

Министерство образования и наук Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Расчет запасов мощности установки гидроочистки дизельной фракции Л-24-6

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Миронова Олега Алексеевича

Научный руководитель:  
к.х.н., доцент

С.Б. Ромаденкина

Заведующий кафедрой  
д.х.н., профессор

Р.И. Кузьмина

Саратов 2016

## Введение

Увеличение объема производства нефтепродуктов, расширение их ассортимента и улучшение качества - основные задачи, поставленные перед нефтеперерабатывающей промышленностью в настоящее время. Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения таких процессов, как каталитический крекинг и риформинг, алкилирование, изомеризация, а также гидроочистка. Основной целью гидроочистки нефтяных дистиллятов является уменьшение содержания в них сернистых, азотистых и металлоорганических соединений. Известно, что все сераорганические соединения не выдерживают обработки под давлением водорода на катализаторах. При гидроочистке происходит разложение органических веществ, содержащих серу и азот.

Промышленные процессы основаны на контактировании нефтяных дистиллятов с активными катализаторами, в основном алюмокобальтмолибденовыми и алюмоникельмолибденовыми. Процесс протекает в условиях, при которых 95-99 вес.% исходного сырья превращается в очищенный продукт (гидрогенизат). Одновременно образуется незначительное количество бензина. Катализатор периодически регенерируют. При давлении 4 - 5 МПа и температуре 380 - 420°С содержание серы, особенно в светлых нефтепродуктах, можно таким образом свести до тысячных долей.

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

Целью работы является проведение оценки возможности увеличения запасов мощности установки гидроочистки дизельной фракции Л-24-6.

Выпускная квалификационная работа изложена на 50 страницах, содержит 6 таблиц, 6 рисунков, список использованной литературы из 34

библиографических ссылок. Выпускная квалификационная работа состоит из 5 основных глав, выводов и списка используемых источников.

## **Глава 1 Литературный обзор.**

В нее входит 6 параграфов: факторы влияющие на процесс гидроочистки, разновидности реакторов, способы гидроочистки углеводородного сырья, методы очистки нефтяных фракций от сераорганических соединений, гидроочистка дизельных фракций, катализаторы процесса гидроочистки.

Очистка нефтепродуктов от серы связана с постоянным повышением требований к качеству моторных и печных топлив и с решением вопросов охраны окружающей среды. Дистилляты, получаемые в процессах переработки нефти, отличаются между собой количеством и составом сернистых соединений.

Легкие фракции (бензино-лигроиновые) содержат преимущественно низкомолекулярные сернистые соединения, часть из которых представлена сероводородом и легкими меркаптанами. Сероводород и меркаптаны, а также часть остальных сернистых соединений можно удалить сравнительно простыми по технологическому оформлению химическими методами (например, щелочной очисткой).

При щелочной очистке сероводород реагирует с образованием кислых и средних солей: Меркаптаны дают при взаимодействии со щелочью меркаптиды. К недостаткам щелочной очистки следует отнести безвозвратную потерю дорогого реагента и образование трудноутилизируемых сернисто-щелочных стоков.

Более тяжелые фракции (керосиновые, фракции дизельного топлива, вакуумный газойль) содержат в основном циклические и полициклические высокомолекулярные сернистые соединения, для удаления которых требуется глубокая и сложная очистка.

В общем случае методы очистки нефти и нефтяных дистиллятов можно разделить на две группы:

1) способы, связанные с разрушением сераорганических соединений и удалением их из топлив;

2) способы селективного извлечения органических соединений серы с одновременной очисткой нефтяных фракций.

Каталитическая гидроочистка. При каталитической гидроочистке происходит гидрогенолиз связей углерод - гетероатом с практически полным превращением серо-, азот- и кислородсодержащих органических соединений в предельные углеводороды с одновременным образованием легко удаляемых  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и водяных паров; гидрирование непредельных углеводородов. Катализатор гидроочистки также осаждает на себя тяжёлые металлы. Образовавшиеся в процессе гидроочистки летучие сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения удаляются путем отпарки в ректификационных колоннах.

Гидроочистку проводят при температуре 300-380°C. Обычно применяются катализаторы: алюмокобальтмолибденовый (9-15%  $\text{MoO}_3$ , 2-4%  $\text{CoO}$ ) или алюмоникельмолибденовый (до 12%  $\text{NiO}$ , до 4%  $\text{CoO}$ ), носитель -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , иногда с добавками цеолитов, алюмосиликатов и др. Содержание водорода в водородсодержащем газе достигает до 90% по объему, расход водорода 0,1-1,0% от массы сырья. Выход жидких продуктов обычно достигает 96-99%, суммарный выход углеводородных газов, бензина,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и паров  $\text{H}_2\text{O}$  - 1-4%.

