

– відставання в експлуатаційних і екологічних вимогах до моторних палив, у порівнянні з країнами Заходу.

Технологічна структура потужностей переробки нафти країни формувалася без достатнього розвитку процесів, що поглиблюють переробку.

Одночасно у світі зростає видобуток сірчистих і високосірчистих нафт, що стає причиною розвитку гідрогенізаційних процесів. Щоб з цих нафт отримати продукти, що за якістю відповідають вимогам сучасної техніки, стали необхідні відповідні ефективні методи їх облагородження. Не меншу роль зіграли і екологічні міркування. Гідрокрекінг важкого сировини відповідає даним запитам нафтопереробної промисловості, що призводить до збільшення його потужностей.

Гідрокрекінг – процес більш пізнього покоління, ніж каталітичний крекінг і каталітичний риформінг, тому він більш ефективно здійснює ті ж завдання, що і ці два процеси.

При гідрокрекінгу з важкого сірчистого дистилятного або залишкового сировини отримують в значних кількостях бензин, реактивне і дизельне паливо, в залежності від витрати водню і режиму можна орієнтувати процес на отримання максимального виходу будь-якого з перерахованих продуктів. Найбільший інтерес представляють процеси гідрокрекінгу, спрямовані на отримання в якості основних продуктів гасової і дизельної фракцій завдяки високій якості продуктів і високому попиту на них.

Метою дипломної роботи є розробка реакторного блоку процесу гідрокрекінгу потужністю 2 млн. т / рік.

Задачі дипломного проекту: аналіз технології та вибір оптимальної схеми переробки, розробка технологічної схеми з КВПіА, виконання матеріальних та теплових розрахунків, розрахунок та розробка креслення основного апарату, аналіз екологічного впливу виробництва та охорони праці.

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
						8
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1 СТИСЛИЙ АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД З ОБҐРУНТУВАННЯМ МЕТОДУ ВИРОБНИЦТВА

1.1 Огляд технічної літератури з технології

Процес деструктивної гідрогенізації в його первісному промисловому оформленні був розроблений стосовно до твердої органічної сировини – вугілля, сланців і їх похідних.

На установках деструктивної гідрогенізації (стосовно і до вугілля, і до важких нафтових залишків) витрачалося багато водню (5-7% мас, на сировину), так як цільовим продуктом був тільки бензин, а всі проміжні фракції повертали на рециркуляцію. Водень отримували дорогим і малопродуктивним залізо-паровим методом, в даний час найбільш ефективним визнаний метод каталітичної конверсії газоподібних вуглеводнів, в основному метану.

Розвиток каталітичного крекінгу і коксування в 40-50-х роках значно більш простих і дешевих процесів – змусило зовсім відмовитися від впровадження деструктивної гідрогенізації на нафтопереробних заводах.

Перспективною виявилася деструктивна гідрогенізація, здійснювана при більш м'якому режимі тиску (3–20 МПа) і яка веде до глибокого перетворення сировини при помірних витратах водню (1–3%). Такий різновид деструктивної гідрогенізації отримав назву гідрокрекінгу. Знижені витрати водню і помірний тиск при гідрокрекінгу виявилися можливими за наступними причин:

1) крім розробки економічних способів отримання водню істотний його обсяг (як побічний продукт) давали установки каталітичного риформінгу, що

					<i>ПД(δ).84.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№Докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Верховод</i>			<i>Стислий аналітичний огляд з обґрунтуванням методу виробництва</i>	<i>Літ</i>	<i>Арк.</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Мамедов</i>						
<i>Консульт.</i>								
<i>Зав. Каф.</i>		<i>Суворін</i>						
						<i>СНУ ім.В.Даля, гр.ХТ-14з</i>		

набули широкого поширення;

2) були створені стійкі до сірки і високоактивні каталізатори, що забезпечили ефективне використання сировини і необхідну гнучкість процесу;

3) в якості цільових продуктів отримували не тільки бензин, але і більш важкі дистилляти, що знизило середня витрата водню на процес [4].

