

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Технико-экономическое обоснование увеличения мощности установки
гидроочистки с применением перспективных катализаторов**

АВТОРЕФЕРАТ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

Института химии

Даллакяна Владимира Арсеновича

Научный руководитель

д.х.н., к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

И. А. Никифоров

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Процесс гидроочистки.....	3
1.1 Основы процесса гидроочистки.....	5
1.2 Химизм процесса гидроочистки.....	5
1.3 Основные параметры процесса гидроочистки и факторы влияющие на них.....	7
1.4 Катализаторы процесса гидроочистки.....	7
2 Результаты технологического расчета.....	10
Заключение.....	12
Список используемой литературы.....	13

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время растущее потребление энергии, особенно ископаемых видов топлива, привело к увеличению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу. Многие из этих вредных веществ вызывают серьезную экологическую опасность. Несмотря на то, что спрос на энергию будет продолжать расти в связи с массовой урбанизацией и индустриализацией, способность удалять такие загрязнители еще не достигнута. Рост спроса на ископаемые виды топлива является результатом продолжающегося роста численности населения, особенно в развивающихся странах, где энергетические возможности ограничены, а глобальная заинтересованность в компенсации и ликвидации последствий сжигания этих видов топлива подчеркивает серьезность последствий крупномасштабных промышленных и автомобильных выбросов. Такие выбросы ведут к изменению климата, в частности ведущие к глобальному потеплению, но они также создают много рисков для окружающей среды и здоровья человека. В связи с этим политика по контролю экологической безопасности всегда пересматривается, с учетом существующей реальности, с целью сведения к минимуму количества загрязняющих веществ, ежедневно выбрасываемых в атмосферу. Диоксид серы, основной загрязнитель, который попадает в окружающую среду через сжигание серосодержащего топлива в двигателях внутреннего сгорания. Он может вызывать серьезные проблемы со здоровьем при вдыхании, а попадая в атмосферу он образует кислотные дожди, которые наносят вред чувствительным экосистемам. Помимо того, что сера в топливе связана с проблемами здоровья и загрязнения окружающей среды, она, как известно, наносит ущерб, дезактивируя катализаторы гидропереработки и вызывая коррозию трубопроводов, насосов и нефтеперерабатывающего оборудования. Из-за этих нежелательных последствий экологические правила побудили ограничить уровень серы в топливах, а недавнее регулирование европейским стандартом выбросов (Euro VI) нацелено на нулевую отметку по содержанию

серы в транспортном топливе [1]. Такая политика возникла в то время, когда сырая нефть испытала значительное снижение цены, одновременно с увеличением содержания серы и плотности добываемой нефти. Для того, чтобы удовлетворить растущий спрос на топливо и соблюдать такие жесткие требования, нефтеперерабатывающие предприятия должны либо модифицировать свои установки применяемых в процессах гидроочистки различных топлив, что влечет за собой значительные капиталовложения, либо применять надежные катализаторы, которые могут функционировать наряду с существующими катализаторами гидроочистки для снижения уровня серы до требуемого предела. На данный момент решение таких задач являются очень актуальными и вызывают огромный интерес у научного сообщества [2].

1 ПРОЦЕСС ГИДРООЧИСТКИ

1.1 Основы процесса гидроочистки

Каталитическая гидроочистка является основным процессом очистки для переработки широкого спектра фракций нефти, начиная от прямогонного нафта и заканчивая вакуумными остатками, тяжелой и сверхтяжелой сырой нефти. Процесс гидроочистки имеет важную роль в нефтепереработке для удовлетворения растущего спроса на моторное топливо и строгих экологических стандартов. В этом процессе нефтяные фракции взаимодействуют с водородом с целью удаления гетероатомов (серы, азота и кислорода) и металлов (никеля и ванадия), насыщения ароматических соединений и увеличения выхода легких фракций. Процесс также применяется для улучшения термической стабильности, для снижения коррозионной агрессивности, улучшения цвета и снижения возможности образования осадков при хранении [3]. Для ускорения скорости реакции применяются различные типы катализаторов гидроочистки. Типичные катализаторы гидроочистки основаны на γ -оксиде алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), на сульфидах молибдена (Mo) и вольфрама (W) с добавлением сульфидов кобальта (Co) или никеля (Ni) в качестве активных металлов [4].

1.2 Химизм процесса гидроочистки

Условия протекания реакций гидроочистки сырья зависят от химической природы и физических свойств сырья, типа катализатора, давления водорода, объемной скорости подачи сырья, температуры и других факторов.

