

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Оценка возможности применения катализатора марки Ht-110RN  
на установке гидроочистки дизельной фракции мощностью 1,1 млн. т/год**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Косолапова Дмитрия Викторовича

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2021

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Новые стандарты на дизельные топлива, принятые Европейским союзом и предусматривающие жесткие экологические требования, способствовали производству дизельных топлив с улучшенными экологическими характеристиками, содержанием серы 10 ppm масс. и ниже, полициклических ароматических углеводородов до 6 % масс., высоким цетановым числом 51-55 пунктов и выше[1].

Опыт промышленного производства дизельных топлив и исследования последних лет показывают[2], что требования современных стандартов к дизельным топливам могут быть достигнуты за счет применения более активных, селективных и стабильных катализаторов и оптимизации технологического режима: повышения общего давления и содержания водорода в водородсодержащем газе, снижения объемной скорости подачи сырья до 0,8-1,0 час<sup>-1</sup>, увеличения кратности циркуляции ЦВСГ, а также внедрения: высокоэффективных внутренних устройств в реакторах, новых способов загрузки катализатора и эффективных методов сульфидирования катализаторов, в том числе повышения степени очистки циркулирующего водородсодержащего газа от сероводорода.

**Целью** выпускной квалификационной работы является расчет возможности замены катализатора на отечественный марки Ht-110RN на I потоке установки гидроочистки Л-24-6 ПАО Саратовского НПЗ, а также оценка экономической эффективности данной замены.

**Задачами** работы является: изучение теоретических основ процесса, выбор оптимального отечественного катализатора, анализ работы реакторного узла I потока установки гидроочистки Л-24-6 ПАО Саратовского НПЗ, расчет реакторного блока при работе на Ht-110RN катализаторе, анализ экономической эффективности примененного технологического решения.

**Научная новизна.** В результате работы установлено, что замена катализатора на установке на I потоке установки гидроочистки является

экономически обоснованной и способствует увеличению выхода основного продукта на 5 тысяч т/год при сохранении его качества на том же уровне.

**Практическая значимость.** Расчет возможности замены катализатора на I потоке установки гидроочистки показал отсутствие необходимости замены оборудования на установке. При расчете также выявлено снижение нагрузки на компрессорное оборудование, так как новый отечественный катализатор работает при более низкой кратности циркуляции.

Работа представлена на 66 страницах и состоит из следующих структурных элементов:

- Введение;
- Литературный обзор;
- Экспериментальная часть;
- Заключение;
- Список использованных источников.

Работа написана на основе 26 литературных источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе работы проведен анализ литературных данных о гидроочистке дизельной фракции и термодинамических закономерностях реакций, протекающих во время процесса гидроочистки.

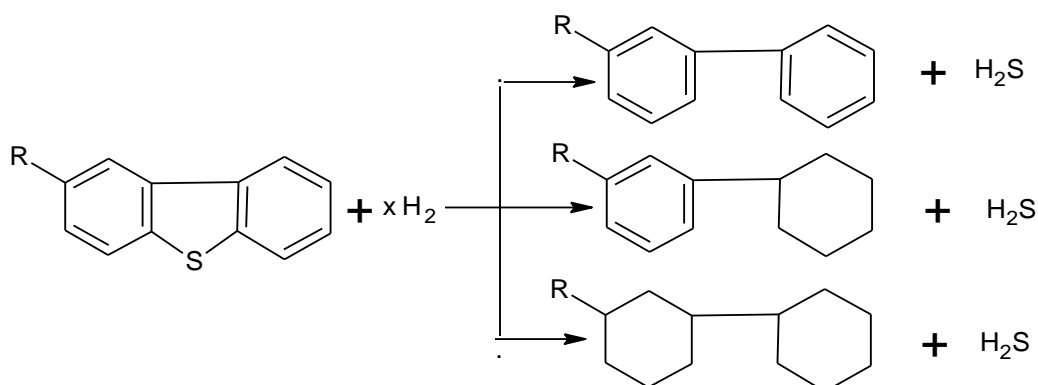
Гидроочистка дизельных фракций протекает при температуре 350 - 430°C, циркуляции водородсодержащего газа 100 - 600 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья и объемной скорости 1-3 час<sup>-1</sup> с применением катализатора. Гидроочистке подвергается как прямогонные дизельные фракции, так и газойли вторичного происхождения (коксования, висбрекинга, каталитического крекинга) [3].

