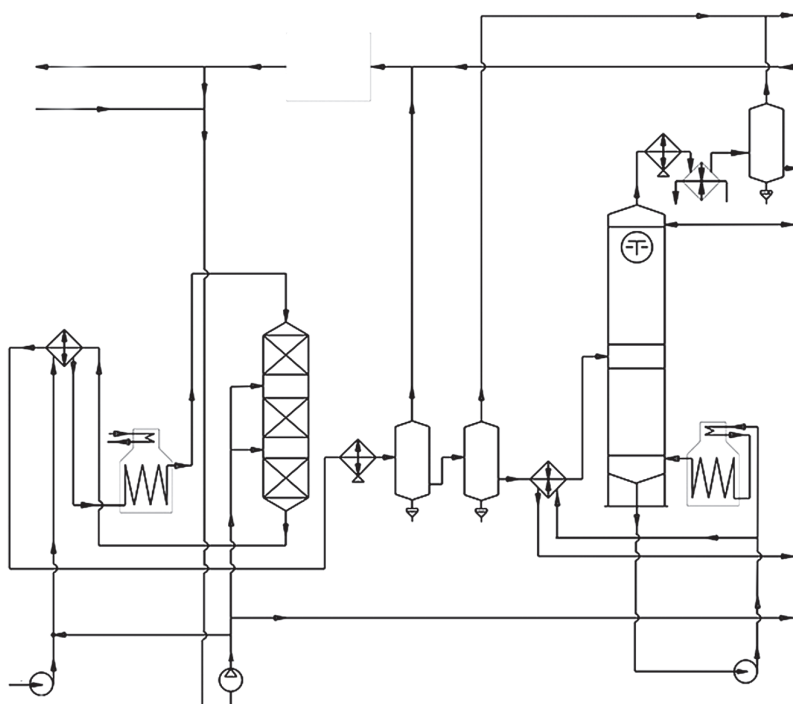


В. Г. ВЛАСОВ

# ГИДРОГЕНИЗАЦИОННАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

*Учебное пособие*



Москва Вологда  
«Инфра-Инженерия»  
2021

УДК 665.7  
ББК 65.305.14  
В58

*Автор выражает искреннюю признательность А. А. Пимерзину  
за помощь в выполнении данной работы.*

**Власов, В. Г.**

**В58** Гидрогенизационная переработка нефтяных фракций : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 156 с. : ил., табл.  
ISBN 978-5-9729-0560-7

Рассмотрены технологические схемы и операции широко применяемых и перспективных инновационных процессов гидроочистки, гидрообессеривания и гидрокрекинга нефтяного сырья, а также параметры и катализаторы процесса. Даны рекомендации по составлению материальных балансов и расчету основного оборудования технологических установок гидрогенизационных процессов.

Для студентов, аспирантов и преподавателей нефтехимических специальностей.

УДК 665.7  
ББК 65.305.14

ISBN 978-5-9729-0560-7 © Власов В. Г., 2021  
© Издательство «Инфра-Инженерия», 2021  
© Оформление. Издательство «Инфра-Инженерия», 2021

## ВВЕДЕНИЕ

Гидрогенизационные процессы – гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг – являются одними из основных производственных процессов современных нефтеперерабатывающих заводов и позволяют получать компоненты товарных нефтепродуктов, таких, как бензины, реактивные и дизельные топлива, флотские и топочные мазуты, смазочные масла и т.д. Особенно возрастает роль гидрогенизационных процессов при глубокой переработке сернистых и высокосернистых нефтей с получением товарных топлив современного и перспективного качества.

Проблемы углубления переработки нефти и улучшения эксплуатационных и экологических характеристик моторных топлив в настоящее время могут быть решены лишь внедрением гидрогенизационных процессов.

В первой главе настоящего пособия обсуждаются сырье, получаемые продукты и технологические схемы процессов гидроочистки, гидрообессеривания и гидрокрекинга нефтяного сырья – от бензинов до вакуумных газойлей. В качестве примера рассмотрены принципиальные технологические схемы и режим эксплуатации основного оборудования современных установок гидроочистки дизельных топлив. Один из параграфов посвящён разновидностям процесса гидрокрекинга вакуумного газойля, проектирование и строительство которого является особенно актуальным в связи с низкой глубиной переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах России. Специальный параграф посвящён инновационным технологиям получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы и повышенным цетановым числом.