1.2 Варіанти технологічного оформлення процесу

Процес гідрокрекінгу вакуумного газойлю проводять в трифазному реакторі з нерухомим шаром каталізатора (газ – рідина – твердий каталізатор). Газоподібний водень контактує з рідкою в умовах проведення процесу нафтової фракцією, проходячи зверху вниз через реактор, заповнений гранулами каталізатора. Найбільш широко поширеним сировиною для процесу гідрокрекінгу є вакуумний газойль, хоча в деяких випадках можуть використовуватися важкі вторинні фракції процесів коксування і каталітичного крекінгу. Залежно від умов процесу і використовуваних каталізаторів основним продуктом гідрокрекінгу можуть бути: бензинова, гасова, дизельна або масляна фракція.

Процеси гідрокрекінгу можна класифікувати за ступенем конверсії сировини, так виділяють м'який, середній і глибокий гідрокрекінг. Типова температура процесів гідрокрекінгу становить 350-430 °С, тиск 100 – 200 атм. (для м'якого гідрокрекінгу 50 – 80 атм.), об'ємний витрата сировини 0,2 – 2 год⁻¹, об'ємне співвідношення водень / сировина 800-2000 м³/м³.

Можна виділити, принаймні, три типи конфігурації процесу гідрокрекінгу (рис.1.1).

Найбільш витратні з погляду інвестицій та експлуатації двостадійні установки гідрокрекінгу складаються з двох реакторів, причому відбувається

										Лист
										10
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ПД(δ).84.01.ПЗ					

поділ продуктів перед їх подачею в другій реактор. Таким чином, сірководень і аміак можуть не подаватися в другій реактор, що дозволяє використовувати в ньому каталізatori з благородними металами (Pt, Pd). Вважається, що більш рентабельними є одностадійні установки гідрокрекінгу з рециклом важкого залишку, але без поділу продуктів перед подачею в другій реактор. Нарешті найбільш проста конфігурація гідрокрекінгу – однопровідний варіант, в цьому випадку досягається менша конверсія, оскільки утворюється залишок після фракціонування продуктів, який використовується в якості сировини для інших процесів, наприклад, для виробництва мастил або каталітичного крекінгу [5].

Кожен з варіантів, крім відмінностей в організації руху потоків реагентів і продуктів, відрізняється умовами процесу і, відповідно, характеристиками використовуваних каталізаторів. Наприклад, в разі одностадійного гідрокрекінгу можливо використовувати тільки каталізatori толерантні до сірководню, а в разі варіантів з рециклом необхідно використовувати каталізatori, що забезпечують перетворення масивних молекул полінафтенів і, особливо, поліциклічних конденсованих ароматичних сполук, оскільки в іншому випадку відбудеться їх накопичення в рециркулюючому залишку, що може привести до зниження конверсії, скорочення терміну служби каталізаторів і навіть виходу з ладу обладнання [6].

Одноступеневий варіант з рециркуляцією залишку використовують при виробництві паливних дистилятів з прямогонної сировини. Сировина і воденьвмісний газ подається безпосередньо в реактор без попереднього гідроочищення сировини, поєднуючи в реакційній системі гідроочищення, гідрування і гідрокрекінг.

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
						11
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

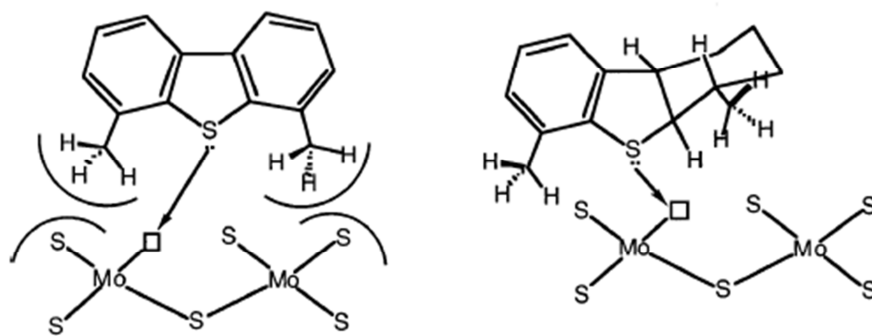


Рисунок 1.2 – Взаємодія сірковмісних молекул з активним центром

Ароматичні сполуки за умов гідрокрекінгу не можуть бути крековані безпосередньо і тому попередньо повинні бути прогідровані. Навіть при високому тиску водню, типовому для процесу гідрокрекінгу для протікання реакцій гідрування ароматичних сполук, як видно з (рис. 1.3), можуть бути присутні термодинамічні обмеження, особливо для поліциклічних ароматичних сполук.