Сырьем процесса гидроочистки дизельных топлив служат прямогонные дизельные фракции с АВТ, а также легкие газойли вторичных процессов (коксования и висбрекинга). Целевым продуктом является гидроочищенное дизельное топливо, побочными - газ и сероводород. Содержание серы в товарном дизельном топливе – 50-10 ppm.

При гидроочистке осуществляется ряд последовательных и параллельных реакций каталитического гидрогенолиза сераорганических, кислородсодержащих и азотистых соединений, гидрирования олефиновых и ароматических углеводородов, гидроизомеризации, гидрокрекинга и др.

Серосодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу до сероводорода и соответствующих углеводородов. Для некоторых соединений процесс гидрогенолиза проходит через промежуточные стадии. В процессе гидроочистки протекают следующие реакции [4]:

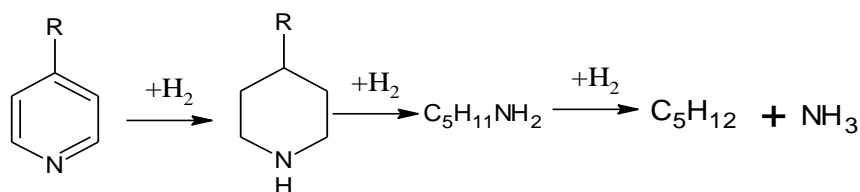
Дибензотиофены



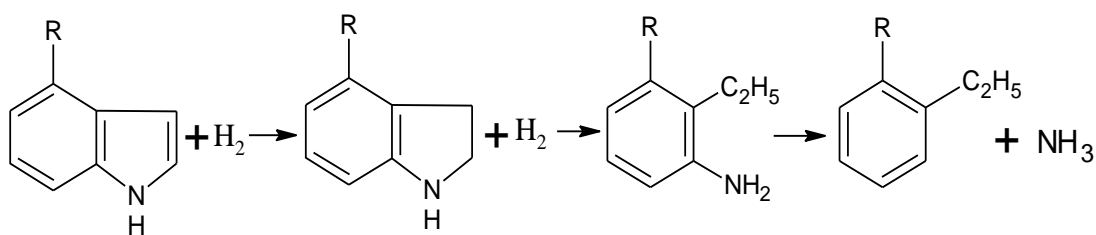
При гидроочистке дизельного топлива удастся обеспечить почти полную деструкцию связей C-S, практически не затрагивая связей C-C, т.е. без заметной деструкции сырья. Тем не менее, в результате протекания реакций гидрирования сульфидов и дисульфидов образуется некоторое количество продуктов, более легких, чем исходное сырье. Во всех процессах гидроочистки образуются углеводородные газы, а при очистке дизельных фракций образуется бензин-отгон.

Наиболее трудно вступают в реакции гидрогенолиза тиофен и его гомологи. Для более полного превращения тиофенов и его гомологов необходимы более низкие объемные скорости при высоком парциальном давлении водорода [5].

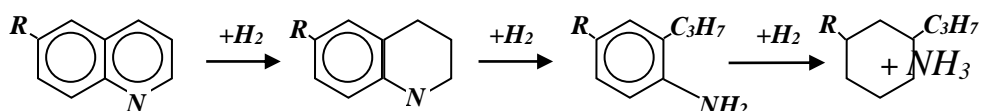
Гидрогенолиз азотистых соединений сопровождается выделением свободного аммиака. Можно представить схемы реакций в процессе гидроочистки, например для пиридина [5]:



Индолы:



Хинолины:



Основными параметрами, характеризующими гидроочистку, являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья и кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью.

Гидрооблагораживание дизельных фракций требует более жестких условий из-за большего содержания в них бензотиофенов, дибензотиофенов и их алкилпроизводных, наиболее трудноудаляемых при гидроочистке, и низкого содержания общей серы – не более 10,0 ppm. масс. в современных товарных дизельных топливах. Проблема еще больше осложняется при получении дизельных топлив (ДТ) не только с низким содержанием серы и пониженным содержанием полициклических ароматических углеводородов, но и высоким цетановым числом (51 – 55 пунктов и выше) из сырья, содержащего до 30,0 % масс. продуктов вторичного происхождения [7].

