

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 оптимизации процесса гидроочистки бензиновой
фракции на установке Л-24-6**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы _____

направления 18.03.01 «Химическая технология» _____

код и наименование направления, специальности Института химии

Сметанкина Алексея Андреевича

ассистент

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Е.И. Линькова

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2021 год

ВВЕДЕНИЕ

Бензин наряду с дизельным топливом, авиационным керосином и топочным мазутом является одним из важнейших продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Согласно данным Росстата, на 2022 год в России было произведено 40,8 млн тонн автомобильного бензина, 80,3 млн тонн дизельного топлива, 10,4 млн тонн авиационного керосина и 40,1 млн тонн топочного мазута. И хотя бензин находится только на второй строчке по количеству произведенного топлива, он играет немаловажную роль. Это объясняется его использованием в двигателях различной техники и химической промышленности [1].

Ужесточение требований к экологической безопасности топлив, обуславливает важность методов получения бензинов с одновременно низким содержанием серы и ароматических углеводородов.

Процессы вторичной переработки нефтяного сырья являются одними из самых важных процессов, что обусловлено следующими причинами:

- 1) Увеличение количества нефтей с высоким содержанием серы;
- 2) Ужесточением требований к качеству продукта нефтепереработки и охране окружающей среды;
- 3) Развитием каталитических процессов (каталитический крекинг, каталитический риформинг);
- 4) Необходимость дальнейшего углубления переработки нефти [2].

Бензины - это многокомпонентные смеси углеводородов, полученные при переработке нефти. На всех современных нефтеперерабатывающих заводах бензины получают путем объединения бензиновых фракций различного происхождения в самых разных соотношениях. За последнее время ужесточились требования к количеству серы в продуктах переработки нефти. В Европейских странах на данный момент в бензинах серосодержащих соединений не должно быть больше 10-11 ppm (Евро-5). А в Канаде и Америке количество серы в товарных бензинах, выпускаемых с нефтеперерабатывающих заводов не больше 30-31 ppm. В связи с этим на сегодняшний день, весь бензин подвергают гидроочистке. В настоящее время существует две тенденции в гидроочистке - гидроочистка бензинов прямой гонки и гидрообессеривание бензинов: крекинга, висбрекинга и так далее. Бензины вторичных процессов объединяют с бензинами прямой гонки в разных пропорциях, если на заводе не имеется второе направление. Гидроочистка приводит к уменьшению выбросов SO₂ в выхлопах газов. Однако в состав бензинов

прямой гонки входят природные ароматические спирты и амины, которые способны ингибировать окисление. После проведения углубленной гидроочистки, все выше перечисленные классы соединений отсутствуют и тем самым снижаются противоизносные свойства. Бензины получаемые после первичной переработки нефти имеют не высокие октановые числа, достаточно быстро уменьшающиеся при увеличении температуры отбора от 150 до 180 0С. Бензины прямой гонки на сегодняшний день являются сырьем для такого процесса, как каталитический риформинг. Риформинг занимает первое место в современной структуре переработки нефти это основное производство высокооктанового бензина, ароматических соединений, водорода. Популярность процесса можно объяснить стремлением повысить октановое число авто-бензинов. К бензинам для современных двигателей внутреннего сгорания предъявляются очень строгие требования, а именно высокие октановые числа (92-98). Получать такое топливо возможно с помощью добавления к бензинам прямой гонки смеси высокооктановых углеводородов. Наиболее предпочтительнее добавление индивидуальных изоалканов, получаемых двумя способами: полимеризация алкенов с дальнейшим гидрированием образовавшихся полимеров или алкилирование 2-метилпропана алкенами. Необходимый для алкилирования 2-метилпропан получают изомеризацией нормального бутана. Изомеризацией пентана, а также гексана нормального строения получают 2-метилбутан и 2-метилпентан, которые в свою очередь используются, как добавки, способные увеличивать октановые числа бензинов. Одно из современных требований к высокооктановым бензинам это содержание изоалканов в пределах 19-31% масс. Для получения смеси изоалканов используются легкие фракции, которые подвергаются изомеризации. Ароматические соединения получают с помощью процесса платформинга или алкилированием бензола алкенами. В России и СНГ допускается содержание ароматических соединений не более 55% масс. А в Западной Европе, Канаде и США не должно быть выше 30%. Для повышения октанового числа повсеместно используются различные кислородсодержащие

вещества. Самыми известными являются метил-третбутиловый и метил-трет-амиловый эфиры. А также метиловый и вторбутиловые спирты.

Целью данной работы является усовершенствование установки Л-24-6, с целью увеличения производительности по сырью от 2,2 млн тонн/год до 2,4 млн тонн/год и повышению качества бензиновой фракции до стандарта Евро-5.

Бакалаврская работа Сметанкина Алексея Андреевича на тему «Оценка возможности оптимизации процесса гидроочистки бензиновой фракции на установке Л-24-6 » представлена на 75 страницах, содержит 2 рисунков и 5 таблиц, и состоит из двух 2 глав:

1 – ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2 – РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Главная цель гидроочистки – удаление гетероатомных соединений, металлсодержащих соединений, насыщение непредельных и диеновых углеводородов и частичное гидрирование ароматических структур нефтяных фракций [3].

