

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

Кафедра нефтехимии и техносферной безопасности

**Процесс каталитического гидрокрекинга тяжелых  
углеводородов нефти**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студента (ки) 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Аббасова Самира Бахтияровича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р. И. Кузьмина  
ициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор  
должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Р. И. Кузьмина  
ициалы, фамилия

Саратов 2017 г.

## Введение

В последние годы необычайно широко начали использовать процессы гидроочистки продуктов нефтепереработки, начиная от легких фракций – сырья каталитического риформинга – и кончая смазочными маслами. Весьма перспективной оказалась деструктивная гидрогенизация, осуществляемая при более мягких режимах давления (от 30 до 200 *атм*) и приводящая к достаточно глубокому превращению сырья при умеренных расходах водорода (1–3 %). Такая разновидность процесса гидрогенизации получила название «гидрокрекинг».[1]

Пониженные расходы водорода и более умеренные давления при гидрокрекинге оказались возможными по следующим причинам:

- 1) в качестве сырья используются не остатки, а главным образом тяжелые дистилляты, в которых содержится относительно большое количество водорода;
- 2) целевыми продуктами гидрокрекинга часто являются не бензин, а керосино-газойлевые фракции и еще более тяжелые продукты – сырье для каталитического крекинга, котельное топливо;
- 3) разработаны высокоэффективные и селективные катализаторы, обеспечивающие необходимую гибкость процесса гидрокрекинга;
- 4) в некоторых случаях гидрокрекинг сопровождается образованием кокса, что также допускает проведение процесса при умеренных давлениях водорода.

Развитию процессов гидрокрекинга способствует все возрастающая добыча сернистых и высокосернистых нефей.

Режимы работы аппаратов выбраны по литературным источникам и практическим данным. В качестве исходных данных взята производительность установки и физико-химические свойства нефти [1].

**Целью** работы является составление материального баланса установки и основных аппаратов, в соответствии с материальным балансом рассчитать реактор гидрокрекинга и вспомогательные аппараты.

## Основное содержание работы

В качестве основного сырья гидрокрекинга используется дистиллятный продукт вакуумной перегонки мазута – остатка атмосферной перегонки нефти. Элементный состав нефти следующий (%): С 86,11; Н 13,11; О 0,56; S 0,20; N 0,02.

Водород на гидрокрекинг направляется со специализированных установок конверсии природного или нефтезаводских газов с водяным паром либо после газификации нефтяных остатков. Недостающее количество водорода поступает с установок риформинга бензиновых фракций и производства этилена.[2]

Как правило, водородсодержащий газ содержит (по объему) более 95% водорода. Примесями являются азот, метан, оксины углерода (наличие последних нежелательно).

Основными продуктами гидрокрекинга являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции; в отдельных случаях — сжиженные газы  $C_3-C_4$ , и очищенные остаточные фракции — исходное сырье для пиролиза, каталитического крекинга, производства смазочных масел. Побочными продуктами являются сероводород и углеводороды  $C_1-C_2$ .

Дальнейшая переработка сероводорода осуществляется на установках производства серы или серной кислоты, углеводородные газы  $C_1-C_2$  используются в качестве сырья для производства водорода или как топливо, сжиженные газы  $C_3-C_4$  находят как техническое, так и бытовое применение. Легкий бензин с октановым числом до 85 (и.м. и м.м.) является высококачественным компонентом товарного автомобильного бензина.[3]

Материальный баланс установки производительностью 650 тыс. т/год, представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - материальный баланс установки гидрокрекинга

Продукт	% масс.	т/год	т/сут	кг/час	кг/сек
Поступило – сырье Вакуумный газойль	100	650000	1912	79657	22,1
Всего	100	650000	1912	79657	22,1
Получено – продукты Газ	13	84500	248	10355	2,9
Бензин	15	97500	287	11949	3,3
Дизельное топливо	32	208000	612	25490	7,1
Остаток	40	260000	765	31863	8,8
Всего	100	650000	1912	79657	22,1

Основным аппаратом установки гидрокрекинга является реактор, в котором происходят основные химические реакции и превращения сырья.

