

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техносферной безопасности

**Процесс каталитического гидрокрекинга тяжелых  
углеводородов нефти**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»  
код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Аббасова Самира Бахтияровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
дата, подпись

Р. И. Кузьмина  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
дата, подпись

Р. И. Кузьмина  
инициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

## Введение

В последние годы необычайно широко начали использовать процессы гидроочистки продуктов нефтепереработки, начиная от легких фракций – сырья каталитического риформинга – и кончая смазочными маслами. Весьма перспективной оказалась деструктивная гидрогенизация, осуществляемая при более мягких режимах давления (от 30 до 200 атм) и приводящая к достаточно глубокому превращению сырья при умеренных расходах водорода (1–3 %). Такая разновидность процесса гидрогенизации получила название «гидрокрекинг».[1]

Пониженные расходы водорода и более умеренные давления при гидрокрекинге оказались возможными по следующим причинам:

1) в качестве сырья используются не остатки, а главным образом тяжелые дистилляты, в которых содержится относительно большое количество водорода;

2) целевыми продуктами гидрокрекинга часто являются не бензин, а керосино-газойлевые фракции и еще более тяжелые продукты – сырье для каталитического крекинга, котельное топливо;

3) разработаны высокоэффективные и селективные катализаторы, обеспечивающие необходимую гибкость процесса гидрокрекинга;

4) в некоторых случаях гидрокрекинг сопровождается образованием кокса, что также допускает проведение процесса при умеренных давлениях водорода.

Развитию процессов гидрокрекинга способствует все возрастающая добыча сернистых и высокосернистых нефтей.

Режимы работы аппаратов выбраны по литературным источникам и практическим данным. В качестве исходных данных взята производительность установки и физико–химические свойства нефти [1].

**Целью** работы является составление материального баланса установки и основных аппаратов, в соответствии с материальным балансом рассчитать реактор гидрокрекинга и вспомогательные аппараты.

## Основное содержание работы

В качестве основного сырья гидрокрекинга используется дистиллятный продукт вакуумной перегонки мазута – остатка атмосферной перегонки нефти. Элементный состав нефти следующий (%): С 86,11; Н 13,11; О 0,56; S 0,20; N 0,02.

Водород на гидрокрекинг направляется со специализированных установок конверсии природного или нефтяного газа с водяным паром либо после газификации нефтяных остатков. Недостающее количество водорода поступает с установок риформинга бензиновых фракций и производства этилена.[2]

Как правило, водородсодержащий газ содержит (по объему) более 95% водорода. Примесями являются азот, метан, оксиды углерода (наличие последних нежелательно).

Основными продуктами гидрокрекинга являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции; в отдельных случаях — сжиженные газы  $C_3—C_4$ , и очищенные остаточные фракции — исходное сырье для пиролиза, каталитического крекинга, производства смазочных масел. Побочными продуктами являются сероводород и углеводороды  $C_1—C_2$ .

Дальнейшая переработка сероводорода осуществляется на установках производства серы или серной кислоты, углеводородные газы  $C_1—C_2$  используются в качестве сырья для производства водорода или как топливо, сжиженные газы  $C_3—C_4$  находят как техническое, так и бытовое применение. Легкий бензин с октановым числом до 85 (и.м. и м.м.) является высококачественным компонентом товарного автомобильного бензина.[3]

Материальный баланс установки производительностью 650 тыс. т/год, представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - материальный баланс установки гидрокрекинга

| Продукт                                | % масс. | т/год  | т/сут | кг/час | кг/сек |
|--|---------|--------|-------|--------|--------|
| Поступило – сырье<br>Вакуумный газойль | 100     | 650000 | 1912  | 79657  | 22,1   |
| Всего                                  | 100     | 650000 | 1912  | 79657  | 22,1   |
| Получено – продукты                    | 13      | 84500  | 248   | 10355  | 2,9    |
| Газ                                    | 15      | 97500  | 287   | 11949  | 3,3    |
| Бензин                                 | 32      | 208000 | 612   | 25490  | 7,1    |
| Дизельное топливо                      | 40      | 260000 | 765   | 31863  | 8,8    |
| Остаток                                |         |        |       |        |        |
| Всего                                  | 100     | 650000 | 1912  | 79657  | 22,1   |

Основным аппаратом установки гидрокрекинга является реактор, в котором происходят основные химические реакции и превращения сырья.

