

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Гидрокрекинг остатка атмосферной перегонки
конденсата газового стабильного**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

по направлению 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления

студента (ки) 4 курса Института химии
наименование факультета, Института

Муравейко Виктории Евгеньевны

Тема работы: «Гидрокрекинг остатка атмосферной перегонки конденсата газового стабильного»

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 2022

Введение

В последние годы широкое распространение получили процессы гидроочистки нефтепродуктов, начиная с легких фракций - сырья каталитического риформинга - и заканчивая смазочными маслами. Деструктивное гидрирование оказалось наиболее перспективным, проводимое в более мягких режимах давления (от 30 до 200 атм). Оно приводит к достаточно низкой конверсии сырья при умеренном расходе водорода (1–3 %). Такой тип гидрирования носит название «гидрокрекинг».

Так, в разработке процессов углубления переработки нефти российские компании отстают от среднемирового и европейского уровня в 4-7 раз. На основании из этого, в планах нефтепромышленного комплекса на ближайшие пять лет предусмотрено строительство и модернизация 30 установок глубокой подготовки, в том числе 15 установок ГК, общей мощностью 28,6 млн т/год.[1].

Бурное развитие процессов гидрирования в последние годы можно объяснить повышением требований к качеству товарных нефтепродуктов, значительным снижением себестоимости производства водорода и созданием высокоэффективных катализаторов.

Для переработки гидрокрекингу подвергают тяжелые нефтяные фракции, средние дистилляты, вакуумные газойли, газойли коксования и каталитического крекинга, нефтяные фракции, тяжелые нефтяные остатки.

В ходе работы рассмотрена установка гидрокрекинга остатка стабильного газового конденсата после атмосферной перегонки КГС. Особенностью данной установки является переработка газового конденсата с получением отработавших газов, сжиженных легких углеводородов, легких и тяжелых бензинов, авиакеросина Jet A-1, дизельного топлива (дизельной фракции) и непревращенного остатков.

В выпускной квалификационной работе бакалавра рассматривается процесс гидрокрекинга остатка атмосферной перегонки конденсата газового стабильного, составлены материальный и тепловой балансы установки и

основных аппаратов. В соответствии с материальным балансом рассчитан реактор гидрокрекинга. В качестве вспомогательных аппаратов были выбраны трубчатая печь и теплообменник.

Режимы работы аппаратов выбраны по литературным источникам и практическим данным. В качестве исходных данных взята производительность установки 1 млн. т/год и физико-химические свойства сырья для установки.

Основные параметры процесса

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 [2].



Рисунок 2 – Параметры процесса ГК

Температура процесса гидрокрекинга

Процесс гидрокрекинга может осуществляться в широком диапазоне температур: от 320 до 460°C .

С ростом температуры увеличивается скорость реакций деструкции углеводородов, что приводит к повышению степени превращения сырья в легкие продукты.

Если в сырье очень высокое содержание азотистых соединений, то температура может быть 420°C и выше.

Высокая температура реакции значительно снижает селективность процесса, в результате чего возрастает выход газов.

С ростом температуры уменьшается количество *i*-парафиновых углеводородов в продуктах реакции.

С увеличением температуры резко повышается расход водорода.

При температуре 400 - 420°C значительно выше выход легких и газообразных углеводородов, чем при температурах 360 - 380°C, так как увеличивается доля реакций крекинга.

Наиболее целесообразно проводить процесс при возможно более низкой температуре. Однако, снижение температуры процесса возможно только при переработке относительно легких дистиллятных фракций и в присутствии очень активных катализаторов (например, цеолитсодержащих) [18].

Для осуществления процесса гидрокрекинга при более низких температурах желательно удаление азотистых соединений из сырья.

Катализатор гидрокрекинга за время эксплуатации подвергается дезактивации, что приводит к снижению степени превращения сырья. Для поддержания выхода продуктов на постоянном уровне и устранения последствий дезактивации катализатора применяют ступенчатое повышение температуры реакции. Пределы изменения зависят от начальной температуры реакции: чем она изначально ниже, тем выше может быть предел повышения температуры. Таким способом обеспечивается работа катализатора до момента его регенерации или полной замены [18]. В случае использования регенерированных катализаторов повышение конечной

температуры процесса по сравнению с начальной происходит быстрее, чем для свежих катализаторов.

Объемная скорость подачи сырья

Понижая объемную скорость подачи сырья, можно увеличить время реагирования и, тем самым, уменьшить температуру проведения процесса.

