

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра химической технологии

**Оценка мощности реакторного блока установки гидроочистки дизельной
фракции нефти
АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Простякова Владимира Алексеевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р. И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение

Дизельное топливо наряду с автомобильным бензином, авиационным керосином и топочным мазутом является одним из важнейших продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Согласно данным Министерства энергетики на 2021 год в России произведено 77 млн. т. дизельного топлива. Сравнения 39,2 млн т автомобильного бензина всех марок, 9,6 млн. т. авиационного керосина и 71,0 млн. т. топочного мазута. Приведенная статистика говорит о высокой популярности дизельного топлива по сравнению с другими видами топлив. Это объясняется использованием его в двигателях различной техники. Такая распространенность возможна благодаря относительно невысокой стоимости дизельного топлива, а также его эксплуатационным качествам.

Ужесточение экологических требований приводит к введению все более жестких требований для моторных топлив. В Европе с 2005 года используется дизельное топливо с содержанием серы не более 50 мг/кг (ЕВРО-4), а с 1-го января 2009 года содержание серы должно было быть снижено до 10 мг/кг (ЕВРО-5) [2]. В России стандарт ЕВРО-3 (350 мг/кг серы) начал действовать с января 2009 года, а ЕВРО-4 (50 мг/кг серы) – с января 2013 года [3].

Дизельное топливо с концентрацией серы 300–500 ppm содержит преимущественно трудно поддающиеся превращению замещенные алкилдибензотиофены, в молекулах которых имеются одна или две алкильные группы, занимающие ближайшие позиции по отношению к атому серы.

Путём гидроочистки, проходящей в более жёстких условиях, снижается содержание серы в дизельном топливе. Это также может быть достигнуто подбором более эффективного для данного типа сырья катализатора.

Решение этих задач в условиях, когда непрерывно возрастает доля переработки сернистых и высокосернистых, а за последние годы и высокопарафинистых нефтей, потребовало изменения технологии переработки нефти. Так как в мире ежегодно вместе с нефтепродуктами сжигается около $4 \cdot 10^7$ тонн серы, в пересчете на продукты сгорания это составляет примерно $8 \cdot 10^7$ тонн

диоксида серы или $1,2 \cdot 10^8$ тонн серной кислоты. Все соединения серы, которые содержатся в нефтепродуктах, сильно снижают эксплуатационные качества топлива, вызывают коррозию и снижают антиокислительную стабильность топлива.

В рамках программы “AutoOil II” Европейский Союз постановил, что с 2005 года содержание серы в ДТ не должно превышать 0,005%, цетановое число – не менее 54 ед.. В 2011 году дизельное топливо для Европейского Союза имеет следующие показатели: цетановое число – не менее 53–58 ед., содержание серы – не более 0,001%, содержание ПАУ – не более 2%, температура выкипания 95% – не выше 340°C.

Целью данной бакалаврской квалификационной работы является оценка мощности установки Л-24-6 с целью увеличения производительности по сырью до 2300 тыс. тонн/год дизельного топлива по стандарту Евро-5.

Основное содержание работы

Гидроочистка – каталитический процесс удаления из сырья гетероатомных соединений, вследствие реакций гидрирования, который протекает при температуре 360–420°C, давлении 3,0–5,0 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 100–600 м³/м³ сырья и объемной скорости 3–10ч⁻¹ с применением алюмокобальтмолибденового или алюмоникельмолибденового катализатора.

Сырьё установки гидроочистки дизельного топлива – это чаще всего широкая прямогонная фракция углеводородов 180-360°C. Возможно применение в качестве компонента сырья фракции 310-360°C с установки вакуумной перегонки мазута, лёгкого газойля термодеструктивных и термокatalитических процессов.

В наши дни гидроочистка является стандартным гидрогенизационным процессом на любом нефтеперерабатывающем заводе России. Столь широкое распространение гидроочистка получила по ряду причин, основными из которых содержание в нефти серо-, кислород- и азотсодержащих соединений, при сгорании которых в атмосферу выбрасываются токсичные вещества, негативное влияние серосодержащих веществ на работу двигателей внутреннего сгорания и коррозия оборудования при переработке и транспортировке нефтепродуктов. Следует так же учитывать, что большинство перерабатываемой нефти в России является средне и высокосернистой.