Параметры и катализаторы установок гидроочистки бензиновых, керосиновых, прямогонных и вторичного происхождения дизельных топлив, вакуумных газойлей и нефтяных масел рассмотрены во второй главе пособия.

В третьей главе пособия приведены данные по выходу и качеству гидрогенизаторов, материальные балансы гидрогенизационных процессов различного нефтяного сырья.

В четвертой главе пособия даны рекомендации по составлению материальных балансов установок и реакторов, выбору конструкции и определению размеров реакторов, расчету тепловых балансов реакторов, гидравлическому расчету реакторов, расчету горизонтального и вертикального газосепараторов, колонны стабилизации, теплообменников, печей и конденсаторов-холодильников.

Настоящее пособие предназначено для выполнения курсовых и дипломных проектов новых установок, поверочного расчета и реконструкции действующих установок гидроочистки, гидрообессеривания и гидрокрекинга нефтяных фракций. Содержание проектов, объем технологических расчетов и графической части определяются заданием кафедры. Пояснительная записка и графическая часть проекта должны оформляться согласно методическим указаниям [1].

# **1. НАЗНАЧЕНИЕ, СЫРЬЕ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПРОДУКТЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УСТАНОВОК ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ**

## **1.1. ГИДРООЧИСТКА**

Выбор схемы установки гидроочистки зависит от природы исходного сырья и необходимого качества целевого продукта. Гидроочистке подвергают различное сырье, получаемое как при первичной перегонке нефти, так и в термokatалитических процессах, от легких бензинов до масел и парафинов (твердых парафиновых углеводородов).

В процессе гидроочистки происходит гидрогенолиз серо-, азот-, кислород- и металлсодержащих органических соединений и поверхностно-активных веществ. Устойчивость сернистых соединений увеличивается в ряду: меркаптаны < дисульфиды < сульфиды < тιοфены < бензотиофены << дибензотиофены. Внутри каждой группы сернистых соединений скорость обессеривания уменьшается с увеличением молярной массы. Продукты разложения сернистых соединений насыщаются водородом с образованием сероводорода и углеводородов. Гетеросоединения, содержащие азот и кислород, подвергаются гидрогенолизу с образованием аммиака и воды и, соответственно, углеводородов. Наряду с этим из нефтепродуктов удаляются металлоорганические соединения, снижается содержание непредельных и ароматических углеводородов, в результате чего улучшаются цвет и запах нефтепродукта, увеличивается высота некоптящего пламени керосиновой фракции, повышается цетановое число дизельной фракции, снижаются коксуемость, кислотность и содержание серы в нефтяных маслах, снижается содержание смолистых и серосодержащих соединений в парафинах и церезинах, облагораживается сырье каталитического крекинга и гидрокрекинга. В результате снижения

вредных примесей в товарных нефтепродуктах уменьшается коррозия двигателей внутреннего сгорания, повышается их моторесурс и уменьшается загрязнение атмосферы.

Гидроочистка бензиновых фракций, используемых в качестве сырья процессов каталитической изомеризации и каталитического риформинга, осуществляется с целью снижения в них серо, азот, кислород и металлсодержащих соединений, которые являются ядами для катализаторов на основе платины.

Гидроочистка легких бензиновых фракций НК-62 и НК-70 °С на установках каталитической изомеризации осуществляется в мягких условиях, так как в эти фракции входят в основном легкогидрирующиеся меркаптаны (метил, этил и пропилмеркаптаны) и метилсульфид; тиофен содержится в небольшом количестве. Азотистые соединения присутствуют в незначительных количествах и представлены метил, этил и пропиламинами; кислородсодержащие органические соединения практически отсутствуют.

Широкие бензиновые фракции 85–180, 105–180 °С и др., являющиеся сырьем установок каталитического риформинга при производстве компонентов высокооктановых бензинов, содержат больше меркаптанов и сульфидов с более высокой молярной массой и значительное количество производных тиофена. Кроме того, в сырье каталитического риформинга присутствуют циклические меркаптаны (например фенилмеркаптан). Азот в бензиновых фракциях находится преимущественно в виде алифатических аминов, пиррола и пиридина, а кислород представлен спиртами, эфирами, фенолами и нафтеновыми кислотами. К сырью каталитического риформинга – гидрогенизату – предъявляются жесткие требования: содержание серы не должно превышать 0,5, азота – 1,0 и металлов – 0,001 мг/кг (ppm). Отсюда понятна необходимость более жестких условий гидрооблагораживания сырья установок каталитического риформинга на блоках предварительной гидроочистки.

