

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

**Усовершенствование установки гидроочистки Л 24-6 керосиновой фракции нефти**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 251 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 2018

## **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 керосиновой фракции Л-24-6.

Выпускная квалификационная работа изложена на 76 страницах, содержит 6 таблиц, 4 рисунков, список использованной литературы из 42 библиографических ссылок. Выпускная квалификационная работа состоит из 4 основных глав, выводов и списка используемых источников.

**Литературный обзор** содержит 4 параграфа: факторы влияющие на процесс гидроочистки, разновидности реакторов, способы гидроочистки углеводородного сырья, методы очистки нефтяных фракций от сераорганических соединений, гидроочистка дизельных фракций, катализаторы процесса гидроочистки.

### **Теоретические основы процесса гидроочистки**

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.

### **Расчет блока гидроочистки керосиновой фракции**

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

Производительность установки по сырью составляет 1,843 млн т/год или 225749кг/ч. В качестве сырья используется прямогонная керосиновая фракция 280-380°C, легкий газойль 220-350°C с установки каталитического крекинга и нефтя 35-180°C с установки висбрекинга.

Характеристика сырья:

-керосиновая фракция 280-380°C; плотность  $\rho - 830 \text{ кг/м}^3$ ; содержание серы  $S_0 - 1,5 \text{ мас.}\%$ , в том числе меркаптановой  $S_M - 0,1 \text{ масс.}\%$ ; сульфидной  $S_c - 0,7 \text{ масс.}\%$ ; дисульфидной  $S_d - 0,2 \text{ масс.}\%$ ; тиофеновой  $S_T - 0,5 \text{ масс.}\%$ ; непредельных углеводородов 10 масс.% на сырье;

-газойлевая фракция 220-350°C; плотность  $\rho - 860 \text{ кг/м}^3$ ; содержание серы - 3,0 масс.%, в том числе меркаптановой  $S_M - 0,15 \text{ масс.}\%$ ; сульфидной  $S_c - 1,5 \text{ масс.}\%$ ; дисульфидной  $S_d - 0,3 \text{ масс.}\%$ ; тиофеновой  $S_T - 1,05 \text{ масс.}\%$ ; содержание непредельных углеводородов - 40 масс.% на сырье;

-бензиновая фракция 35-180°C; плотность - 750  $\text{ кг/м}^3$ ; содержание серы - 14 масс.%; в том числе меркаптановой - 1,1 масс.%; сульфидной - 0,3 масс.%; содержание непредельных углеводородов - 18 масс.% на сырье.

Остаточное содержание серы в очищенном керосине  $S_K < 0,15 \text{ масс.}\%$ , т.е. степень или глубина гидрообессеривания должна быть 96,73%.

#### Алгоритм расчетов

Вначале рассчитываем выход сероводорода. Выход сероводорода  $V_{H_2S}$ , % мас., определяется на основе количества удаленной серы (мас.%) из сырья:

$$V_{H_2S} = \Delta S \frac{M_{H_2S}}{M_S} = 0,58 \text{ мас.}\%$$

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

Количество водорода  $G_{\text{прод.}}$ , вошедшего при гидрирование в состав керосиновой фракции равно:

$$G_{\text{прод.}} = 0,139 \text{ мас.}\%$$

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

$$V_{\text{сух.газ}} = G_{H_2}^0 (1 - \chi_{H_2}^{ВСГ}) + V_{\Gamma} + G_3 = 0,74 \cdot (1 - 0,29) + 0,17 + 0,026 = 0,721\% \text{ (мас.)}$$

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:

$$G_{\text{ЦВСГ}} = \frac{100 \chi M_{\text{ЦВСГ}}}{22,4 \rho_0} = \frac{100 * 177 * 7,6}{840 * 22,4} = 27387 \text{ кг}$$

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

Таблица 1 Материальный баланс реактора

Приход	кг/ч	мас. %	Расход	кг/ч	мас. %
1. Сырье	225749	100,00	1. Газопродуктовая		
2. ВСГ, в том числе водород	27383 11227	12,13 4,97	смесь:	226358	
			- гидрогенизат	216751	96,87
			- сероводород	4337	1,56
			- сухой газ	1369	0,58
			- бензин	3901	1,35
			2. ЦВСГ	26276	11,64
			в том числе водород	10128	4,71
			3. Потери	498	0,13
Итого	253132	112,13	Итого	253132	112,13

## Размеры реактора

Объем катализатора в реакторе определяется по формуле:

$$V_k = \frac{V_c}{\omega} = 54,5 \text{ м}^3$$

Суммарный объем ВСГ на входе в реактор определяется по формуле:

$$V_{\text{ВСГ}} = \frac{G_c}{\rho_c} K_{\text{ЦВСГ}} \frac{t+273}{273} \frac{0,1}{P} \frac{1}{3600} Z = 1,89 \text{ м}^3/\text{с}$$