Объемная скорость подачи сырья в процессе гидрокрекинга равна 0,3 - 0,7 ч⁻¹, в отдельных случаях может быть увеличена до 1,0 - 1,2 ч⁻¹ [16].

Уменьшение объемной скорости подачи сырья позволяет:

- Снизить температуру процесса;
- Способствует улучшению селективности процесса;
- Повышению выхода целевых продуктов;
- Уменьшению расхода водорода;
- Увеличению продолжительность цикла работы

катализатора.

Давление в процессе гидрокрекинга

5 МПа – для легкого не загрязненного сырья. Неглубокий крекинг. Получается 30 - 40% легких дистиллятов и 60% тяжелого продукта – сырья для каталитического крекинга. Для процесса гидрокрекинга при 5 МПа в присутствии специальных катализаторов может протекать реакция диспропорционирования водорода, способствующая уменьшению расхода [6].

5 - 15 МПа – происходит постепенное падение активности и закоксовывания катализатора, требуется окислительная регенерация. Сырье, как правило, вакуумный газойль, продукты: дизельное топливо или авиационный керосин.

15 – 20 МПа – резко возрастает расход водорода из-за интенсификации реакций гидрирования ароматических углеводородов, особенно полициклических. Реакции уплотнения молекул и коксообразования, сопровождающиеся блокированием активной поверхности катализаторов углеродистыми отложениями, термодинамически подавляются, что

увеличивается время службы катализатора до его регенерации или замены. Однако увеличение расхода водорода и утяжеление аппаратуры приводят к существенному удорожанию процесса. Поэтому процесс при таких давлениях целесообразен для тяжелого вида сырья [22].

20 – 30 МПа – требуется для сырья с повышенным содержанием в нем металлов и ароматических углеводородов, для очень тяжелого сырья. Очень дорого и не всегда целесообразно.

Выше 30 МПа – полностью прекращаются реакции уплотнения, поэтому окислительной регенерации катализаторов не требуется, а необходима лишь их замена через 2 - 3 года из-за рекристаллизации. При таком высоком давлении все реакции, характерные для гидрокрекинга, протекают стабильно с неизменной интенсивностью, присущей применяемым катализаторам в течение длительного времени. В промышленности нигде не реализована схема с давлением выше 30 МПа из-за высокой стоимости и технологической сложности оборудования [22].

Таким образом, с повышением давления водорода существенно возрастают капитальные вложения и эксплуатационные затраты на установке гидрокрекинга. Снижение давления ниже допустимого для данного вида сырья сокращает цикл работы катализатора и выход целевых продуктов.

Расход водорода в процессе гидрокрекинга

Количество расходуемого водорода в процессе гидрокрекинга нефтяных дистиллятов определяется характером химических реакций, идущих в присутствии водорода.

В процессе гидрокрекинга эти реакции можно разделить на 3 группы:

- 1) Собственно реакции гидрокрекинга;
- 2) Реакции гидрирования ароматических углеводородов;
- 3) Реакции гидрообессеривания и гидродеазотирования сырья.

Расход водорода тем выше, чем выше степень превращения сырья, т.е. чем выше соотношение молекулярной массы сырья и молекулярной массы получаемых продуктов реакции [20].

В случае использования сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов, в зависимости от характера сырья и глубины превращения, требуется на каждый моль сырья 2 - 6 молей водорода.

При ароматическом сырье на один моль би- и три- циклических ароматических углеводорода для их полного гидрирования требуется 5 - 7 молей водорода.

Расход водорода в процессе гидрокрекинга возрастает с увеличением содержания серы и азота в сырье. В ходе гидрокрекинга удаляется до 90% масс. серы, расход водорода на эту реакцию значителен и составляет около 10% от всего расхода водорода при гидрокрекинге. Содержание азота в сырье в несколько раз меньше, чем серы. Обычно количество водорода, расходуемого на гидрирование соединений азота составляет около 1% от расхода всего водорода при гидрокрекинге (примерно $1,7 - 5,0 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья) [16].

Расход водорода возрастает с увеличением плотности сырья. Увеличение плотности сырья на $0,1 \text{ г}/\text{см}^3$ при одинаковой степени его превращения приводит к более чем двукратному увеличению расхода водорода. Концентрация водорода в ВСГ должна быть не менее 90% об. Все установки гидрокрекинга обязательно оснащаются блоками короткоцикловой адсорбции или блоками концентрирования водорода, то содержание водорода в ВСГ получают на уровне 98 - 99,5% об.

