

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Модернизация печи установки гидрокрекинга

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 431 группы _____

направления 18.03.01 «Химическая технология» _____

код и наименование направления, специальности

Института химии

Селивановой Марии Андреевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

О.В. Бурухина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2022

ВВЕДЕНИЕ

Одним из главных направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности является углубление переработки нефти и достижение большей эксплуатационной гибкости установок. Целью бакалаврской работы является модернизация установки гидрокрекинга за счёт замены печи при увеличении подачи сырья на 20%.

Структура и объем работы. Бакалаврская работа изложена на 58 страницах, состоит из введения, двух разделов и заключения. Список использованных источников включает 23 наименования. Текст сопровождается 5 таблицами и 13 рисунками.

Основное содержание работы. В первой главе бакалаврской работы осуществлен поиск литературных данных о процессе гидрокрекинга углеводородного сырья, а также о параметрах и катализаторах процесса.

Согласно общепринятому мнению, механизм гидрокрекинга — это не что иное, как каталитический крекинг, совмещенный с гидрированием, хотя параллельно может протекать множество химических реакций. Каталитический крекинг — это разрыв одинарных углерод-углеродных связей, а гидрирование — присоединение водорода в двойную углерод-углеродную связь.

Крекинг и гидрирование дополняют друг друга: первый дает олефины для гидрирования, а второе обеспечивает теплоту для реакций крекинга. Реакция крекинга идет с поглощением теплоты, реакция гидрирования — с ее выделением. Изначальное гидрирование конденсированных ароматических колец до циклопарафинов способствует увеличению глубины дальнейшей реакции крекинга колец и превращения малоценных вторичных газойлей в высокоценный продукт.

Реакция еще одного типа, происходящая при гидрокрекинге и сопровождающая реакцию крекинг — изомеризация. Быстрое гидрирование

образующихся олефиновых соединений поддерживает высокую концентрацию высокооктановых изопарафинов и предотвращает обратную реакцию превращения их в линейные молекулы.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют, кроме азотистых оснований, асфальтены и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие, как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступеней. На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также деметаллизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностями.

Температура реакции является наиболее важным фактором в процессе гидрокрекинга и основным средством управления глубиной превращения. Процесс может осуществляться в широком диапазоне температур: от 320 до 420 °С.

С ростом температуры увеличивается скорость реакции деструкции углеводородов, что приводит к повышению степени превращения сырья в лёгкие продукты, но снижает селективность процесса и сокращает длительность цикла работы катализатора. При низкой температуре степень превращения сырья невысока из-за малой скорости реакции крекинга. Зато такие температуры позволяют повысить селективность реакции и продлить время эксплуатации катализатора.

Давление в гидрогенизационных процессах следует рассматривать комплексно, учитывая при этом общее давление в системе и парциальное давление водорода в циркулирующей газе. Процесс ведут при умеренных

давлениях - от 4 до 15 МПа, где образование кокса и постепенное падение активности катализаторов происходит довольно медленно, но все же катализаторы дезактивируются и их требуется подвергать окислительной регенерации.

При давлении выше 15 МПа расход водорода сильно возрастает из-за интенсификации реакции гидрирования ароматических углеводородов, особенно полициклических. Гидрокрекинг прямогонных легких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при относительно низком давлении – около 7 МПа. При давлении менее 5 МПа начинается интенсивное закоксовывание катализатора.

На скорость реакций гидрирования существенное влияние оказывает фазовое состояние реакционной смеси, которое является функцией от давления, температуры, концентрации водорода, глубины конверсии и фракционного состава исходного сырья. В целом на катализаторах гидрирующего типа с повышением давления возрастают как скорость реакций, так и глубина гидрокрекинга. Минимально приемлемое давление тем выше, чем менее активен катализатор и чем тяжелее сырье гидрокрекинга.

Стандартным критерием требуемого объема газа является соотношение рециркулируемого газа и расхода свежего сырья, называемое *кратностью циркуляции*. (методичка) Кратность циркуляции водород содержащего газа зависит от двух факторов: химического расхода водорода в процессе гидрокрекинга, а также от чистоты водородсодержащего газа. Так как водород вводимый совместно с сырьем интенсивно расходуется необходимо поддерживать избыток водорода в циркуляционном газе.