Гидроочистка прямогонных бензиновых фракций осуществляется на самостоятельных установках или чаще на блоках в составе установок каталитического риформинга. На этих блоках (установках) кроме глубокой гидроочистки сырья каталитического риформинга осуществляются отпарка сероводорода и воды из гидрогенизата, очистка циркулирующего водородсодержащего газа и углеводородного газа от сероводорода и регенерация насыщенного раствора амина.

Существенные трудности возникают при гидроочистке бензиновых фракций, полученных из газовых конденсатов и крекинг-бензинов. Эти трудности обусловлены высоким содержанием меркаптанов (до 60 % от содержания общей серы), которые, являясь термически нестойкими, при нагревании разлагаются с образованием непредельных соединений, склонных к конденсации и полимеризации, что приводит к отложению высокомолекулярных соединений в теплообменниках, печах и реакторах. Кроме того, в условиях гидроочистки меркаптаны могут взаимодействовать с непредельными углеводородами, образуя высокомолекулярные соединения серы. Именно поэтому для гидроочистки бензинов с высоким содержанием меркаптанов применяют специальные технологии предварительного облагораживания, целью которых является селективное гидрирование меркаптанов и диолефиновых углеводородов при умеренных температурах и давлениях [2].

В заводской практике применяют также гидроочистку бензинов вторичного происхождения (термического крекинга, коксования и висбрекинга в количествах 10–30 % мас.) в смеси с прямогонными дизельными фракциями (90–70 % мас.). При гидроочистке такого смесового сырья получают наряду с малосернистым дизельным топливом бензиновые фракции с содержанием серы 0,02–0,05 % мас. Эти бензиновые фракции отвечают требованиям, предъявляемым к сырью установок (блоков) гидроочистки каталитического риформинга. При этом гидроочистка смесового сырья осуществляется на типовых установках гидроочистки дизельных фракций. Однако необходимо учитывать

существенное увеличение нагрузки колонны ректификации (стабилизации) по парам в ее верхней – укрепляющей – части из-за возрастающего количества бензиновой фракции в сырье колонны.

Гидроочистку керосиновых фракций используют для получения компонентов реактивных топлив, которые в соответствии с требованиями стандартов должны содержать до 0,05–0,30 % общей серы и 0,001–0,005 % мас. меркаптановой серы. Реактивные топлива из всех товарных моторных топлив характеризуются наибольшим содержанием общей серы, поэтому, несмотря на то, что керосиновые фракции включают трудноудаляемые бензотиофен и его производные, их гидроочистку осуществляют при достаточно мягких условиях.

Гидрооблагораживание дизельных фракций требует более жестких условий из-за большего содержания в них бензотиофенов, дибензотиофенов и их алкилпроизводных, наиболее трудноудаляемых при гидроочистке, и низкого содержания общей серы – 350–150 ppm в современных товарных дизельных топливах. Наличие алкильных групп в молекулах бензотиофенов и дибензотиофенов осложняет их гидрообессеривание. Проблема еще больше осложняется при получении дизельных топлив с содержанием серы 50–10 ppm, пониженным содержанием полициклических ароматических углеводородов и более высоким цетановым числом.

Получению дизельных топлив с ультранизким содержанием серы (10 ppm и ниже) и высоким цетановым числом (51–55 пунктов и выше) посвящён специальный параграф настоящего методического пособия.

Целью гидроочистки вакуумных газойлей является подготовка сырья для установок каталитического крекинга. Для вакуумных газойлей характерно еще большее содержание дибензотиофенов, металлоорганических соединений и поверхностно-активных веществ. В составе вакуумных газойлей возможно наличие нафтобензотиофенов и бензонафтотиофенов, что усиливает трудности удаления серы. В процессе гидроочистки вакуумного газойля из последнего необходимо удалить



серу, азот, металлы (ванадий, никель и др.), а также смолы и асфальтены (понижить коксуемость).

При гидроочистке вакуумного газойля – фракции 350–500 °С (в условиях: давление 4–5 МПа, температура 360–419 °С и объемная скорость подачи сырья 1,0–1,5 ч<sup>-1</sup>) степень гидрообессеривания составляет 89–94 %, содержание азота снижается на 20–30 (35) %, металлов – на 75–85 %, ароматических углеводородов – на 10–12 % и коксуемость – на 65–70 % [3–5]. По другим данным [6], гидроочистка вакуумных газойлей западно-сибирских нефтей при давлении 5,0 МПа, температурах 350–400 °С и объемных скоростях подачи сырья 1,0–2,2 ч<sup>-1</sup> позволяет уменьшить содержание серы на 60–80 %, азота – на 15–25 %, тяжелых металлов – на 60–70 % и ароматических углеводородов – на 10–20 % мас.

