

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Повышение эффективности переработки гудрона по технологии H-Oil

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы _____

направления 18.03.01 «Химическая технология» _____

код и наименование направления, специальности Института химии

Алайцевой Ксении Александровны

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 2021

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной проблемой нефтеперерабатывающей промышленности является переработка и рациональное использование нефтяных остатков и тяжелых нефтей. В первую очередь, это связано с увеличением доли тяжелых сернистых нефтей, так как в результате их переработки образуются остатки с высоким содержанием серы, металлов, асфальтенов и смол. Одним из способов переработки тяжелых нефтяных остатков является процесс H-Oil, который был предложен компанией Axens, основанный на использовании реакторов с кипящим слоем катализатора.

Данная технология позволяет перерабатывать тяжелые вакуумные остатки с высоким содержанием металлов и высокой коксуемостью. В зависимости от режима работы, назначения и схемы процесса конверсия остаточного сырья может достигать 70-90%, а уровень деметаллизации – 98%.

Целью работы является проведение технологических расчетов установки H-Oil с дальнейшим внедрением в производство для увеличения глубины переработки нефти.

Выпускная квалификационная работа содержит 44 страницы, 8 таблиц, 6 рисунков, 35 литературных источников и состоит из двух глав: «Литературный обзор» и «Экспериментальная часть».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава бакалаврской работы посвящена поиску и анализу литературных данных о процессах переработки тяжелых нефтяных остатков.

Гидрокрекинг является одним из самых быстроразвивающихся процессов нефтеперерабатывающей промышленности. За последние 25 лет мощности установок гидрокрекинга в мире выросли в 4 раза и достигли практически 250 млн. м³ сырья в год. Данный процесс позволяет практически из любого сырья получить высокий выход широкого ассортимента высококачественных компонентов основных нефтепродуктов – сжиженных газов, реактивных и дизельных топлив, компонентов масел и др.

Наиболее перспективным является гидрокрекинг остаточного сырья. Основной целью гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков является получение малосернистых моторных и котельных топлив или остаточного сырья для каталитического крекинга.

На сегодняшний день в нефтеперерабатывающей промышленности применяют два метода гидрокрекинга тяжелых нефтяных остатков: гидрокрекинг на стационарном катализаторе - в ходе процесса происходит периодическая регенерация катализатора, и в трехфазном кипящем слое - непрерывная замена катализатора.

Остаточное сырье, перерабатываемое гидрокрекингом, можно разделить на три группы в зависимости от содержания азота, асфальтенов и металлов в нем представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Классификация остаточного сырья

	I	II	III
Азот, ppm	≤ 1500	≤ 5000	≤ 5000
Асфальтены, % масс	≤ 1	> 1	> 1
Металлы, ppm	< 50	≤ 200	> 200

Стоит отметить, что для процесса гидрокрекинга важным аспектом является низкое содержание азота и асфальтенов в сырье, поскольку органические азотсодержащие соединения ингибируют функцию крекинга катализатора. Высокое содержание данных соединений может привести к отравлению катализатора и коксообразованию. По этой причине для переработки отдельных групп остаточного сырья требуется предварительная подготовка в виде деасфальтизации и гидроочистки.

Гидрокрекинг со стационарным слоем катализатора позволяет перерабатывать остатки, относящиеся к первой группе, без предварительной их подготовки. Для переработки первой группы используется двухступенчатый

процесс в достаточно жестких условиях: давление 20 МПа, температура 450, кратность циркуляции ВСГ $2000 \frac{\text{нм}^3}{\text{м}^3}$.

Сырье, относящееся ко второй группе, также позволяет перерабатывать гидрокрекинг со стационарным слоем, но только после предварительной деасфальтизации. Сырье третьей группы – после предварительной деасфальтизации и гидроочистки. Остаточное сырье всех трех групп можно переработать гидрокрекингом с «кипящим» слоем катализатора без предварительной подготовки.

В первой главе также были рассмотрены химические основы гидрокрекинга.

В ходе процесса гидрокрекинга превращениям подвергаются не только углеводороды исходного сырья, но и неуглеводородные соединения, входящие в него. Помимо реакций расщепления и гидрирования углеводородов протекают реакции изомеризации, деалкилирования, гидрогенолиза углеводородов и др.

