

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Модернизация реактора гидрокрекинга вакуумного газойля**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента   4   курса   431   группы

направления   18.03.01 «Химическая технология»  

  Института химии  

  Бессонова Алексея Игоревича  

Научный руководитель

  доцент, к.т.н.  

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

  Е.С. Свешникова  

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

  профессор, д.х.н.  

должность, уч. ст., уч. зв.

\_\_\_\_\_

подпись, дата

  Р.И. Кузьмина  

инициалы, фамилия

Саратов 2022

## ВВЕДЕНИЕ

Улучшение экологических показателей моторных топлив и углубление переработки нефти остаются основными трендами, определяющими развитие современной мировой и отечественной нефтепереработки.

В настоящее время потребности в моторном топливе резко увеличились. Это связано в первую очередь с ростом автомобильного и авиационного транспорта. Тем самым встает вопрос: где взять столько сырья, чтобы удовлетворить нынешние потребности в топливе, в то время, когда природные запасы нефти малы, а возможности нефтепереработки практически исчерпаны.

Для решения этой актуальной проблемы вызывают интерес такие направления как: вторичная переработка нефти и оптимизация качества моторных топлив.

Первое решение связано с химизацией ряда остаточных продуктов первичной переработки нефти, таких как: вакуумный газойль, бензиновая фракция, мазут и гудрон.

Второе решение предлагает различные процессы очистки моторных топлив от сернистых и азотсодержащих компонентов, а также использование специальных добавок - «присадок», которые в свою очередь позволяют снизить дымность, а также повысить мощность двигателя и экономию топлива.

В рамках задач по увеличению количества вырабатываемых светлых продуктов в структуру переработки вводится процесс гидрокрекинга, который, являясь вторичным процессом, позволяет выпускать широкий ассортимент продуктов. Заключается он в переработке легких и тяжелых дистиллятов первичной переработки в смеси с водородсодержащим газом на комплексных катализаторах. Гидрокрекинг является ценным процессом в современной промышленности, т.к. позволяет получить керосиновое и дизельное топливо.

Вместе с увеличением потребления моторного топлива, соответственно и увеличивается риск загрязнения окружающей среды, что приводит к

необратимым последствиям ухудшения экологии. Следовательно, встает задача об улучшении качества и характеристик дизельного и керосинового топлив, так как содержание нежелательных примесей в них будут отрицательно сказываться на работе двигателей и отработанных газах, которые в свою очередь будут загрязнять атмосферу.

Так как проблема является актуальной, целью работы является модернизация реактора гидрокрекинга вакуумного газойля.

## Основное содержание работы

ГК – каталитическая переработка высококипящих нефтяных фракций и остаточных продуктов дистилляции нефти под высоким давлением водорода (свыше 10 МПа) при 260 – 450 °С в целях получения бензина, авиакеросина, дизельного малосернистого топлива и т.д.

Основная задача гидрокрекинга состоит в получении из тяжёлого углеводородного сырья (как правило вакуумного газойля) более ценных фракций с меньшим молекулярным весом. Это достигается посредством применения катализатора при высоком давлении и температуре в насыщенной водородом атмосфере. В этих условиях реакции гидрирования удаляют гетероатомы, а также насыщают молекулы ароматических углеводородов и олефинов. Основное количество гетероатомов – это сера, азот и кислород, при гидрировании этих элементов образуется  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Удаление гетероатомов в целом улучшает качество продукта.

Хотя число возможных реакций и комбинаций, которые могут происходить в процессе гидрокрекинга, практически бесконечно, в целом их можно разделить на следующие категории:

- Удаление гетероатомов;
- Гидрирование;
- Раскрытие цикла;
- Гидродеалкилирование;
- Гидрокрекинг;
- Изомеризация;
- Конденсация.

К основным параметрам гидрогенизационных процессов, как и других каталитических процессов, описанных ранее, относятся температура, давление, объемная скорость подачи сырья, количество циркулирующего водородсодержащего газа и содержание в нем водорода.