Таблица 3.2 - материальный баланс реактора

| Продукт                              | % масс. | кг/сек | кг/ч  | т/сут | т/год  |
|--------------------------------------|---------|--------|-------|-------|--------|
| Поступило:                           |         |        |       |       |        |
| Реакционная смесь                    | 102,6   | 22,7   | 81728 | 1962  | 666900 |
| в том числе                          |         |        |       |       |        |
| Вакуумный газойль                    | 44,8    | 9,9    | 35686 | 857   | 291200 |
| Водородсодержащий углеводородный газ | 57,8    | 12,8   | 46042 | 1105  | 375700 |
| Всего                                | 102,6   | 22,7   | 81728 | 1962  | 666900 |
| Получено:                            |         |        |       |       |        |
| 1. Углеводородный газ                | 13      | 2,9    | 10355 | 249   | 84500  |
| 2. Бензин (н.к.–160 °С)              | 15      | 3,3    | 11949 | 287   | 97500  |
| 3. Дизельное топливо (160–360 °С)    | 32      | 7,1    | 25490 | 612   | 208000 |
| 4. Остаток                           | 40      | 8,8    | 31863 | 765   | 260000 |
| 5. Водород                           | 2,6     | 0,6    | 2071  | 49    | 16900  |
| Всего                                | 102,6   | 22,7   | 81728 | 1962  | 666900 |

Тепловой баланс реактора можно описать следующим уравнением

$$G_C I_{460}^n + G_{ц.г.} I_{460}^n = 0,6 G_C \cdot I_t^n + 0,6(G_{с.г.} I_t^n + G_{бенз.} \cdot I_t^n + G_{д.т.} \cdot I_t^n + G_{ост.} \cdot I_t^n + G_c \cdot q_p) + G_{ц.г.} \cdot I_t^n$$

где  $G_C, G_{ц.г.}, G_{с.г.}, G_{бенз.}, G_{д.т.}, G_{ост.}$  – массы соответственно сырья, циркулирующего газа, сухого газа, бензина, дизельного топлива, остатка, кг/час;  $I$  – энтальпия, кДж/кг;  $q_p$  – теплота реакции кДж/кг.

Энтальпия паров вакуумного газойля при  $\rho = 7$  МПа.

$$I_{460}^n = 1365,328 - 63,98 = 1301,528 \text{ кДж/кг}$$

В процессе гидрокрекинга используется циркулирующий водородсодержащий углеводородный газ следующего состава (6% масс.):

$H_2=58,8$ ;  $C_1=5$ ;  $C_2=6,8$ ;  $C_3=29,4$ . Кратность циркулирующего газа  $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$  сырья.[4]

Подсчитаем массовую теплоемкость циркулирующего газа без учета давления, так как в данном случае поправка на него мала. Подсчитаем среднюю температуру в реакторе  $440^\circ\text{C}$ . По графику [10] находим значение  $C_p$ :

$$\text{для } H_2 \quad C_p = 14,73 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$$

$$\text{для } C_1 \quad C_p = 3,3 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$$

$$\text{для } C_2 \quad C_p = 3,1 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$$

$$\text{для } C_3 \quad C_p = 3,05 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$$

Отсюда:

$$C_{ц.г.} = 0,588 \cdot 14,73 + 0,05 \cdot 3,3 + 0,068 \cdot 3,1 + 0,294 \cdot 3,05 = 9,93 \text{ кДж}/\text{кг}\cdot\text{K}$$

Энтальпия циркулирующего газа

$$I_{ц.г.} = C \cdot t = 9,93 \cdot 460 = 4567,8 \text{ кДж}/\text{кг}$$

Определим энтальпию сухого газа при  $460^\circ\text{C}$  и  $7,0 \text{ МПа}$

$$I_{с.г.} = 0,21 \cdot 1,670 + 0,27 \cdot 167,0 + 0,71 \cdot 1560 + 0,11 \cdot 1500 = 1606,2$$