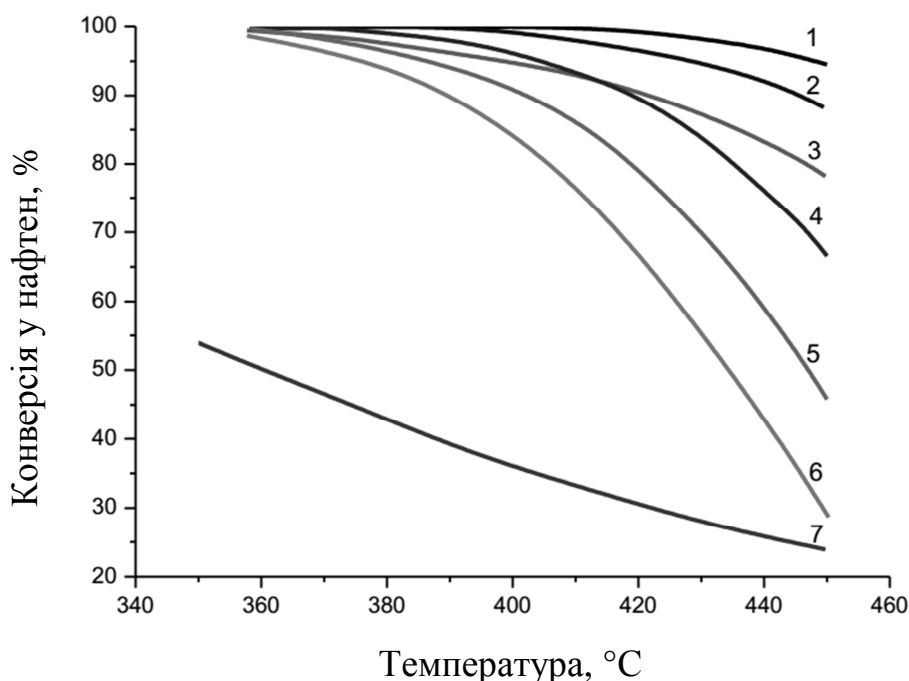


Рисунок 1.3 – Термодинамічна рівновага гідрування ароматичних сполук при тиску водню 100 атм і різних температурах:

1 – бензол, 2 – толуол, 3 – нафталін, 4 – децилбензол, 5 – пара-ксилол, 6 – мезетилен, 7 – фенантрен [10]