Гидроочистка вакуумного газойля позволяет повысить эффективность работы установок каталитического крекинга, значительно сократить загрязнение атмосферы оксидами серы и уменьшить содержание серы в бензине и легком газойле каталитического крекинга. При этом выход бензина увеличивается на 10 %, выбросы оксидов серы в атмосферу сокращаются в десять раз, расход катализатора уменьшается в два раза и содержание никеля и ванадия в сырье каталитического крекинга уменьшается на 50–70 %. При каталитическом крекинге гидроочищенного сырья увеличиваются выход и октановое число бензина, снижается выход газойлей и образуется меньше кокса на катализаторе [5]. При этом существенно снижается содержание серы во всех получаемых продуктах. Влияние гидроочистки на свойства вакуумного газойля и на показатели работы каталитического крекинга показано в работе [6].

В процессе гидроочистки масляных дистиллятов происходит осветление последних (улучшается цвет), снижаются коксуемость и кислотность, уменьшается содержание серы, повышаются на 1–2 единицы индекс вязкости и стойкость к эмульгированию.

Вязкость масла, если и изменяется, то мало. При этом температура застывания может повышаться на 1–3 °С. Гидроочистке подвергают, в основном, депарафинированные рафинаты.

Гидроочистку рафинатов на алюмокобальтмолибденовом (АКМ) или алюмоникельмолибденовом (АНМ) катализаторах ведут при температурах 280–325 °С, давлении 3,5–4,0 МПа, объемных скоростях подачи сырья 1,5–3,0 ч<sup>-1</sup> и кратностях циркуляции ВСГ 250–300 для дистиллятных рафинатов и 500–600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья для остаточных рафинатов. На завершающей ступени производства доочистку масел отбеливающими глинами заменяют гидродоочисткой.

При гидроочистке парафинов и церезинов главным является гидрирование смолистых и сернистых соединений, в результате чего улучшаются цвет и стабильность, запах должен отсутствовать. Условия гидроочистки парафинов и церезинов близки к условиям гидроочистки масел.

Физико-химические основы процесса гидроочистки детально изложены в работах [7–10].

Схемы установок гидроочистки прямогонных дистиллятов и нефтепродуктов вторичного происхождения описаны в работах [6, 10–15].

Практически все типы установок гидроочистки нефтяного сырья включают реакторный блок, в состав которых входят реактор (реакторы), трубчатая печь и теплообменно-холодильная аппаратура, узлы сепарации и ректификации гидрогенизата, узел очистки водородсодержащего газа и газов реакции от сероводорода, узел приготовления рабочего водного раствора амина, чаще моно- и диэтаноламинов, и регенерации его насыщенного раствора. В последние годы стали применять метилдиэтаноламин.

Установки гидроочистки различаются по мощности, числу и размерам аппаратов единичной мощности, технологическому режиму, схемам сепарации и ректификации гидрогенизатов, вариантам использования водородсодержащего газа, а также наличием или

отсутствием узлов очистки газов водными растворами аминов и регенерации отработанных растворов.

В процессах гидроочистки бензинов применяют две схемы подачи водорода – «на проток» и «с циркуляцией». Каждая из схем имеет свои преимущества и недостатки. На установках гидроочистки керосиновых и дизельных фракций и более тяжелых нефтепродуктов применяют только циркуляционную подачу водорода в систему реакторного блока. По схеме «на проток» соотношение водород: сырье в процессе гидроочистки зависит от объема водородсодержащего газа, поступающего с установок каталитического риформинга. При применении схемы с циркуляцией водородсодержащего газа появляется возможность поддерживать нужное соотношение водород: сырье, изменяя кратность циркуляции водородсодержащего газа. Необходимый объем свежего водородсодержащего газа подают, как правило, в реакторы гидроочистки с установок каталитического риформинга. При этом подача водородсодержащего газа осуществляется по жесткой связи между установками (блоками) риформинга и гидроочистки.

Выбор схемы узла сепарации гидрогенизата определяется конкретными условиями производства. Существуют два способа сепарации гидрогенизата – холодный и горячий.