Таблица 3.2 - материальный баланс реактора

Продукт	% масс.	кг/сек	кг/ч	т/сут	т/год
Поступило: Реакционная смесь в том числе Вакуумный газойль Водородсодержащий углеводородный газ	102,6	22,7	81728	1962	666900
Всего	102,6	22,7	81728	1962	666900
Получено: 1. Углеводородный газ 2. Бензин (н.к.–160 °C) 3. Дизельное топливо (160–360 °C) 4. Остаток 5. Водород	13 15 32 40 2,6	2,9 3,3 7,1 8,8 0,6	10355 11949 25490 31863 2071	249 287 612 765 49	84500 97500 208000 260000 16900
Всего	102,6	22,7	81728	1962	666900

Тепловой баланс реактора можно описать следующим уравнением

$$G_C I_{460}^n + G_{u.e.} I_{460}^n = 0,6G_C \cdot I_t^n + 0,6(G_{c.e.} I_t^n + G_{benz.} \cdot I_t^n + G_{d.m.} \cdot I_t^n + G_{ocm.} \cdot I_t^n + G_c \cdot q_p) + G_{u.e.} \cdot I_t^n$$

где  $G_C, G_{u.e.}, G_{c.e.}, G_{benz.}, G_{d.m.}, G_{ocm.}$  – массы соответственно сырья, циркулирующего газа, сухого газа, бензина, дизельного топлива, остатка, кг/час;  $I$  – энталпия, кДж/кг;  $q_p$  – теплота реакции кДж/кг.

Энталпия паров вакуумного газоля при  $\rho = 7$  МПа.

$$I_{460}^n = 1365,328 - 63,98 = 1301,528 \text{ кДж/кг}$$

В процессе гидрокрекинга используется циркулирующий водородсодержащий углеводородный газ следующего состава (6% масс.):

$H_2=58,8$ ;  $C_1=5$ ;  $C_2=6,8$ ;  $C_3=29,4$ . Кратность циркулирующего газа  $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$  сырья.[4]

Подсчитаем массовую теплоемкость циркулирующего газа без учета давления, так как в данном случае поправка на него мала. Подсчитаем среднюю температуру в реакторе  $440^\circ\text{C}$ . По графику [10] находим значение  $C_p$ :

$$\text{для } H_2 \quad C_p = 14,73 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$\text{для } C_1 \quad C_p = 3,3 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$\text{для } C_2 \quad C_p = 3,1 \text{ кДж/(кг·К)}$$

$$\text{для } C_3 \quad C_p = 3,05 \text{ кДж/(кг·К)}$$

Отсюда:

$$C_{u.e.} = 0,588 \cdot 14,73 + 0,05 \cdot 33 + 0,068 \cdot 3,1 + 0,294 \cdot 3,05 = 9,93 \text{ кДж/кг·К}$$

Энталпия циркулирующего газа

$$I_{u.e.} = C \cdot t = 9,93 \cdot 460 = 4567,8 \text{ кДж/кг}$$

Определим энталпию сухого газа при  $460^\circ\text{C}$  и  $7,0 \text{ МПа}$

$$I_{c.e.} = 0,21 \cdot 1,670 + 0,27 \cdot 167,0 + 0,71 \cdot 1560 + 0,11 \cdot 1500 = 1606,2$$

кДж/кг

Энталпия бензина:  $d_4^{20} = 0,810$ ;  $d_{15}^{15} = 0,813$

$$I_{460}^n = 542,43(4 - 0,813) - 308,99 = 1419,73 \text{ кДж/кг}$$

$$I_{460}^n = 1419,73 - 63,98 = 1355,74 \text{ кДж/кг}$$

Энталпия дизельного топлива:  $d_4^{20} = 0,8697$ ;  $d_{15}^{15} = 0,873$

$$I_{460}^n = 542,43(4 - 0,873) - 308,99 = 1387,118 \text{ кДж/кг}$$

$$I_{460}^n = 1387,118 - 63,98 = 1323,138 \text{ кДж/кг}$$

Энталпия остатка:  $d_4^{20} = 0,9018$ ;  $d_{15}^{15} = 0,904$

$$I_{460}^n = 542,43(4 - 0,904) - 308,99 = 1369,849 \text{ кДж/кг}$$

$$I_{460}^n = 1369,849 - 63,98 = 1305,869 \text{ кДж/кг}$$

Средняя молекулярная масса циркулирующего водородсодержащего газа:

$$M_{u.e.} = \frac{100}{\frac{58,8}{2} + \frac{5}{16} + \frac{6,7}{30} + \frac{29,4}{44}} = 3,27$$

