

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 техногенной безопасности

Каталитический крекинг глубоковакуумного газойля в лифт-реакторе

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 4 курса 341 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Швецова Василия Павловича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2018 г.

Введение

В нефтеперерабатывающей промышленности стремятся к рациональному использованию нефти и нефтяных фракций.

Во всем мире среди деструктивных процессов переработки нефтяных фракций и в настоящее время основным по мощности производства остается каталитический крекинг. В разных странах - в России от 6 и в США до 36 % объема переработки нефти приходится на технологические установки каталитического крекинга.

Для переработки тяжелого нефтяного сырья актуальным является поиск новых, более дешевых катализаторов. И в первую очередь – катализаторов крекинга.

Новые поколения катализаторов кардинально изменили дизайн установок, т. е. не только диаметр, высоту и другие размеры основного оборудования (реактора и регенератора), но даже и предназначение отдельных аппаратов. Реакция протекает теперь не столько в реакторе как таковом, а преимущественно на 90-98 % в лифт-реакторе, являющемся также и подъемником катализатора с сырьем в реактор.

Актуальность темы обусловлена тем, что каталитический крекинг в настоящее время является основным и перспективным вторичным процессом переработки нефтяного сырья с получением высокооктанового бензина.

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. Большое значение приобрели вторичные и, особенно, каталитические процессы. Одним из таких процессов является каталитический крекинг.

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки

нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля .

Основное целевое назначение каталитического крекинга – производство с максимально высоким выходом высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклической ароматики – как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса .

Цель работы – оценить возможности использования вакуумного газойля (350-600 °С) в условиях каталитического крекинга в лифт-реакторе.

Для достижения поставленной в работе цели решались следующие задачи:

- проанализировать характеристику глубоковакуумного газойля (500-600 °С);
- изучить основы процесса каталитического крекинга (350-600 °С);
- рассчитать параметры лифт-реактора для проведения процесса каталитического крекинга (350-600 °С);

Основное содержание работы

В зависимости от природы нефти вакуумный газойль содержит: парафиновые, ароматические и нафтеновые углеводороды, а также примеси, содержащие гетероатомы .

Таблица №1–Характеристика вакуумных газойлей (350-500 °С) и (500-600 °С):

Показатели	Вакуумный газойль	
	Фр. 350-500 °С	Фр. 500-600 °С
Плотность при 20 °С, кг/м ³	914	930

Вязкость кинематическая, мм ² /с При 50 °С	4,55	9,0
Температура застывания, °С	+30	+40
Содержание серы, % масс.	1,62	2,0
Содержание тв. Парафинов (-21), % масс.	7,31	6,0
Температура плавления, °С	53	62
Фракционный состав: - до 350°С перегоняется, % об., не более	7	2
- 90% перегоняется при температуре, °С, не выше	480	600
Коксуемость, %, не более	0,8	1,0
Массовая доля ванадия, ppm, не более	5,0	5,5
Групповой углеводородный состав, % масс.:		
Парафино- нафтеновые УВ	44,2	38,0
Ароматические	52,8	58,0
В т. ч. легкие	17,0	15,0
смолы	3,0	4,5

Фракционный состав в интервале 350-600 °С содержит высокий уровень серы и ароматических углеводородов. По мере повышения температуры фракции уровень серы почти равномерный (1,62-2,0%), а содержание ароматических углеводородов возрастает (с 52,8 % до 58,0%). Фракции вакуумного газойля выше 520 °С содержат высококипящие парафиновые углеводороды. Учитывая особенности химического состава вакуумного газойля такие фракции необходимо подвергать обессериванию.

Способы очистки вакуумного газойля: кислотно-щелочная и гидроочистка.

Очистка вакуумного газойля серной кислотой снижает коксообразование (0,45-0,16) и повышает газообразование. Содержание непредельных углеводородов снижается, а количество легких ароматических углеводородов повышается (22,5-28,6), также понижается количество смол (3,6-2,2). Следовательно, при переработке очищенного сырья улучшается качество конечных продуктов.

