

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Перспективы процесса веба комби крекинг  
для переработки гудрона**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 252 группы \_\_\_\_\_

направления 18.04.01 «Химическая технология» \_\_\_\_\_

код и наименование направления, специальности

Института химии

Попова Никиты Андреевича

Научный руководитель

доцент, к.х.н. доцент \_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

С.Б. Ромаденкина \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор \_\_\_\_\_

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

Р.И. Кузьмина \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Саратов 2020 год

**Введение.** Магистерская работа Попова Н.А. посвящена технологии веба комби крекинг, позволяющей производить переработку гудрона. Эффективная переработка тяжелых нефтяных остатков с получением легких продуктов является актуальной задачей на сегодняшний день, так как необходимо удовлетворять растущий спрос на качественное малосернистое моторное топливо. Технология веба комби крекинг позволяет производить переработку гудрона и получать широкий спектр ликвидной продукции. Так как процесс протекает в избытке водорода, при высоком давлении и температуре, в реакционной зоне протекают реакции гидрогенизации, в результате существенно снижается содержание тяжелых металлов и гетероатомных соединений в продуктах. Данная технология отличается использованием специальной тонкоизмельченной добавки, выполняющей функцию катализатора, что позволяет вести процесс непрерывно, в отличие от реакторов со стационарным слоем катализатора [1]. Технология веба комби крекинг позволяет увеличить глубину переработки нефти до 95 %, ввиду чего представляет особый интерес и перспективы ее использования будут рассмотрены в данной работе.

Целью работы является проведение технологических расчетов процесса веба комби крекинг для переработки гудрона с дальнейшим ее внедрением в производство.

Магистерская работа Попова Никиты Андреевича «Перспективы процесса веба комби крекинг для переработки гудрона» состоит из 57 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 – Литературный обзор;

Глава 2 – Экспериментальная часть.

**Основное содержание работы.** В первой главе магистерской работы выполнен литературный обзор. Рассмотрен химизм гидрокрекинга тяжелых остатков, который представлен следующими реакциями:

- гидрокрекинг парафинов (разрыв C-C связей с образованием более легких соединений);
- гидродеалкилирование ароматических соединений (разрыв связи между алифатическим радикалом и бензольным кольцом);
- гидродециклизация (разрыв связей в циклических алифатических соединениях);
- гидрирование гетероатомных соединений;
- гидрирование ненасыщенных и ароматических соединений;
- изомеризация парафинов и алифатических радикалов циклических нафтеновых и ароматических соединений [2].

Следует отметить, что в процессе гидрокрекинга происходит гидрирование гетероатомных соединений, которое прежде всего представлено реакциями гидрообессеривания. В нефти и нефтепродуктах сера содержится в виде таких соединений, как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны, тиофены и бензотиофены, а также высокоароматизированные соединения в тяжелых фракциях нефти. Первоначально гидрированию подвергаются меркаптаны и сульфиды, а уже после – циклические соединения. Чем больше число ароматических колец, тем меньше реакционная способность соединения. Реакция протекает с разрывом C-S связи с последующим образованием сероводорода и соответствующего исходному соединению углеводорода.

Наиболее сложными для удаления являются соединения азота, которые могут быть как основные, так и неосновные. К основным можно отнести амины, пиридины, пиперидины, хинолины. Органические соединения, содержащие в своей структуре азот, существенно снижают скорость реакций гидрокрекинга, так как они адсорбируются на кислотных центрах катализатора. Известно, что соединения со стабильным шестичленным кольцом, содержащие в своем составе азот, тяжело подвергаются реакциям крекинга. К примеру пиридин сначала подвергается гидрированию, затем

образовавшийся пиперидин превращается в пентиламин, после чего последний гидрируется с образованием аммиака и пентана.

Кислородсодержащие соединения практически полностью подвергаются превращениям в процессе гидрокрекинга или гидроочистки. В результате образуются вода и соответствующий углеводород.

Металлоорганические соединения также претерпевают практически полное гидрирование. В последствие происходит отложение металлов на поверхности катализатора. По реакционной активности металлы можно распределить следующим образом:  $V > Fe > Ni > Mg > Cu > Cr > Na$  [3, 4].

Для процесса характерно использование бифункциональных катализаторов. В основном катализатор представлен тремя составляющими: кислотный и гидрирующий-дегидрирующий компоненты и связующий компонент, который обеспечивает катализатор механической прочностью. Кислотный компонент, в основном представленный цеолитами, алюмосиликатами или оксидами алюминия способствует крекированию и изомеризации. Гидрирующую-дегидрирующую функцию, как правило, выполняют такие металлы, как никель (Ni), кобальт (Co), реже платина (Pt) или палладий (Pd), относящиеся к VIII группа, а также металлы VI группы: молибден (Mo), вольфрам (W). Рений (Re), иридий (Ir), родий (Rh) и некоторые редкоземельные элементы используют в качестве промоторов [5]. В качестве связующих могут выступать компоненты с кислотной функцией, такие как алюмосиликаты, оксиды алюминия, а также оксиды некоторых других элементов.