Процесс гидрообессеривания нефтяных фракций сопровождается реакциями гидрокрекинга, дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Процесс гидроочистки легких и средних дистиллятов весьма эффективен и широко используется в промышленности; основные трудности возникают при гидроочистке тяжелых фракций и остатков нефти.

Биодесульфуризация. Микробная десульфуризация нефти включает аэробные и анаэробные трансформации органических сернистых соединений, ведущие к образованию легкоудаляемых водорастворимых продуктов. При

этом главное условие состоит в избирательном удалении серы без деструкции остальных компонентов нефти.

**Экстракция.** Наиболее эффективным физико-химическим методом обессеривания является экстракция органических сернистых соединений минеральными и органическими кислотами. Сернокислотная очистка. Это один из наиболее старых методов очистки нефтепродуктов, заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством серной кислоты 90-93 %-ной при обычной температуре.

**Методы окисления.** Эти методы основаны на модификации функциональных групп и издавна использовались для удаления сернистых соединений из нефтепродуктов, что связано с легкостью отделения углеводородов от кислородсодержащих продуктов окисления соединений серы.

## **Глава 2. Теоретические основы процесса гидроочистки.**

в нее входит 3 параграфа: химизм процесса, параметры процесса, описание технологической схемы.

Процесс гидроочистки дизельных фракций основывается на реакциях гидрогенизации, в результате которых соединения серы, кислорода и азота превращаются в присутствии водорода и катализатора в углеводороды с выделением сероводорода, воды и аммиака; олефины преобразуются в более стабильные углеводороды парафинового или нафтенового рядов в зависимости от их природы в исходном сырье.

Относительная скорость и глубина протекания зависит от условий процесса, физико-химических свойств сырья, применяемого катализатора и его состояния.

## **Глава 3. Расчет блока гидроочистки дизельного топлива.**

В нее входит 5 параграфов: Выход гидроочищенного топлива, расход водорода на гидроочистки, потери водорода с отдувом, материальные балансы установки и реактора, тепловой баланс реактора.

Исходные данные для расчетов:

1. Производительность установки по сырью  $G = 269770$  кг/ч.

2. Характеристика сырья:

$t = 190-360^\circ\text{C}$ ;

плотность  $\rho_0 = 840$  кг/м<sup>3</sup>;

содержание серы  $S_0 = 0,6\%$  (мас.), в том числе:

меркаптановой  $S_m = 0,03\%$  (мас.), сульфидной  $S_c = 0,3\%$  (мас.), дисульфидной  $S_d = 0,06\%$  (мас.) и тиофеновой  $S_t = 0,21\%$  (мас.); содержание непредельных углеводородов  $10\%$  (мас.) на сырье.

3. Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе  $S_k < 0,001\%$  (мас.), т.е. степень, или глубина гидрообессеривания должна  $92\%$ .

4. Гидроочистка проводится на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при давлении  $p = 4$  МПа, кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью  $\chi = 177$  м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

5. Кинетические константы процесса:  $k_0 = 4,62 \cdot 10^6$ ,  $E = 67040$  кДж/моль,  $n = 2$ .

#### Алгоритм расчетов

Вначале рассчитываем выход сероводорода. Выход сероводорода  $V_{\text{H}_2\text{S}}$ , % мас., определяется на основе количества удаленной серы (мас.%) из сырья:

$$V_{\text{H}_2\text{S}} = \Delta S \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{S}}} = 0,58 \text{ мас.}\%$$

Таким образом, балансовым сероводородом поглощается  $0,03$  мас. % водорода  $0,03$  мас. %.

Количество водорода  $G_{\text{прод.}}$  вошедшего при гидрировании в состав дизельного топлива равно:  $G_{\text{прод.}} = 0,139$  мас. %

Выход сухого газа, выводимого с установки, складывается из углеводородных газов, поступающих со свежим ВСГ, газов, образующихся при гидрогенолизе, а также абсорбированного гидрогенизатором водорода:

$$V_{\text{сух.газ}} = G_{\text{H}_2}^0 (1 - \chi_{\text{H}_2}^{\text{ВСГ}}) + V_{\text{Г}} + G_3 = 0,74 \cdot (1 - 0,29) + 0,17 + 0,026 = 0,721\% \text{ (мас.)}$$

На основе полученного материального баланса производится расчет реакторного блока установки гидроочистки.

