

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Моделирование узла отпарной колонны блока
фракционирования установки гидрокрекинга**
название темы выпускной квалификационной работы полужирным шрифтом

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Головиной Наталии Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

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 2023 год

ВВЕДЕНИЕ

Нефтепереработка является важной частью топливно-энергетического комплекса. Основная задача нефтеперерабатывающей промышленности заключается в получении качественных моторных топлив, смазочных масел, сырья для нефтехимии и других нефтепродуктов [1].

С каждым годом возрастает потребность в переработке тяжелых и высокосернистых нефтей, поэтому гидрокрекинг становится одним из наиболее важных процессов глубокой переработки нефти. Гидрокрекинг углеводородного сырья позволяет увеличить глубину переработки нефти, а также улучшить экологические показатели моторных топлив. В частности, этот процесс способен снизить содержание серы и ароматических соединений.

Актуальность темы обусловлена тем, что гидрокрекинг является важным процессом вторичной нефтепереработки, позволяющим производить с высокими выходами большой ассортимент продуктов таких как, реактивное топливо, бензин, сжиженные газы и компоненты масел. Благодаря высокому выходу светлых нефтепродуктов, эксплуатационной гибкости и хорошему качеству продукции гидрокрекинг является важной частью современных нефтеперерабатывающих заводов [2].

В настоящее время для развития областей нефтехимии и нефтепереработки используется моделирование для описания процессов подготовки и переработки нефтяного сырья с целью улучшения технологий [3].

Целью настоящей работы является математическое моделирование узла отпарной колонны блока фракционирования технологического процесса гидрокрекинга на базе универсального тренажерного комплекса (УТК).

Основное содержание работы

1.1 Промышленный процесс гидрокрекинга

Гидрокрекинг представляет собой каталитический химический процесс, используемый на нефтеперерабатывающих заводах для преобразования высококипящих составляющих углеводородов нефти (тяжелых остатков) в более ценные низкокипящие продукты. Процесс происходит в среде водорода, при повышенных температурах в диапазоне от 260°C до 425°C и давлениях от 12 МПа до 17 МПа.

В современной переработке нефти реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1. Мягкий гидрокрекинг. Сырьем являются атмосферные и вакуумные газойли. При давлении 4-8 МПа не происходит глубокого гидрокрекинга тяжелых углеводородов, основной реакцией при является гидроочистка. Применяют для гидроочистки дистиллятных топлив и подготовка сырья для процесса каталитического крекинга [4].

2. Средний гидрокрекинг. Для производства масляных дистиллятов, котельного топлива, а также для получения сырья для каталитического крекинга и замедленного коксования используются вакуумные газойли и атмосферные остатки. При давлении 10-14 МПа осуществляются три основные реакции: гидроочистка, деароматизация и легкий гидрокрекинг, что приводит к конверсии сырья на уровне 20-40%. Однако, следует учитывать, что побочными продуктами являются атмосферный газойль и нефтя.

3. Глубокий гидрокрекинг. Высокое давление от 16 МПа и выше, основные реакции: гидроочистка, деароматизация и крекинг тяжелых углеводородов, конверсия сырья достигает 65-98%, в зависимости от получаемых продуктов. Применяется для производства атмосферных газойлей (нефтя, реактивное топливо, дизельное топливо), основы высокоиндексных смазочных масел, и получения низкосернистого тяжелого остатка, используемого как компонент судовых топлив [5].

Гидрокрекинг нефтяных фракций представляет собой сложный экзотермический процесс [6], в ходе которого происходит комплекс химических реакций. Теплоту реакции нельзя однозначно установить, так как она зависит от многих факторов, включая перерабатываемое сырье и принятую глубину конверсии. Однако, для парафинистого сырья тепловой эффект гидрокрекинга обычно составляет от 290 до 420 кДж/кг, а для высокоароматизированного сырья – до 840 кДж/кг. Выделение тепла напрямую зависит от расхода водорода на реакции, поэтому для регулирования температуры процесса используют холодный водородсодержащий газ (ВСГ), который вводят в зоны между слоями катализатора.