Гидроочистка представляет собой процесс деструкции соединений, содержащих серу, азот или кислород, с последующим насыщением водородом, образовавшихся углеводородных радикалов. В результате образуются сероводород, вода, аммиак и углеводороды нафтенового или парафинового ряда.

Термодинамически процесс гидроочистки низкотемпературный. Для быстрого протекания реакций на существующих промышленных катализаторах достаточна температура 360–420°C. Реакции гидрирования сопровождаются изменением объёма, давление оказывает решающее влияние на глубину процесса. Наиболее часто при гидроочистке применяют давление 3,0–5,0Мпа.

Из термодинамических данных некоторых реакций гидрогенолиза сернистых соединений видно, что при температурах, представляющих практический интерес, равновесие реакций гидрирования сернистых соединений смещено в сторону углеводородов и сероводорода; для меркаптанов, сульфидов и дисульфидов с повышением температуры убыль энергии Гиббса при гидрировании увеличивается. Для тиофенов с повышением температуры убыль энергии Гиббса снижается, константы равновесия реакций уменьшаются, но при 800К они больше 10^4 и равновесие реакций практически полностью смещено вправо. Особенно сильно снижается с увеличением температуры константа равновесия реакции гидрирования метилтиофена. Для всех сераорганических соединений, кроме тиофенов, термодинамические ограничения гидрирования в интервале 300–800К отсутствуют.

Гидрогенолиз тиофена с глубиной 99% и выше при давлениях 10 МПа включительно возможен при температурах не более 700К. Можно предполагать, что для высокомолекулярных полициклических ароматических углеводородов, содержащих серу в тиофеновых кольцах, конденсированных с ароматическими, термодинамика гидрогенолиза менее благоприятна, чем для тиофена, а возможная глубина реакции при одинаковых давлениях и температурах ниже. Тиофаны при высоких температурах и невысоких давлениях могут дегидрироваться до тиофенов.

При 800К эта реакция протекает с уменьшением энергии Гиббса на 44кДж/моль. Таким образом, глубокая очистка нефтепродуктов от серы, содержащейся в виде тиофанов, возможна при высоких парциальных давлениях водорода (3 МПа и выше) и при температурах ниже 700К.

Гидрирование ароматических углеводородов – экзотермическая реакция. Помимо этого, наблюдается снижение энтропии. Константы равновесия гидрирования быстро уменьшаются с ростом температуры.

Общая характеристика установки Л-24-6

Установка гидроочистки Л-24-6 предназначена для повышения качества

дизельных фракций с установки ЭЛОУ-АВТ-6, путем каталитического гидрирования сернистых, азотистых, непредельных и кислородсодержащих соединений с целью получения дизельных топлив отвечающих ГОСТ и ТУ.

Проект установки разработан проектным институтом “Ленгипрогаз”. Установка введена в эксплуатацию в 1970 г.

Установка Л-24-6 состоит из двух параллельно работающих потоков, это дает возможность одновременного использования разного сырья и производства разной продукции.

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 и регенерации моноэтаноламина (МЭА) – предназначен для выделения сероводорода из газов, с получением очищенных газов и сероводорода – сырья установки получения элементарной серы. В технологической схеме установки блок очистки углеводородных газов и регенерации абсорбента (МЭА) является общим для обоих потоков.

Проектная мощность установки Л-24-6 – 1,7 млн. тонн/год. В процессе эксплуатации установки с 1970 года были разработаны и внедрены мероприятия по модернизации и интенсификации установки с доведением мощности до 2,2 млн. тонн/год.

На установке гидроочистки Л-24-6 могут перерабатываться следующие виды дистиллятов:

- прямогонная дизельная фракция, выкипающая в пределах 180–360°C (на одном или обоих блоках установки) с получением дизельных топлив летних и зимних марок;

- прямогонная дизельная фракция, выкипающая в пределах 240–360°C (на одном или обоих блоках установки) с получением дизельного топлива летней марки, и компонента печного бытового топлива;

В качестве компонента сырья на установке Л-24-6 используется стабильный бензин висбрекинга, выкипающий в пределах 35–195°C [28].