Сернистые соединения, входящие в состав нефтяных фракций, и в частности, в состав дизельных и керосиновой фракций, являются сложными

смесями, состоящими из меркаптанов, сульфидов (с открытой цепью и циклических), дисульфидов и гетероциклических соединений.

Энергии связей в молекулах углеводородов, сернистых соединений, соединений, содержащих кислород и другие химические элементы, примерно следующие (ккал/моль):



Прочность связей в молекулах углеводородов этих соединений в присутствии катализатора (в переходном комплексе) резко меняется.

Так, на никелевом катализаторе энергия разрыва связей составляет (ккал/моль):



Исходя из этого, при гидроочистке продуктов удастся обеспечить почти количественную деструкцию (разрыв) связей C - S, не затрагивая связей C - C, т.е. без заметной деструкции сырья. При разрыве связей C - S, свободные связи, под давлением водорода, насыщаются водородом, образуются H₂S и насыщенные углеводороды [5].

Удаление азотистых соединений протекает много труднее. Превращение указанных веществ происходит на гидрирующих катализаторах. Образующиеся при гидрировании сероводород, аммиак, вода удаляются путем отпарки гидрогенизата. Металлические примеси отлагаются на катализаторе гидроочистки.

1.3 Основные параметры процесса гидроочистки и факторы влияющие на них

Основными параметрами процесса гидроочистки это [6]: температура, давление, объемная скорость подачи сырья, кратность циркулирующего ВСГ, выход стабильного гидрогенизата, содержание серы в сырье, срок службы катализатора и число регенераций катализаторов(Показатели представлены в таблице 1).

Таблица 1 -Основные параметры процесса гидроочистки

Показатель	Значения
Температура, °С	280-400
Давление, МПа	2,5-6
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	3,5-5,0
Кратность циркуляции ВСГ, м ³ /м ³	200-350
Выход стабильного гидрогенизата, % масс.	97,0
Содержание серы в сырье, % масс.	0,6-1,6
Содержание серы в гидрогенизате, % масс.	0,1-0,2
Срок службы катализатора, годы	4-6
Число регенераций	2-4

1.4 Катализаторы процесса гидроочистки

Каталитическая гидроочистка - это эффективный и рентабельный процесс удаления из прямогонных светлых дистиллятов серы, азота и кислорода, содержащихся в виде соответствующих органических соединений.

Катализаторы гидроочистки представляют собой систему, состоящую из компонентов, каждый из которых выполняет свою функцию. Эта система состоит из:

- 1) Активных компонентов - металлы 8 группы, такие как: Ni, Co, Pt, Pl, реже Fe; Оксиды или сульфиды 6 группы: Mo, W, Cr;
- 2) Связующие компоненты: термоустойчивые носители с высокой механической прочностью, большой удельной площадью поверхности, инертные или с кислотными свойствами;
- 3) Модификаторы.

В совокупности, катализаторы процесса гидроочистки представляют собой сочетания оксидов и сульфидов Co или Ni с оксидами или сульфидами Mo (W). В качестве носителей обычно применяются оксиды Al в чистом виде, модифицированные добавками, а также цеолиты, пемза, бокситы, силикогель.

В связи с тем, что большинство коммерческих катализаторов процесса гидроочистки не могут обеспечить производство топлива с низким содержанием серы, отвечающим новым экологическим нормам, за последнее десятилетие проводилось большое количество исследований в поисках лучших катализаторов для проведения процесса гидроочистки. Не так давно обнаружено, что фосфиды переходных металлов имеют огромный потенциал в качестве высокоактивных катализаторов процесса гидроочистки [7]. Среди всех фосфидов, фосфид никеля (Ni_2P/SiO_2) продемонстрировал самую высокую активность в процессе гидрообессеривания (конверсия 99 %), и более эффективен, чем алюмоникельмолибденовые катализаторы. Кроме того, Ni_2P не теряет свою активность со временем, как происходит это с алюмокобальтмолибденовыми катализаторами.

Действительно, за последние несколько лет, были получены весьма активные катализаторы на основе действующего вещества Ni_2P , при этом в качестве носителя использовались цеолиты ZSM различных модификаций.

Поэтому, в рамках разработки ТЭО повышения мощности реакторного блока гидроочистки мы взяли данные по активности наиболее современного катализатора – Ni₂P/ZSM-5 [8].

2 РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСЧЕТА

Исходные данные

В качестве исходных данных были взяты следующие данные:

1) Характеристики сырья:

В качестве сырья была взята прямогонная дизельная фракция Ромашкинского месторождения, полученная с установки АВТ.