Процессы гидрокрекинга - это эффективный способ повышения качества более высококипящих материалов, таких как остатки перегонки, содержащиеся в тяжелой сырой нефти. Путем конверсии этих остатков в более ценные низкокипящие материалы можно значительно улучшить их качество. Примером такой конверсии может быть подача части остатка в реактор гидрокрекинга, где она будет преобразована в ценный продукт. Оставшаяся непрореагировавшая часть остатка может быть извлечена из процесса гидрокрекинга и удалена или направлена обратно на рецикл в реактор, чтобы повысить общую конверсию остатка. Установки гидрокрекинга могут перерабатывать различные типы сырья в зависимости от требуемых продуктов, что делает этот процесс универсальным и эффективным в производстве высококачественных нефтепродуктов [7].

1.2 Сырье для процесса гидрокрекинга

Наиболее распространенные типы сырья для процесса гидрокрекинга:

- Вакуумный газойль – это фракция, которая получается из процесса вакуумной перегонки мазута. Она является наиболее распространенным сырьем для большинства установок гидрокрекинга.
- Тяжелый газойль коксования – это продукт, который имеет схожий фракционный состав с вакуумным газойлем. Он получается на установке замедленного коксования, что делает его очень ценным в нефтеперерабатывающей промышленности, так как его можно использовать в

качестве сырья для установки гидрокрекинга, работающей под высоким давлением и водородной среде. Это позволяет более эффективно трансформировать ненасыщенные углеводороды, чем установка каталитического крекинга.

- Газойль каталитического крекинга. Для обработки этого низкокачественного дизельного топлива можно использовать гидрокрекинг, чтобы получить более качественное реактивное топливо и бензин.

- Газойль первичной переработки – эта прямогонная фракция дизельного топлива может быть подвергнута гидрокрекингу для того, чтобы увеличить производства бензина путем генерирования дополнительной загрузки нефти для установок риформинга [8].

1.3 Продукты процесса гидрокрекинга

Гидрокрекинг – метод, который позволяет повысить выход компонентов бензина путем обработки сырья, такого как газойль. Этот процесс обеспечивает высокое качество компонентов, которое невозможно достичь при повторной переработке газойля через процесс крекинга, который используется для его получения.

Гидрокрекинг также позволяет преобразовывать тяжелый газойль в более легкие дистилляты, такие как реактивное и дизельное топливо.

Остаточный продукт процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей - это многокомпонентная смесь высококипящих соединений, в основном состоящая из парафиновых и нафтеновых углеводородов с низким содержанием серы и практически отсутствием тяжелых металлов. Такое сырье не только может быть использовано для производства топлива, но также является ценным компонентом в нефтехимической промышленности и для получения высококачественных базовых масел [9].

Гидрокрекинг позволяет производить различные продукты, такие как:

- Дистиллят гидрокрекинга – это высококачественное дизельное топливо (с высоким цетановым числом и низким содержанием серы).

- Непревращенный остаток ГК – это непрореагировавший вакуумный газойль, представляет собой газойль, который не подвергся реакции в вакуумной камере. Он отличается низким содержанием серы и может быть использован как сырье для установок каталитического крекинга или парового крекинга.

- Керосин – это топливо превосходного качества, которое используется в качестве реактивного топлива благодаря своему низкому содержанию серы и высокой высоте некоптящего пламени.

- Тяжелый бензин – это высококачественное сырье, получаемое на установках риформинга, которое характеризуется умеренным содержанием азота и серы, а также низким содержанием серы.

- Легкий бензин – это бензин с низким октановым числом и с низким содержанием серы.

- Изобутан – ценный продукт на нефтеперерабатывающем заводе с установкой алкилирования, которая требует изобутана в качестве сырья [10].