кДж/кг

Энтальпия бензина:  $d_4^{20} = 0,810$ ;  $d_{15}^{15} = 0,813$

$$I_{460}^n = 542,43(4 - 0,813) - 308,99 = 1419,73 \text{ кДж}/\text{кг}$$

$$I_{460}^n = 1419,73 - 63,98 = 1355,74 \text{ кДж}/\text{кг}$$

Энтальпия дизельного топлива:  $d_4^{20} = 0,8697$ ;  $d_{15}^{15} = 0,873$

$$I_{460}^n = 542,43(4 - 0,873) - 308,99 = 1387,118 \text{ кДж}/\text{кг}$$

$$I_{460}^n = 1387,118 - 63,98 = 1323,138 \text{ кДж}/\text{кг}$$

Энтальпия остатка:  $d_4^{20} = 0,9018$ ;  $d_{15}^{15} = 0,904$

$$I_{460}^n = 542,43(4 - 0,904) - 308,99 = 1369,849 \text{ кДж}/\text{кг}$$

$$I_{460}^n = 1369,849 - 63,98 = 1305,869 \text{ кДж}/\text{кг}$$

Средняя молекулярная масса циркулирующего водородсодержащего газа:

$$M_{ц.г.} = \frac{100}{\frac{58,8}{2} + \frac{5}{16} + \frac{6,7}{30} + \frac{29,4}{44}} = 3,27$$

Средняя плотность циркулирующего газа:

$$\rho_{ц.г.} = \frac{3,27}{22,4} = 0,146 \text{ кг/м}^3$$

Масса циркулирующего газа определяется по следующей формуле:

$$G_{ц.г.} = \frac{G_c \cdot n \cdot \rho_{ц.г.}}{\rho_c} \quad (3.18)$$

где  $G_c$  – расход сырья, кг/ч;  $n$  – кратность циркуляции газа, м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья;  $\rho_{ц.г.}$  – плотность циркулирующего газа, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_c$  – плотность сырья, кг/м<sup>3</sup>.

$$G_{ц.г.} = \frac{79657 \cdot 1000 \cdot 0,146}{910,2} = 12777 \text{ кг/час.}$$

Подсчитываем теплоту прихода и расхода.

Приходящее тепло:

$$Q_{пр.} = 79657 \cdot 1301,528 + 12777 \cdot 9,93(460 - 440) = 106213328,1 \text{ кДж/ч}$$

Уходящее тепло:

$$\begin{aligned} Q_{ух.} = & 0,6 \cdot 79657 \cdot 1301,528 + 0,6(10355 \cdot 1606,2 + 11949 \cdot 1355,74 + \\ & + 25490 \cdot 1323,138 + 31863 \cdot 1305,869 + 79657 \cdot q_p) + \\ & + 18674,521 \cdot 9,93(460 - 440) = 90915558,33 + 94854617,82 + \\ & + 69852,94q_p + 3708759,871 = 83750054,1 + 47794,2q_p \end{aligned}$$

$$Q_{пр.} = Q_{ух.}$$

$$106213328,1 = 83750054,1 + 47794,2q_p$$

$$q_p = \frac{106213328,1 - 83750054,1}{47794,2}$$

$$q_p = 470 \text{ кДж/кг}$$

Так как по тепловому балансу  $q_p = 470$  кДж/кг, в реакторе в процессе реакции выделяется избыточное тепло, что требует дополнительного охлаждения, поэтому для процесса гидрокрекинга вакуумного газойля необходимо выбрать аксиальный реактор с промежуточным охлаждением слоев катализатора.[5]

Размеры реактора гидрокрекинга определяют следующим образом:

1. Определим объем катализатора в реакторе:

$$V_{k.p} = \frac{V_c}{\omega} \quad (3.20)$$

где  $V_c$  – объем сырья при 20°C, м<sup>3</sup>/час;  $\omega$  – объемная скорость подачи сырья, час<sup>-1</sup>.

Объем сырья при 20°C определяют по следующей формуле:

$$V = 22,4 \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (3.21)$$

где  $T$  – температура системы, К;  $P$  – давление в системе, МПа;  $G_i$  – расход компонента, кг/час;  $M_i$  – молекулярная масса компонента.

Если давление паров и газов выше 0,4 МПа, то формулу (3.21) необходимо ввести величину  $Z$ .

$$V = 22,4 \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (3.22)$$

где  $Z$  – фактор сжимаемости.