В среднем водород содержащий газ подается в количестве 500-2000 м³/м³ сырья. Чем легче продукты, получаемые из данного сырья, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород/сырье. [4]

Небольшие значения кратности циркуляции ВСТ (ниже $500 \text{ м}^3/\text{м}^3$) возможно только в случае весьма мягкого процесса. Значения выше 1500 характерны для глубокого процесса гидрокрекинга тяжелого сырья.

Поскольку значительное влияние на величину кратности циркуляции оказывает концентрация водорода в ВСТ, необходимо глубоко очищать рециркулирующий газ. Повышение концентрации водорода от 80 до 90% позволяет понизить кратность циркуляции такого газа более чем на 20% что существенно снижает затраты по эксплуатации установки.

В настоящее время в стране присутствует острая нужда в высокоактивных катализаторах для вторичных процессов нефтепереработки, ориентированных на увеличение глубины переработки нефти и повышение качества получаемых продуктов. Основное назначение гидрогенизационных процессов - облегчение фракционного состава исходного сырья, устранения из него нежелательных компонентов или их превращение в более ценные продукты.

В России используются различные виды технологического оформления установок гидрокрекинга, впрочем, для средних и тяжелых дистиллятов наиболее распространён одноступенчатый вариант с послойной загрузкой в реактор разнообразных катализаторов.

В практике гетерогенного катализа для повышения эффективности активных компонентов принято наносить их на поверхность носителя с надлежащими структурными свойствами. Поэтому носитель катализатора играет значительную роль в гидроочистке и гидрокрекинге тяжелого сырья. В связи с этим непрерывно предпринимаются попытки создать носители усовершенствованной рецептуры, поверхностный состав и структурные свойства которых обеспечивали бы диффузию молекул сырья, в полной мере задействуя нанесенную активную фазу.

Особо обширным применяемым носителем, существующим во множестве форм, является оксид алюминия поскольку сочетает в себе все свойства, отвечающие многообразным технологическим и экономическим критериям. Гамма-оксид алюминия обладает большой удельной поверхностью, стабилен при температурах гидропереработки и легко формируется в частицы сферической или продолговатой формы, относительно недорог.

GO Fining - процесс в неподвижном слое регенерируемого катализатора, представляющего собой молекулярное сито, импрегнированное редкоземельными металлами. Процесс проводится в одну или две ступени при типичных рабочих температурах от 350 до 420°C и давлениях 6,9 до 13, 8 МПа. Температуру и давление регулируют в зависимости от текущего срока службы катализатора, целевой структуры выхода продуктов и свойств сырья. Решение использовать одно- или двухступенчатую систему принимают в зависимости от пропускной способности установки и целевого продукта.

В одноступенчатой установке путем возврата тяжелых продуктов в реактор можно полностью превращать в бензин и легкие продукты большинство видов сырья. На рисунке 1 показана технологическая схема двухступенчатой установки. Одноступенчатая установка действует по той же схеме, что и первая ступень двухступенчатой установки, за тем исключением, что нижний продукт колонны фракционирования возвращается в реактор вместе со свежим сырьем.