1.4 Достоинства и недостатки процесса гидрокрекинга

Эффективная технология переработки нефтепродуктов при гидрокрекинге дает больше преимуществ, чем недостатков.

Достоинства процесса гидрокрекинга:

- Широкий диапазон получаемых продуктов;
- Вариативность в аппаратном оформлении установки;
- Низкая стоимость катализаторов по сравнению с катализаторами каталитического крекинга;

- Содержание азотсодержащих и серосодержащих соединений в продуктах понижается до минимального уровня.

У гидрокрекинга есть также определенные недостатки:

- Большие капитальные и эксплуатационные затраты;
- Большая металлоемкость ввиду рабочих условий процесса;
- Высокая стоимость водородной установки и водорода, необходимость строительства установки производства серы [11].

1.5 Катализаторы в процессах гидрокрекинга

Катализатор играет важную роль в процессе гидрокрекинга. Процесс гидрокрекинга включает более 200 видов катализаторов, каждый из которых выполняет свою уникальную функцию [12, 13]. Выбор определенного катализатора зависит от нескольких факторов, включая свойства и типы использованного сырья, целевые продукты, размер и тип установки, экономические факторы, а также условия работы и цели процесса [14]. Богатый выбор катализаторов обеспечивает высокую гибкость и эффективность процесса в промышленном производстве [15]. Гранулы современных катализаторов гидрокрекинга представляют собой экструдаты с поперечным сечением в форме круга, трилистника, симметричного или несимметричного четырехлистника. Гранулы такой формы обеспечивают минимальные перепады давления между входом и выходом из реактора, обладают требуемой прочностью и позволяют максимально эффективно использовать внутреннюю поверхность катализатора [10].

Катализатор процесса гидрокрекинга имеет две части: носитель и активные ингредиенты. Носитель служит в основном для обеспечения места для диспергирования металлических активных ингредиентов и обеспечивает подходящую кислотность в процессе каталитической реакции, поэтому носитель и активные ингредиенты совместно осуществляют всю реакцию. Катализатор процесса гидрокрекинга представляет собой бифункциональный катализатор [16], который содержит кислотный компонент и компонент гидрирования, где компонент гидрирования представляет собой оксид металла [17].

В качестве гидрирующего компонента обычно используют металлы VIII группы (Ni, Co, Pt, Fe, Pd) и оксиды или сульфиды некоторых металлов VI группы (Mo, W).

Носители для промышленных катализаторов процесса гидрокрекинга должны обладать следующими свойствами: иметь требуемую концентрацию и силу кислотных центров, обладать оптимальными текстурными

характеристиками для нанесения металлов, диффузии реагентов и продуктов, обладать нужной формой и размерами гранул, обладать высокой механической прочностью.

Цеолиты, аморфные алюмосиликаты или оксиды алюминия выполняют функции кислотного компонента, которые отвечают за изомеризацию и крекинг. Современные катализаторы гидрокрекинга часто имеют в качестве основы цеолитные материалы, так как цеолиты обладают более высокой крекирующей активностью по сравнению с остальными [18]. На сегодняшний день известно множество разновидностей цеолитов. Особенно важной характеристикой является топология каркаса и характер пор, который определяет способность молекул проникать внутрь цеолитного катализатора [19]. В зависимости от размера пор, цеолиты классифицируются как низкопористые (менее 2 нм), среднепористые (от 2 до 50 нм) и высокопористые (более 50 нм). Особое внимание сегодня уделяется модифицированному железо-цеолиту Fe-ZSM-5, в котором замещение катионов алюминия на ионы железа приводит к снижению силы кислотных центров и увеличению стабильности катализатора. Эта особенность делает Fe-ZSM-5 особенно перспективным для использования в катализе. Из результатов исследования становится очевидно, что присутствие железа в железо-цеолитном катализаторе обеспечивает ему значительно более продолжительную стабильность по сравнению с его аналогом [20].