Холодная сепарация может быть двух- и одноступенчатой по давлению. Холодная сепарация по сравнению с горячей обеспечивает более высокую концентрацию водорода в циркулирующем водородсодержащем газе. Выбор ступеней сепарации зависит от давления в реакторе и колонне стабилизации гидрогенизата.

Горячая сепарация бывает двух-, трех- и четырехступенчатой по давлению. Выбор холодной или горячей сепарации водородсодержащего газа из газопродуктовой смеси определяется также ресурсами водорода на заводе. Горячая сепарация более эффективна, чем холодная, так как на установке существенно снижаются эксплуатационные

расходы – меньший расход энергии как на нагрев, так и на охлаждение. Недостатком горячей сепарации является некоторое увеличение расхода водорода из-за его растворения в горячем гидрогенизате.

Чаще на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и реже дизельных фракций применяется холодная сепарация. По этой схеме газопродуктовая смесь, выходящая из реактора гидроочистки, сначала охлаждается в сырьевых теплообменниках, затем в воздушных и водяных холодильниках до температур 30–50 °С и поступает в холодный газосепаратор высокого давления, в котором отделяется водородсодержащий газ. Жидкая фаза из сепаратора высокого давления перетекает в газосепаратор низкого давления, где выделяются углеводородные газы.

Горячая сепарация газопродуктовой смеси применяется на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти – дизельных фракций, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов, парафинов и мазутов. По этой схеме сепарации газопродуктовая смесь лишь частично охлаждается в сырьевых теплообменниках (до 230–300 °С) и поступает в горячий сепаратор высокого давления, в котором происходит отделение газопаровой фазы от жидкой. Газопаровая фаза, включающая водородсодержащий газ, газы реакции и пары бензина, охлаждается и конденсируется в теплообменниках, воздушных и водяных холодильниках и поступает в холодный сепаратор высокого давления, в котором сверху выделяется циркулирующий водородсодержащий газ, а снизу – жидкая фаза с растворенными углеводородными газами. Далее из жидкой фазы в сепараторе низкого давления выделяются углеводородные газы. Жидкая фаза из горячего сепаратора поступает в колонну ректификации (стабилизации), куда также подают жидкую фазу из холодного сепаратора низкого давления.

Недостатком установки гидроочистки с горячей сепарацией является меньшая на 5–10 % концентрация водорода в ЦВСГ, из-за чего приходится увеличивать мощность циркуляционного компрессора.

Варианты стабилизации гидрогенизатов отличаются как способом поддержания температуры в нижней части колонны, так и методом стабилизации. Разновидности сепарации и стабилизации гидрогенизатов рассмотрены в работе [16].

Узел очистки газов от сероводорода водными растворами аминов, как правило, имеется почти на всех промышленных установках гидроочистки нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводов, за исключением тех установок, где принята подача водородсодержащего газа «на проток». Технология очистки газов от кислых компонентов (схема, условия, реакции, протекающие при очистке) рассмотрена в работах [17, 18].

Технологические схемы установок гидроочистки моторных топлив практически однотипны. Они различаются используемым оборудованием и условиями его эксплуатации.

Основным отличием технологической схемы установки гидроочистки масел является наличие, кроме стабилизационной, вакуумной колонны, обеспечивающей необходимую осушку стабильного масла (практически полное испарение влаги из масла) [11, 12].

Известен процесс Hybrid компании Shell для получения базовых смазочных масел с помощью сочетания экстракции и одноступенчатой гидрогенизационной обработки (два блока), что обеспечивает значительно больший выход целевого продукта [19].