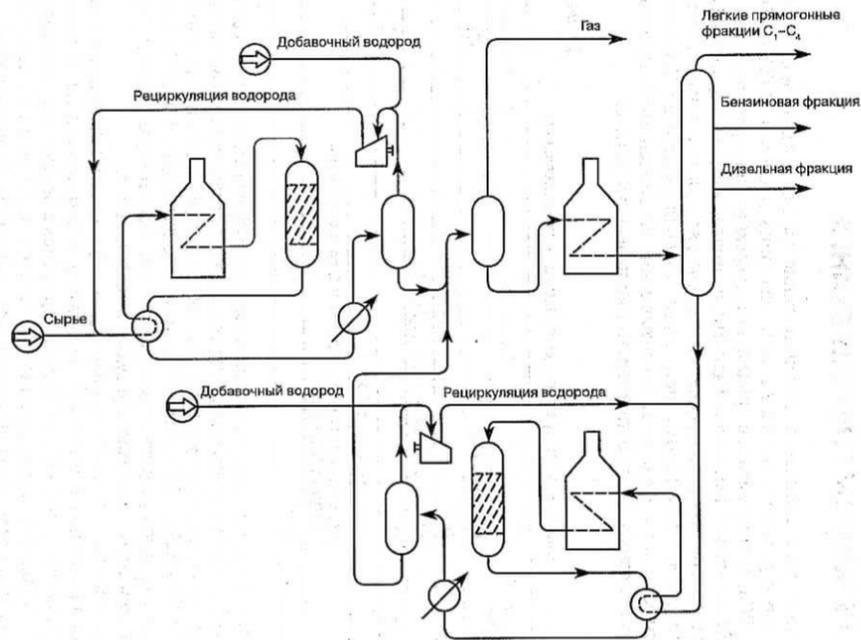


Рисунок 1 – Двухступенчатая установка гидрокрекинга

Свежее сырье смешивается с добавочным водородом и циркулирующим газом и через теплообменник поступает в первый реактор. Если сырье не гидроочищается, перед первым реактором гидрокрекинга устанавливают защитный реактор. Необходимо защитить катализаторы последующих реакторов превращением органических соединений серы и азота в сероводород, аммиак и углеводороды, содержащие благородные металлы; для этого в защитный реактор загружают модифицированный катализатор гидрокрекинга: например, кобальт-молибденовый или алюмосиликатный. Реактор гидрокрекинга работает при температуре, достаточно высокой для превращения 40—50 % об. сырья в продукт, кипящий ниже 205 °С. Поток из реактора, проходит через теплообменники и поступает в сепаратор высокого давления, где от него отделяют обогащенные водородом газы. Последние после компримирования возвращают в первую ступень, смешивая с добавочным водородом и свежим сырьем. Жидкий продукт сепаратора подается в колонну фракционирования. С верха колонны отбирают C_4 и более легкие газы, а также (в виде боковых погонов) легкую и тяжелую бензиновые

фракции и продукты, кипящие в интервале реактивных и дизельных топлив. Нижний продукт колонны используется как сырье для реактора второй ступени.

Нижний продукт колонны фракционирования смешивается с циркулирующим водородом из второй ступени и через печь подается в реактор второй ступени. В последнем поддерживается температура, достаточная для доведения общей глубины превращения за один проход через первую и вторую ступень до величины 50—70 % об. Перед фракционированием продукты первой и второй ступени смешивают.

Реакторы как первой, так и второй ступени содержат несколько слоев катализатора. Основная причина разделения слоев — необходимость охлаждения промежуточных продуктов водородом в целях ограничения температуры. Кроме того, перераспределение сырья и водорода в интервале между слоями способствует более равномерной отработке катализатора. [4]

Unicracking — каталитический процесс в неподвижном слое высокоактивного катализатора, который обладает высокой стойкостью к соединениям серы и азота и может регенерироваться. Процесс проводится по одно- или двухступенчатой схеме с рециклом до полного превращения.

В двухступенчатой схеме свежее сырье, добавочный водород и циркулирующий газ поступают в первую ступень, где превращение в бензиновую фракцию может достигать до 60 % об. Поток реактора разделяется на циркулирующий газ, жидкий продукт и непревращенное сырье. Сырье для второй ступени, в которой осуществляется однопроводный или рециркуляционный крекинг, представляет собой смесь непревращенной части сырья первой ступени и рециркулята второй. Процесс подходит для переработки широкого спектра сырья. Скорость десульфуризации, срок службы катализатора, содержание серы в продукте и расход водорода зависят от содержания серы в сырье.

Сырьё и обогащенный водородом циркулирующий газ подогреваются, смешиваются и подаются в защитный реактор, содержащий сравнительно небольшое количество катализатора. Там из сырья удаляются твердые примеси и остаточные соли. Поток из защитного реактора движется вниз по главному реактору, где контактирует с одним или несколькими слоями катализатора, рассчитанными на удаление металлов и серы. Это катализаторы на аморфном или цеолитном носителе, промотирующие десульфуризацию, дезатирирование и гидрокрекинг. Продукт реактора охлаждается, отделяется от обогащенного водородом циркулирующего газа и отпаривается для получения требуемой температуры вспышки, если целью является получение котельного топлива, либо фракционируется на дистиллятные топлива, облагороженный вакуумный газойль и облагороженный ВО. Циркулирующий газ после удаления сероводорода смешивается с добавочный водородом и возвращается в защитный и главный реакторы.