Средняя плотность циркулирующего газа:

$$\rho_{u.e.} = \frac{3,27}{22,4} = 0,146 \text{ кг/м}^3$$

Масса циркулирующего газа определяется по следующей формуле:

$$G_{u.e.} = \frac{G_c \cdot n \cdot \rho_{u.e.}}{\rho_c} \quad (3.18)$$

где  $G_c$  – расход сырья, кг/ч;  $n$  – кратность циркуляции газа,  $\text{м}^3/\text{м}^3$  сырья;  $\rho_{u.e.}$  – плотность циркулирующего газа,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\rho_c$  – плотность сырья,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

$$G_{u.e.} = \frac{79657 \cdot 1000 \cdot 0,146}{910,2} = 12777 \text{ кг/час.}$$

Подсчитываем теплоту прихода и расхода.

Приходящее тепло:

$$Q_{np.} = 79657 \cdot 1301,528 + 12777 \cdot 9,93(460 - 440) = 106213328,1 \text{ кДж/ч}$$

Уходящее тепло:

$$Q_{yx.} = 0,6 \cdot 79657 \cdot 1301,528 + 0,6(10355 \cdot 1606,2 + 11949 \cdot 1355,74 +$$

$$+ 25490 \cdot 1323,138 + 31863 \cdot 1305,869 + 79657 \cdot q_p) +$$

$$+ 18674,521 \cdot 9,93(460 - 440) = 90915558,33 + 94854617,82 +$$

$$+ 69852,94q_p + 3708759,871 = 83750054,1 + 47794,2q_p$$

$$Q_{np.} = Q_{yx.}$$

$$106213328,1 = 83750054,1 + 47794,2q_p$$

$$q_p = \frac{106213328,1 - 83750054,1}{47794,2}$$

$$q_p = 470 \text{ кДж/кг}$$

Так как по тепловому балансу  $q_p = 470$  кДж/кг, в реакторе в процессе реакции выделяется избыточное тепло, что требует дополнительного охлаждения, поэтому для процесса гидрокрекинга вакуумного газойля необходимо выбрать аксиальный реактор с промежуточным охлаждением слоев катализатора.[5]

Размеры реактора гидрокрекинга определяют следующим образом:

1. Определим объем катализатора в реакторе:

$$V_{k.p} = \frac{V_c}{\omega} \quad (3.20)$$

где  $V_c$  – объем сырья при 20°C, м<sup>3</sup>/час;  $\omega$  – объемная скорость подачи сырья, час<sup>-1</sup>.

Объем сырья при 20°C определяют по следующей формуле:

$$V = 22,4 \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (3.21)$$

где  $T$  – температура системы, К;  $P$  – давление в системе, МПа;  $G_i$  – расход компонента, кг/час;  $M_i$  – молекулярная масса компонента.

Если давление паров и газов выше 0,4 МПа, то формулу (3.21) необходимо ввести величину  $Z$ .

$$V = 22,4 \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{P} \cdot Z \sum \frac{G_i}{M_i} \quad (3.22)$$

где  $Z$  – фактор сжимаемости.