Катализаторы гидрокрекинга являются бифункциональными, то есть необходимо два различных вида каталитического действия, чтобы добиться

желаемых реакций. С одной стороны, требуются реакции гидрирования/дегидрирования, которые катализируются функцией гидрирования (металл или сульфиды металлов). С другой стороны, крекинг углеводородных цепей катализируется кислотными центрами. Должны присутствовать оба активных центра (металлы и кислота).

Реакции удаления и гидрирования гетероатомов катализируются металлами (или сульфидами металлов). Крекинг катализируется кислотой, но требует гидрирования на первом этапе механизма реакции.

Носители для катализаторов гидрокрекинга наиболее часто содержат в качестве кислотных компонентов цеолиты либо аморфные алюмосиликаты (ААС).

В качестве гидрирующего компонента катализаторов гидрокрекинга сырья, содержащего значительные количества серы, наиболее часто используют нанесенные на поверхность носителя сульфиды молибдена или вольфрама, промотированные никелем.

Разработан катализатор, который содержит одновременно молибден и вольфрам в форме биметаллических комплексных соединений  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{L})_y]_2[\text{Mo}_4\text{O}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$  и  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_a[\text{NbW}_2\text{O}_5(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ ; кремний в форме аморфного алюмосиликата, алюминий в форме  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и аморфного алюмосиликата, при этом компоненты в используемом катализаторе содержатся в следующих концентрациях, масс. %:

Технический результат заключается в получении высокого выхода керосиновой и дизельной фракций с низким остаточным содержанием серы.

В современной нефтепереработке реализованы различные разновидности процессов гидрокрекинга нефтяных остатков. По типу используемых реакторов различают следующие разновидности процесса: со стационарным, движущимися, кипящим и суспензионным слоями катализатора. Выбор типа процесса зависит главным образом от содержания в сырье металлов и асфальтенов.

Газообразный водород контактирует с жидкой в условиях проведения процесса нефтяной фракцией, проходя сверху вниз через реактор, заполненный гранулами катализатора.

Процессы гидрокрекинга можно классифицировать по степени конверсии сырья, так выделяют мягкий, средний и глубокий гидрокрекинг.

Можно выделить, по крайней мере, три типа конфигурации процесса гидрокрекинга.

Самые затратные с точки зрения инвестиций и эксплуатации двухстадийные установки гидрокрекинга состоят из двух реакторов. Считается, что более рентабельными являются одностадийные установки гидрокрекинга с рециклом тяжелого остатка, но без разделения продуктов перед подачей во второй реактор. Наконец наиболее простая конфигурация гидрокрекинга – однопроходный вариант, в этом случае достигается меньшая конверсия, поскольку образуется остаток после фракционирования продуктов, который используется в качестве сырья для других процессов.

Предлагаемый реактор гидрокрекинга, содержит корпус с днищами, внутреннюю теплоизоляцию, патрубки входа сырья и водородсодержащего газа, патрубков выхода продукта.

Решаемыми задачами являются:

- снижение гидравлического сопротивления потокам сырья и водородсодержащего газа;
- увеличение поверхности контакта сырья с катализатором;
- возможность загрузки и выгрузки катализатора без разрушения гранул, т.е. без потерь механизированным способом транспортерами;
- поставка реактора на место эксплуатации с высокой монтажной готовностью.

Для решения поставленных задач в предлагаемом реакторе предусмотрена кольцевая корзина для катализатора всех зон реактора.

Кольцевая корзина выполнена из двух концентрично расположенных перфорированных обечаек, соединенных с днищами. Внутренняя

перфорированная обечайка обтянута фильтровальными сетками (не менее двух слоев), на наружной перфорированной обечайке фильтровальные сетки закреплены с внутренней стороны.

