

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Моделирование блока гидроочистки сланцевой смолы

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Панкратова Ильи Сергеевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Ромаденкина С.Б.

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2020

Гидроочистка является важнейшим процессом переработки углеводородного сырья, так как позволяет снизить уровень нежелательных соединений в конечном продукте. К нежелательным соединениям относятся полициклические ароматические соединения.

В соответствии с законом о чистом воздухе большинство стран выпускают топливо с содержанием серы до 0,005 %, ароматических соединений до 35 %, а иногда до 10% [1].

За последние десять лет мощности гидроочистки непрерывно растут в связи с ужесточающимися требованиями и возрастающей доли тяжелых нефтей. Высокую долю объема распространения можно объяснить тем, что гидроочистке подвергается широкий ряд различных продуктов: бензиновые фракции, легкие и тяжелые газойли, остаточные продукты.

С помощью процесса гидроочистки осуществляется подготовка сырья для каталитического крекинга и каталитического риформинга, обессеривание бензиновых фракций, глубокое обессеривание и деароматизация средних дистиллятов [2].

Основным отличием гидроочистки от гидрогенолиза и гидрокрекинга считается то, что помимо разрыва связей осуществляется насыщение фрагментов деструкции водородом, благодаря чему улучшается качество продуктов или сырья без существенного изменения состава.

Целью работы является разработка модели реакторного блока для очистки сланцевой смолы от серосодержащих соединений. Для осуществления разработки процесса необходим анализ промышленных способов удаления полициклических гетероатомов углеводородов из сырья, после чего необходимо получение модели процесса для очистки дизельной фракции нефти (для доказательства степени точности отображаемых данных модели со значениями параметров в реальной жизни). Последним этапом осуществляется разработка модели процесса очистки сланцевой смолы.

Структура магистерской работы:

Введение;

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть;

Выводы;

Список использованных источников.

На данный момент гидроочистка является наиболее распространенным процессом гидрогенизационной очистки. Процесс гидроочистки представлен на большинстве нефтеперерабатывающих заводов в России.

Большинство перерабатываемой в России нефти является средне и высокосернистой. Преимущество гидроочистки заключается в удалении атомов серы, азота и кислорода в виде сероводорода, аммиака и воды при относительно мягких условиях. Гидроочистка – процесс деструкции соединений, содержащих серу, азот или кислород, с последующим насыщением образующихся углеводородных радикалов водородом.

Основные управляемые параметры, которые оказывают значительное влияние на протекание процесса, - температура и давление в реакционной зоне, кратность циркуляции водородосодержащего газа (далее ВСГ), объемная скорость подачи сырья в реактор.

При температуре ниже 320-330 °С гидрирование протекает недостаточно интенсивно. При сохранении объемных скоростей в соответствии с промышленными, показатель обессеривания не превышает 60%. При температурах выше 420 °С повышается интенсивность протекания побочных реакций, в основном деструкции сырья.

Объемная скорость представляет собой отношение объема сырья, подаваемого в реактор в течение 1 часа, к объему катализатора в реакторе. При понижении объемной скорости повышается степень обессеривания, но одновременно увеличивается отложение кокса на поверхности катализатора, а также снижается общая производительность установки.

При наращивании парциального давления водорода в реакционной зоне степень обессеривания увеличивается. При средней объемной скорости и

относительно невысоких давлениях (2,3-2,5 МПа) достигается степень обессеривания около 90%. Для того чтобы достигнуть более высоких степеней обессеривания (в соответствии с требованиями к качеству топлива необходимо более 97%), необходимо поддерживать более высокое давление (4-5МПа), особенно для высокосернистых нефтей [3,4].

Кратность циркуляции ВСГ находится в интервале 200-700 $\text{нм}^3/\text{м}^3$. Кратность циркуляции поддерживается в соответствии с необходимой концентрацией водорода в ВСГ.

