

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 установки гидрокрекинга вакуумного  
газоля**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института химии

Беляевой Маргариты Анатольевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

О.В. Бурухина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

профессор, д.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2023

## ВВЕДЕНИЕ

Основными направлениями, которые определяют развитие современной отечественной и мировой нефтепереработки являются улучшение экологических показателей моторных топлив и более глубокая переработка нефти.

Современные потребности в моторном топливе резко увеличились. В первую очередь это связано с ростом автомобильного и авиационного транспорта. Исходя из этого, у нас возникает вопрос: где найти такое большое количество сырья, чтобы удовлетворить современные потребности в топливе, в то время, когда природных запасов нефти осталось не так много, а возможности нефтепереработки практически исчерпали себя.

Для решения данной актуальной проблемы возникает интерес к таким направлениям как: оптимизация качества моторных топлив и вторичная переработка нефти.

Первым решением является химизация ряда остаточных продуктов первичной переработки нефти, таких как: бензиновая фракция, вакуумный газойль, мазут и гудрон.

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

При решении задач по увеличению количества вырабатываемых светлых продуктов в структуру переработки вводится процесс гидрокрекинга, который, являясь вторичным процессом, позволяет выпускать широкий ассортимент продуктов. Этот процесс заключается в переработке легких и тяжелых дистиллятов первичной переработки в смеси с водородсодержащим газом на комплексных катализаторах. Гидрокрекинг является наиболее перспективным и важным процессом в современной

промышленности, так как позволяет получить керосиновое и дизельное топливо.

С увеличением потребления моторного топлива растет риск загрязнения окружающей среды, что может привести к серьезным последствиям для экологии. Поэтому важно совершенствовать оборудование для повышения качества и характеристик дизельного и керосинового топлива. Наличие вредных примесей отрицательно влияет на работу двигателей и качество выбросов, что приводит к дополнительному загрязнению атмосферы. Решение этой задачи – один из ключевых шагов в сохранении экологического равновесия.

Целью работы является расчет реактора гидрокрекинга с заданной производительностью по вакуумному газойлю 2,7 млн. т/год.

Гидрокрекинг – каталитическая переработка высококипящих нефтяных фракций, мазута, вакуумного газойля и остаточных продуктов дистилляции нефти под высоким давлением водорода (свыше 10 МПа) при 260 – 450 °С в целях получения бензина, авиакеросина, авиационного, дизельного малосернистого топлива и так далее.

Основная задача гидрокрекинга состоит в получении из тяжёлого углеводородного сырья (как правило вакуумного газойля) более ценных фракций с меньшим молекулярным весом. Это достигается благодаря применению катализатора при высоком давлении и температуре в насыщенной водородом атмосфере. В таких 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  $H_2S$ ,  $NH_3$  и  $H_2O$ . Удаление гетероатомов в целом улучшает качество продукта.

Сырьё для гидрокрекинга – это сложные смеси молекул парафинов, алкилированных полиароматических углеводородов и нафтенов. В молекулярных структурах сырья присутствуют гетероатомы, в основном сера, азот, кислород и в меньшей степени металлы (Ni и V).

Остаточным продуктом топливного гидрокрекинга вакуумных газойлей является тяжелый остаток с температурой кипения от 350 до 530 °С с низким содержанием гетероатомных соединений, в частности соединений серы, и высоким содержанием насыщенных углеводородов.

Хотя в процессе гидрокрекинга существует великое множество всевозможных реакций и комбинаций, можно выделить следующие категории самых частых и значительных из них:

- 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.

Рекомендованный диапазон температур процессов гидрокрекинга составляет от 360 до 450 °С со временем, повышая температуру от нижней границы к верхней по мере того, как снижается активность катализатора. При более низкой температуре химический состав продуктов наиболее благоприятен за счет высокого содержания нафтенов и соотношения изопарафина к n-парафину, но реакции крекинга протекают с низкой скоростью.

Тепловой эффект гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования и расщепления. Эндотермический процесс перекрывается положительным тепловым эффектом гидрирования, с увеличением глубины протекания гидрокрекинга повышается экзотермический тепловой эффект всего процесса. Из-за этого в аппаратной конструкции всегда необходимо

учитывать возможность отвода избыточного тепла из реакционной зоны с целью избегания перегрева смеси.