В реактор поступает сырье, свежий водородсодержащий газ и циркулирующий водородсодержащий газ (ЦВСГ). Состав ЦВСГ приведен ниже:



Средняя молекулярная масса ЦВСГ  $M_{\text{ЦВСГ}}$  равна:

$$M_{\text{ЦВСГ}} = \sum M_i y_i'_{\text{ЦВСГ}} = 7,6 \text{ кг/моль.}$$

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья  $G_{\text{ЦВСГ}}$  можно найти по формуле:

$$G_{\text{ЦВСГ}} = \frac{100 \chi M_{\text{ЦВСГ}}}{22,4 \rho_0} = \frac{100 * 177 * 7,6}{840 * 22,4} = 7,14 \text{ кг}$$

На основе данных материального баланса гидроочистки составляем материальный баланс реактора (табл. 1):

Таблица 1 Материальный баланс реактора

Наименование	% (мас.)	кг/ч
Приход:		
Сырье	100,0	269770
Свежий водородсодержащий газ	0,74	1996,28
в том числе 100% H <sub>2</sub>	0,21	566,51
Сумма	100,74	271766,28
Получено:		
Дизельное топливо очищенное	98,64	266101,12
Сероводород	0,50	1348,85
ЦВСГ	0,74	1996,29
Бензин	0,50	1348,85
Потери	0,36	971,17
Итого	100,74	271766,28

## Глава 4 Механический расчет.

В нее входит 1 параграф: Основной аппарат (реактор гидроочистки).

Производительность установки по сырью - 269770 кг/ч;

Объемная скорость подачи сырья – 4 ч<sup>-1</sup>;

Температура в реакторе – 190-360°C;

Давление в реакторе – 4,09 МПа;

Характеристика катализатора:

- насыпная плотность – 640 кг/м<sup>3</sup>;

- кажущаяся плотность - 1210 кг/м<sup>3</sup>;

- средний диаметр частиц – 1,37 · 10<sup>-3</sup> м.

### Размеры реактора

Объем катализатора в реакторе определяется по формуле:

$$V_k = \frac{V_c}{\omega} = 67 \text{ м}^3$$

Суммарный объем ВСГ на входе в реактор определяется по формуле:

$$V_{\text{ВСГ}} = \frac{G_c}{\rho_c} K_{\text{ЦВСГ}} \frac{t+273}{273} \frac{0,1}{P} \frac{1}{3600} Z = 1,12 \text{ м}^3/\text{с}$$

Находим сечение и диаметр реакторов: 10,5м<sup>3</sup> и 3,66м соответственно

Зная сечение аппарата и объем катализатора определяем высоту слоя катализатора, которая составила 7,5 м.

Реактор заполняют катализатором на 2/3 высоты цилиндрической части аппарата. Высоту цилиндрической части реактора находят:

$$h_{\text{цил}} = \frac{h_{\text{кат}} \cdot 3}{2} = 13 \text{ м}$$

Общую высоту реактора находим по формуле:

$$H = h_{\text{цил}} + d = 13,45 + 3,66 = 17 \text{ м}$$

## Глава 5 Расчет гидравлического сопротивления реактора.

Потерю напора в слое катализатора вычисляем по формуле:



$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150 (1 - E)^2 \cdot 0,1 \mu\text{и}}{E^3 d^2} + \frac{1,75 (1 - E) \rho u^2}{E^3 dg},$$

Линейная скорость потока находим по формуле:

$$u = \frac{4V}{\pi d^2} \cdot \frac{1}{3600} = 0,18 \frac{\text{м}}{\text{с}}$$

Вычисляем по формуле (46) потерю напора в слое катализатора:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{H} &= \frac{150 (1 - 0,48)^2 \cdot 0,1 \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,18}{0,48^3 (1,37 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{1,75 (1 - 0,48) \cdot 52,68 \cdot 0,18^2}{0,48^3 \cdot 1,37 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} \\ &= 1255,2 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{м}) \end{aligned}$$

$$\Delta P = H \cdot 1255,2 = 17 \cdot 1255,2 = 21338,4 \text{ кг}/\text{м}^2 = 0,5 \text{ МПа}.$$

Таким образом, потеря напора в слое катализатора превышает предельно допустимых значений 0,2-0,3 МПа.

## Выводы

1. Проведены расчеты параметров реакторного блока, установки гидроочистки дизельной фракции с мощностью по сырью 2600 тыс. т/год.
2. Составлен материальный баланс установки Л 24-6, процентное содержание потерь составило 0,36%.
3. Проведен механический расчет размеров реактора, объема катализатора и водородсодержащего газа.