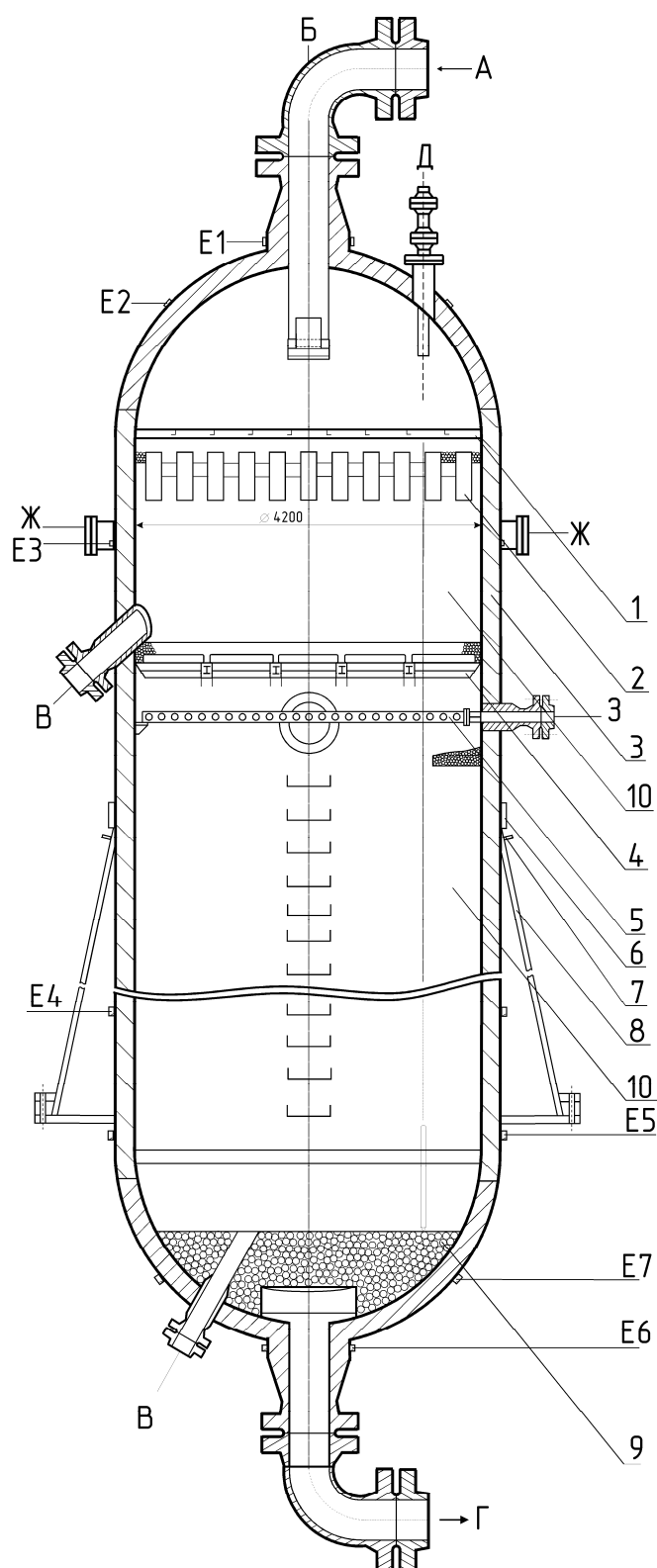
$Re = \frac{w_0 \cdot d}{\nu}$	F_0 / F_1					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
10	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
100	1,30	1,20	1,10	1,00	0,90	0,80
1000	0,64	0,50	0,44	0,35	0,30	0,24
10000	0,50	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20
100000 и более	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20

П-1 – печь, Р-1 – реактор гидроочистки, К-1 – стабилизационная колонна, А-1, А-2 – абсорберы, Д-1 – десорбер, С-1-С-4 – сепараторы, Е-1-Е-3 – емкости, Р-1 – рибойлер, Т-1-Т-3 – теплообменники, КХ-1 – конденсатор-холодильник, Х-1-Х-7 – холодильники, Н-1-Н-8 – насосы, ПК-1 – компрессор

І – сырье, ІІ – свежий ВСГ, ІІІ – газопродуктовая смесь, V – ВСГ на очистку, VI – гидрогенизат на стабилизацию, VII – углеводородный газ на очистку, VIII – легкая фракция, IX – водяной пар, X – гидроочищенный вакуумный газойль, XI – регенерированный амин, XII – насыщенный амин., XIII – углеводородный газ, XIV – сероводород, XV – свежий амин



Реактор гидроочистки фракции вакуумного газойля



- 1 – распределительная тарелка, 2 – фильтрующее устройство, 3 – корпус,
 4 – колосниковая решетка, 5 – коллектор, 6 – опорное кольцо, 7 – кольцо жесткости,
 8 – опора, 9 – защитный слой, 10 – катализатор
 А – ввод сырья, Б – люк, В – выгрузка катализатора, Г – вывод продуктов,
 Д – ввод термодатчика, Е1-Е7 – бобышки для поверхностной термодатчиков,
 Ж – монтажные штуцера, З – ввод холодной воды

ДЛЯ ЗАМЕТОК