Парафиновые углеводороды подвергаются расщеплению в условиях гидрокрекинга с дальнейшим насыщением образующихся продуктов. Как правило, распад алканов происходит преимущественно в середине молекулы.

Олефиновые углеводороды подвергаются гидрированию, изомеризации и расщеплению. Алкены превращаются при гидрокрекинге с большей скоростью, нежели соответствующие им парафиновые углеводороды. Нафтеновые углеводороды в условиях гидрокрекинга подвергаются гидрогенолизу, деалкилированию и изомеризации. В ходе гидрокрекинга алкилированные высокомолекулярные нафтены подвергаются распаду боковой цепи. Бициклические нафтены превращаются преимущественно в моноциклические. Ароматические углеводороды в ходе гидрокрекинга подвергаются гидрированию с дальнейшим раскрытием цикла, гидродеалкилированию, изомеризации. Полициклические ароматические углеводороды легче подвергаются гидрированию.

Алкилбензолы (метилбензол и этилбензол) подвергаются изомеризации и также реакциям диспропорционирования. Ароматические углеводороды, которые содержат в боковой цепи от трех до пяти углеродных атомов, подвергаются, как правило, dealкилированию.

В условиях гидрокрекинга гетероатомные соединения подвергаются гидрогенолизу. В нефти и нефтепродуктах сера содержится в виде следующих соединений: меркаптаны, тиофаны, тиофены, сульфиды. В первую очередь, гидрированию подвергаются меркаптаны и сульфиды, а затем гидрируются циклические соединения.

Наиболее трудно подвергаются удалению азотоорганические соединения. В нефти азот находится преимущественно в гетероциклических соединениях в виде производных пиррола и пиридина. Гидрогенолиз этих соединений протекает с образованием аммиака и соответствующего углеводорода. Стоит отметить, что удаление соединений азота становится все более затруднительным с повышением молекулярной массы углеводородов, содержащихся в нефтяных фракциях и нефти.

В нефти кислород представлен в виде спиртов, фенолов и нафтеновых кислот. В результате гидрогенолиза кислородсодержащих соединений образуется вода и соответствующий углеводород.

В гидрокрекинге от соотношения кислотных и дегидро-гидрирующих активных центров зависит интенсивность протекания тех или иных реакций. На катализаторах с высокой кислотной активностью наиболее интенсивно протекают реакции гидрокрекинга, а с пониженной кислотной активностью – преобладают реакции гидрокрекинга.

Также в первой главе рассмотрены основные процессы гидрокрекинга с кипящим слоем катализатора. Каталитический гидрокрекинг в псевдооживленном слое занимает особое место среди процессов переработки атмосферных и вакуумных остатков, а также тяжелых и сверхтяжелых углеводородов. Работа с кипящим слоем катализатора позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический

режим реагирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реакторов части катализатора и замены его свежим или регенерированным. Возможность постоянного обновления катализатора способствует достижению постоянных выходов продуктов и устраняет необходимость периодических остановок для выгрузки катализатора.

К гидрокрекингу в псевдооживленном слое относятся такие процессы, как T-Star и H-Oil, разработанные компанией Axens, а также процесс LC-Fining, разработанный компанией CLG.

Компания Axens лицензирует процесс T-Star, который предназначен для переработки газойля, вакуумного газойля и остаточных фракций в реакторах с кипящим слоем катализатора. Данный процесс сочетает в себе процесс легкого гидрокрекинга в кипящем слое катализатора со встроенной установкой гидроочистки, служащей для предварительной очистки сырья крекинга. Процесс ведется при достаточно «мягких условиях» при температуре 400-438 °С, парциальном давлении водорода 4,14-10,4 Мпа, объемной скорости подачи сырья составляет 0,5-3,0 ч⁻¹, степень превращения вакуумного газойля 20-60%.

Компанией CLG был предложен процесс LC-Fining, предназначенный для переработки атмосферных и вакуумных остатков. Процесс основан также на использовании реакторов с псевдооживленным слоем катализатора. Позволяет перерабатывать сырье с содержанием никеля и ванадия более 200 ppm. В качестве катализаторов используют кобальт-молибденовый и никель-молибденовый катализатор. Особенностью данного процесса является регулярная замена отработанного катализатора на новую партию. Данный процесс позволяет достигнуть 40-87 % степени конверсии сырья и степени обессеривания до 60 - 85 %. В последнее время компания CLG разделила процессы гидрокрекинга в псевдооживленном слое, лицензируемые ею, на два типа: процесс для переработки сверхтяжелого сырья с большей глубиной конверсии – LC-Fining и процесс для переработки мазута с меньшей глубиной конверсии – IsoFining.