### **Влияние качества сырья**

Малосернистые дизельные топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками получают гидроочисткой, как прямогонных фракций, так и сырья вторичного происхождения. Повышенный интерес в последние годы к развитию процессов гидроочистки средних дистиллятов связан с увеличением объема переработки тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей, ужесточением экологических требований, а также с широкой дизелизацией транспортных средств.

Типичным сырьем процесса гидроочистки дизельного топлива являются как прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180-330°C, 180-360°C и 240-360°C, так и содержащие до 30 % дизельных фракций, полученных в процессах вторичной переработкой нефти. Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, образуя верхнюю корку, это приводит к снижению эффективности его работы [8].

## **Влияние температуры**

Гидроочистку дизельного топлива ведут в температурном интервале от 300 (320) до 390 (420)°С в зависимости от того, какие фракции входят в состав сырья и подвергаются гидрогенизации.

При повышении температуры степень гидрирования сернистых соединений и непредельных углеводородов возрастает, достигая максимума при 420 °С. Для снижения реакций гидрокрекинга повышать температуру выше 420 – 425 °С при гидроочистке не рекомендуется [7].

## **Влияние давления**

Дизельные топлива со сверхнизким содержанием серы (10 ppm. масс. и ниже) и высоким цетановым числом (51 – 55 пунктов и выше) требуют ведение процесса под высоким давлением – 7,5 – 10 МПа и, особенно, высокого парциального давления водорода, которое может быть обеспечено только при циркуляции водородсодержащего газ (ВСГ), но и повышенным содержанием водорода [7]. Высокое парциальное давление водорода способствует увеличению длительности рабочего цикла катализатора. Реакции гидрирования идут со снижением объема, поэтому на глубину процесса гидроочистки давление в зоне реакции оказывает большое влияние.

## **Объемная скорость подачи сырья**

Для всех видов сырья, в том числе и для дизельных топлив, глубина обессеривания возрастает с понижением объемной скорости подачи сырья, однако вместе с этим понижается и производительность установки [8].

Для получения дизельного топлива с содержанием серы 10 ppm масс. и ниже объемная скорость подачи сырья невысока – 1,0 – 2,0 час<sup>-1</sup>.

## **Кратность циркуляции водородсодержащего газа**

При постоянных параметрах: температуре, объемной скорости подачи сырья и общем давлении соотношение циркулирующего водородсодержащего

газа (ЦВСГ) и сырья влияет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором. С увеличением кратности циркуляции уменьшается количество неиспарившегося сырья, что положительно для интенсивности процесса [4].

Необходимая кратность циркуляции ВСГ определяется концентрацией водорода. Процесс гидроочистки дизельных топлив ведут при кратности циркуляции ВСГ в следующих пределах: от 200 - 250 до 500 – 800  $\text{нм}^3/\text{м}^3$  сырья.

### **Концентрация водорода в ЦВСГ**

Важное значение имеет концентрация водорода в ЦВСГ для ведения процесса гидроочистки. Чем меньше концентрация водорода, тем выше кратность циркуляции ЦВСГ к сырью при одинаковой степени обессеривания, что влечет большие энергозатраты.

Концентрация водорода в ЦВСГ обычно составляет 75 – 86 % об., остальное – метан, этан и другие углеводородные газы. Содержание СО в ВСГ не должно превышать 0,1 % об., в связи с тем, что СО гидрируется до метана, что приводит к снижению концентрации водорода и соответственно увеличению расхода ВСГ [7].

### **Катализаторы процесса гидроочистки дизельного топлива**

Для гидроочистки применяют катализаторы на основе оксидов металлов VII и VIII групп (никель, кобальт, молибден, вольфрам). В промышленности используют алюмокобальтмолибденовый (АКМ) и алюмоникельмолибденовый (АНМ) катализаторы. В алюмокобальт-молибденовый катализатор на силикатной основе для увеличения прочности вводят диоксид кремния (АНМС).

В настоящее время применяются катализаторы как на оксиде алюминия, так и на цеолитной основе. Катализатор АКМ имеет высокую активность и селективность по целевой реакции обессеривания, гидрирования непредельных соединений. Катализатор АНМ проявляет большую активность при гидрировании ароматических и азотистых соединений [7].



АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки содержат 2- 4 % масс. Со или Ni и 9-15 % масс. MoO<sub>3</sub> на активном γ-оксиде алюминия.

Важным фактором эффективности катализатора является пористая структура. Для дизельных фракций оптимальными являются удельная поверхность 150 – 250 м<sup>2</sup>/г и средний радиус пор 60 – 100 нм. Активность катализатора растет также с уменьшением размера его гранул. Современные катализаторы гидроочистки имеют диаметр гранул 1,2 – 1,4 мм. Характеристика современных катализаторов гидроочистки представлена в таблице А.1 Приложения А.

Каталитически активной формой является сульфидная, поэтому перед эксплуатацией катализатор подвергают сульфидированию. При этом активные компоненты MoO<sub>3</sub> и NiO или CoO превращаются в сульфиды MoS<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>) на 70 – 80 %. Сульфидирование защищает (но не абсолютно) активную поверхность от отравления [4].

**Во второй главе** магистерской работы проведен анализ работ реакторного блока I потока, характеристика объекта, сырья получаемых продуктов, технологическая схема установки и её описание.

Установка Л-24-6 состоит двух параллельно работающих потоков, это дает возможность одновременного использования разного сырья и производства разной продукции. Мощность каждого потока одинакова и равна 1,1 млн.т/год.

Каждый из потоков включает в себя:

1. Реакторный блок - предназначен для гидрирования серо -, кислород-, азот-, содержащих и непредельных соединений с получением нестабильного гидрогенизата. Процесс проходит на катализаторе, в среде водорода, при повышенных температурах и давлениях.

2. Блок стабилизации - предназначен для выделения из нестабильного гидрогенизата сероводорода, воды аммиака, углеводородного газа и бензина с получением стабильного нефтепродукта.

3. Блок очистки газов. Блок предназначен для удаления сероводорода из углеводородных газов, ВСГ, бензин-отгона. Узел очистки циркулирующего

ВСГ предусмотрен на каждом потоке. Узел очистки углеводородных газов и бензин-отгона, является общим для обоих потоков действующей установки. Насыщенный раствор МЭА направляется на централизованную установку регенерации.

Для анализа возможности замены катализатора примем I поток установки, сырьем которого являются прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180-360°C, стабильный бензин висбрекинга, выкипающий в пределах 35-195°C. На данный момент в реактор гидроочистки загружена катализаторная композиция фирмы HaldorTopsoe, в качестве основного катализатора используется марка ТК-568 *Brim* [13].

В качестве катализатора процесса гидроочистки дизельного топлива выбираем разработку ООО «РН-ЦИР» катализатор марки Нt-110RN, который обеспечивает получение дизельного топлива стандарта Евро-5, и по своим эксплуатационным свойствам значительно превосходит зарубежные аналоги, с содержанием серы в гидрогенизате менее 10 ppm масс. [12].

В качестве защитного слоя принимаем существующие катализаторы марки ТК-10, ТК-709, ТК-831, ТК-743. Они выполняют функцию устранения FeS и прочих продуктов коррозии оборудования, решают задачу по защите основного катализатора от отравления кремнием, препятствует образованию корки и устраняет вызываемый коркой резкий и внезапный перепад давления, в том числе никель-промотированные гидрируют диолефины и органические соединения тяжелых металлов, включая ванадий и мышьяк.

В состав технологической схемы I потока установки гидроочистки входят следующие отделения: реакторное, стабилизации гидрогенизата, очистки газов и регенерации моноэтаноламина (рисунок 1).