В процессе учувствуют промоторы гидрирования на неблагородных и благородных металлах, внедрённые в смешанный носитель из цеолитов и аморфных алюмосиликатов, который обеспечивает функцию крекинга. Выбор металлов и соотношение между ними, цеолитов и нецеолитными алюмосиликатами оптимизируется исходя из свойств сырья и целевой структуры выход апродуктов. Процесс эффективен для проихводства чистых топлив, особенно при сочетании частичного юникрекинг с установкой FCC.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Мухтарова, Г. С. Влияние режимных параметров на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным наноразмерным катализатором / Г. С. Мухтарова, Х. Д. Ибрагимов, В. М. Аббасов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 6. – С. 45-49. – EDN TABMVV;
- 2 Карпов, К. А. Технологическое прогнозирование развития производств нефтегазохимического комплекса: учебник / К. А. Карпов. — Санкт-Петербург: Лань, 2021. — 492 с.
- 3 Абдуллин, А. И. Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива / А. И. Абдуллин, И. Р. Сираев // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 10. – С. 41-43.
- 4 Дж. Х. Гэри, Г. Е. Хэндверк, М. Дж. Кайзер Технологии и экономика нефтепереработки / Пер. с англ. 5-го изд. под ред. О. Ф. Глаголевой. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. — 440 с., ил.
- 5 Берестова, Г. И. Химия нефти и газа: учебное пособие: в 2 частях / Г. И. Берестова, И. Н. Коновалова. — Мурманск: МГТУ, 2014 — Часть 2: Методы переработки и исследования нефти и газа — 2014. — 144 с.
- 6 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с.
- 7 Агибалова, Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа: учебное пособие / Н. Н. Агибалова. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. — 308 с.
- 8 Каминский, Э. Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экономические аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. – Москва: Техника, 2001. – 384 с.
- 9 Капустин, В. М. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М.: КолосС, 2007. – 334 с.
- 10 Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: учебник / В. М. Потехин, В.

- В. Потехин. — 3-е изд., испр. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2022. — 896 с.
- 11 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. - с. ил.
- 12 G. S. Muxtarova. "Nanostrukturlu haloizitin İŞTİRAKI İLƏ qudrunun hidrokrekinqi" Azerbaijan Chemical Journal, no. 2, 2014, pp. 77-81;
- 13 Назаров, Т. Э. Развитие катализаторов гидрокрекинга / Т. Э. Назаров, Л. В. Долматов // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – № 2. – С. 119-124.
- 14 Х. Анчита, Дж. Спейт (ред.). Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков гидрогенизационные процессы: пер. с англ. / [Х. Анчита и др.]; под ред О. Ф. Глаголевой. - СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. - 384 с
- 15 Климов, О. В. О. В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки / О. В. О. В. Климов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 1. – С. 59-66.
- 16 Кафаров Р. Р. Трубчатые печи. Тип ГС. Пути оптимизации работы трубчатых печей НПЗ / Р. Р. Кафаров — «Издательские решения».
- 17 Эрх В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа. М.:«Химия», 1972.
- 18 Таранова, Л. В. Оборудование подготовки и переработки нефти и газа: учебное пособие / Л. В. Таранова, А. Г. Мозырев. — Тюмень: ТюмГНГУ, 2014. — 236 с.;
- 19 Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Л.: Химия, 1974. 344 с.
- 20 С.В. Адельсон «Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии» - «Химия», 1963.

- 21 Казеннов, А. А. Трубчатые печи [Текст]: каталог / А. А. Казеннов, Г. В. Филатов, Ц. А. Бахшиян, М. Н. Вергасов. - 4-ое издание, исправленное и дополненное. - Москва: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 2010. - 31 с.
- 22 А.Г. Сарданашвили «Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа» - «Химия», 1980.
- 23 Технологические расчеты установок переработки нефти: Учеб. пособие для вузов / Танатаров М. А., Ахметшина М. Н., Фасхутдинов Р. А. и др. М.: Химия, 1987. – 352 с.