Коэффициент (фактор) сжимаемости зависит от величины приведенных параметров:

$$Z = f(T_{np.}; P_{np.}) \quad (3.23)$$

При  $P_{np.} = 5,64$  и  $T_{np.} = 1,09$   $Z = 0,71$  [10].

$$V_c = 22,4 \cdot \frac{460 + 273}{273} \cdot \frac{0,101}{7} \cdot 0,71 \cdot \frac{79657}{346,6} = 154,219 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_c^{460} = 154,219 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,043 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Определим объем циркулирующего газа (фактор сжимаемости для водорода  $Z = 1$ ).

$$V_{ц.з.}^{460} = V_c^{20} \cdot 1000 \frac{460 + 273}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{7}$$

$$V_{ц.з.} = \frac{79657}{910} \cdot 1000 \frac{460 + 273}{273 \cdot 3600} \cdot \frac{0,101}{7} = 0,94 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Общий объем паров и газов:

$$V_{см}^{460} = V_c^{460} + V_{ц.з.}^{460} = 0,043 + 0,94 = 0,983 \text{ м}^3/\text{с}$$

Находим общий объем катализатора в реакторе:

$$V_{к.р.} = \frac{79657}{901 \cdot 2,5} = 35,36 \text{ м}^3$$

Подсчитываем сечение и диаметр реактора по уравнениям:

$$F = \frac{V_{см}}{U} = \frac{0,983}{0,4} = 2,458 \text{ м}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{3,14}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,458}{3,14}} = 1,77 \text{ м}$$

По стандартному ряду принимаем  $D=1,8 \text{ м}$  [13].

Общая высота катализаторного слоя в реакторе:

$$h_k = \frac{V_{к.р.}}{F} = \frac{35,36}{2,458} = 14,39 \text{ м}$$

Высота цилиндрической части реактора:

$$h_{ц.} = \frac{h_k \cdot 4}{3} = \frac{14,39 \cdot 4}{3} = 19,19 \text{ м}$$

Общая высота реактора:

$$H = h_{ц.} + D = 19,19 + 1,8 = 21 \text{ м}$$

В результате расчетов были определены основные размеры и тип реактора:

|                               |                         |
|-------------------------------|-------------------------|
| - Тип реактора                | аксиальный              |
| - Диаметр реактора            | $D = 1,8 \text{ м}$     |
| - Общая высота реактора       | $H = 21 \text{ м}$      |
| - Высота катализаторного слоя | $h_k = 14,39 \text{ м}$ |



- Высота цилиндрической части  $h_{ц} = 19,19$  м

- Количество слоев катализатора  $n = 3$  слоя

Сырье в реактор поступает через теплообменник и печь. Для определения температуры смеси, поступающей в печь необходимо рассчитать теплообменник.[6]

Поверхность теплообмена аппарата определяют из уравнения теплопередачи:

$$Q = K \cdot F \cdot \tau_{cp} \quad (3.24)$$

Откуда

$$F = \frac{Q}{K \cdot \tau_{cp}}$$

где  $F$  – поверхность теплообмена, м<sup>2</sup>;  $K$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\tau_{cp}$  – средняя логарифмическая разность температур.

Тепловую нагрузку аппарата определяют, составляя тепловой баланс.

$$Q = G_1(I_{t_1} - I_{t_2})\eta = G_2(I_{t_3} - I_{t_4}) \quad (3.25)$$

где  $Q$  – тепловая нагрузка аппарата, кДж/час;  $G_1, G_2$  – массы горячего и холодного теплоносителя, кг/с или кг/час;  $I_{t_1}, I_{t_2}$  – энтальпия горячего теплоносителя при температуре входа и выхода из аппарата, кДж/кг;  $\eta$  – КПД теплообменника, практически он равен 0,95-0,97;  $I_{t_3}, I_{t_4}$  – энтальпия холодного теплоносителя при температурах входа и выхода из аппарата, кДж/кг.