Анализ литературных и патентных материалов показал актуальность исследований, направленных на увеличение производства экологически чистого дизельного топлива, связанное с очевидной тенденцией роста потребления дизтоплива и дизелизацией автотранспорта.

1. Технологический расчёт реактора

Исходные данные:

Производительность установки по сырью $G_r = 2,3$ млн. т/год

Характеристика сырья:

фракционный состав 200–350°C;

плотность $\rho_c = 810$ кг/м³;

содержание серы $S_o = 0,376$ (%масс.);

в том числе меркоптановой $S_m = 0,0238$ (%масс.);

сульфидной $S_c = 0,5$ (%масс.);

дисульфидной $S_d = 0,2$ (%масс.);

тиофеновой $S_T = 0,1$ (% масс.);

содержание непредельных углеводородов 5 (%масс.) на сырье.

Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе $S_k = 0,05$ (%масс.), т.е. степень или глубина гидрообессеривания должна быть 94%.

Гидроочистка производится на алюмоникелькобальтмолибденовом катализаторе $P = 4$ МПа, кратность циркуляции ВСГ к сырью 250 нм³/м³

Кинетические константы процесса:

$R_o = 4,62 \cdot 10^6$;

$E = 67040$ КДж/моль;

$n=2;$

$R=8,314 \text{ КДж/моль.}$

Материальный баланс реактора:

Таблица 1 – Материальный баланс

Наименование продукта	Выход (% масс.)	кг/час	Наименование продукта	Выход (%масс.)	кг/час
Взято:			Получено		
1. Сырье (диз. топ.)	100,0	286092	1.Диз. топливо	96	274649
2. Свежий ВСГ	1,17	3201	2.Бензин-отгон	1,04	2954
3. ЦВСГ	18,52	50674	3.Углекислый газ	2,9	8237
			4.Сероводород	0,8	2272
			5.ЦВСГ	18,52	50674
			6.Потери	0,43	1181
Итого:	119,69	339967	Итого:	119,69	339967

Тепловой баланс реактора:

Таблица 2 – Теплоёмкость отдельных компонентов с учётом поправок на температуру и давление, кДж/(кг·К)

Теплоёмкость	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
C _p , кДж/(кг·К)	14,57	3,35	3,29	3,23	3,18
C _p , ккал/(кг·°С)	3,48	0,800	0,786	0,772	0,760

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна:

$$J^{400} = 1180 - 177,1 = 1002,9 \text{ кДж/кг.}$$

Теплоёмкость сырья с поправкой на давление:

$$C = \frac{1002,9}{400} = 2,51 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{К})}$$

Средняя теплоемкость реакционной смеси составляет:

$$\bar{C} = C_c \cdot 100 + C_u = \frac{17,44}{117,44} = \frac{2,51 \cdot 100 + 4,92 \cdot 17,44}{117,44} = 2,87 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{K})}$$

$$T_{кр} = 430 + 273 = 703$$

Приведенная температура:

$$T_{пр} = \frac{400 + 273}{703} = 0,957$$

Критическое давление сырья:

$$P_{кр} = \frac{0,1 \cdot K \cdot T_{кр}}{M_c} = \frac{0,1 \cdot 11,94 \cdot 703}{200} = 4,2 \text{ МПа}$$

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{кр}}}{\rho_{15}^{15}} = \frac{1,216 \sqrt[3]{295 + 273}}{0,8136} = 11,94$$

K – характеризующий фактор.