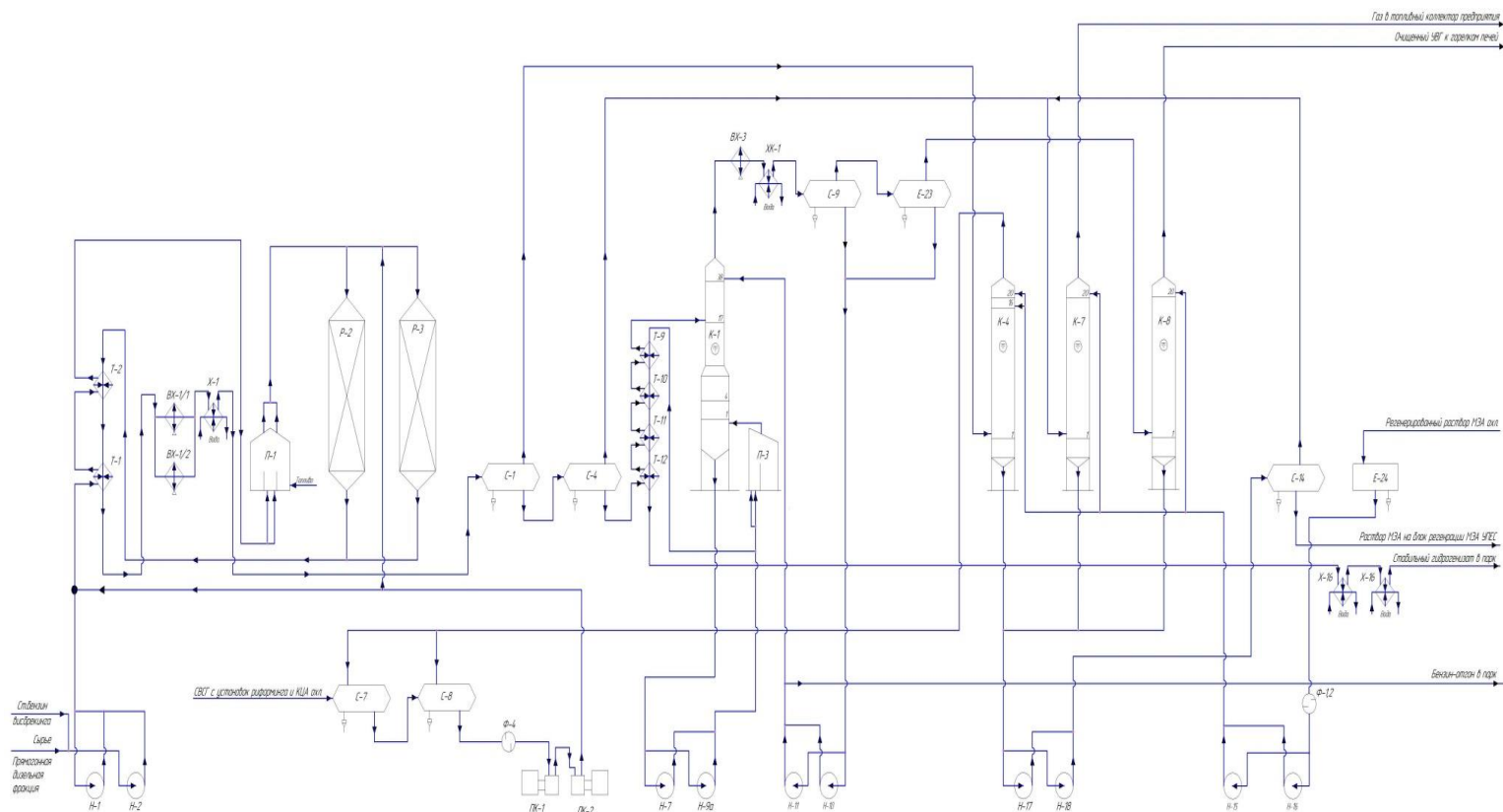


Рис. 1 Технологическая схема установки гидроочистки

Сырье – прямогонная дизельная поступает на прием сырьевых насосов Н-1,2, которыми подается в тройник смешения первого потока реакторного блока. В приемные трубопроводы насосов также поступает стабильный бензин с секции висбрекинга гудрона. Подача ВСГ в тройник смешения 1-го потока осуществляется компрессорами ПК-1,2. Циркуляция ВСГ осуществляется через сепараторы С-7,8, обвязанными последовательно. Для предотвращения попадания жидкой фазы на прием компрессоров после сепараторов установлен фильтр коалесцер Ф-4. Свежий ВСГ на установку поступает с установок риформинга и блока КЦА в охлажденном состоянии в сепаратор С-7.

Смесь сырья и ВСГ от тройника смешения первого потока последовательно проходит межтрубное пространство теплообменников Т-1,2, где нагревается газопродуктовой смесью, выходящей из реактора Р-3 и поступает двумя потоками в печь П-1. Выходящие из печей потоки объединяются и поступают в реактор Р-2, затем в реактор Р-3 последовательно.

На входе во второй по ходу потока реактор предусмотрена подача квенча с выкида компрессоров ПК-1,2.