Роль связующего компонента, который обеспечивает механическую прочность и пористую структуру, могут выполнять оксиды кремния, циркония, магния, титана, а также кислотный компонент катализатора (оксид алюминия, алюмосиликаты).

Гидрокрекинг является основным процессом для получения средних топливных дистиллятов из более тяжелого исходного сырья, такого как вакуумный газойль (ВГО). Катализаторы процесса гидрокрекинга данного сырья чаще имеют в роли кислотного компонента аморфный алюмосиликат (ААС) или цеолит. Производство катализаторов с цеолитной структурой является технически более сложным процессом, который также может привести

к образованию большего количества нежелательных газообразных продуктов. В связи с этим, при использовании таких катализаторов в процессе гидрокрекинга возможен меньший выход наиболее ценного продукта - дизельной фракции. Из-за этого при переработке такого вида сырья аморфный алюмосиликат чаще встречается в качестве кислотного компонента. Хотя катализаторы на основе цеолитов являются более активными, катализаторы на основе аморфного алюмосиликата более устойчивы к гетероатомным соединениям сырья, что позволяет использовать их в гидрокрекинге ВГО без предварительной глубокой гидроочистки. Более того, они обладают более высокой селективностью по отношению к средним дистиллятам, что делает их более привлекательным выбором для определенных производственных процессов. Для приготовления катализатора процесса гидрокрекинга ВГО, направленного на максимальный выход малосернистых среднедистиллятных фракций, наиболее подходящим по характеристикам является аморфный алюмосиликат с атомным соотношением Si/Al около 0,9.

В качестве компонента гидрирования в катализаторах процесса гидрокрекинга преимущественно используют благородные металлы такие как платина или палладий. Чаще все же используют никель, кобальт, молибден, вольфрам или их комбинации. Одной из причин их популярности является низкая стоимость, при этом они отличаются достаточной устойчивостью к загрязнению токсичными примесями. Кроме того, для нанесения этих металлов на носитель можно использовать различные методы, такие как пропитка, ионообмен и осаждение. Количество наносимого металла обычно ограничивают, и это зависит от используемого металла: Pt (Pd) 0,1-3,0 %мас., Ni(Co) 2,5-5%мас., Mo(W) 5-15 %мас. в сульфидной форме. Платина и палладий являются распространенными компонентами катализаторов, применяемых в гидрокрекинге легкого газойля.

Изготовление катализаторов - один из наиболее сложных процессов в мировой промышленности, требующий применения передовых технологий и высокой квалификации специалистов. Также активизировалась научная

деятельность в данной сфере. В настоящее время успешно работают около 15 научно-технических организаций, которые занимаются разработкой катализаторов для процессов нефтепереработки.

На сегодняшний день использование катализаторов в процессах гидрокрекинга в Российской Федерации составляет около 800 тонн/год, дальше планируется рост их потребления до 2-3 тыс. тонн/год [21].

Первостепенная задача процессов нефтепереработки заключается в том, чтобы обеспечить выпуск качественных и по возможности недорогих нефтепродуктов, способных конкурировать на внутренних и зарубежных рынках. Поэтому производство и разработка катализаторов остаются главными задачами всех нефтехимических производств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Челбаева, Л. Г. Состояние и перспективы развития нефтеперерабатывающей промышленности России // Россия: тенденции и перспективы развития, 2011. – №6-1. – С. 722–733.

2 Дик, П.П., Надеина, К.А., Казаков, М.О., Климов, О.В., Герасимов, Е.Ю., Просвирин, И.П., Носков, А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/ААС–Al₂O₃ катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора // Катализ в промышленности, 2017. – №5. – С. 359–372.

3 Бесков, В. С. Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья // Катализ в промышленности, 2008. – №6. – С. 41–46.

4 Абдуллин, А.И., Сираев, И.Р. Гидрокрекинг как процесс получения дизельного топлива // Вестник Казанского технологического университета, 2017. – №10. – С. 41–43.