Гидроочистка относится к гидрогенизационным процессам, а это означает, что во всех реакциях происходит каталитическое превращение в присутствии водорода. Рассмотрено следующие реакции, которые характерны для процесса гидроочистки: реакции с серосодержащими соединениями (взаимодействия с тиолами, диалкилсульфидами, дисульфидами, тиофанами, бициклическими тиоэфирами, тиофенами, бензотиофенами, дибензотиофенами), реакции с азотосодержащими соединениями (взаимодействия с пирролом, пиридином, индолом, карбазолом), реакции с кислородосодержащими соединениями (взаимодействия с нафтеновыми кислотами, гидроксibenзолами), а также реакции присоединения водорода по двойной связи, насыщения ароматических связей, крекинг алканов, циклопарафинов, dealкилирование алкилбензолов, гидроизомеризация алканов и циклопарафинов [5-8].

Изучены катализаторы процесса гидроочистки. Установлено, что современные катализаторы состоят из трех групп компонентов, выполняющих разные функции. Компоненты катализатора представляют собой активные и структурирующие компоненты, а также модификаторы [9].

В состав катализаторов входят такие металлы, как никель, кобальт, железо, молибден, вольфрам, хром, а также оксиды и сульфиды этих металлов. В зависимости от состава катализатора и соотношения компонентов, входящих в состав, он проявляет различную способность к увеличению интенсивности протекания различных реакций, в частности реакций гидрирования.

Кобальт, никель, палладий и платина придают катализаторам дегидрирующие свойства, но они не устойчивы к каталитическим ядам, поэтому их нельзя использовать по отдельности.

Вольфрам молибден и их оксиды являются р – полупроводниками. Их каталитическая активность в реакциях окисления – восстановления объясняется наличием на их поверхности свободных электронов, которые способствуют адсорбции, хемосорбции и гомолитическому распаду органических молекул. Вольфрам и молибден уступают по дегидрирующей активности кобальту, никелю и платине.

Сульфиды вольфрама и молибдена также являются дырочными р – полупроводниками, что обуславливает протекание ионных гетеролитических реакций (расщепление C-S, C-O, C-N-связей).

Сочетание кобальта или никеля с молибденом или вольфрамом придает катализатору бифункциональные свойства, то есть способность осуществлять одновременно гомолитические и гетеролитические реакции. Также данное сочетание металлов придает стойкость к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений [10-14].

Носители позволяют снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что позволяет снизить общие затраты на процесс, так как некоторые металлы являются дорогостоящими.

В связи с тем, что разрабатывается процесс для очистки сланцевой смолы, являющейся тяжелым сырьем, рассмотрены существующие на данный момент установки для переработки углеводородного сырья со схожими характеристиками.

Наиболее тяжелое сырье, перерабатываемое процессом гидроочистки, - вакуумные газойли. После очистки они служат сырьем для установок каталитического крекинга, производства олефинов или компонентами жидких котельных топлив.

Очистке подвергаются разные по фракционному и групповому составу газойлевые дистилляты (фракции, извлекаемые при вакуумной перегонке

мазатов и имеющие температуру начала кипения 360 °С, температура конца кипения 560 °С в пересчете на атмосферное давление). Зачастую тяжелые газойли смешивают с легкими газойлями, атмосферными или вакуумными. Молекулярная масса смеси фракций вакуумных газойлей обычно находится в пределах от 310 до 380 °С.

При повышении конечной температуры отбора вакуумного газойля, выделяемого из мазута, возрастает вязкость и коксуемость, также увеличивается содержание серы, азота, смол, металлов (никель, железо, ванадий) и тяжелых ароматических углеводородов.

На выходе из гидроочистки плотность и вязкость газойля уменьшается, коксуемость значительно снижается, большая часть металлов удаляется, температура плавления практически не изменяется. Групповой углеводородный состав смещается в сторону увеличения содержания моно- и полинафthenовых, а также моноароматических углеводородов.