В процессе гидроочистки газосырьевой смеси из элементоорганических и непредельных соединений образуются предельные соединения, сероводород, аммиак, вода, металлы и их сульфиды и оксиды. После охлаждения ГПС в теплообменниках Т-1,2 она поступает в воздушные холодильники ВХ-1/1, ВХ-1/2 и затем в водяной доохладитель Х-1.

Нестабильный гидрогенизат после охлаждения поступает на узел сепарации в сепаратор высокого давления С-1, где из него отделяется ЦВСГ. Жидкая фаза из сепаратора С-1 поступает в сепаратор низкого давления С-4, где от нее отделяются растворенные водород, легкие углеводороды и сероводород. Нестабильный гидрогенизат с низа сепаратора С-4 поступает в межтрубное пространство теплообменников Т-12,11,10,9, где нагревается, охлаждая поток стабильного гидрогенизата после куба колонны К-1. Затем он поступает на стабилизацию на 17-ю тарелку колонны К-1.

Отпарная колонна К-1 предназначена для получения стабильного гидрогенизата (в кубе). Подвод тепла в куб колонны К-1 осуществляется через змеевик печи П-3 под первую тарелку. Верхом колонны К-1 уходят сероводород, вода, легкие углеводороды. Острое орошение колонны подается на 38 тарелку и в качестве него используется бензин-отгон. Пары бензина, сероводорода и воды с верха колонны К-1 поступают последовательно в воздушный холодильник ВХ-3 и водяной холодильник-конденсатор ХК-1, откуда газожидкостная смесь выводится в сепаратор С-9. В сепараторе С-9 происходит отделение от жидкости углеводородного и сероводородного газов, через каплеотбойник Е-23, откуда они выводятся на очистку в колонну К-8. Бензин-отгон из емкости Е-23 периодически откачивается насосами Н-10,11 в резервуарный парк. Балансовый избыток стабильного гидрогенизата с куба колонны К-1 насосами Н-7,9а поступает на захолаживание в холодильники Х-16,16а и выводится в парк, предварительно нагревая нестабильный гидрогенизат перед входом в колонну К-1 в теплообменниках Т-9,10,11,12.

Водородсодержащий газ из сепаратора С-1 поступает в нижнюю часть абсорбера К-4. В верхнюю его часть на 16 и 20 тарелки насосами Н-15,16 подается раствор регенерированного МЭА. В К-4 из ВСГ раствором МЭА поглощается сероводород, при этом очищенный ВСГ с верха К-4 выводится в сепараторы С-7,8, а насыщенный сероводородом раствор МЭА стекает в кубовую часть абсорбера. В сепараторе С-14 из раствора МЭА при отстое частично выделяются углеводороды, поглощенные из ВСГ вместе с сероводородом, в результате этого формируются две жидкие фазы – верхняя (бензиновая), нижняя (раствор МЭА) и газовая (УВГ). УВГ загрязненный сероводородом с верха С-14 поступает на очистку в К-7.

В колонне К-7 из углеводородного газа раствором МЭА поглощается сероводород. Газ из сепараторов С-4,14 поступает под 1-ю тарелку К-7, а раствор МЭА – на 20-ю тарелку. Подача раствора МЭА в К-7 осуществляется насосами Н-15,16. Для очистки МЭА от механических примесей на нагнетании насосов Н-15,16 установлены фильтры Ф-1,2. Очищенный газ из К-7 выводится в топливный коллектор предприятия, насыщенный раствор МЭА стекает в куб К-7.

Очистка газов стабилизации осуществляется в колонне К-8. УВГ из каплеотбойника Е-23 поступает в низ К-8, раствор МЭА – в верх К-8. Подача раствора МЭА осуществляется насосами Н-15,16, через фильтры Ф-1,2. Насыщенный раствор МЭА стекает в кубовую часть колонны. Очищенный УВГ из К-8 поступает в топливную линию к печам.

Насыщенный раствор МЭА из сепаратора С-14 совместно с насыщенным раствором МЭА секции «Висбрекинг» производства №1, подается на блок регенерации МЭА УПЭС. Регенерированный и охлажденный раствор МЭА с блока регенерации МЭА УПЭС поступает в сборник Е-24, откуда расходуется для питания насосов Н-15,16 [13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современные стандарты на дизельные топлива, предусматривающие жесткие экологические требования, способствовали производству дизельных топлив с улучшенными экологическими характеристиками, содержанием серы 10 ppm масс. и ниже, полициклических ароматических углеводородов до 6 % масс., высоким цетановым числом 51-55 пунктов и выше.