Поток сырья проходит радиально от центра к периферии, заполняя полость между наружной перфорированной обечайкой и неперфорированной обечайкой, затем проходит остальные зоны реактора кроме последней, проходя радиально от периферии к центру, заполняя полость внутри внутренней перфорированной обечайки до усеченного конуса, проходит радиально от центра к периферии и выходит из реактора.

Водородосодержащий газ подается через входное устройство и выходит в отверстия внутренней обечайки.

Катализатор загружается через загрузочные патрубки на верхнем днище реактора гидрокрекинга.

Прохождение сырья и водородосодержащего газа с радиальным потоком через слой катализатора, длина которого в несколько раз меньше, чем длина слоя с осевым потоком, сократит величину гидравлического сопротивления также в несколько раз по сравнению с прохождением сырья и водородосодержащего газа с осевым потоком.

В работе рассмотрено современное оформление процесса гидрокрекинга. Приведены основные химические реакции, технические параметры процесса, современные катализаторы и рассмотрены различные варианты процессов гидрокрекинга вакуумного газойля.

При анализе научно-технической литературы выбран катализатор и реактор для увеличения выхода продукта и удобства загрузки и выгрузки катализатора.

Данный катализатор отличается от известных тем, что содержит одновременно молибден и вольфрам в форме биметаллических комплексных соединений, обеспечивает значительно больший выход фракции с температурой начала кипения 130°C и температурой конца кипения 360°C,

т.е. керосиновой и дизельной фракций с низким остаточным содержанием серы, чем известный способ гидрокрекинга углеводородного сырья.

Выбранный реактор позволяет снизить гидравлическое сопротивление потокам сырья и водородосодержащего газа, увеличить поверхность контакта сырья и водородосодержащего газа с катализатором, применить механизированную загрузку и выгрузку катализатора без разрушения гранул катализатора и без его потери, повысить монтажную готовность реактора гидрокрекинга.

Был произведен расчет материального и теплового баланса. Исходя из этого была разработана установка гидрокрекинга вакуумного газойля с проектной мощностью 1000000т/год.

Габаритные размеры политропического реактора: диаметр реактора  $D = 1,7$  м; общая высота реактора  $H = 33,77$  м.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Гидрокрекинг высокопарафинистых остатков газовых конденсатов / А. Ф. Ахметов, М. Н. Рахимов, И. А. Мустафин [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. - 2018. - Т. 26. - № 6. - С. 641-646.

2 Солодова Н. Л., Терентьева Н. А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // Вестник Казан. технолог. ун-та 2012. - Т.15 № 1 - с.141 - 146. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке - М.: «Химия». 1971. - 90 с.

3 А. И. Абдуллин, И.Р. Сираев Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива. Химическая технология. / А.И. Абдуллин // Вестник технологического университета. 2016. Т.19, №10.

4 Халикова Д. А., Меньшиков Т. С. Сравнение ключевых показателей дизельного топлива зарубежных и отечественных производителей // Вестник Казан. технолог. ун-та - 2012. - Т.15 №9 - с.226 - 227.

5 Базовый проект «Установка Гидрокрекинга (УГК)», для ООО «Новатэк – Усть-Луга», №18.00975-100, разработана фирмой ShellGlobalSolutions, 2019 г.

6 Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, М.Х. Ишмияров, А.П. Веревкин, Е.С. Докучев, Ю.М. Малышев; Под ред. С.А. Ахметова – М.: Химия, 2005. – 736 с.

7 Кузьмина Р. И., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В., Ромаденкина С. Б. Гидрокрекинг – процесс глубокой переработки нефтяных остатков. Учебное пособие для студентов Института химии. – Саратов: Амирит, 2019. – 80с.