Рассмотрены основные параметры технологического процесса. Оптимальной для процессов гидрокрекинга является температура в интервале от 360 до 440 °C. Следует отметить, что чем ниже активность катализатора, тем выше должна быть температура. Также скорость протекания реакций крекинга увеличивается с повышением температурного режима, но состав продуктов ухудшается: сокращается содержание цикланов и алканов разветвленного строения. Чрезмерное повышение температуры

приводит к повышенному образованию газов и кокса. Образование кокса существенно снижается при ведении процесса в избытке водорода. Помимо снижения коксообразования водород в процессе гидрокрекинга выполняет важные функции: насыщает углеводороды, образовавшиеся в результате реакций крекинга, увеличивает скорость насыщения олефинов и ароматических соединений. Кратность циркуляции ВСТ в зависимости от задач процесса и технических условий варьируется в пределах от 800 до 2000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> [6, 7].

Парциальное давление водорода регулируется чистотой водорода, т.е. его содержанием в рециркулирующем газе. Необходимо контролировать чистоту водорода и поддерживать ее выше рекомендуемого минимального значения. Сделать это возможно путем повышения чистоты водорода в подпиточном газе, снижения температурного режима или увеличения отвода газа в сепараторе высокого давления. Снижение чистоты водорода или снижение давления в системе оказывают влияние на содержание ароматических соединений в продуктах. Снижение рабочего давления влечет за собой ускоренную дезактивацию катализатора из-за повышенного коксообразования. Давление в процессе гидрокрекинга находится в диапазоне от 5 до 30 МПа.

В первой главе также рассмотрены технологические процессы, позволяющие перерабатывать тяжелые нефтяные остатки. К таким процессам можно отнести процесс H-Oil, разработанный компанией «Axens», технологию LC-Fining, разработанную компанией «CLG», а также технологию веба комби крекинг. Эти процессы представляют собой вариации гидрокрекинга и позволяют осуществлять переработку тяжелых нефтяных остатков с получением широкого спектра продуктов, качественный и количественный состав которых зависит от технологического режима и назначения процесса.

В технологическом процессе H-Oil, разработанным компанией Axens используется реактор с кипящим слоем катализатора. Данный процесс

подходит для переработки тяжелых вакуумных остатков с высоким содержанием металлов и высокой коксуемостью. Технологией предусмотрено наличие трех последовательно расположенных реакторов, каждый из которых выполняет определенную функцию. В первом реакторе происходит гидродеметаллизация, во втором и третьем – гидрообессеривание и (или) гидрокрекинг. В реакторах происходит тщательное перемешивание и поддерживается режим, близкий к изотермическому. Существует возможность добавлять и выводить катализатор во время процесса. В зависимости от выбранного режима работы конверсия варьируется в пределах от 30 до 90 %. Уровень деметаллизации может достигать 98 %.

Технология H-Oil позволяет получать из гудрона ценные продукты: нефть (21,8 мас. %), дизельную фракции (33,4 мас. %), а также гидроочищенный вакуумный газойль (33,9 мас. %). Содержание не превращённого остатка составляет 8,7 мас. %.

В процессе LC-Fining используются реактора с псевдоожиженным катализаторным слоем. Технологией предусмотрена переработка сырья с содержанием никеля и ванадия более 200 ppm. Отличительной особенностью процесса является регулярная частичная замена отработанного катализатора на новый. Степень конверсии составляет от 40 до 97 %, степень деметаллизации – до 88 %, степень обессеривания – до 85 %. По сравнению с сырьем коксуемость продукта, согласно наблюдениям, снижается на 40-70 %.

По сравнению с технологией H-Oil, процесс LC-Fining отличается более низким содержанием в продуктах ценных фракций: нефти (11,9 мас. %) и дизельной (15,7 мас. %). Количество тяжелого остатка составляет 36,5 мас. % масс, что говорит о низкой конверсии.

Особый интерес представляет технологический процесс под названием веба комби крекинг. Технология позволяет вести переработку тяжелых нефтяных остатков с возможностью повышения глубины переработки нефти до 95 %.

**Во второй главе** магистерской работы рассмотрена технология веба комби крекинг, которой предусмотрено использование тонкоизмельченной добавки, которая выполняет роль катализатора. Добавка может включать широкий спектр материалов, к примеру: свежий или отработанный катализатор гидроочистки, красный шлам, оксид железа (III), доменная пыль, активированный кокс, каменный или бурый уголь, сажа, пепел газификации, оксид кремния, а также другие неорганические материалы, содержащие в своем составе железо. Частицы добавки имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам: от 0,1 до 2000 микрон.

Мелкая фракция преимущественно представлена частицами с размером 20 до 500 микрон. Количество мелкозернистой добавки может варьироваться в пределах от 60 до 90 % от общей массы вводимой добавки. Мелкозернистая фракция может быть введена как в смесительный бак, так и непосредственно в главную линию подачи сырья.