В магистерской работе рассмотрены направления повышения эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива. Обоснована эффективность замены существующего импортного катализатора на отечественный катализатор марки Ht-110RN, который имеет преимущества при получении экологически чистого дизельного топлива с содержанием серы не более 10 ppm. на I потоке установки гидроочистки Л-24-6 ПАО Саратовский НПЗ.

При выполнении работы изучено 26 литературных источников по теме катализаторов и режимов получения дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы.

Подобраны параметры работы Ht-110RN на существующем объекте и выполнен расчет реакторного блока при них.

В магистерской работе выполнен механический расчет на прочность днищ и корпуса реакторов, расчет на возможность гидроиспытания аппаратов.

В завершающем разделе рассчитана экономическая эффективность внедрения Ht-110RN катализатора и срок окупаемости необходимых для проекта инвестиций.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. «Отечественные технологии производства моторных топлив». <http://neftegaz.ru/science/view>.
2. Зуйков А.В., Чернышева Е.А., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Виноградова И.Я. Особенности гидрирования полициклических ароматических углеводородов в условиях получения низкосернистого дизельного топлива процессом гидроочистки. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. - № 5. – С. 23.
3. Кукс И.В., Кузора И.Е., Резниченко И.Д. и др. Производство экологически чистых дизельных топлив на реконструированной установке Л-24/6.//ХТТМ.-2008.-№2.-С.36.
4. Томина Н.Н. Методы очистки топлив и масел: Учеб. пособ. / Н.Н. Томина, И. А. Агафонов, А. А. Пимерзин; Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2014.- 178 с.
5. Аспель Н.Б. Гидроочистка моторных топлив / Н.Б. Аспель, Г.Г. Демкина. – Л.: Химия, 1977. – 133с.
6. Петров В.В., Моисеев А.В., Бурдакова Е.С., Красий Б.В. Гидроочистка прямогонных дизельных топлив на шариковых алюмоникельмолибденовых катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. - № 2. – 16-18.
7. Власов В. Г. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья: учеб. - метод. пособ. / В.Г. Власов – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 139 с.
8. Герасименко Н.М. Гидроочистка нефтепродуктов. – М.: Химия, 1962. – 131 с.
9. Смирнов В.К., Ирисова В.К., Смирнов К.Н., Талисман Е.Л., Поняtkова З.Ю. Развитие технологии производства катализаторов гидро-облагораживания нефтяных фракций серии РК. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2011. - № 8. – С. 21.

10. Алиев Р.Р., Урусова Е.А., Хавкин В.А. Итоги эксплуатации катализаторов гидроочистки серии АГКД-400. // Мир нефтепродуктов. – 2018. - № 5. – С. 21-23.

11. <https://yandex.ru/patents/doc>.

12. <https://oilcapital.ru/news/downstream/17-01-2020/innovatsionnyy-katalizator-novogo-pokoleniya-nachala-vypuskat-rosneft>.

13. Технологический регламент установки гидроочистки Л-24-6 ПАО Саратовский НПЗ в ред. от 2019 года.

14. Шарихин В.В., Ентус Н.Р., Коновалов А.А., Скороход А.А. Трубчатые печи нефтепереработки и нефтехимии. М.: Сенсоры. Модули. Системы., 2000. - 392 с.

15. Заботин Л.И., Каталитический риформинг. Методические указания по курсовому и дипломному проектированию/ СамГТУ; Самара, 2016. – 166 с.

23. Правила устройства электроустановок (ПУЭ)7-ое издание(утв. приказом Минэнерго РФ от 8 июля 2002 г. N 204.

24. ПЛАС технологической установки Л-24/7 АО "КНПЗ" в ред. от 2018 года.

25. ФККО 2019.

26. Абдрахимов Ю.Р., Хабибуллин Р.Р., Рахматуллина А.А. Основы промышленной экологии в нефтепереработке и нефтехимии: Учеб. пособие. – Уфа: Уфим. нефт. ин-т, 1991.-138 с.