Приведенное давление:

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}} = \frac{4}{4,2} = 0,95$$

Для найденных значений $T_{пр}$ и $P_{пр}$:

$$\frac{\Delta JM}{(T \cdot 4,2)} = 12,57$$

$$\Delta J = 12,57 \cdot 4,2 \frac{4}{4,2} = 177,1 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна:

$$J^{400} = 1180 - 177,1 = 1002,9 \text{ кДж/кг}$$

Теплоемкость сырья с поправкой на давление:

$$C_c = \frac{1002,9}{400} = 2,51 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{K})}$$

Средняя теплоемкость реакционной смеси составляет:

$$\bar{C} = C_c \cdot 100 + C_y = \frac{17,44}{117,44} = \frac{2,51 \cdot 100 + 4,92 \cdot 17,44}{117,44} = 2,87 \frac{\text{кДж}}{(\text{кг} \cdot \text{K})}$$

Находим температуру на выходе из реактора:

$$T = \frac{400 + (Q_s + Q_n)}{(117,44 \cdot C)}; T = \frac{400 + (3826 + 2961)}{117,44 \cdot 2,87} = 420^\circ \text{C}$$

Расчет объема катализатора:

Основным уравнением для расчета объема катализатора является уравнение.

$$V = \frac{G' dS}{dV} = RS''$$

При интегрировании уравнения получим:

$$V = \frac{G \int_{S_0}^{S_k} dS}{r} = \frac{G \int_{S_0}^{S_k} dS}{(RS'')}$$

где: S_0 и S_k – начальное и конечное содержание серы (%масс.).

При интегрировании уравнения аналитическим не решается, поскольку с увеличением глубины обессеривания температура процесса повышается значения R изменяется.

Графическим интегрированием находят площадь под полученной кривой в пределах содержания серы от 0,9 до 0,05 (%масс.) рис.2.

Эта площадь численно равна интегралу.

$$\int_{0,05}^{0,9} dS/r = 0,5580 \frac{M^2 \cdot ч}{M^3}$$

Требуемый объем катализатора в реакторе V_k вычисляют по формуле:

$$V_k = G \int_{0,05}^{0,9} \frac{dS}{r} = 353,2 \cdot 0,5580 = 197 M^3 \text{ на 2 блока}$$

Переводим кг/ч в $M^3/ч$, значение G' :

$$G' = \frac{G}{P} = \frac{286092}{810} = 353,2 M^3/ч$$

Обычно для характеристики процесса применяют показатель – объемную скорость подачи сырья, т.е. отношение объема жидкого сырья, подаваемого на объем катализатора в час ($ч^{-1}$).

$$\omega = G' / V_k = 353,2 / 197 = 1,79 = 2ч^{-1}$$

$$V_p = \pi D^2 H = \pi D^2 2D = 2\pi D^3$$

Диаметр реактора равен:

$$D = [V_k / (2\pi)]^{1/3} = [197 / 2\pi]^{1/3} = 3,1 M$$

Высота слоя катализатора составляет:

$$H=2D=6.2\text{м}$$

Приемливость принятой формулы реактора дополнительно проверяется гидравлическим расчетом реактора. Потеря напора в слое катализатора не должна превышать 0,2–0,3 МПа.

Расчет потери напора в слое катализатора:

Потерю напора в слое катализатора вычисляется по формуле:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 0,1\mu u}{\varepsilon^3 d^2} + \frac{1,75(1-\varepsilon)\rho u^2}{\varepsilon^3 dg}$$

где: ε – порозность слоя;

u – линейная скорость движения потока, фильтрующего через слой катализатора, м/с;

μ – динамическая вязкость, Па·с;

d – средний диаметр частиц, м;

ρ – плотность газа, кг/м³;

g – ускорение силы тяжести, кг/с².

Порозность слоя вычисляют по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \nu_n / \nu_k$$

где ν_n – насыпная плотность катализатора, равна 750кг/м³;

ν_k – кажущая плотность катализатора, равна 1210кг/м³.

Таким образом: $\varepsilon = \frac{1-750}{1210} = 0,38$

Линейная скорость потока равна:

$$u = 4V / \pi D^2$$

где: V – объем реакционной смеси, включающий объем сырья V_c , и объем ЦВСГ $V_{ц}$, т.е. $V=V_c + V_{ц}$.

Объем сырья рассчитывается по формуле

$$V_c = \frac{G_c \cdot 22,4 \cdot Z_c (t_{cp} + 273)}{M_c P \cdot 273}$$

где: G_c – расход сырья в реактор, кг/ч;

Z_c – коэффициент сжимаемости (при $T_{пр}=0,957$ и $P_{пр}=0,95$ коэффициент сжимаемости, равен 0,27);

t_{cp} – средняя температура в реакторе, °С.