Удельный вес стоимости водорода в эксплуатационных затратах по установке гидрокрекинга составляет 40 - 75%. Так стоимость установки мощностью около 1,0 млн. т/г по сырью, потребляющей водорода

$530 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сырья в 3 - 5 раз выше стоимости аналогичной установки, потребляющей $170 \text{ м}^3/\text{м}^3$ водорода [4].

Кратность циркуляции ВСГ

В процессе гидрокрекинга необходимо поддерживать избыток водорода в циркуляционном газе для поддержания его концентрации и давления в системе, так как свежий газ постоянно расходуется на реакции.

Выбираемая кратность циркуляции ВСГ зависит от:

- Химического расхода водорода в процессе гидрокрекинга;
- От чистоты ВСГ.

Значение кратности циркуляции ВСГ тем выше, чем тяжелее сырье, выше степень его превращения, а также легче получаемые продукты [22].

В процессе гидрокрекинга дистиллятов кратность циркуляции водородсодержащего газа составляет $800 - 1200 \text{ м}^3/\text{м}^3$ и обычно в 2 - 4 раза выше химического расхода водорода.

Кратность циркуляции меньше $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$ - если мягкий и легкий гидрокрекинг с небольшой степенью превращения сырья.

Кратность циркуляции выше $1500 \text{ м}^3/\text{м}^3$ характерна для процесса глубокого гидрокрекинга тяжелого сырья [12].

Повышение концентрации водорода в ВСГ с 80 до 90% об. Позволяет понизить кратность циркуляции более чем на 20%. Увеличение кратности циркуляции ВСГ приводит к росту эксплуатационных затрат в процессе гидрокрекинга из-за необходимости сжатия и нагрева большого потока ВСГ.

Тепловой эффект

Величина теплового эффекта процесса гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования (положительный тепловой эффект – требуется отвод тепла) и расщепления (отрицательный тепловой эффект – требуется подвод тепла).

При аппаратном оформлении процесса обычно предусматривается возможность отвода теплоты из зоны реакции, чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным слоем, катализатор насыпают несколькими слоями, так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока холодным ВСГ [14].

Скорость ГК при этом также возрастает с увеличением молекулярной массы парафинов. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем парафины нормального строения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕКТА

ООО «Новатэк – Усть-Луга» ведёт строительство новой УГК остатка атмосферной перегонки КГС в рамках проекта в МТП Усть-Луга, Российская Федерация. Основное назначение УГК – переработка газового конденсата с получением отходящего газа, сжиженных лёгких углеводородов, лёгкой и тяжёлой нефти, авиационного керосина Jet A-1, газойля (дизельная фракция) и непревращенного остатка [3].

Для УГК предусмотрено два разных режима работы:

- В режиме I установка производит дизельное топливо с содержанием серы не более 350 ppm масс.:
- В режиме II установка производит дизельное топливо с содержанием серы не более 10 ppm масс [7].

Для каждого сценария предусмотрены варианты с максимальной выработкой средних дистиллятов (керосин+газойль) и режим максимальной выработкой керосина.

Установка состоит из следующих блоков:

- Реакторный блок

Реакторный блок предназначен для переработки смешанного тяжелого сырья в более легкие продукты, которые при добавлении водорода под высоким давлением приобретают улучшенные свойства и становятся более ценными. Данный процесс гидрогенизации происходит в присутствии специально подобранного комплекта катализаторов, включающего в себя катализаторы предочистки и катализаторы крекинга.

- Блок фракционирования

Блок фракционирования предназначен для разделения продуктов реакции гидрокрекинга и отпарки их от H_2S , чтобы обеспечить выполнение технических условий на продуктовый керосин и газойль.

- Дебутанизатор

Дебутанизатор предназначен для стабилизации нестабилизированной нефти с целью получения неочищенной нефти и отдельного кислого СУГ из потоков нефти [3].

- Разделитель нефти

Разделитель нефти предназначен для разделения ШФЛУ на потоки лёгкой и тяжёлой нефти и фракции C₄-C₆, используемой в качестве сырья секции получения водорода.

- Блок очистки газа

Блок очистки предназначен для очистки СУГ и водородсодержащего газа от H₂S за счёт абсорбции МДЭА. Поскольку СУГ и ВСГ далее направляются на секцию получения водорода, то содержание серы в этих продуктах должно находиться на минимальном уровне [5].