Фазовое состояние реакционной смеси в большей мере влияет на скорость реакций гидрирования. Оно зависит от давления, температуры, концентрации водорода, глубины превращения и фракционного состава исходного сырья. Глубина гидрокрекинга и скорость реакции на катализаторах гидрирующего типа увеличиваются с повышением давления. Самое малое допустимое давление наиболее выше, чем менее активен катализатор и, тем тяжелее сырье для гидрокрекинга. Часть кислотных центров катализатора не участвует в ионном цикле в результате обеззараживания коксом из-за низкого давления и, следовательно, малой концентрации водорода на поверхности катализатора. С другой стороны, при более интенсивном повышении давления концентрация водорода возрастает на металлическом (гидрирующем) центре, вследствие, утечки водорода на кислотном катализаторе. Наложение данных факторов друг на друга способствует максимальной скорости реакции в зависимости от давления. Исходя из сказанного выше, выходы отдельных фракций гидрокрекинга на катализаторе с высокой кислотной активностью белого вазелинового масла, кипящего при 350-485 °С, пропускают максимум при 21 МПа. Значительное количество установок гидрокрекинга промышленного типа работают при давлении от 15 до 17 МПа. Давление в 20 МПа прикладывается с использованием относительно дорогих катализаторов. Процесс гидрокрекинга можно проводить при относительно низком давлении - около 7 Мпа, если мы имеем малое содержания азота в смеси.

Помимо поддержания установленного парциального давления водорода в реакторном блоке, также большое значение имеет обеспечение физического взаимодействия водорода с катализатором и углеводородами, чтобы водород присутствовал в активных центрах, где протекает реакция. Это взаимодействие достигается путем непрерывной циркуляции рециркулирующего газа в реакторном контуре с помощью

рециркуляционного компрессора. Требуемый объем рециркулируемого газа относится к проектным параметрам, и он определяется жесткостью режима работы. Стандартным критерием требуемого объема газа является кратностью циркуляции - это соотношение рециркулируемого газа в установке и расхода свежего сырья.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа варьируется в зависимости от цели процесса в диапазоне от 800 до 2000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Кратность циркуляции так же, как и для парциального давления водорода, должна находиться в диапазоне проектного значения. Любое снижение кратности циркуляции ниже проектного минимального значения отрицательно повлияет на срок службы катализатора.

В зависимости от состава исходного сырья, назначения процесса, применяемых катализаторов и инженерных решений технологические схемы гидрокрекинга могут быть разделены на три основных категории:

- 1) одноступенчатая одностадийная;
- 2) одноступенчатая двухстадийная;
- 3) двухступенчатая.

Технологические схемы гидрокрекинга имеют схожие принципы с установками гидроочистки. Они основаны на нагреве сырья вместе с водородсодержащим газом в печи, а затем подаче его в реактор со слоем катализатора. Однако процесс гидрокрекинга сопровождается выделением тепла, что требует специального контроля температуры. Для регулирования температуры в зону реакции вводится холодный водородсодержащий газ. Стоит отметить, что гидрокрекинг является одним из самых опасных процессов в нефтепереработке. Нарушение температурного режима может привести к катастрофическому росту температуры и даже к взрыву реакторного блока. Поэтому усовершенствование технологий процесса гидрокрекинга может помочь установить более точное контрольное оборудование и предотвратить возможные аварии.

Установки гидрокрекинга, в зависимости от технологической схемы нефтеперерабатывающего завода и используемого сырья, требуют индивидуального подхода к аппаратному оформлению и технологическому режиму. С целью получения малосернистого вакуумного газойля и умеренного количества светлых фракций (лёгкий гидрокрекинг) процесс проводят на одном реакторе при давлении до 80 ат и температуре около 350°C. Однако, для добывания максимального выхода светлых фракций (до 90%, в том числе до 20% бензиновой фракции на сырье), процесс выполняют на двух реакторах. Такой подход к гидрокрекингу не только обеспечивает более высокую производительность, но и повышает качество получаемых продуктов благодаря индивидуальному технологическому подходу к каждому типу сырья.

После прохождения первого реактора, продукты попадают в ректификационную колонну, где происходит отгонка полученных светлых фракций, а остаток направляется во второй реактор для повторного гидрокрекинга. Для достижения максимальной эффективности процесса, гидрокрекинг вакуумного газойля осуществляется при давлении около 180 ат, а для мазута и гудрона - более 300 ат. Температура процесса находится в диапазоне от 380 до 450°C и даже выше.

В рамках строительства комплексов глубокой переработки нефти, эффективным считается совмещенное строительство установок гидрокрекинга и каталитического крекинга для производства высокооктановых бензинов и высококачественных средних дистиллятов. Необходимость данной технологии заключается в повышении производительности процесса и максимальном использовании ресурсов.

С разработкой эффективных аморфных и цеолитсодержащих алюмосиликатникельмолибденовых катализаторов, устойчивых к действию каталитических ядов, двухступенчатые схемы были заменены на одноступенчатые. При этом в случае производства среднестиллятных продуктов и сырья для пиролиза применяется одностадийная.

Наиболее широко в процессе гидрокрекинга применяется алюмокобальтмолибденовый катализатор, в последние годы стали также использовать катализаторы, содержащие никель и вольфрам.