Коэффициент (фактор) сжимаемости зависит от величины приведенных параметров:

$$Z = f(T_{np}; P_{np}) \quad (3.23)$$

При  $P_{np} = 5,64$  и  $T_{np} = 1,09$   $Z = 0,71$  [10].

$$V_c = 22,4 \cdot \frac{460 + 273}{273} \cdot \frac{0,101}{7} \cdot 0,71 \cdot \frac{79657}{346,6} = 154,219 \text{ м}^3/\text{ч}$$

$$V_c^{460} = 154,219 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,043 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Определим объем циркулирующего газа (фактор сжимаемости для водорода  $Z = 1$ ).

$$V_{u.e.}^{460} = V_c^{20} \cdot 1000 \frac{460 + 273}{273} \cdot \frac{1}{3600} \cdot \frac{0,101}{7}$$

$$V_{u.e.} = \frac{79657}{910} \cdot 1000 \frac{460 + 273}{273 \cdot 3600} \cdot \frac{0,101}{7} = 0,94 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Общий объем паров и газов:

$$V_{cm}^{460} = V_c^{460} + V_{u.e.}^{460} = 0,043 + 0,94 = 0,983 \text{ м}^3/\text{с}$$

Находим общий объем катализатора в реакторе:

$$V_{k.p.} = \frac{79657}{901 \cdot 2,5} = 35,36 \text{ м}^3$$

Подсчитываем сечение и диаметр реактора по уравнениям:

$$F = \frac{V_{cm}}{U} = \frac{0,983}{0,4} = 2,458 \text{ м}^2$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot F}{3,14}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,458}{3,14}} = 1,77 \text{ м}$$

По стандартному ряду принимаем  $D=1,8 \text{ м}$  [13].

Общая высота катализаторного слоя в реакторе:

$$h_k = \frac{V_{k.p.}}{F} = \frac{35,36}{2,458} = 14,39 \text{ м}$$

Высота цилиндрической части реактора:

$$h_u = \frac{h_k \cdot 4}{3} = \frac{14,39 \cdot 4}{3} = 19,19 \text{ м}$$

Общая высота реактора:

$$H = h_u + D = 19,19 + 1,8 = 21 \text{ м}$$

В результате расчетов были определены основные размеры и тип реактора:

- Тип реактора аксиальный
- Диаметр реактора  $D = 1,8 \text{ м}$
- Общая высота реактора  $H = 21 \text{ м}$
- Высота катализаторного слоя  $h_k = 14,39 \text{ м}$

- Высота цилиндрической части  $h_u = 19,19$  м

- Количество слоев катализатора  $n = 3$  слоя

Сырье в реактор поступает через теплообменник и печь. Для определения температуры смеси, поступающей в печь необходимо рассчитать теплообменник.[6]

Поверхность теплообмена аппарата определяют из уравнения теплопередачи:

$$Q = K \cdot F \cdot \tau_{cp} \quad (3.24)$$

Откуда

$$F = \frac{Q}{K \cdot \tau_{cp}}$$

где  $F$  – поверхность теплообмена,  $\text{м}^2$ ;  $K$  – коэффициент теплопередачи,  $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ ;  $\tau_{cp}$  – средняя логарифмическая разность температур.

Тепловую нагрузку аппарата определяют, составляя тепловой баланс.

$$Q = G_1(I_{t_1} - I_{t_2})\eta = G_2(I_{t_3} - I_{t_4}) \quad (3.25)$$

где  $Q$  – тепловая нагрузка аппарата,  $\text{кДж}/\text{час}$ ;  $G_1, G_2$  – массы горячего и холодного теплоносителя,  $\text{кг}/\text{с}$  или  $\text{кг}/\text{час}$ ;  $I_{t_1}, I_{t_2}$  – энталпия горячего теплоносителя при температуре входа и выхода из аппарата,  $\text{кДж}/\text{кг}$ ;  $\eta$  – КПД теплообменника, практически он равен 0,95-0,97;  $I_{t_3}, I_{t_4}$  – энталпия холодного теплоносителя при температурах входа и выхода из аппарата,  $\text{кДж}/\text{кг}$ .

Горячий теплоноситель – реакционная смесь из реактора:

$$G_1 = G_{kp} + G_{u.e.} = 79657 + 12777 = 92434 \text{ кг}/\text{ч}$$

Энталпия горячего потока при  $t_1 = 460^\circ\text{C}$ :

$$I_{460}^n = 0,13 \cdot 1606,0 + 0,15 \cdot 1355,14 + 0,32 \cdot 1323,138 + 0,40 \cdot 1305,869 + 9,93 \cdot (460 - 440) = 1556,43 \text{ кДж}/\text{кг}$$

Энталпия горячего потока при  $t_2 = 200^\circ\text{C}$ :