В отличие от гидроочистки легких фракций вакуумные газойли подвергают гидрообессериванию при более высоких давлениях (8-9 МПа), более высоких температурах (370 - 410 °С) и значительно меньших объемных (или массовых) скоростях.

Наиболее тяжелое сырье, используемое для гидроочистки - тяжелый газойль коксования. В 2019 году на нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах компании ТАНЕКО стартовал запуск установки гидроочистки тяжелого газойля коксования мощностью 850 тыс. тонн в год. Сырьем для установки гидроочистки служит непревращенный остаток установки замедленного коксования (УЗК) с высокой плотностью. К характерным особенностям сырья можно отнести повышенное содержание серы, однако по составу оно близко к фракционному составу вакуумного газойля.

Компания ТАНЕКО в 2020 году запустила установку ЭЛОУ-АВТ-6 проектной мощностью 6 млн. тонн нефти в год и планирует запуск установки каталитического крекинга, сырьем для которого будет служить

гидроочищенный продукт установки УЗК. Таким образом ТАНЕКО увеличивает производительность комплекса по первичной и вторичной переработке сырья и наращивает выпуск светлых нефтепродуктов.

Перед описанием процесса разработки модели представлены основные принципы моделирования химических веществ и реакторов в тренажерных комплексах.

В основе моделирования любого технологического процесса лежит описание веществ, использующихся в нём. Информация о веществах хранится в базах данных, взаимодействующих с частями программного обеспечения, которые используют данные для осуществления расчетов параметров в системе.

Информация, хранящаяся в базе данных, может быть разделена на:

- Информация о веществе;
- Постоянные параметры вещества;
- Переменные для расчетов параметров, которые изменяются при изменении температуры и давления в системе.

Первая информационная группа представляет собой название вещества и его формулу, вторая – такие параметры как: температура кипения вещества, его удельная плотность, критическая температура, критическое давление, критическая сжимаемость и молекулярная масса. Третья информационная группа содержит: теплоемкость вещества, давление насыщенных паров, плотность и вязкость. Важно отметить, что значения этих параметров зависят от метода расчета и берутся из литературных данных.

В методах расчета давления насыщенных паров сказано, что основой для детерминированного метода моделирования давления насыщенных паров служит приближенное уравнение Клапейрона - Клаузиуса в интегральной форме. Также отмечено, что многие исследователи пользуются эмпирическими или полуэмпирическими моделями давления насыщенных паров Антуана, Ашворта, Билла, Максвелла и др. [15]

Рассмотрены методы расчета теплоемкости. Для определения теплоемкости на практике в основном используют метод калориметрии. Для теоретических расчетов теплоемкости веществ используются методы статической термодинамики, который возможно использовать для сравнительно простых молекул в состоянии идеального газа или для кристаллов. В обоих случаях для расчета требуются экспериментальные данные о строении вещества.

Эмпирические методы определения теплоемкости веществ в состоянии идеального газа основаны на представлении об аддитивности вкладов отдельных групп атомов или химических связей. Опубликованы обширные таблицы групповых атомных вкладов в значение C_p . Для жидкостей, помимо аддитивно-групповых, применяют методы, которые основаны на соответственных состояний законе, а также на использовании термодинамических циклов, позволяющих перейти к теплоемкости жидкости от теплоемкости идеального газа через температурную производную энтальпии испарения.

Для раствора вычисление теплоемкости как аддитивной функции теплоемкостей компонентов в общем случае некорректно, так как, как правило, избыточная теплоемкость раствора значительна. Для её оценки привлекается молекулярно-статистическая теория растворов.

Для расчета плотности на линии насыщения жидкой фазы и для расширения температурного диапазона представлена модификация уравнения Филиппова. Для расчета используемых в нем псевдокритических свойств температуры и давления, а также ацентрического коэффициента Питцера используются корреляционные соотношения, полученные Кеслером и Ли, представлены соответствующие уравнения.