Величина t_{cp} может быть найдена как средняя арифметическая между температурой ввода сырья $t_0=400^\circ\text{C}$ и температурой на выходе из реактора, равной 420°C .

$$t_{cp} = 0,5(400 + 420) = 410^\circ\text{C}$$

$$\text{Тогда } V_c = \frac{286092 \cdot 22,4 \cdot 0,1 \cdot 0,27(410 + 273)}{200 \cdot 4 \cdot 2 \cdot 273} = 271 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

Объем циркулирующего газа

$$V_{ц} = \frac{G_{ц} \cdot 22,4 \cdot Z_{ц} (t_{cp} + 273)}{M_{ц} P \cdot 273}$$

где: $Z_{ц}$ - коэффициент сжимаемости катализатора = 1;

$G_{ц}$ - расход циркулирующего газа 50674 кг/ч;

$$V_{ц} = \frac{50674 \cdot 22,4 \cdot 1 \cdot (410 + 273)}{84 \cdot 4 \cdot 273} = 8452 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$V = V_c + V_{ц} = 271 + 8452 = 8723 \text{ м}^3 / \text{ч}$$

$$u = \frac{4 \cdot V}{\pi \cdot D^2 \cdot 3600} = \frac{4 \cdot 8723}{3,14 \cdot 3^2 \cdot 3600} = 0,34 \text{ м} / \text{с}$$

Динамическая вязкость определяется по её средней молекулярной массе:

$$M_{cp} = \frac{G_c + G_{ц}}{\frac{G_c}{M_c} + \frac{G_{ц}}{M_{ц}}} = \frac{286092 + 50674}{\frac{286092}{200} + \frac{50674}{8,4}} = 45$$

Динамическая вязкость смеси:

$$\mu = 1,76 \cdot 10^{-5} \frac{\text{кг} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$$

Средний диаметр частиц катализатора $d^2=4 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность реакционной

смеси в условиях процесса:

$$\rho = \frac{G_c + G_u}{V_c + V_u} = \frac{286092 + 50674}{271 + 8452} = 38,6 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

Потеря напора:

$$\frac{\Delta P}{H} = 150 \cdot \frac{(1 - 0,48)^2 \cdot 1,41 \cdot 10^{-6} \cdot 0,35}{0,38^3 \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2} + 1,75 \frac{(1 - 0,48) \cdot 38,6 \cdot 0,35^2}{0,38^3 \cdot (4 \cdot 10^{-3}) \cdot 9,81} = 2021,21 \frac{\text{кг}}{\text{м}}$$

$$\Delta P = 4,4 \cdot 2021,21 = 8893,3 \text{ кг/м}^2 \text{ или } 0,088 \text{ МПа.}$$

Выводы

1. Изучен процесс гидроочистки дизельной фракции нефти на полиметаллическом алюмокобальтмолибденовом катализаторе: анализ физико-химических свойств сырья и товарного продукта, термодинамика и кинетика процесса. Рассмотрена технологическая схема действующей установки Л-24-6 мощностью 1,7 млн. тонн/год, контроля и автоматизации процесса.

2. Произведен расчет материального и теплового балансов процесса, который показал, что выход дизельного топлива составляет 96,0 %, выход бензин-отгона 1,0 %, выход углекислого газа 2,9%, сероводорода 0,8%, ЦВСГ 18,5%, потери при мощности по сырью в 2.3 млн. тонн составляют 0.43 % от массы сырья.

3. Рассчитан основной аппарат-реактор аксиального типа. Катализатор Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo. Высота слоя катализатора 6.2 метров, диаметр реактора 3.1 метра. Потеря напора в слое катализатора составляет 0,088 МПа., что удовлетворяет необходимым требованиям каталитического процесса.

4. Произведена оценка мощности установки гидроочистки Л-24-6 с целью увеличения её производительности до 2300 млн. тонн/год. Объёмная производительность установки по сырью составляет 353.2 м³/ч. Массовая производительность установки составляет 286092 кг/ч. Выход дизельного топлива марки ЕВРО-5 составляет 274649 кг/ч.