8 Казаков М.О., Надеина К.А., Климов О.В., Дик П.П., Корякина Г.И., Перейма В.Ю., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Князева Е.Е., Иванова И.И., Носков А.С., Головачев В.А., Кондрашев Д.О., Клейменов А.В.,

Ведерников О.С., Храпов Д.В., Панов А.В. Разработка новых отечественных катализаторов глубокой гидропереработки вакуумного газойля // Катализ в промышленности. – 2016. – 16(6). С. - 93.

9 Дик П.П., Климов О.В., Будуква С.В., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Герасимов Е.Ю., Данилова И.Г., Носков А.С. Никель-молибденовые алюмосиликатные катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, ориентированные на повышенный выход дизельной фракции. Катализ в промышленности. - 2014; с. -58.

10 Ясуда Х., Хиго М., Еситоми С. и др. Гидрирование тетралина на сульфатированных никель-вольфрамат-глиноземных и никель-молибдат-глиноземных катализаторах // Catal. Сегодня. 1997. Т. 39. №. 1-2. С. - 87.

11 Галачев Т., Нава Р., Димитров Л. Гидрокрекинг вакуумного газойля в присутствии катализаторов NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–аморфные алюмосиликаты и NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–аморфные алюмосиликаты // Приложение. Catal. 1998. Т. 169. № 1. С. - 117.

12 Кабе Т., Аояма Ю., Ван Д. Гидрокрекинг вакуумного газойля на триметаллических катализаторах NiMoW/AAS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: влияние соотношения W : Mo // Приложение. Catal. A. 2001. Т. 209. № 1-2. С. -247.

13 Алсобаай А. М., Закария Р., Хамид Б. Х. Гидрокрекинг газойля на катализаторе NiW/USY // Влияние вольфрама и никеля, Хим. англ. 2007. Т. 132. С. 77-83.

14 Али М. А., Тацуми Т., Масуда Т. Гидрокрекинг вакуумного газойля на триметаллических катализаторах NiMoW/AAS-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Приложение. Catal. A. 2002. Т. 233. № 1-2. С. – 90.

15 Дик П. П., Перейма В. Ю., Шаверина А. В., Будуква С. В., Уваркина Д. Д., Надеина К. А., Казаков М. О., Климов О. В., Носков А. С., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН) (RU); Способ гидрокрекинга углеводородного сырья;

Патент № 2662232 С1 РФ. № 2017139855, Заявл. 15.11.2017; Оpubл. 25.07.2018, Бюл. № 21.

16 Гуляева Л.А., Виноградова Н.Я., Хавкин В.А., Битиев Г.В. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 6. С. 52

17 Судакова О. М., Мустафин А. Г., Ахметов А. Ф., Мустафин И. А., Рахимов М. Н. // Переработка углеводородного сырья. комплексные решения, Междунар. науч.-практ. конф. 2016. Т. 12, № 4. С. - 660.

18 Галиахметов Р. Н., Судакова О. М., Мустафин А. Г., Ахметов А. Ф., Мустафин И. А. // Актуальные проблемы науки и техники-2015, Междунар. науч.- практ. конф.2015. Том 10, № 21.С. - 375.

19 Магомедов Р. Н., Попова А. З., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. // Журнал, Нефтехимия. - 2015. - Т. 55, - № 4. С. -290.

20 Сок С. М., Эллиот Д. Д. // 5-я Конф. России и стран СНГ по переработке тяжелых нефтяных остатков. Гидрокрекинг высокопарафинистых остатков газовых конденсатов Москва, - 2011. С. – 43.

21 Гетин М. Б., Гетин М. Б.; Реактор гидрокрекинга. Патент № 2531585 С1 РФ; № 2013125679/04; Заявл. 04.06.2013; Оpubл. 20.10.2014 Бюл. № 29.

22 В.В. Еремин, С.И. Каргов, Н.Е. Кузьменко. Реальные газы. Уравнения состояния, термодинамические свойства, ститическое описание. Методическая разработка для студентов химических факультетов университетов. Под общей редакцией проф. О.М. Полторака, Москва 1998 г. 20 с.