для бензина

$$I_{260}^n = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{15}}} \cdot a = \frac{1}{\sqrt{0,813}} \cdot 553,75 = 614,141 \text{ кДж}/\text{кг}$$

для дизельного топлива

$$I_{260}^{\text{ж}} = \frac{1}{\sqrt{0,873}} \cdot 553,75 = 592,66 \text{ кДж/кг}$$

для остатка

$$I_{260}^{\text{ж}} = \frac{1}{\sqrt{0,904}} \cdot 553,75 = 582,41 \text{ кДж/кг}$$

для сухого газа при  $t = 200^{\circ}\text{C}$

$$I_{c.e.}^{260} = 0,21 \cdot 1008 + 0,27 \cdot 1008 + 0,14 \cdot 966 + 0,11 \cdot 890 = 977,8$$

$$I_{260}^{\text{ж}} = 0,15 \cdot 614,141 + 0,32 \cdot 592,66 + 0,40 \cdot 582,41 + 0,13 \cdot 977,8$$

$$I_{260}^{\text{ж}} = 641,85 \text{ кДж/кг}$$

Тепловая нагрузка теплообменника по горячему потоку:

$$Q_1 = 92434(1556,43 - 641,85) \cdot 0,95 = 80311373,334 \text{ кДж/ч}$$

или

$$Q_1 = 22308714,815 \text{ Вт}$$

Выбираем стандартный нормализованный теплообменник по справочным данным [12]:

Поверхность теплообмена	$F = 831 \text{ м}^2$
Диаметр кожуха	$D_c = 1400 \text{ мм}$
Диаметр труб	$d_{TP} = 20 \times 2 \text{ мм}$
Число ходов по трубному пространству	$n = 2$
Длина труб	$\ell = 6000 \text{ мм}$

Необходимое количество теплообменников:

$$\frac{1690,054}{831} = 2,03$$

Принимаем 2 теплообменника с поверхностью  $831 \text{ м}^2$ .

Основные показатели работы трубчатой печи: полезная тепловая нагрузка печи, теплонапряженность поверхности нагрева, производительность по сырью, коэффициент полезного действия, температура газов на перевале, в топке, на выходе из печи и др.[7]

Полезная тепловая нагрузка печи складывается из тепла, затраченного на нагрев и испарение сырья:

$$Q_{pol} = Q_{nagr} + Q_{ucn}$$

Тепло, необходимое для нагрева продукта:

$$Q_{nagr} = 92434(1 - 0,60)(823,883 - 325,73) = 18418509,761 \text{ кДж/кг}$$

или 5116252,711 Вт

Тепло, необходимое для испарения смеси:

$$Q_{ucn} = 92434 \cdot 0,6(908,900 - 325,73) = 32342841,468 \text{ кДж/кг}$$

или 8984122,63 Вт

Полезная тепловая нагрузка печи:

$$Q_{pol} = 18418509,761 + 32342841,468 = 50761351,229 \text{ кДж/кг}$$

или 14100375,341 Вт

## **ВЫВОДЫ**

1. Произведен расчет материального и теплового балансов процесса гидрокрекинга;
2. По результатам расчетов принят каскад реакторов: Высота и диаметр первого и второго реактора 11 м и 2,6 м соответственно;
3. Выбраны 2 стандартных теплообменных аппарата кожухотрубчатого типа мощностью 2,3 МВт каждый;
4. Выбрана трубчатая печь типа ГН2 мощностью 14,1МВт.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г, Синицин С.А., Химия и технология нефти и газа, 2009г. 400с.
2. Ахметов С.А., Технология глубокой переработки нефти и газа, 2002г. 672с.
3. Бойко Е.В. Химия нефти и топлив, Ульяновск: Ульяновский гос. техн. ун-т, 2007. 59с.
4. Самойлов Н.А., Моделирование в химической технологии и расчет реакторов, 2005. 224с.
5. Ахметов С.А., Сериков Т.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа, 2006. 868с.
6. Касаткин А.Г., Основные процессы и аппараты химической технологии, 2004. 784с.
7. Анчита Х.С., Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы, 2013. 380с.