Процесс гидрокрекинга остатков имеет в настоящее время два направления:

1) гидрообессеривание мазутов с целью получения маловязкого и малосернистого котельного топлива или сырья для каталитического крекинга;

2) углубленный гидрокрекинг с целью получения дополнительных ресурсов моторных топлив.

Процесс гидрообессеривания мазутов протекает в сравнительно мягких условиях на стационарном катализаторе. Предварительно мазут можно подвергать деасфальтизации, удалению смолистоасфальтовых веществ. Технологическая схема процесса, его аппаратное оформление ничем не отличаются от двухступенчатой установки гидрокрекинга вакуумного газойля.

Кроме установок со стационарным катализатором разработаны также установки с кипящим слоем катализатора, на которых можно перерабатывать более разнообразное остаточное сырье: мазуты, гудроны, тяжелые газойли коксования и каталитического крекинга, смолистые нефти.

В трехфазном слое происходит гидрокрекинг, который представляет собой каталитический процесс с использованием алюмокобальтмолибденового катализатора в форме мелкосферических частиц. В жидкой фазе смешиваются непрореагировавшие компоненты с уже образовавшимися низколетучими продуктами, а газовая фаза является смесью водорода, сероводорода, аммиака и паров углеводородов. Благодаря этому процессу можно переработать даже тяжелое остаточное сырье и получить высококачественное дизельное и котельное топливо. Важно отметить, что регулярное обновление катализатора позволяет полностью устранить спад его активности, не изменяя технологический режим процесса.

Таким образом, гидрокрекинг является уникальным и эффективным методом переработки сырья, который обеспечивает высокое качество конечных продуктов.

Примером процесса с движущимся слоем катализатора является установка гидроойл (Н-ойл), где сырье и циркулирующий газ проходят через алюмокобальтмолибденовый катализатор восходящим потоком с высокой линейной скоростью потока, заставляя слой катализатора прийти в движение. В отличие от систем с кипящим слоем, не происходит выноса катализатора из реактора благодаря потоку газа и паров продуктов. Существует резкая граница между поверхностью взрыхленного слоя катализатора и расположенным над ним паровым пространством, что делает этот процесс уникальным и более эффективным.

Взрыхление катализатора - это процесс, который сопровождается сокращением гидравлического сопротивления слоя. При этом становится возможным уменьшение размеров зерна катализатора до 0,8 мм, что обеспечивает более эффективный контакт катализатора и сырья. Для поддержания реакции в реакторе поддерживается температура в диапазоне 430-460°C, а давление составляет 200-210 ат. При объемной скорости 1ч<sup>-1</sup> и расходе водорода на уровне 2% от сырья, достигаются высокие показатели эффективности работы.

Для максимальной эффективности каталитических реакций используется реактор с двумя реакционными зонами. Регулирование температуры и съем избыточного тепла осуществляются при помощи системы рециркуляции жидкого продукта для каждой зоны. Благодаря такому подходу удается облегчить задачу поддержания требуемой степени взрыхления слоя катализатора, что является важным фактором для эффективной работы всей системы.

Для поддержания активности катализатора на достаточном уровне, необходимо периодически выводит из системы часть катализатора, который заменяется таким же количеством свежего катализатора. Выводим

катализатор с низа входной зоны, где он больше всего подвержен дезактивации вредными компонентами сырья. Данный подход позволяет сохранять высокую эффективность работы катализатора и обеспечивает стабильность процесса в целом.

Для того, чтобы достичь максимальной эффективности процесса, необходимо учесть то, что расход катализатора зависит от качества сырья. В данном случае, расход катализатора составляет от 0,0084 до 0,5700 кг/м<sup>3</sup>. Стоит отметить, что истирание катализатора в данном процессе приемлемо — это обусловлено тем, что движущиеся частицы обволакиваются пленкой сырья.

В частности, можно получить до 50-60 вес.% малосернистых фракций с концом кипения 350-360°C. Эти фракции, состоят на  $\frac{2}{3}$  из парафино-нафтеновых углеводородов.

Для успешной переработки нефти важно иметь достаточное количество ресурсов водорода. На нефтеперерабатывающих заводах основное количество водорода производится в процессе каталитического риформинга. Однако, при производстве малосернистых продуктов из сернистых и высокосернистых нефтей, а также при гидрокрекинге нефтепродуктов в больших объемах, потребность в водороде не может быть удовлетворена только за счет платформинга. Для этой цели можно использовать два способа получения дополнительного водорода.

Во-первых, извлечение водорода из различных газовых и нефтяных источников - это один из ключевых методов производства этого востребованного элемента. Водород может быть получен из газов, и с помощью низкотемпературного фракционирования, адсорбции на молекулярных ситах и адсорбции нефтяными фракциями.

Во-вторых, водород можно получить специальными методами: каталитической конверсией углеводородных газов с водяным паром, термическим разложением углеводородных газов, газификацией тяжелого углеводородного сырья.