Находим сечение и диаметр реакторов: 6,3 м<sup>3</sup> и 2,8 м соответственно

$$F = \frac{V_{\text{см}}}{И} = \frac{3,16}{0,3} = 9,1 \text{ м}^2$$

где И – линейная скорость сырья (0,3-0,5 м/с)

$$d = \sqrt{\frac{4F}{\pi}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10,53}{3,14}} = 3,66 \text{ м.}$$

Зная сечение аппарата и объем катализатора определяем высоту слоя катализатора по формуле:

$$h_{\text{кат}} = \frac{V_k}{F} = \frac{79}{10,53} = 8,6 \text{ м.}$$

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

$$h_{\text{цил}} = \frac{h_{\text{кат}} \cdot 3}{2} = 12,9 \text{ м}$$

Общую высоту реактора находим по формуле:

$$H = h_{\text{цил}} + d = 13,45 + 3,66 = 15,8 \text{ м}$$

## Расчет гидравлического сопротивления реактора

Потерю напора в слое катализатора вычисляем по формуле

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

где  $E$  - порозность слоя;  $u$  - линейная скорость движения потока, м/с;  $\mu$  - динамическая вязкость, Па·с;  $d$  - средний диаметр частиц, м;  $\rho$  - плотность газа, кг/м<sup>3</sup>;  $g$  - ускорение силы тяжести, кг/с<sup>2</sup>.

Порозность слоя вычисляют по формуле

$$E = 1 - \frac{\gamma_H}{\gamma_K},$$

где  $\gamma_H$  - насыпная плотность катализатора, кг/м<sup>3</sup>;  $\gamma_K$  - кажущаяся плотность катализатора, кг/м<sup>3</sup>.

$$E = 1 - \frac{640}{1210} = 0,48$$

Динамическую вязкость смеси определяют по ее средней молекулярной массе

$$M_{\text{cp}} = \frac{G_C + G_{\text{ВСГ}}}{\frac{G_C}{M_C} + \frac{G_{\text{ВСГ}}}{M_{\text{ВСГ}}}}$$
$$M_{\text{cp}} = \frac{225749 + 27383}{\frac{225749}{248,1} + \frac{27383}{4,5}} = 36,19$$

По уравнению Фроста находим динамическую вязкость

$$\mu = T(6,6 - 2,25 \lg M_{\text{cp}})10^{-8},$$

где T – средняя температура в реакторе, К.

$$\mu = 611,5(6,6 - 2,25 \lg 36,19)10^{-8} = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Средний диаметр частиц катализатора:  $d=1,2 \cdot 10^{-3}$  м.

Объем сырья и ЦВСГ рассчитываем по формулам

$$V_C = 22,4 \frac{338,5 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{4,6} \cdot 0,21 \cdot \frac{225749}{248,10} = 208,42 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_{\text{ВСГ}} = 22,4 \frac{338,5 + 273}{273} \cdot \frac{0,1}{4,6} \cdot 1 \cdot \frac{27383}{4,5} = 6637,32 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Общий объем смеси равен

$$V_{\text{см}} = 208,42 + 6637,32 = 6845,74 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Плотность реакционной смеси в условиях процесса определяем по

$$\rho = \frac{G_C + G_{\text{ВСГ}}}{V_C + V_{\text{ВСГ}}}$$

$$\rho = \frac{225749 + 27383}{208,42 + 6637,32} = 36,98 \text{ кг/м}^3$$

Линейная скорость потока находим по формуле

$$u = \frac{4V}{\pi \cdot d^2} \cdot \frac{1}{3600},$$

где  $V$  - объем реакционной смеси,  $\text{м}^3/\text{ч}$ ;  $d$  - диаметр реактора, м.

$$u = \frac{4 \cdot 6845,72}{3,14 \cdot 2,83^2} \cdot \frac{1}{3600} = 0,30 \text{ м/с}$$

Вычисляем по формуле потерю напора в слое катализатора

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150(1 - 0,48)^2 \cdot 0,1 \cdot 1,89 \cdot 10^{-5} \cdot 0,30}{0,48^3(1,37 \cdot 10^{-3})^2} + \frac{1,75(1 - 0,48)36,98 \cdot 0,30^2}{0,48^3 \cdot 1,37 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81}$$

$$= 2148,51 \text{ кг/(\text{м}^2 \cdot \text{м})}$$

$$\Delta P = H \cdot 2148,51 = 0,5 \text{ МПа}$$

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 керосиновой фракцией с мощностью по сырью 225749 кг/ч.
2. По данным материального баланса установлено, что повышение производительности установки Л24-6 обеспечивает лучшую степень очистки от гетероатомных соединений.
3. Проведена модернизация установки гидроочистки, путем введения дополнительного реактора с аксиальным вводом сырья.
4. После проведения гидроочистки содержание серы в готовом продукте составило 0,003 мас. %.