Крупная фракция преимущественно состоит из частиц с размером от 400 до 2000 микрон. Считается, что в том случае, если частицы слишком малы (менее 400 мкм), в реакторе не будут обеспечены должные гидродинамические эффекты. Однако, слишком крупные частицы могут оседать в реакторе. Предпочтительно частицы крупной фракции должны иметь средний размер частиц около 800 мкм в случае небольших коммерческих реакторов (производительность около 10000 баррелей в день), около 1200 мкм для реакторов средних размеров (производительность по свежему сырью около 20000 баррелей в день) и 1600 мкм для промышленных реакторов больших размеров (производительность более 30000 баррелей в день). Количество крупной добавки может составлять от 10 до 40 % от общей массы вводимых добавок.

Добавка может вводиться как непосредственно в линию подачи сырья, так и в смесительный бак, где смешивается с нефтяным носителем. Количество вводимой добавки составляет от 0,1 до 5 % от массы свежего сырья. Предпочтительно вводить добавку в количестве не более 2 % масс.

Следует отметить, что добавки с большой площадью поверхности, представленные, к примеру, пористыми частицами, снижают коксообразование ввиду происходящей адсорбции асфальтенов, образующихся в результате гидрокрекинга. Отработанная добавка, содержащая в себе асфальтены, которые представляют собой потенциальные коксовые отложения, выводится вместе с продуктами, что позволяет избежать появления отложений кокса на внутренних элементах оборудования, таких как теплообменники, печи, внутренние поверхности реакторов.

В данной технологии используется реактора, работающие в суспензионной фазе. Дисперсная фаза в суспензии представлена измельченными частицами добавки, а дисперсионной средой является жидкое сырье. Добавка в реактор поступает в смеси с сырьем, из реактора выводится с жидкими продуктами [8].

Данный тип реакторов отличается достаточно простым строением. Реактор представляет собой массивный цилиндрический сосуд, высотой 30-40 м, диаметром 4-5 м. Для создания турбулентного режима используют специальную насадку-завихритель на входе в реактор. Также реактор нуждается в дополнительно охлаждении, ввиду выделения избыточного тепла вследствие протекания экзотермических реакций. Температура в реакционной зоне находится в пределах от 400 до 500 °С, давление от 10 до 30 МПа, а время контакта сырья и добавка предпочтительно составляет от 0,5 до 5 часов [9].

Также во второй главе представлены материальный и тепловой балансы. Технология позволяет перерабатывать гудрон с получением широкого спектра гидроочищенной продукции, среди которой нефтя (12,6 мас. %), дизельная фракция (42,7 мас. %) и гидроочищенный вакуумный газойль (23,5 мас. %). Содержание остатка в продуктах при этом составляет всего 3,4 мас. %. По результатам расчета теплового баланса в качестве

охлаждения предложено использовать холодный циркулирующий водородсодержащий газ.

Рассчитаны основные параметры реактора: общая высота и высота обечайки, внутренний диаметр аппарата, толщина стенок. По результатам расчетов построен чертеж реактора гидрокрекинга.

Определено, что с помощью технологии веба комби крекинг возможно увеличить глубину переработки нефти до 95 %.

**Выводы:**

1. С помощью данной технологии возможно осуществлять эффективную переработку гудрона с получением более ценных продуктов, среди которых топливный газ (4,9 мас. %), пропан-бутановая фракция (7,7 мас. %), нефтя (12,6 мас. %) и дизельная фракция, в количестве 42,7 мас. %, глубина переработки составляет 95%.
2. Составлен материальный и тепловой балансы для реактора.
3. Рассчитаны размеры реактора: высота – 41,3 м, диаметр – 4,45 м, толщина стенки обечайки – 390 мм, толщина стенок полусферических днищ – 191 мм.
4. По результатам работы опубликовано 2 статьи в сборниках научных трудов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 James G. Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum. Four edition. - New-York: Taylor & Francis Group. LLC, 2006. – P. 955
- 2 Пимерзин А.А. Гидрогенизационные процессы нефтепереработки и физико-химические методы анализа получаемых продуктов. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 167 с.
- 3 Черножуков Н. И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов. - М.: Химия, 1978. – 424 с.
- 4 Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Винокуров Б.В. Место гидрогенизационных процессов в модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №7. – С. 8-11.
- 5 Рудин М.Г., Сомов В.Е., Лебедской-Тамбиев М.А. Карманный справочник нефтепереработчика. 3-е изд., испр. и доп. - СПб.: ХИМИЗДАТ, 2015. – 352 с.
- 6 Орочко Д.Н., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1971. – 352 с.
- 7 Сабадаш Ю.С. Гидрокрекинг дистиллятов и мазутов. – М.: Химия. – 1980. – 132 с.
- 8 Pat. WO 2016/071776 A2 World Intellectual Property Organization. Process and apparatus for hydroconversion of hydrocarbons. Schleiffer Andreas, Ziegel-Aar Paul. International Application Number PCT/IB20 15/002443 International Filing Date 4.11.2015.
- 9 Пат. 2567232 Российская Федерация. Способ гидроконверсии нефтяных остатков по slurry-технологии, обеспечивающий извлечение металлов катализатора и сырья, включающий стадию промывки / Эро Жан-Филипп, Морель Фредерик, Киньяр Алэн. - Заявка № 2012148118/04 от 22.03.2011 ; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31.