- Фракционный состав – 180-360 °С
- Плотность при 20°С – 835 кг/м³
- Общее содержание серы – 0,96% масс.

меркаптановой – 0,05

сульфидной – 0,35

дисульфидной – 0,09

тиофеновой – 0,47

- Остаточное содержание серы в очищенном продукте - 0,001% масс., т. е. глубина гидрообессеривания сырья равна – 99,8 %

2) Исходная производительность установки Л-24-6 на Саратовском НПЗ равна 1700000 т/год, нами же была взята производительность на 20 % больше, которая составила – 2040000 т/год.

3) Давление на входе в реактор – 3 МПа

Кратность циркуляции ВСГ – 300 м³/м³

Температура в реакторе – 345-400 °С

4) В качестве применяемого катализатора был взят Ni₂P/ZSM-% [27,28,29]– катализатор глубокой гидроочистки дизельной фракции – фосфид никеля нанесенный на мезопористый цеолит ZSM-5. Данный катализатор позволит получать дизельное топливо соответствующей стандартам Евро-5.

В результате технологических расчетов был составлен материальный баланс реактора установки гидроочистки, который представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Материальный баланс реактора гидроочистки

Наименование продукта	выход % масс.	кг/час
Взято:		
1. Сырье (диз. топ.)	100,0	253 731,6
2. Свежий ВСГ	2,18	5 532,34
3. ЦВСГ	12,19	30 929,88
Итого:	114,37	290 193,82
Получено		
1.Диз. топливо	97,90	248 403,236
2.бензин-отгон	0,959	2 433,286
3.Сухой газ	1,24	3 146,27
4.Сероводород	1,019	2585,52
5.ЦВСГ	12,19	30 929,9
6.Потери	1,062	2 694,63
Итого:	114,37	290 193,82

Также были рассчитаны геометрические параметры реактора, которые составили: Диаметр колонны: 2,59 м.

Общая высота колонны: 24,04 м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены различные технологии гидроочистки дизельного топлива, рассмотрены преимущества каждого из реализуемых на производстве способов.

Проведен литературный поиск наиболее перспективных катализаторов гидроочистки, определены их активности и эксплуатационные свойства. На основании данной работы предложено использовать в качестве катализатора $Ni_2P/ZSM-5$.

Изучена технологическая схема действующего процесса гидроочистки на ОАО «Саратовский НПЗ», показаны недостатки используемых катализаторов и необходимость их замены на более перспективные.

Проведен технологический расчет реакторного блока с применением перспективного катализатора. Основные параметры:

- Производительность установки: 2040000 т/год.
- Давление на входе в реактор – 3 МПа
- Кратность циркуляции ВСГ – $300 \text{ м}^3/\text{м}^3$
- Температура в реакторе – 345-400 °С

Диаметр колонны: 2,59 м.

Общая высота колонны: 24,04 м.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбач Л.А, Состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России // Л.А Горбач, Вестник Казанского технологического университета. - 2014г. -Т17,№19. - с.312-315.
2. Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти. - Уфа, 2001. - 385 с.
3. Нефедов Б.К. Технология и катализатор глубокой гидроочистки моторных топлив // Катализ в промышленности.- 2003, №4.- с. 22-25.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. - Уфа: Гилем, 2002. - 669 с.
5. Анчиба Х, Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы: пер. с англ / [Х. Анчита, Дж. Спейт]; под ред О.Ф. Глаголевой. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012.-384 с.
6. Лавренов А.В и др. Гидрооблагораживание бензиновых фракций каталитического крекинга // А.В. Лавренов,- Г.А. Уржунцев, Е.А. Паукшитис. Журнал прикладной химии.- 2003.- Т76, №4.- 578с.
7. Солодова, Н.Л. Химическая технология переработки нефти и газа /Н.Л. Солодова, Г.Н. Шайдуллина./ учебное пособие – Казань: Изд-во Каз.гос.технол.ун-та, 2006.–124с.
8. Баннов Н. Г. Процессы переработки нефти и газа. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. - 224 с.
9. AmerAbelJaddoa, Билалов Т.Р., Гумеров Ф.Н.// JaddoaAmerAbel, Т.Г. Билалов, Ф.М. Гумеров. Сверхкритическая флюидная СО₂-экстракционная Веревкин, Е.С. Докучаев, Ю.М.Малышев.-М.:Химия.-2005.-735с.
10. Васейко А.И и др. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовых катализаторах / А.И Васейко, В.П.Фенелонов ЦНИИТЭ Нефтехим. М.:1975.-103 с