Гидроочистка фракций бензинов является наиболее распространенным процессом нефтепереработки. Процесс гидроочистки повышает качества топлив и позволяет регулировать соотношение вырабатываемых количеств различных моторных топлив. В настоящее время, когда растет количество нефтей с высоким содержанием серы и ужесточаются требования к содержанию гетероэлементов гидроочистка играет важнейшую роль. Удаление соединения серы значительно увеличивает срок действия двигателей и ведет к снижению или полному устранению коррозии аппаратуры при переработке и транспортировании нефтепродуктов, а также увеличению их стабильности к смолообразованию при хранении. Помимо этого, применение малосернистых топлив уменьшает выброс соединений, которые способствуют загрязнению окружающей среды. Примером таких соединений могут быть SO_2 и SO [4].

Итоговое содержание S в гидроочищенном бензиновом топливе – 0,0004–0,0005 %.

В процессе гидроочистки бензиновых фракций протекают следующие реакции:

- 1) Гидрирование серосодержащих соединений до сероводорода и соответствующего углеводорода;
- 2) Гидрирование азотсодержащих соединений с образованием предельного углеводорода и аммиака;
- 3) Гидрирование кислородсодержащих соединений до образования соответствующих углеводородов и воды.

Также в процессе гидроочистки происходит гидрирование непредельных и ароматических углеводородов. Параллельно с процессами гидрирования протекают реакции гидрокрекинга, которые нежелательны, так как они приводят к

образованию низкомолекулярных углеводородов, а также к реакциям уплотнения, которые ведут к отложению кокса на катализаторе.

Соединения серы, в зависимости от своего строения (меркаптаны, сульфиды ациклические и циклические, дисульфиды и простые тиофены) превращаются в парафины или ароматические углеводороды с выделением H_2S .

Современные катализаторы гидроочистки

Современные катализаторы гидроочистки - это сложная система, которая состоит из 3-х групп компонентов, функции которых различаются:

- 1) активный компонент
- 2) структурирующих компонентов
- 3) модификатор

На практике в некоторых случаях бывает трудно отнести определенный компонент к той или иной группе. Например, MoO_3 - это активный компонент и при его внесении в состав катализатора влияет на пористую структуру и термостабильность, то есть участвует одновременно в роли модификатора. Базовыми модификаторами катализаторов гидроочистки являются цеолиты и при увеличении их содержания в составе каталитической системы резко увеличивают ее расщепляющую активность, играя роли активных компонентов.

Катализаторы, используемые в промышленных гидрогенизационных процессах, являются сложными композициями, в их состав входят следующие компоненты:

- 1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
- 2) оксиды или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
- 3) термоустойчивые носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами;
- 4) модификаторы.

Основные технологические гидроочистки бензиновой фракции

Объемная скорость подачи сырья

Объемная скорость (отношение объема жидкого сырья, подаваемого в

реактор в течение часа к объему катализатора) является важным параметром процесса гидроочистки, так как с увеличением объемной скорости уменьшается время пребывания сырья в зоне реакции, что ведет к уменьшению глубины обессеривания. На практике рекомендуются следующие оптимальные пределы объемной скорости, ч⁻¹: 2-5.

Температура процесса

С повышением температуры процесса степень обессеривания возрастает (при одном и том же уровне активности катализатора). Однако выше оптимальной температуры повышается скорость реакции разложения, увеличивается выход газа, легких продуктов и кокса. Примерные интервалы рабочих температур процесса при гидроочистке бензиновых фракций: в начале цикла 330-360 °С, в конце цикла 360-380 °С.

Давление

Поскольку водород в процессе гидроочистки является химическим компонентом, то повышение его парциального давления повышает скорость реакции гидрогенолиза и снижает возможность отложений кокса на катализаторе. На практике общее давление в системе поддерживается в пределах 2,5-5 МПа.

Кратность циркуляции водородосодержащего газа

Процесс гидроочистки бензиновых фракций проводится с избыточным количеством водорода, хотя теоретически необходимо количества водорода хватило бы для проведения процесса. Это необходимо для повышения скорости реакции гидрирования сернистых соединений и уменьшения скорости коксоотложения на катализатор. Приемлемая степень обессеривания (выше 94%) обеспечивается в широких пределах молярного отношения $H_2:C = 5,15:1$. На практике обычно оперируют понятием кратности циркуляции ВСГ к сырью. При определенной минимальной концентрации водорода в циркулирующем газе (например, не ниже 66%об.), рекомендуются пределы кратности его циркуляции при гидроочистке бензинов 80-600 нм³/м³ сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Наименование продукта	Выход (% масс.)	кг/час	Наименование продукта	Выход (%масс.)	кг/час
Взято:			Получено		
1. Сырье (Фр. 35-180)	100,0	298507	1.Бензин гидроочищенный	97,04	289672
2. Свежий ВСГ	1,17	3492	2.Углеводородный газ	2,9	8656
3. ЦВСГ	20,0	59701	3.Сероводород	0,8	2388
			4.ЦВСГ	20,00	59701
			5.Потери	0,43	1283
Итого:	121,17	357280	Итого:	121,17	357280

Объем катализатора в реакторе V_k : $V_k = 99,5 \text{ м}^3$

Объемная скорость подачи сырья в час (ч^{-1}).