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

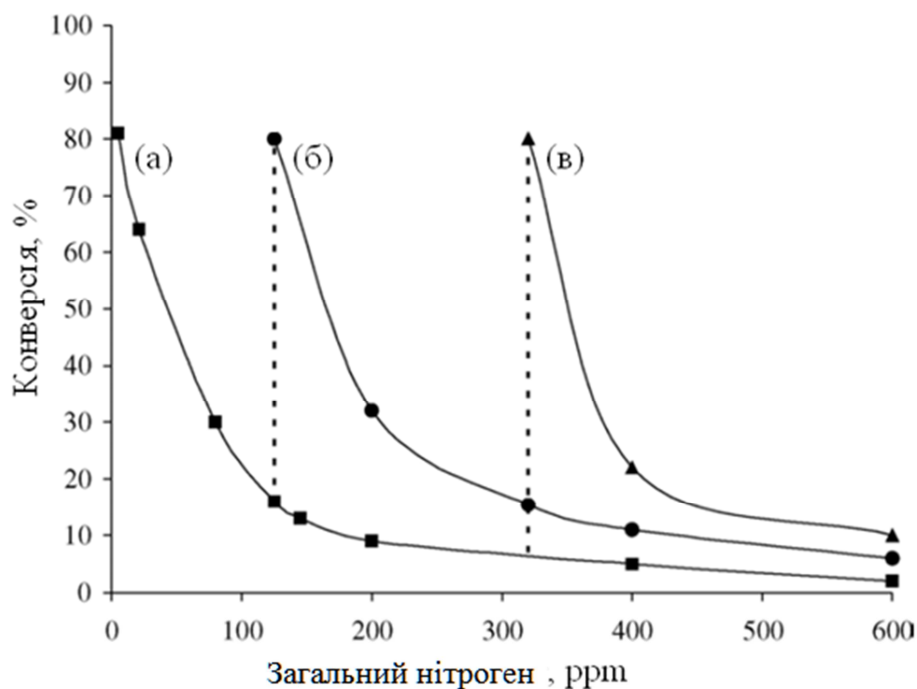


Рисунок 1.4 – Вплив загального нітрогену в сировині на конверсію при гідрокрекінгу вакуумного газойлю при тиску 162 бар, об’ємній швидкості подачі сировини 1 год⁻¹, об’ємному співвідношенню гідроген / сировина 1200 нл/л. Температура процесу: (а) 370°C, (б) 390°C (в) 405°C [4]

Азотовмісними сполуками, що найбільш важко видаляються, є 4,8,9,10-тетрагідроциклогепта[def]карбазол і його гомологи, структурна формула якого представлена на рис. 1.5. Дослідження модельних сполук показало, що гідродезазотування різних циклічних азотовмісних сполук протікає за таким механізмом: спочатку відбувається гідрування азотовмісного кільця, потім розрив C-N зв'язку з утворенням аліфатичного аміну, який швидко перетворюється в аміак і вуглеводень.

Каталізатори гідрокрекінгу є біфункціонального, тобто містять два типи каталітичних центрів: гідрируючий-дегідрируючий центри і кислотні центри.

Гідрируючу-дегідрируючу функцію зазвичай виконує пара сульфідів NiMo або NiW, рідше благородні метали – Pt або Pd, а кислотну функцію виконують цеоліти або аморфні алюмосилікати [9].