В методах расчета коэффициента динамической вязкости представлена форма интерполяционного уравнения, передающая наилучшим образом поверхность состояния вязкости исследуемых веществ, которая была определена в результате компьютерного эксперимента. Отмечено, что для

газовых конденсатов и их фракций ошибки расчета весьма существенны, но это может характеризовать точность экспериментальных данных. Использование других методов расчета, опубликованных в литературе, не приводит к лучшим результатам. В то же время для нефтяных фракций такое уравнение имеет наиболее высокую точность.

Описание моделирования реактора начитается с описания основных конструктивных характеристик: высота реактора, его диаметр, высота слоя катализатора, плотность катализатора, коэффициент пористости и удельная площадь поверхности. К конструктивным характеристикам добавляются высота от входа в реактор до катализатора, высота от входа в реактор до первого сегмента реактора и высота от нижнего сегмента до выхода из реактора. Расположение катализатора в реакторе определяется вышеперечисленными высотами. При порозности равной единице будет считаться, что весь объем данной части реактора занят катализатором, что представляет собой чисто теоретический случай, но с помощью коэффициента порозности можно регулировать объем для протекания сырьевого потока.

Дополнительные параметры необходимы для осуществления контроля в модели протекания химической реакции, так как степень превращения веществ и тепловой эффект на каждом участке рассчитываются для каждого из сечений. Реактор разбит на 4 сечения по умолчанию.

С помощью массивов в реакторе задаются: химизм реакции, агрегатные состояния веществ на входе и полученных веществ на выходе. Массивы представляют собой структуру данных, которая хранит набор значений, называемые «элементы массива». Эти элементы идентифицируются по индексу или набору индексов (целые или приводимые к целым значения из некоторого непрерывного диапазона) и используются как связующий инструмент для того чтобы получить информацию о веществах: их молекулярную массу, энтальпию образования, плотность, температуру кипения и т.д. (т.е. ту информацию, которая хранится или рассчитывается для моделирования веществ).

В методах расчета скорости химической реакции сказано, что для расчета скорости химической реакции решается система уравнений, состоящая из уравнений для расчета скорости химической реакции по теории активных соударений Аррениуса.

Данная теория основана на том, что химическое взаимодействие осуществляется при столкновении активных частиц, обладающих достаточной избыточной энергией для преодоления потенциального барьера реакции и ориентированных относительно друг друга в пространстве. Необходимый минимальный избыток для протекания реакции – энергия активации.

Согласно теории активных столкновений считается, что акт превращения реагентов в конечные продукты происходит мгновенно, хотя на самом деле химические реакции протекают путем постепенной перестройки молекул и перераспределения энергии между химическими связями.

Энергия активации согласно молекулярно-кинетической теории представляет собой разность между средней энергией активных столкновений и средней энергией всех столкновений.

Сделан вывод о том, что теория активных соударений хорошо подходит для моделирования реактора в связи ее простой схематичной трактовкой проблем химической кинетики.

В описании методов расчета давления в реакторе описано уравнение Ван-дер-Ваальса, а также рассмотрены основные модификации к этому уравнению. Среди предложенных модификаций уравнения наилучшим по адекватности и точности считается модель Редлиха - Квонга.

Расчет тепловых эффектов основан на термохимических уравнениях, которые схожи с обычными химическими, с добавлением величины и знака теплового эффекта.

Расчет тепловых эффектов основан на законе Гесса. Важной особенностью расчета тепловых эффектов химических реакций является то, что тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и объеме не

зависит от способа ее проведения, а зависит лишь от начального и конечного состояния реагирующих веществ.

После рассмотрения всех теоретических основ идет описание первого моделируемого процесса – гидроочистка дизельной фракции. Представлена схема реакторного блока, материальный баланс, сводная таблица состава потоков, а также описание работы блока.