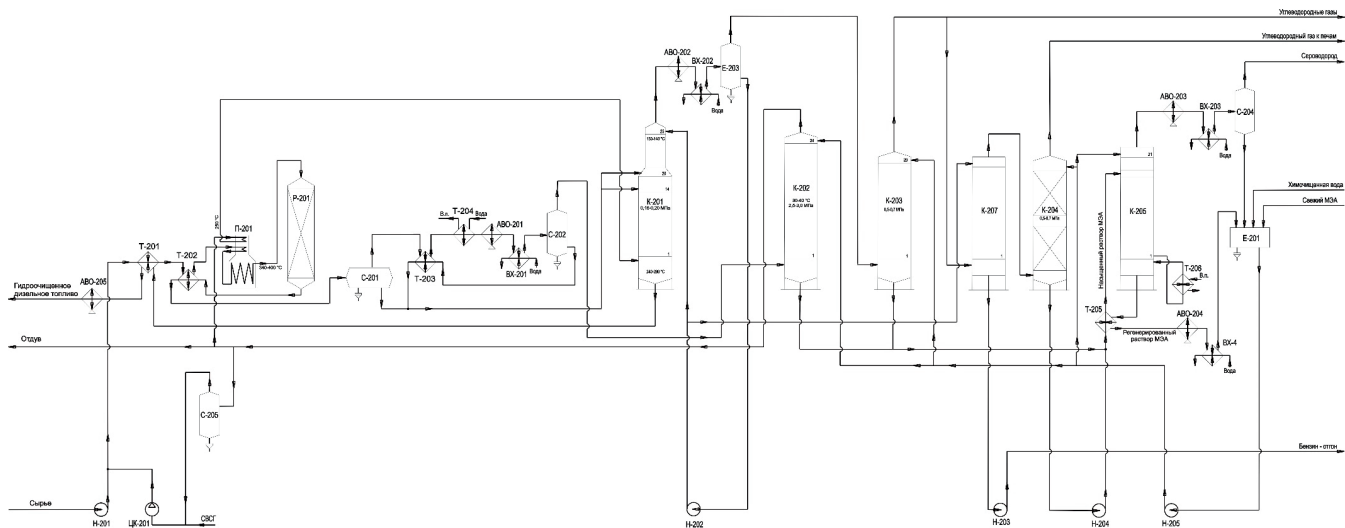
Технологические схемы установок гидроочистки различных нефтепродуктов подробно описаны в работах [8, 10, 14, 15, 19, 20, 21], а пути совершенствования отдельных узлов установок – в журналах «Нефтепереработка и нефтехимия», «Химия и технология топлив и масел»,

«Нефтегазовые технологии» и др. Различные варианты горячей сепарации гидрогенизата рассматриваются в работах [16, 22–24].

На рис. 1.1 в качестве примера представлена технологическая схема установки гидроочистки дизельных топлив ЛЧ-24/2000 производительностью 2,0 млн т/год, а в табл. 1.1 – нормы технологического режима [21]. В состав установки входят реакторный узел, узел стабилизации гидрогенизата, узел очистки циркулирующего водородсодержащего и углеводородных газов от сероводорода водным раствором амина и узел регенерации насыщенного водного раствора амина.

Сырье – фракцию 180–360 °С – смешивают с циркулирующим водородсодержащим газом (ЦВСГ), нагнетаемым центробежным компрессором ЦК-201. Газосырьевая смесь (ГСС) нагревается сначала в теплообменниках Т-201 потоком стабильного дизельного топлива, поступающего из куба стабилизационной колонны К-201, затем в теплообменнике Т-202 потоком газопродуктовой смеси (ГПС), в печи П-201 и поступает в реактор Р-201.

Реактор Р-201 изготовлен из стали 12МХ с плакирующим слоем из стали 08Х18Н10Т. Плакирующий слой непосредственно контактирует с компонентами ГСС и ГПС при температурах 360–380 °С в период реакции и при 500 °С и выше в период газовоздушной регенерации катализатора. Расчетное давление в реакторе 4,8 МПа. Диаметр реактора составляет 3815 мм, высота – 10202 мм. В реактор загружено 56 т катализатора на слой шаров разного диаметра (от 5 до 16 мм), которые находятся на опорной решетке. Над слоем катализатора засыпан слой фарфоровых шаров, которые удерживают катализатор от уноса и способствуют более равномерному распределению газосырьевой смеси по сечению реактора. Контролируют температуры ГСС на входе в реактор, ГПС на выходе из реактора и в слое катализатора.



**Рис. 1.1. Принципиальная технологическая схема установки ЛЧ-24/2000:**

Н-201–Н-205 – насосы; Т-201–Т-205 – теплообменники; Т-206 – термосифонный теплообменник; П-201 – печь; Р-201 – реактор;  
 АВО-201–АВО-205 – аппараты воздушного охлаждения; ВХ-201–ВХ-204 – водяные холодильники; С-201 – горячий сепаратор;  
 С-202 – холодный сепаратор; К-201 – колонна стабилизации; Е-203 – емкость орошения (газосепаратор);  
 К-202 – абсорбер очистки ВСГ от сероводорода; К-203 и К-204 – абсорберы очистки углеводородных газов от сероводорода;  
 К-207 – колонна для отдува сероводорода из бензина; К-205 – десорбер; Е-201 – емкость с рабочим раствором МЭА