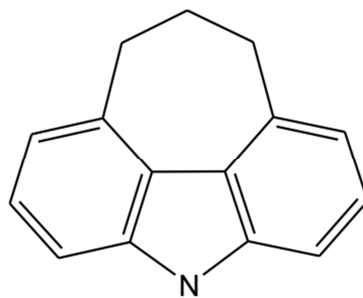
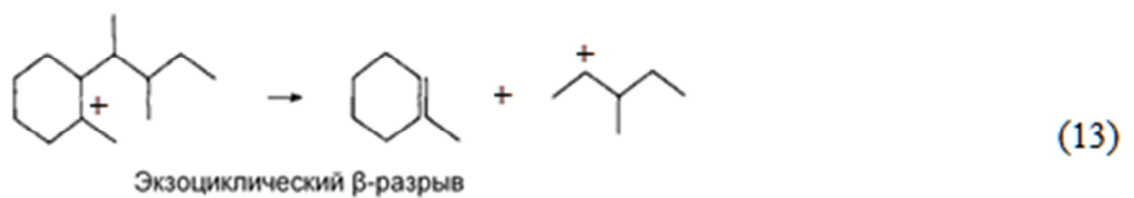
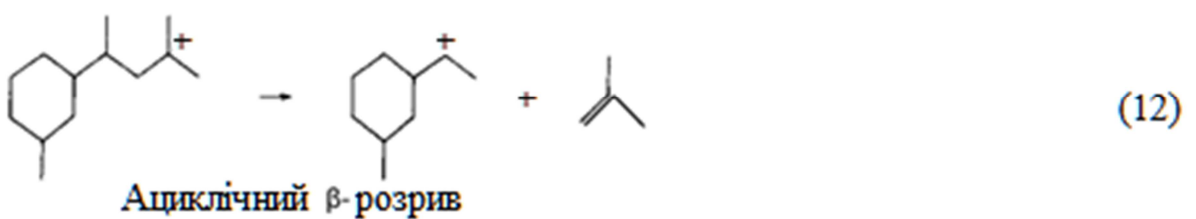
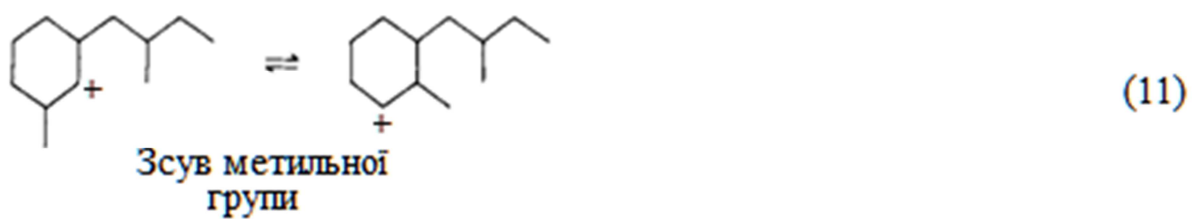
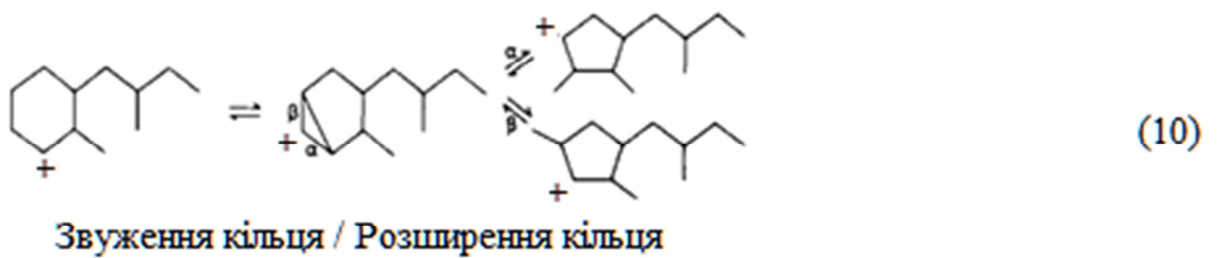
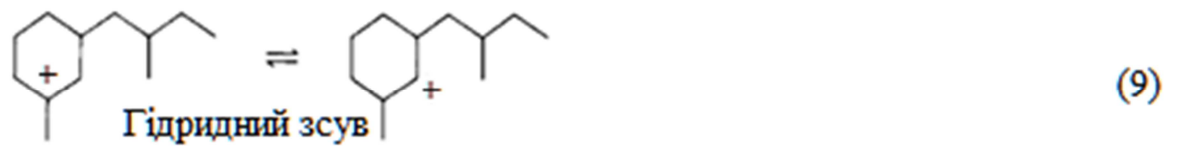
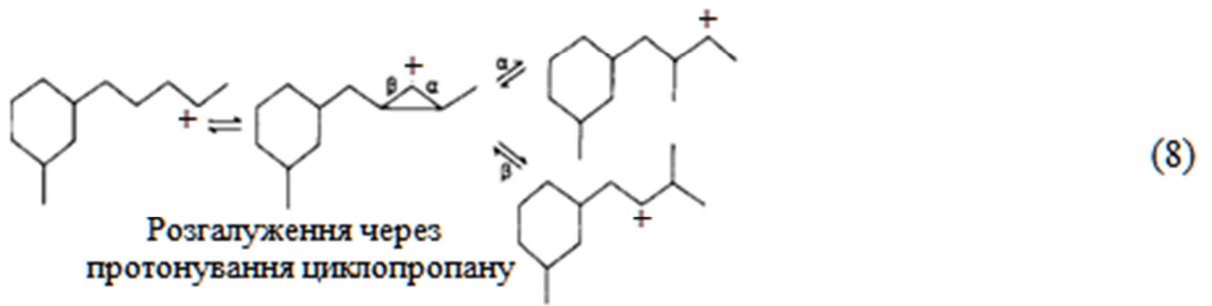
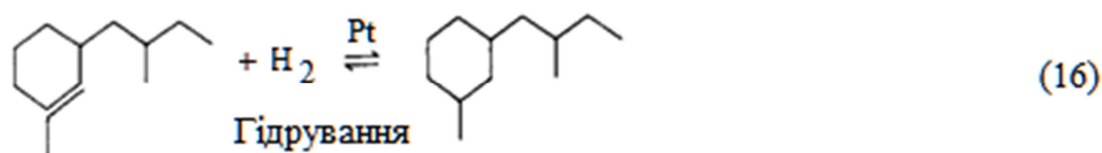
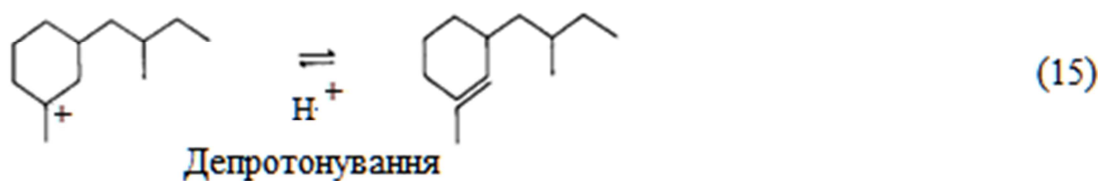
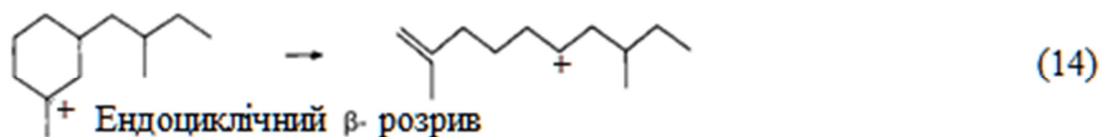