Перед тем, как приступить к осуществлению модернизации реакторного блока гидроочистки под сланцевую смолу, рассмотрен процесс каталитической гидродеароматизации.

Одновременное глубокое удаление ароматических и сернистых соединений из углеводородных фракций – сложная задача. Крупнейшими нефтяными компаниями разработаны двухстадийные процессы. Впервые технология гидродеароматизации разработала и начала применять компания Shell в 90-е годы. Помимо компании Shell другими компаниями были разработаны аналогичные процессы другими зарубежными компаниями [16-21].

Рассмотрены разработки Комсомольского НПЗ, а также Пермского НПЗ. Компания Лукойл изучила влияние различных факторов (параметры ведения процесса, состав сырья и т.д.) на свойства получаемых продуктов. Легкий газойль с установки каталитического крекинга смешивался с прямогонной дизельной фракцией и подвергался гидрообработке. Изучение характеристик различных легких газойлей позволило сделать вывод, что замена одностадийной гидрообработки на Co-Mo катализаторах на двухстадийное с использованием на второй стадии Pt-Pd катализаторах увеличивает эффективность процесса.

Проблема производства дизельных топлив класса 5 в России решается за счет использования гидрокрекинга на крупных нефтеперерабатывающих заводах вакуумного газойля. Гидрокрекинг позволяет получать продукты с низким содержанием ароматических соединений и серы, однако строительство установок требует больших экономических затрат, что невыгодно для заводов с

невысокой мощностью производства. Оптимальным выходом для таких заводов служит применение процесса двухстадийной гидродеароматизации, позволяющего получать топлива, соответствующие самым высоким стандартам.

Рассмотрены варианты сырья, используемые для процесса гидродеароматизации. Установлено, что большая часть сырья, идущего на гидродеароматизацию, относится к средним фракциям нефти:

- керосиновая (120 – 140 °С);
- дизельная (180 – 350 °С);
- газойлевая (200 – 420 °С);
- газойлевая фракция вторичных процессов (200 – 360 °С).

Рассмотрены свойства каждой из фракций: средняя температура кипения, плотность, содержание ароматических соединений (моно-, ди-, триароматических соединений).

Первая стадия гидродеароматизации представляет собой гидроочистку. Рассмотрена работа гидроочистки при работе с более тяжелым сырьем, основные закономерности при протекании химических реакций.

Далее описаны катализаторы, используемые на второй стадии – гидродеароматизации. Отмечено, что гидрирование алкилзамещенных дибензотиофенов протекает намного труднее, чем у других соединений, на этапе гидроочистки они практически не удаляются. Трудность протекания гидрирования объясняется стерическими затруднениями при адсорбции, а решение проблемы лежит в использовании катализаторов на основе кислотных носителей, например, цеолитов.

Цеолиты обладают высокой кислотностью, из-за чего гидрирование не всегда протекает с высокой селективностью, образуя в качестве побочных продуктов продукты гидрокрекинга, а размер пор, не превышающий 12 А, сопоставим с крупными молекулами, входящими в состав сырья, что приводит к диффузионным ограничениям.

Модернизация катализаторов гидродеароматизации идет путем совершенствования характеристик катализатора: увеличение активности, селективности, термомеханической стойкости и др. В настоящее время перспективными компонентами катализаторов являются структурированные мезопористые алюмосиликаты.

Также описаны параметры процесса, основные закономерности, протекающих химических реакций. Рассмотрены несколько методов производств с разных установок, работающих на данный момент.

Под характеристики, используемого на Пермском НПЗ легкого газойля каталитического крекинга, подобрана фракция сланцевой смолы, полученной по технологии Kiviter, близкая по параметрам. Из известных данных по процессу

T-Star Пермского НПЗ, а также по проведенным исследованиям были рассчитаны изменения характеристик сырья при замене легкого газойля на фракцию сланцевой смолы, после чего осуществлено моделирование процесса.