Таблица №2 - Изменение основных показателей качества сырья каталитического крекинга (500-600 С) в процессе гидроочистки:

Показатели	Суммарное сырьё каталитического крекинга	
	До гидроочистки	После гидроочистки
Плотность, кг/м ³	930,0	905,0
Содержание, % мас. : Серы	2,0	0,82
Азота	0,14	0,12
Показатели коксуемости по Конрадсону, % мас.	0,1	0,16
Групповой химический состав, % мас. :		
Парафино-нафтены	38,0	47,7
Легкая ароматика	15,0	28,6
Средняя ароматика	15,1	8,7
Тяжелая ароматика	27,4	12,8
Смолы	4,5	2,2
Непредельные углеводороды % мас. :	44	41

При каталитическом крекинге происходят следующие основные реакции: перераспределение водорода (гидрирование и дегидрирование), dealкилирование, дегидроциклизация, полимеризация и конденсация .

Механизм большинства реакций каталитического крекинга качественно описывается в рамках карбоний-ионной теории. Карбоний-ионный механизм каталитического крекинга исходит из кислотного характера алюмосиликатного катализатора, имеющего условную формулу:



При этом происходит два типа реакций: первичные мономолекулярные реакции крекинга и dealкилирования высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных углеводородов и вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбоний-ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину. При каталитическом крекинге образуется смесь предельных и непредельных углеводородов разветвленного строения:



Цеолитсодержащие катализаторы являются наиболее прогрессивными, т.к. возможности, заложенные в природе цеолитов, позволяют целенаправленно изменять их физико-химические и каталитические свойства.

В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в процессе каталитического крекинга преимущественно используют цеолит типа фожазит. Из него методом ионного обмена, декатионированием и dealюминированием можно получить разнообразные образцы.

Цеолиты имеют ряд специфических свойств, использование которых дает возможность постоянно совершенствовать их. Это ионообменные свойства, термическая стабильность, кислотность и регулярный размер пор, обуславливающий молекулярноситовое действие цеолитов.

Цеолитные катализаторы термически стабильны, устойчивы по отношению к таким контактными ядам, как сернистые и азотсодержащие соединения, металлы. Они не вызывают коррозии аппаратуры.

Активность и стабильность цеолитов определяется главным образом соотношением атомов кремния и алюминия в кристаллической решетке, размерами и строением полостей, каналов цеолита и матрицы или носителя.

В настоящее время подавляющее большинство установок каталитического крекинга работает с использованием синтетических микросферических цеолитсодержащих катализаторов. Их основными составными частями являются носитель (матрица) и цеолит.

Путем включения в носитель или матрицу различных добавок – модификаторов, можно воздействовать на различные процессы, происходящие при каталитическом крекинге.

Модифицирование катализатора крекинга – это процесс введения в его состав дополнительных веществ, позволяющих улучшить отдельные свойства. Путем модифицирования добиваются снижения содержания оксидов серы в газах регенерации, улучшают условия выжигания коксовых отложений, пассивируют тяжелые металлы, откладывающиеся в процессе эксплуатации катализатора, а также повышают октановое число бензина.

Таблица №3 - Характеристика и фракционный состав вакуумного газойля:

Наименование сырья	Показатели качества, подлежащие проверке	Норма по ГОСТ, ОСТ, ТУ
Фракция тяжелого вакуумного газойля (350-600)°С	1. Плотность при 15°С, кг/м ³ , не более	927,0
	2. Фракционный состав:	5,0
	- до 350°С	590,0
	перегоняется, % об., не более	8,9
	- 90% перегоняется при	20,0

	температуре, °С, не выше	1,8
	3.Вязкость кинематическая при 50°С, мм ² /С	1,0
	4.Температура текучести, °С, не ниже	6,0
	5. Массовая доля серы, % масс., не более	
	6. Коксуемость, %, не более	
	7.Массовая доля ванадия, ppm, не более	

Выход продуктов каталитического крекинга G, кг/ч, рассчитывается по формуле:

$$G = \frac{x \cdot G_c}{100}, \quad (6)$$

где x– выход продукта, % масс.

Результаты расчета сведены в таблицу № 4.