Рисунок 1.5 - Структурна формула найбільш тривкої до деазотування сполуки: 4,8,9,10-тетрагідротрициклогепта [def]карбазола.

Найбільш поширений механізм гідрокрекінгу парафінів складається зі стадій, наведених на рис. 1.6. Після адсорбції алкани дегідруються на гідруючо-дегідруючому компоненті каталізатора, даючи олефіни, що є проміжними сполуками. Олефіни протонуються на бренстедовських кислотних центрах з утворенням алкілкарбокатионів. Відбувається ізомеризація алкілкарбокатионів за допомогою гідридного зсуву, зрушення метильної групи або через маршрут з утворенням протонованого циклопропану. Причому маршрут через протонований циклопропан дає більш розгалужені продукти, які сильніше схильні до розриву С-С зв'язку в β -положенні по відношенню до атому вуглецю, який несе позитивний заряд. При β -розриві утворюється карбокатион і етилен. З карбокатион, що утворився, може знову статися β -розрив або ж він може депротонуватися, даючи олефин. Утворені олефіни можуть протонуватися і знову зазнавати крекінгу або гідруватися на гідруючо-дегідруючому компоненті каталізатора з утворенням алканів. Імовірність β -розриву продуктів, протонування або гідрування залежить від відносної сили кислотного і гідруючо-дегідруючого компонентів біфункціонального каталізатора. Висока селективність каталізаторів гідрокрекінгу до дизельної фракції досягається тоді, коли продукти не вступають в повторну реакцію крекінгу.

										Лист
										21
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ПД(д).84.01.ПЗ					





1.4 Вплив технологічних параметрів на процес гідрокрекінгу

Необхідна ступінь гідрокрекінгу залежить від температури процесу, парціального тиску водню, конверсії, об'ємної швидкості подачі сировини, кратності циркулюючого воденьвмісного газу до сировини, активності каталізатора і якості вуглеводневої сировини.

Каталізатор.

Активність. Під активністю каталізатора слід розуміти кількість пре-обертання сировини в одиницю часу на одиницю об'єму каталізатор.

Причини втрати активності каталізаторів, а отже і зменшення глибини гідрокрекінгу, можуть бути наступні:

- підвищення температури – прагнення збільшити швидкість реакції підвищенням температури може призвести до небажаних реакцій, протікання яких важко контролювати, в результаті чого каталізатор дезактивується, при цьому знижується вихід цільових продуктів за рахунок утворення коксу і газу;

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

того, що в результаті реакції виділиться більше тепла, ніж здатні вивести з реактора технологічні потоки, контроль приросту температури повинен бути дуже ретельним. Вихід температури з-під контролю являє собою дуже небезпечну ситуацію, так як можуть розвинутися вкрай високі температури, що викликають пошкодження каталізатора або реактора.