$\omega = 4 \text{ ч}^{-1}$.

Диаметр реактора равен:

$D = 2,5 \text{ м}$.

Высота слоя катализатора составляет

$H = 5 \text{ м}$.

Высоты цилиндрической части аппарата:

$h_{\text{цил}} = 7,5 \text{ м}$.

Общая высота реактора составляет:

$H_{\text{общ}} = 10 \text{ м}$.

ВЫВОДЫ

1. Был изучен процесс гидроочистки бензинового топлива.
2. Рассмотрена технологическая схема установки проектируемого реактора.
3. Произведен расчет материального и теплового балансов процесса.
4. Произведен расчет проектируемого реактора аксиального типа и описано его устройство.
5. Разработан проект модернизации, увеличивающий производительность установки Л-24-6 с 2,2 млн тонн/год до 2,4 млн тонн/год включающий замену оборудования (реактора).
6. Произведен технико-экономический расчет и оценка проекта, которая показала, срок окупаемости составляет примерно 1,5 года.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс] – URL: <https://rosstat.gov.ru> (дата обращения 23.04.2022).
2. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008–63 с.
3. Гидроочистка моторных топлив / Н.Б. Аспель, Г.Г. Демкина. - Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. - 159 с.
4. Н.В. Грин. Теоретические основы процесса гидроочистки / Е.А. Бондаренко// - 2019. Ангарск: с. 7-8.
5. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2012. – 672 с.
6. Байманова А.Е., Жакупова Г.Ж. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них: Учебное пособие. Актобе: АГУ им. К.Жубанова, 2010. – 36 с.
7. Получение и свойства органических соединений серы /под. ред. Л.И. Беленького. – М, Химия, 1998. - 560с.
8. Берберова Н.Т., Шинкарь Е.В., Смолянинов И.В., Охлобыстин А.О. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы: монография Ростов-на-Дону: Издательство ЮНЦ РАН, 2009. – 256 с.
9. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. Т.1 – М.: Мир, 2004. – 679с.
10. Байманова А.Е., Жакупова Г.Ж. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них. Учебное пособие для студентов ВУЗов. 2010.-36с.
11. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т.1 – М.: Химия, 1974. – 624с.
12. Тринвуд Н.Н., Эрыш О.А. Химия элементов. В 2-х томах- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008. – 1267с.

13. Патент № 2224006С1 RU «Способ очистки углеводородов от меркаптанов, сероводорода, сероокиси углерода и сероуглерода» Мазгаров А.М., Вильданова А.Ф., Шакиров Ф.Г., Хрущева И.К., Коробков Ф.А. Заявка: 2002120054/04 от 2002.07.22 Опубликовано 2004.02.20
14. Патент № 2095393С1 RU «Способ демеркаптанизации нефти и газоконденсата» Фахриев А.М., Латыпова М.М., Мазгаров А.М., Белкина М.М., Фахриев Р.А. Заявка: 94024118/04, 1994.06.28 от 1994.06.28 Опубликовано 1997.11.10
15. Берберова Н. Т., Фоменко А.И., к.х.н., Смолянинов И.В. «Органические соединения серы»: Учебное пособие. Астрахань, 2011. – 9с.
16. Ю.Н. Киштанов, А.В. Назаров, Е.И. Зоря, А.В. Мурадов. «Химия и технология топлив и масел» //РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина – Москва, 2009. – Вып. 5(615).
17. Солодова Н.Л., Нурмухаметова А.Р. «Катализаторы гидроочистки» //Вестник технологического университета – Казань, 2005. – Вып. 10. -С.1-8.
18. Ахметов А., «Технология и оборудование процессов»: Учебное пособие. Санкт-Петербург, 2006. – 871с.
19. Постоянный технологический регламент цеха № 4 установки Л-24-6.
20. Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. Гидроочистка топлив. Учебно-методическое пособие. – Казань. Изд-во КГТУ, 2008. – 63 с.
21. Н.К. Кондрашева, Технологические расчеты и теория процесса гидроочистки: учебное пособие / Д. О. Кондрашев. – Уфа: ООО «Монография», 2008. – 106 с.
22. Н.Б. Варгафтик. «Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей». М.: Физматгиз, 1963. -238 с.
23. А.А. Кузнецов, С.М.Кагерманов, Е.Н. Судаков «Расчёты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Изд. 2-е, пер. и доп. - Л.: Химия,1974. -344 с.
24. С.А. Ахмеров. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа / С. А. Ахмеров. – М.: Химия, 2005. – 736

25. Государственные закупки и торги [Электронный ресурс] – URL: <https://zakupki-torgi.ru/notifications223/1458659/>? (дата обращения 26.05.2022).
26. Ш.А. Юлдашев. Экономика предприятия –Ташкент: Ташкентский финансовый институт, 2004.–143 с.