Наиболее перспективным процессом гидрокрекинга с кипящим слоем катализатора является процесс, лицензируемый компанией Axens, под названием H-Oil. Процесс предназначен для переработки тяжелых углеводородных остатков и в нем также используется реактор с кипящим слоем катализатора. В зависимости от режима работы, назначения и схемы процесса конверсия остаточного сырья может достигать 30–90 %, а уровень деметаллизации – 98 %.

С помощью данной технологии можно получать из нефтяных остатков больший выход бензиновых, дизельных фракций, гидрооблагороженные газойль и остаток с умеренным количеством серы, чем в процессе LC-Fining и T-Star. Процесс H-Oil более подробно рассмотрен в экспериментальной части.

Во второй главе бакалаврской работы выполнен расчет материального баланса для установки H-Oil с заданной производительностью 1,45 млн. т/год. Выполнен расчет теплового баланса, в ходе которого выявлено, что в реакторе выделяется избыточное тепло, что требует дополнительного охлаждения. Для охлаждения используем квенч – холодный циркулирующий водородсодержащий газ. Рассчитали, что для нивелирования избыточного теплового эффекта необходимо подавать ЦВСГ в количестве 8768 кг/ч.

В ходе расчетов реактора H-Oil были получены следующие значения:

- ✓ Общая высота реактора – 41100 мм;
- ✓ Высота цилиндрической части – 36720 мм;
- ✓ Внутренний диаметр – 4350 мм.

ВЫВОДЫ

1. Составлены материальный и тепловой балансы процесса H-Oil.
2. С помощью технологии H-Oil возможно осуществлять эффективную переработку гудрона с получением бензиновой фракции - 22,2 мас. % и дизельной фракции - 32,4 мас. %.
3. Рассчитаны параметры реактора с кипящим слоем катализатора: общая высота реактора – 41100 мм; высота цилиндрической части – 36720 мм; внутренний диаметр – 4350 мм.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей/А.К. Мановян.- М.: Химия, КолосС, 2004.- 456с.
- 2 Таушев, В.В. Висбрекинг гудрона в среде водорода / В.В. Таушев, Э.Г. Теляшев, Е.В. Таушева // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2013. -№1. - С. 16-21.
- 3 Гайле А.А. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов/ А.А. Гайле, А.И. Богомолова - СПб.: Химия, 1995. - 446 с.
- 4 Халикова Д.А. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16., №3. – С. 217.
- 5 Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологические и экологические аспекты/ Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Техника, 2001.-384с.
- 6 Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Состояние и перспективы деме­таллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. – 2015. – Т.55, №4. – С. 267- 290.
- 7 Галиуллин Э.А. Новые технологии переработки тяжелых нефтей и природных битумов // Вестник технологического университета. – Казань: КНИТУ. – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 47–51.
- 8 Пимерзин А.А. Гидрогенизационные процессы нефтепереработки и физико-химические методы анализа получаемых продуктов. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 167с.
- 9 Рябов, В. Д. Химия нефти и газа: учебник для университетов / В. Д. Рябов. – изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Техника, 2004. – 288 с.
- 10 Капустин, В. М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия. 2015. – 400 с.
- 11 Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии нанесенных NiW-катализаторов/А.С.Иванова Г.А. Бахтиярова//Кинетика и катализ. – 2011.№3. – С.457-469

12 Назаров Т. Э., Долматов Л. В. Развитие катализаторов гидрокрекинга // Баш.хим. ж. – 2013. – №2. – С. 119-124.

13 Пивоварова, Н.А. Гетерогенный катализ в нефтепереработке: учеб. пособие. – Астрахань: АГТУ, 2015. – 196с.

14 Хавкин, В.А. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив/ В.А. Хавкин — Уфа: Изд. ГУП ИНХП РБ, 2013. – 264 с.