5 Хавкин, В.А., Гуляева, Л.А., Чернышева, Е.А., Петров, С.М., Лахова, А.И. Превращение углеводородов в процессе гидрокрекинга // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017. – №4. – С. 4–8.

6 Гидрокрекинг [Электронный ресурс] // Neftegaz.RU [Официальный сайт].URL: <https://neftgaz.ru/> (дата обращения: 16.04.2023).

7 Пат. -2495911С2 Российская Федерация. Многостадийный гидрокрекинг остатков перегонки / Балдассари Марио С., Мукерджи Уджал К., Гупта Авинаш [и др.] Заявка № 2012102048/04 от 16.06.2010. Оpubл. : 20.10.2013. Бюл. № 29.

8 Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки / Р.А. Мейерс // Санкт-Петербург: Изд. Профессия, 2011. – 940 с.

9 Фамутдинов, Р.Н., Определение качества сырья для высокоиндексных масел из остатка гидрокрекинга // Башкирский химический журнал, 2013. – №4. – С. 37–39.

10 Ганцев, А.В., Виниченко, М.В., Современное состояние и перспективы развития процесса каталитического крекинга нефтяного сырья // *Universum: химия и биология*, 2019. – №12. – С. 68–71.

11 Капустин, В.М. Технология переработки нефти / В.М. Капустин, Б.П. Тонконогов, И.Г. Фукс. // М.: Химия, 2014 г. – Ч.1. – С. 324.

12 Фатхутдинов, А.И., Ибрагимова, Д.А., Иванова, И.А., Катализаторы в процессах гидрокрекинга остаточного сырья // *Вестник технологического университета*, 2017. – №7. – С. 74-77.

13 Назаров, Т. Э., Долматов, Л. В. Развитие катализаторов гидрокрекинга // *Баш. хим. ж.*, 2013. – №2. – С. 119-124.

14 Назаров, М.В., Ильясов И.Р., Ламберов, А.А., Научно - технический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы», (Санкт-Петербург, 20-23 мая, 2014), Пушкин, Санкт-Петербург, 2014. – С. 80-81.

15 Погореловский, М.А., Микшина, В.С., Назина, Н.Б. К вопросу математического моделирования кинетики реакций процессов нефтепереработки // *ВК*, 2017. – №4. – С. 92-98.

16 Кузьмина, Р.И., Чудакова, Е.В., Ветрова, Т.К., Карпачев, Б.А. Технология переработки нефти и газа Учебное пособие. - Саратов, Научная книга, СГУ им. Н.Г. Чернышевского, 2010. - 254 с.

17 Пат. -2776810С1 Российская Федерация. Катализатор гидрокрекинга, способ его получения и его применение / Тан Чжаоцзи, Ду Янцзе, Фань Хунфэй [и др.] Заявка № 2021118729/12 от 12.12.2019. Оpubл. : 26.07.2022. Бюл. № 21.

18 Пат. -2338590С2 Российская Федерация. Каталитическая композиция для гидрокрекинга и способ превращения углеводородного сырья в низкокипящие материалы / Крейтон Эдвард Джулис, Оувехенд Корнелис Заявка № 2005120000/04 от 20.01.2006. Оpubл. 20.11.2008. Бюл. № 32.

19 Солодова, Н.Л., Хамзин, Е.Е., Емельянычева, Е.А., Влияние ультразвука на дисперсность водо-битумных эмульсий // *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. – №17. – С. 214-217.

20 Ловская, Е.В. Алюмосиликатные цеолиты щелочных интрузивных комплексов: химико-генетический анализ и экспериментальное моделирование природных ионообменных преобразований: автореф... дис. док. геолого-минералогических наук. – М.: 2011. – 11 с.

21 Пармон, В.Н., Научно - технический симпозиум «Нефтепереработка: катализаторы и гидропроцессы», (Санкт-Петербург, 20-23 мая, 2014), Пушкин, Санкт-Петербург, ва92014. – С. 7-10