Горячий теплоноситель – реакционная смесь из реактора:

$$G_1 = G_{кр} + G_{у.г.} = 79657 + 12777 = 92434 \text{ кг/ч}$$

Энтальпия горячего потока при  $t_1 = 460$  °С:

$$I_{460}^n = 0,13 \cdot 1606,0 + 0,15 \cdot 1355,14 + 0,32 \cdot 1323,138 + 0,40 \cdot 1305,869 + \\ + 9,93 \cdot (460 - 440) = 1556,43 \text{ кДж/кг}$$

Энтальпия горячего потока при  $t_2 = 200$ °С:

для бензина

$$I_{260}^{жс} = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{15}}} \cdot a = \frac{1}{\sqrt{0,813}} \cdot 553,75 = 614,141 \text{ кДж/кг}$$

для дизельного топлива

$$I_{260}^{жс} = \frac{1}{\sqrt{0,873}} \cdot 553,75 = 592,66 \text{ кДж/кг}$$

для остатка

$$I_{260}^{жс} = \frac{1}{\sqrt{0,904}} \cdot 553,75 = 582,41 \text{ кДж/кг}$$

для сухого газа при  $t = 200 \text{ }^\circ\text{C}$

$$I_{с.г.}^{260} = 0,21 \cdot 1008 + 0,27 \cdot 1008 + 0,14 \cdot 966 + 0,11 \cdot 890 = 977,8$$

$$I_{260}^{жс} = 0,15 \cdot 614,141 + 0,32 \cdot 592,66 + 0,40 \cdot 582,41 + 0,13 \cdot 977,8$$

$$I_{260}^{жс} = 641,85 \text{ кДж/кг}$$

Тепловая нагрузка теплообменника по горячему потоку:

$$Q_1 = 92434(1556,43 - 641,85) \cdot 0,95 = 80311373,334 \text{ кДж/ч}$$

или

$$Q_1 = 22308714,815 \text{ Вт}$$

Выбираем стандартный нормализованный теплообменник по справочным данным [12]:

Поверхность теплообмена

$$F = 831 \text{ м}^2$$

Диаметр кожуха

$$D_c = 1400 \text{ мм}$$

Диаметр труб

$$d_{тр} = 20 \times 2 \text{ мм}$$

Число ходов по трубному пространству

$$n = 2$$

Длина труб

$$l = 6000 \text{ мм}$$

Необходимое количество теплообменников:

$$\frac{1690,054}{831} = 2,03$$

Принимаем 2 теплообменника с поверхностью  $831 \text{ м}^2$ .

Основные показатели работы трубчатой печи: полезная тепловая нагрузка печи, теплонапряженность поверхности нагрева, производительность по сырью, коэффициент полезного действия, температура газов на перевале, в топке, на выходе из печи и др.[7]

Полезная тепловая нагрузка печи складывается из тепла, затраченного на нагрев и испарение сырья:

$$Q_{пол} = Q_{нагр} + Q_{исп}$$

Тепло, необходимое для нагрева продукта:

$$Q_{нагр} = 92434(1 - 0,60)(823,883 - 325,73) = 18418509,761 \text{ кДж/кг}$$

или 5116252,711 Вт

Тепло, необходимое для испарения смеси:

$$Q_{исп} = 92434 \cdot 0,6(908,900 - 325,73) = 32342841,468 \text{ кДж/кг}$$

или 8984122,63 Вт

Полезная тепловая нагрузка печи:

$$Q_{пол} = 18418509,761 + 32342841,468 = 50761351,229 \text{ кДж/кг}$$

или 14100375,341 Вт

## **ВЫВОДЫ**

1. Произведен расчет материального и теплового балансов процесса гидрокрекинга;
2. По результатам расчетов принят каскад реакторов: Высота и диаметр первого и второго реактора 11 м и 2,6 м соответственно;
3. Выбраны 2 стандартных теплообменных аппарата кожухотрубчатого типа мощностью 2,3 МВт каждый;
4. Выбрана трубчатая печь типа ГН2 мощностью 14,1МВт.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г, Сеницин С.А., Химия и технология нефти и газа, 2009г. 400с.
2. Ахметов С.А., Технология глубокой переработки нефти и газа, 2002г. 672с.
3. Бойко Е.В. Химия нефти и топлив, Ульяновск: Ульяновский гос. техн. ун-т, 2007. 59с.
4. Самойлов Н.А., Моделирование в химической технологии и расчет реакторов, 2005. 224с.
5. Ахметов С.А., Сериков Т.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа, 2006. 868с.
6. Касаткин А.Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 2004. 784с.
7. Анчита Х.С., Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы, 2013. 380с.