Таблица №4 - Материальный баланс реактора каталитического крекинга:

Приход			Расход		
Компоненты	%, масс	кг/ч	Компоненты	%, масс	кг/ч
Сырье (фр. 350-600°С)	100	115000	Сухой газ	3,8	4370
			ППФ	6,4	7360
			ББФ	7,6	8740
Водяной пар (G _п + G _{д1})	9,6	11097,4	Бензин(н.к.-210°С)	52,7	60605
			Газойль легкий(210-344°С)	17,6	20240
			тяжелый	6,8	7820
			Кокс	4,2	4830
			Потери	1,0	1150
			Водяной пар (G _п + G _{д1})	9,6	11097,4
Итого:	109,6	126097,4	Итого:	109,6	126097,4
			Конверсия сырья (газ+бензин+кокс)		

Уравнение теплового баланса реактора в общем виде:

$$Q_c + Q_{к1} + Q_{п1} + Q_{д1} + Q_{о.к.} = Q_r + Q_б + Q_{л.г.} + Q_{т.г.} + Q_{к2} + Q_к + Q_{д2} + Q_{п2} + Q_p + Q_{п},$$

Рассчитаем энтальпию потоков.

Энтальпия углеводородных паров (в кДж/кг) определяется по таблицам, приведенным в приложении, или по формуле:

$$q_T^п = 209,2 - 130,25 \cdot \rho_{288}^{288} + (0,543 - 0,134 \cdot \rho_{288}^{288}) \cdot T + (0,00234 - 0,00059 \cdot \rho_{288}^{288}) \cdot T^2$$

При определении энтальпий жидких углеводородов также можно воспользоваться таблицами или формулой:

$$q_T^ж = \frac{1}{\sqrt{\rho_{288}^{288}}} (0,0017 \cdot T^2 + 0,762 \cdot T - 334,3),$$

где ρ_{288}^{288} – относительная плотность жидкого углеводорода при 288 °К;

T – температура потока, °К.

Энтальпии катализатора и кокса :

$$q_T^к = c \cdot T$$

где $q_T^к$ – энтальпия катализатора или кокса, кДж/кг;

c – теплоемкость катализатора или кокса, кДж/(кг · °К);

T – температура катализатора или кокса, °К.

Энтальпия водяного пара определяются по диаграмме i-S для водяного пара или по таблицам ВТИ. Температура пара принимается, исходя из диапазона изменения температур в реакторе и охлаждающих змеевиках регенератора.

Количество тепла (в кВт) рассчитываем по формуле:

$$Q_i = (G_i \cdot q_i) / 3600$$

Таблица №5 - Тепловой баланс реактора каталитического крекинга:

Обозначение потока	Состояние	Температура, °К	Количество кг/ч	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Приход					
Q_c	Ж	T_c	115000	q_c	Q_c
$Q_{к1}$	Т	925	920000	737,2	188395,6
$Q_{п1}$	П	925	4600	3822,4	4884,2
$Q_{д1}$	П	825	6497,4	3602,4	6501,7
$Q_{о.к.}$	Т	925	200	1636,0	90,9
Сумма	-	-	-	-	$Q_c+199872,4$
Расход					
$Q_{г}$	Г	827	20470	1618,8	9204,6
$Q_{б}$	П	827	60605	1625,3	27362,0
$Q_{л.г.}$	П	827	20240	1659,6	9330,9
$Q_{т.г.}$	П	827	7820	2000,3	4345,1
$Q_{к2}$	Т	827	920000	599,4	153172,6
$Q_{к}$	Т	827	4830	2342,1	3142,3
$Q_{д2}$	П	827	6497,4	4303,5	7767,1
$Q_{п2}$	П	827	4600	4617,2	5899,8
$Q_{р}$	-	-	115000	213,0	6803,2
$Q_{п}$	Принимается	-	-	-	709,1
Сумма	-	-	-	-	227736,5

Из теплового баланса имеем:

$$Q_c = 227736,5 - 199872,4 = 27864,1 \text{ кВт.}$$

Энтальпия сырья определяется из формулы :

$$q_c = 3600 \cdot Q_c / G_c = 3600 \cdot 27864,1 / 115000 = 872,3 \text{ кДж/кг.}$$

В соответствии с энтальпией сырья температура $T_c = 623,0 \text{ °К.}$

Определим средний объемный расход потока углеводородных паров в зоне 1 V_1 , м³/ч, проходящих через свободное сечение лифт-реактора по формуле:

$$V_1 = 22,4 \cdot \sum \frac{G_i}{M_i} \cdot \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P}, \quad (12)$$

где T – температура в реакторе, К;

P – давление в реакторе, МПа;

G_i – расход компонента, кг/ч;

M_i – молекулярная масса компонента, кг/кмоль.