Неконтрольованого підйому температури можна уникнути, дотримуючись наступних рекомендацій:

– при збільшенні витрати подачі сировини спочатку слід збільшувати витрату подачі сировини, а потім температуру каталізатора, при зменшенні подачі сировини спочатку слід знизити температуру, потім знизити подачу сировини;

– підвищення температури каталізатора повинно проводитися поступово і плавно. Швидкість, з якою можна безпечно проводити підвищення температури, залежить від "віку" каталізатора і жорсткості робочих умов. Свіжий каталізатор дуже чутливий до підвищення температури, швидкість підвищення температури при температурі свіжого каталізатора 345°C не повинна перевищувати $3\text{-}6^{\circ}\text{C}/\text{год}$;

Для здійснення належного контролю за реакціями в міру проходження реагуючих речовин по шару каталізатора недостатньо простого вимірювання температури технологічних потоків на вході в реактор і на виході з нього, необхідно ще розміщення термопар радіально по шару каталізатора. Термопари, встановлювані в шарі каталізатора, необхідні для оцінки ефективності використання каталізатора. Слід, однак, пам'ятати, що термопари вимірюють температуру в одній точці великої площі поперечного перерізу і, якщо відбувається порушення температурного розподілу, термопара не завжди дає правильне уявлення про середню температуру каталізатора.

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
						29
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Тиск. Підвищення тиску при незмінних інших параметрах процесу викликає зміна ступеню перетворення неуглецевих компонентів в результаті збільшення парціального тиску водню, сировини і змісту рідкого компонента в системах, що знаходяться під тиском і температурах відповідно вище і нижче умов початку конденсації.

Перший фактор сприяє збільшенню ступеня перетворення, другий уповільнює протікання реакцій. З ростом загального тиску в процесі, при інших рівних умовах, зростає парціальний тиск водню, що прискорює реакцію гідрування і сприяє зменшенню можливості відкладення коксу на каталізаторі. Сумарний вплив парціального тиску водню складається з роздільних впливів загального тиску, концентрації водню в циркуляційному воденьвмісному газі і співвідношення водень: вуглеводнева сировина. Хоча всі позитивні результати досягаються за рахунок збільшення витрати водню, доцільно підтримувати і загальний тиск і вміст водню в циркуляційному воденьвмісному газі на максимально високому рівні, наскільки це допускається ресурсами свіжого воденьвмісного газу і економічними міркуваннями.

Об'ємна швидкість. Кількість каталізатора, що завантажується в реактор, визначається кількістю і якістю проектної сировини і заданої конверсією. Параметр, який використовується для характеристики відношення кількості каталізатора до кількості сировини, називається часовий об'ємною швидкістю.

При збільшенні витрати подачі свіжої сировини при постійному обсязі каталізатора підвищується годинна об'ємна швидкість рідини, і для збереження постійної конверсії потрібно відповідне підвищення температури каталізатора. Підвищення температури каталізатора призводить до більш швидкому коксоутворення і, отже, до скорочення періодів між регенерації. При роботі установки при часових об'ємних швидкостях, значно

										Лист
										30
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата						

перевищуючих розрахункові, швидкість дезактивації каталізатора може стати неприпустимо високою.

Співвідношення водень : вуглеводнева сировина. При незмінних температурі, об'ємній швидкості і загальному тиску, співвідношення водень : вуглеводнева сировина впливає на частку вуглеводню, що випаровується, парціальний тиск водню і тривалість контакту з каталізатором. Кожен з цих чинників в свою чергу впливає на глибину конверсії.

У практиці співвідношення водень : вуглеводнева сировина (або кратність циркуляції) виражається відношенням обсягу водню при нормальних умовах до обсягу сировини. З точки зору економічності процесу задане співвідношення доцільно підтримувати циркуляцією воденьвмісного газу.

У цьому випадку велике значення набуває концентрація водню в циркуляційному газі, чим нижче концентрація водню в циркулюючому воденьвмісному газі, тим більше його треба подавати на 1 м³ сировини для забезпечення заданого співвідношення водень : вуглеводнева сировина.

Збільшення співвідношення циркуляційний водневомісний газ : вуглеводнева сировина в значній мірі визначає енергетичні витрати. Крім того, потрібно враховувати, що зі зниженням концентрації водню в циркуляційному воденьвмісному газі дещо зменшується безрегенераційний цикл роботи каталізатору. Якщо за умовами експлуатації відсутня можливість підвищити концентрацію водню в циркуляційному воденьвмісному газі на вході в реактор до оптимального значення, то слід йти по шляху підвищення загального тиску в системі і, як наслідок, підвищення парціального тиску водню.