Представлена схема процесса, описание работы блока и материальный баланс.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы физико-химические закономерности протекания процесса гидроочистки, химизм и катализаторы, возможные варианты протекания процессы с различными вариациями сырья.

2. Разработана модель реакторного блока процесса гидроочистки со следующими параметрами: температура 360 °С, давление 5 МПа, объемная скорость 2,5 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ 260 м³/м³.

3. Учитывая особенность сланцевых смол, а именно высокое содержание ароматических соединений, предложено для переработки сланцевой смолы использовать процесс дегидродеароматизации, который включает в себя стадию гидроочистки. Установлено, что разработанная модель позволяет производить процесс очистки высокосернистого сырья до требуемых (гостированных) значений

4. По результатам работы опубликована 3 статьи в научных сборниках.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Горбач Л.А., Состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности России // Вестник Казанского технологического университета. – 2014 г. – Т17, №19. – с.312-315.
- 2 Тараканов Г.В., Многослойные катализаторные системы для гидрооблагораживания нефтяных фракций // Химия и технология топлив и масел.- 2007, №6.- с. 48-51.
- 3 Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. Учеб.- метод. пособие // Химиздат.- 2009. – 368 с.
- 4 Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа // М.: Химия, - 1980. -328 с.
- 5 Солодова Н.Л. Гидроочистка топлив: учебное пособие // Казань: Изд-во Казан.гос.технол. ун-та. - 2008. - 103 с.
- 6 Аспель Н.Б. Гидроочистка моторных топлив // М.: Химия. - 1977. – 160 с.
- 7 Богомоллов А.И., Химия нефти и газа: учеб. пособ. для вузов / под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дабкина. – 3-е изд.; доп. и испр. // СПб: Химия. - 1995. – 525 с.
- 8 Капустин В.М. Технология переработки нефти. В 2ч. Часть вторая – Деструктивные процессы // М.: КолосС, - 2007. – 334 с.
- 9 Робертс. Д. Повышение качества сульфидирования катализаторов гидрообработки // Нефтебазовые технологии. – 2009, №1. – с. 93-96.
- 10 Кожемякин М.Ю. Гидроочистка дизельного топлива // Вестник технологического университета. – 2015. – Т18, №23. – с. 28-30.
- 11 Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки // М.: Химия. – 1987. – 223 с.
- 12 Васейко А.И. Гидроочистка нефтепродуктов на алюмоникельмолибденовых катализаторах // М.: ЦНИИТЭНефтехим. - 1975. – 103 с.
- 13 Курганов В.М. Паровоздушная катализаторов гидроочистка // М.: ЦНИИТЭНефтехим. – 1973. – 71 с.

- 14 Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Уч.пособие // Л.: Химия. – 1985. – 280 с.
- 15 Григорьев Б.А. Теплофизические свойства углеводородов нефти, газовых конденсатов, природного и сопутствующих газов. // Издательский дом МЭИ. - 2018. - Том 1.
- 16 Van der Berg J.P. A deep desulphurization and aromatic saturation for automotive gasoil manufacturing // Fuel Processing Technology. – 1993. – V. 35. – P.119 – 136.
- 17 Cooper B.H. Aromatic saturation of distillates: An overview // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 137. – P. 203 – 223.
- 18 Stanislaus A. Aromatic Hydrogenation Catalysis: A Review // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 1994. – V.36. - №1. – P.75 – 123.
- 19 Peries J.P. IFP deep desulphurization and aromatics hydrogenation on straight run and pyrolysis middle distillates // NPRA Annual Meeting. – 1991. San Antonio. AM – 91 – 38.
- 20 Haun E.C. Two-stage hydrodesulphurization and hydrogenation process for distillate hydrocarbons // U.S. Patent 5 114 562 (to UOP). – 1992.
- 21 Kukes S.G. // U.S. Patent 5 147 426 (to Amoco). - 1991.