Сырье

В качестве основного сырья гидрокрекинга используется остаток атмосферной перегонки конденсата газового стабильного. Добываемого на основном заводе компании, на Пуровском заводе по переработке газового конденсата.

Сырьем для установки гидрокрекинга будет керосиновая фракция.

Керосиновая фракция отвечает требованиям на современные и перспективные реактивные топлива с повышенной плотностью, умеренным содержанием ароматических углеводородов, хорошими показателями по термической стабильности и низкотемпературным свойствам.

Таблица 1 «Материальный баланс».

Показатели	Целевой продукт		
	Бензин	Реактивное топливо	Дизельное топливо
Взято, % мас.:			
Сырье	100,0	100,0	100,0

Водород	3,1	2,5	1,7
Итого:	103,1	102,5	101,7
Получено, % масс.:			
Углеводородные газы	15,6	7 , 0	7,5
Сероводород + аммиак	2,8	1,8	1,8
Бензиновая фракция	84,7	15,2	23,4
Целевая фракция	-	78,5 (фр.135- 270)°C	69,0 (фр.160- 330)°C
Итого:	103,1	102,5	101,7

В ходе работы я нашла приходящие и уходящие теплоты, а также пришла к мнению что в реакторе в процессе реакции будет выделяться избыточное сырье, что требует дополнительного охлаждения, поэтому для процесса гидрокрекинга необходимо выбрать политропический реактор с промежуточным охлаждением слоев катализатора.

По формулам определили объем катализатора, сечение и диаметр реактора.

Реактор гидрокрекинга содержит пять слоёв катализатора:

Слой 1 – деметаллизация;

Слой 2 – катализатор предочистки;

Слой 3 – катализатор крекинга;

Слой 4 – катализатор крекинга;

Слой 5 – катализатор крекинга/ доочистки.

Сырье в реактор поступает через теплообменник и печь. Для определения температуры смеси, поступающей в печь необходимо рассчитать теплообменник.

Определили поверхность теплообмена, тепловую нагрузку, а также энтальпии горячего потока, сырья, ВСГ.

Основные показатели работы трубчатой печи: полезная тепловая нагрузка печи, тепло напряженность поверхности нагрева, производительность по сырью, коэффициент полезного действия, температура газов на перевале, в топке, на выходе из печи и др.

Температура на выходе печи поддерживается на уровне 374-412°C.

На основании всех расчетов выбираем марку печи – это печь типа ГН2.

Печь ГН2 имеет две камеры радиации и применяется для процессов, требующих «мягкий» режим нагрева (установка замедленного коксования, крекинг- процессы. Печи типа ГН – коробчатые с верхним отводом дымовых газов, горизонтальным настенным или центральным трубным экраном и объемно- настильного сжигания настильного сжигания газового топлива на фронтальные стены.

В выпускной работе бакалавра на основании проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Изучены физико-химические основы, сырье в т.ч. и технологические основы процесса гидрокрекинга производственной установки.
2. Спроектирована установка гидрокрекинга остатка атмосферной перегонки конденсата газового стабильного, добываемого на основном заводе компании, на Пуровском заводе по переработке газового конденсата.
3. Рассчитаны материальный и тепловой баланс установки, основные параметры с учетом сырья.
4. Подход к оценке оборудования и особенности ГК, сырья, могут быть легко использованы и при расчетах подобных установок.
5. При производительности установки 1 млн. т/г. выход целевых продуктов составит 69.0% и 7.5% - газовые продукты.
6. Общий объем катализатора в реакторе составляет 35,36м³.
7. Также был произведён расчёт теплового баланса в результате, которого выяснилось, что при проведении процесса происходит выделение

избыточной теплоты, поэтому необходимо выбирать политропический реактор с промежуточным охлаждением слоёв катализатора.

8. Габаритные размеры реактора: диаметр реактора $D = 1,8\text{м}$; общая высота реактора $H = 21\text{м}$.

9. На основании технологического расчета рассчитаны и подобраны также вспомогательные оборудования.

10. Размеры стандартный нормализованного теплообменника: диаметр кожуха $D_c = 1400\text{мм}$; диаметр труб $d_{тр} = 20 \times 2\text{мм}$; длина труб $\ell = 6000\text{ мм}$. Печь типа ГН – 2 коробчатые с верхним отводом дымовых газов, горизонтальным настенным с экраном и объемно - настильного сжигания газового топлива на фронтальные стены.