Молекулярные массы продуктов крекинга указаны в таблицах .

Площадь сечения лифт-реактора S_1 , м² :

$$S_1 = \frac{V_1}{3600 \cdot \omega_1},$$

Диаметр лифт реактора D_1 , м [23]:

$$D_1 = \sqrt{\frac{4 \cdot S_1}{\pi}}$$

Высота лифт-реактора находится из формулы :

$$H_1 = \frac{V_{p1}}{S_1},$$

Фиктивное время пребывания углеводородных паров в зоне 1 τ_2 , с, :

$$\tau_1 = \frac{V_{p1}}{V_1} \cdot 3600,$$

Таблица №6 - Техничко-экономические показатели:

Показатели	Единица измерения	Сумма
Производительность	т/год	1000000
Амортизационные отчисления	руб.	72260000
Капитальные затраты	руб.	1640252000
Полная себестоимость	руб.	16854322496
Чистая прибыль	руб.	383198803

Заключение

Во всем мире среди деструктивных процессов переработки нефтяных фракций и в настоящее время основным по мощности остается каталитический крекинг. Это один из основных методов производства базовых компонентов бензина (бензиновая фракция с высоким октановым числом).

Каталитический крекинг – важнейший процесс нефтепереработки. Поиск новых катализаторов – остается актуальной проблемой в переработке нефтяного сырья.

Новые поколения катализаторов кардинально изменили дизайн установок, но даже и предназначение отдельных аппаратов. Например, основной процесс - реакция протекает теперь не столько в реакторе как таковом, а преимущественно на 90-98 % в лифт-реакторе, являющемся также и подъемником катализатора с сырьем в реактор.

В настоящее время почти все установки каталитического крекинга переведены на работу с синтетическими кристаллическими алюмосиликатными катализаторами, содержащими в своем составе цеолиты.

Наиболее перспективная установка каталитического крекинга – с лифт-реактором с большой производительностью в сутки.

Лифт-реактор новой конструкции позволяет поднять температуру без потери селективности процесса и реализовать процесс без образования большого количества сухого газа.

Выход олефинов и селективность процесса повышаются за счет катализатора с высоким содержанием цеолита.

На сегодняшний день в нефтехимической промышленности очень важна современная технология получения качественного бензина и его высокооктановых компонентов.

Поэтому ввод в эксплуатацию новых установок с лифт-реакторами продолжает оставаться важным и перспективным методом переработки нефтепродуктов.

Выводы

1. Проведена оценка химической технологии процесса каталитического крекинга глубоковакуумного газойля углеводородной фракции 350-600°C при температуре процесса 652°C и давлении 0,15 МПа на цеолитном катализаторе типа ZSM-5 с силикатным модулем 76.

2. Проведен технологический расчет реакторного блока установки каталитического крекинга производительностью 1,0 млн. т/год, составлен материальный и тепловой баланс установки. Тепловая нагрузка реактора составила $Q = 227736,5 \text{ кВт}$.

На основе расчета выбран реактор со следующими характеристиками:

Диаметр лифт-реактора $D_1 = 1000 \text{ мм}$.

Длина лифт реактора $H_1 = 20000 \text{ мм}$.

Диаметр реакционной зоны $D_2 = 5600 \text{ мм}$.

Высота реакционной зоны $H_2 = 1000 \text{ мм}$.

Высота отпарной зоны $H_3 = 17600 \text{ мм}$.

Диаметр отпарной зоны $D_3 = 4000 \text{ мм}$.

Диаметр корпуса зоны сепарации $D_4 = 7400 \text{ мм}$.

3. Показано, что при расширении фракции сырья с 500 °C до 600 °C, увеличивается выход бензина на 8%, легкого газойля на 10%, тяжелого газойля на 18%, углеводородных газов на 4%.

4. Экономическая оценка установки процесса каталитического крекинга фракции 350-600°C мощностью 1,0 млн. т/год показала, что прибыль от

расширения фракции составила 1432300730 (1,43 млрд.руб./год) и срок окупаемости проекта составляет 4,3 года.