15 Нигметов, Р.И. Современные направления каталитической гидропереработки высокосернистых остатков атмосферной и вакуумной перегонки/ Р.И. Нигметов, Н.В. Попадин // Вестник АГТУ. – 2016. –№2. – С.30 – 37.

16 Мухтарова, Г.С Влияние режимных параметров на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным наноразмерным катализатором/Мухтарова Г.С., Ибрагимов Х.Д. // Катализ в промышленности. - 2014.-№6. – С.45-49.

17 Хавкин, В.А. Перспективы развития процесса гидрокрекинга на НПЗ России/ В.А. Хавкин, Л.А. Гуляева// Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт/ – 2016. – №2. – С.8 – 15.

18 Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. - Уфа :Гилем, 2002. - 672 с.

19 James G. Speight. The Chemistry and Technology of Petroleum. Four edition. - New-York: Taylor & Francis Group. LLC, 2006. – P. 955

20 Пат. 27055590 Российская Федерация. Способ и устройство для гидроконверсии углеводородов / Шлейффер Андреас, Зигель-Аар Пол. - Заявка № 2017118790 от 04.11.2015 ;опубл. 11.11.2019. Бюл. № 34

21 Гэри Дж.Х. Технологии и экономика нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 5-го изд.; под ред. Глаголевой О.Ф. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 440 с.

22 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 Ален. - Заявка № 2012148118/04 от 22.03.2011 ;опубл. 10.11.2015.

23 Пат. 2742274 Российская Федерация. Новое устройство разделения газа/жидкости, предназначенное для реакторов с трехфазным псевдооживленным слоем, подобных используемым в процессе H-Oil/ Бенжамин Амблар, Даниель Ферр, Ле Ко Жан-Франсуа. Заявка № 2019117611 от 31.10.2017. Оpubл. 04.02.2021 Бюл. № 4.

24 Чаудури, У. Р. Нефтехимия и нефтепереработка. Процессы, технологии, интеграция / У. Р. Чаудури ; пер. с англ. яз. под ред. И. А. Голубевой, О. Ф. Глаголевой. - Санкт-Петербург : Профессия, 2014. - 425 с.

25 Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы : пер. с англ. / Х. Анчита [и др.] ; под ред. О. Ф. Глаголевой. – СПб. : Профессия, 2012. – 384 с.

26 Орочко Д.Н., Сулимов А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Химия, 1971. – 352 с.

27 Сабадаш Ю.С. Гидрокрекинг дистиллятов и мазутов. – М.: Химия. – 1980. –132 с.

28 Хисмиев Р. Р., Петров С. М. Современное состояние и потенциал переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов/ Р. Р. Хисмиев, С. М. Петров// Вестник технологического университета. – 2014. – Т.17. - №21. – С. 312 – 316.

29 Сибаров Д.А., Смирнова Д.А. Катализ, каталитические процессы и реакторы: учеб. пособие. СПб.: Изд-во «Лань», 2016. 200 с.

30 Абдуллин А.И., Сираев И.Р. Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива // Вестник Казанского технологического университета. — Т. 19. - № 10. – 2016. – С. 41 – 43.

31 Кирсанов, Ю. Г. Анализ нефти и нефтепродуктов: учеб.-метод. пособие/ Ю. Г. Кирсанов, М. Г. Шишов.– Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 88 с.

32 Пат. 2608035 Российская Федерация. Способ гидроконверсии тяжёлого углеводородного сырья (варианты) / С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев, Л. А. Зекель,

М. Х. Кадиева. – Заявка № 2015131565 от 30.07.2015; опубл 12.01.2017, Бюл. № 2.

33 Пат. 2344160 Российская Федерация. Способ конверсии нефтяного сырья, содержащий этап гидрокрекинга в кипящем слое, этап выдерживания и этап отделения осадка для производства жидкого топлива с низким содержанием осадка/ ВАЙСС Вильфрид, БАРБЬЕ Жереми. Заявка № 2015146921 от 30.10.2015. Опубл. 01.02.2019 Бюл. № 4

34 Bricker, M. Hydrocracking in Petroleum Processing / M. Bricker, V. Thakkar, J. Petri // Handbook of Petroleum Processing. – 2015. – P. 317–359.

35 Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд.; под ред. Глаголевой О.Ф., Лыкова О.П. - Спб.: ЦОП «Профессия», 2011. - 944 с.