Парціальний тиск водню. Підвищення тиску, при незмінних інших параметрах процесу, викликає зміна ступеня конверсії вуглеводневих компонентів в результаті збільшення парціального тиску водню і сировини, і

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
						31
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Максимально допустимий вміст CO і CO₂ в потоці підживлювального газу, що надходить на установку повинне бути не більше 20 ppm. Більш високий вміст негативно впливає на активність каталізатора. CO має обмежену розчинність як у вуглеводнях, так і в воді, і накопичується в циркуляційному газі, CO₂ легше розчиняється у воді і легко видаляється з системи в сепараторі високого тиску. Як CO₂, так і CO надають схоже вплив на каталізатор, на активних ділянках каталізатора вони перетворюються в метан і воду, така реакція конкурує з вуглеводнями за активні ділянки каталізатора. При перевищенні розрахункового рівня вмісту CO + CO₂ не рекомендується підвищувати температуру каталізатора для компенсації зниження конверсії, до тих пір поки не буде з'ясована і виключена причина високого вмісту CO і CO₂, температуру каталізатора повинна підтримуватися на тому ж рівні. Це не призведе до пошкодження каталізатора за рахунок підвищеної дезактивації при більш високих температурах і виключить можливість виходу температури з-під контролю за рахунок реакції утворення метану [13].

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
						33
Зм.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		

2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИНИ, НАПІВФАБРИКАТІВ, ГОТОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Таблиця 2.1 – Характеристика сировини, допоміжних матеріалів та напівфабрикатів [13]

Найменування продукту	ГОСТ, ТУ, СТП	Показник за ГОСТ, ТУ, СТП	Допустимі межі
1	2	3	4
Сировина (важкий вакуумний газойль)	ГОСТ 3900-85	Густина при 20°C, кг/м ³ , не більше	929
	ОСТ 38.01380	Фракційний склад, °C	
		Температура початку кипіння, не менше	387
		10%	428
		50%	479
		95%	540
		температура кінця кипіння, не більше	560
	СТБ 1420	Вміст сірки, % мас., не більше	1,51
	УОР 384	Вміст нітрогену, ppm мас., не більше	1890
	ГОСТ 11858-66	Асфальтени (нерозчинні в С ₇), % мас., не більше	0,05
ГОСТ 33-2000	В'язкість кінематична при 50°C, сСт	Не нормується	
ГОСТ 2477-65	Вміст води, % мас.	Відсутність	
Воденьвмісний газ	ГОСТ 14920-79	Склад: Н ₂ , С ₁ , % об., не менше	99,9
		СО + СО ₂ , ppm, не більше	20
Легкий бензин	ГОСТ 511	Детонаційна стійкість: октанове число, не менше	85
	ГОСТ 2177	Фракційний склад, °C:	
		температура початку перегонки бензину, °C, не нижче	35
		10 % бензину переганяється при температурі, °C, не вище	70
		50 % бензину переганяється при температурі, °C, не вище	115
		90 % бензину переганяється при температурі, °C, не вище	180
		кінець кипіння бензину, °C, не вище	205

					<i>ПД(δ).84.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№Докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Верховод</i>				<i>Характеристика сировини, напівфабрикатів, готової продукції</i>	<i>Літ</i>	<i>Арк.</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Мамедов</i>							
<i>Консульт.</i>						<i>СНУ ім.В.Даля, гр.ХТ-14з</i>		
<i>Зав. Каф.</i>	<i>Суворін</i>							

Найменування продукту	ГОСТ, ТУ, СТП	Показник за ГОСТ, ТУ, СТП	Допустимі межі
1	2	3	4
		пластині	
	Якісно за оцтово-кислому свинцю	Сіководнева корозія	Відсутність
	Візуально	Колір	Солом'яний
Залишок >360°C (важкий газойль)	ОСТ 38.01380	Фракційний склад, °С	Не нормується

					ПД(δ).84.01.ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ докum.	Підпис	Дата		36