

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Методические указания к контрольной работе

Ростов-на-Дону
ДГТУ
2018

УДК:665.64

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент Инна Николаевна Тягливая

Химическая технология глубокой переработки нефти:
методические указания / сост. А.И. Собчинский,
И.Ю. Жукова, Е.Н. Шубина, Донской гос. техн.
ун-т. - Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2018. –18 с.

Методические указания содержат краткую характеристику каждого из рассматриваемых процессов, примеры решенных задач и задачи для самостоятельного решения, предназначенные для закрепления материала основных разделов курса. Методические указания составлены в соответствии с программой дисциплины «Химическая технология глубокой переработки нефти» и предназначены для студентов направления 18.03.01 и 18.04.01 Химическая технология всех форм обучения.

УДК: 665.64

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Донского государственного технического университета

© Собчинский А.И., Жукова И.Ю.,
Шубина Е.Н.
составление, 2018
© ДГТУ, 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ И ВИСБРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	5
1.1 Характеристика процессов	5
1.2 Скорость процессов	5
1.3 Материальный баланс	6
1.4 Задачи	7
2 КОКСОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ	8
2.1 Характеристика процесса	8
2.2 Материальный баланс процесса коксования	8
2.3 Задачи	9
3 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	10
3.1 Материальный баланс процесса	10
3.2 Характеристика процесса	10
3.3 Задачи	12
4 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ	12
4.1 Характеристика процесса	12
4.2 Материальный баланс процесса	13
4.3 Задачи	14
5 ГИДРОКРЕКИНГ И ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНОГО ДИСТИЛЛЯТНОГО СЫРЬЯ	14
5.1 Характеристика процессов	14
5.2 Материальный баланс гидрокрекинга	15
5.3 Материальный баланс гидроочистки дизельного топлива	15
5.4 Задачи	16
ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ	18
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	19

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является уменьшение разведанных запасов лёгкой нефти, практически весь прирост запасов происходит за счет тяжелой вязкой сернистой нефти.

Запасы нефти, удобные для добычи и переработки, истощаются ускоренными темпами. В то же время, по данным экспертов, мировые запасы тяжелой нефти составляют более 810 миллиардов тонн. Геологические запасы высоковязкой и тяжелой нефти в России достигают 6-7 миллиардов тонн. Тяжелая нефть – это разновидность сырой нефти битуминозного и вязкого типа, обладающей плотностью 0,917-1,022 г/см³ и характеризующейся наличием в ее составе очень крупных молекул, состоящих на 90% из серы и различных металлов. Для тяжелых нефтей характерно более низкое содержание средних дистиллятных фракций (бензиновая и дизельная фракции) по сравнению с обычной, т.е. природа тяжелой нефти такова, что она больше похожа на «тяжелый остаток перегонки», образующийся на нефтеперерабатывающих заводах из обычной нефти.

Таким образом, в недалекой перспективе придется перерабатывать исключительно тяжелую нефть. А при условии ограничения запасов нефти необходимо довести глубину переработки (считается по выходу легких светлых продуктов) без учета потерь и неорганических примесей практически до 100%. Поэтому глубокая переработка нефти и нефтяных остатков, вовлечение в традиционную переработку газообразных и особенно твердых углеводородов является основной задачей ближайшего времени.

1 ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ И ВИСБРЕКИНГ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

1.1 Характеристика процессов

Термический крекинг нефтяных дистиллятов с получением высокооктановых компонентов бензина в последние годы утратил свое первоначальное значение. В настоящее время большее распространение получает легкая форма термического крекинга – висбрекинг, который осуществляется при давлениях до 2 МПа и температурах до 450°C. Цель висбрекинга заключается в получении котельного топлива за счет понижения вязкости исходного сырья – гудрона. Наряду с котельным топливом образуется некоторое количество газа, бензина и дизельной фракции. Средние выходы продуктов приведены ниже:

	Массовый выход, %
Газ	3-4
Бензин	7-8
Дизельная фракция	8-9
Котельное топливо	79-82

Основным реакционным аппаратом висбрекинга является трубчатая печь, в которой под действием температуры происходит частичный крекинг сырья и его "облегчение". Расчет печи висбрекинга сводится к определению скорости процесса, продолжительности пребывания сырья в реакционной зоне при заданной температуре, выходов продуктов и геометрических размеров змеевика печи.

1.2 Скорость процесса

Суммарная скорость процесса термического крекинга является результирующей скоростей отдельных химических реакций разложения, конденсации, полимеризации и т.п. Из-за исключительно большого многообразия углеводородов и неуглеводородных компонентов, представленных в сырье, невозможно учесть все химические реакции. Поэтому на практике условно понимают под скоростью процесса выход бензина в единицу времени. Это допустимо, так как процесс крекинга можно приближенно рассматривать как реакцию первого порядка.

Выход бензина при одной и той же продолжительности процесса выражается уравнением:

$$\chi_{\delta_2} = \chi_{\delta_1} 2^{\frac{t_2 - t_1}{a}} \quad (1.1)$$

или

$$\chi_{\delta_2} = \chi_{\delta_1} k^{0.1(t_2 - t_1)}, \quad (1.2)$$

где χ_{δ_1} и χ_{δ_2} - массовый выход бензина при температурах t_1 и t_2 , %; a - температурный градиент; k_t - температурный коэффициент.

Значения температурных коэффициентов и градиента приведены в табл.1.1

Таблица 1.1 – Величины температурных коэффициентов и градиентов скорости крекинга

Сырье	k_t при температуре, °C				α при температуре, °C			
	400	450	500	550	400	450	500	550
Газойль	1,8	1,7	1,6	1,5	11,5	13,3	15,2	17,2
Гудрон	1,7	1,6	-	-	12,2	15,0	17,0	-

Формулы (1.1) и (1.2) справедливы и для скорости образования бензина χ_i , выраженной обычно в массовых процентах на секунду.

При неизменном выходе бензина взаимосвязь между температурами и продолжительностью процесса устанавливается уравнением

$$t_1 = t_2 2^{\frac{t_2 - t_1}{a}} \quad (1.3)$$

или

$$t_1 = t_2 k_t^{0.1(t_2 - t_1)}, \quad (1.4)$$

где t_1 и t_2 - время, необходимое для достижения одинаковой глубины превращения (выхода бензина) при температурах t_1 и t_2 , с.

Пример 1.1. Время пребывания гудрона в печи висбрекинга при 420°C составляет 3000 с. Каким будет время пребывания при 450°C, если глубина превращения сырья останется той же.

Решение . По данным табл. 1.1 методом интерполяции находим значение среднего температурного градиента и среднего температурного коэффициента в интервале температур 420-450°C:

$\alpha=14,2$; $k_t=1,65$.

По формуле (1.3):

$$\tau_2 = 3000 \cdot 2^{\frac{450-420}{14,2}} = 3000 \cdot 2^{2,1};$$

$$\lg \tau_2 = \lg 3000 - 2,1 \lg 2 = 2,84; \quad \tau_2 = 692 \text{ с.}$$

Проверим результат по формуле (1.4):

$$\tau_2 = 3000 \cdot 1,65^{-0,1(450-420)} = 3000 \cdot 1,65^{-3};$$

$$\lg \tau_2 = \lg 3000 - 3 \lg 1,65 = 2,82; \quad \tau_2 = 661 \text{ с.}$$

Получили удовлетворительную сходимость результатов.

1.3 Материальный баланс процесса

Особенностью многих вторичных процессов, в том числе и висбрекинга, является частичная или полная рециркуляция непревращенного сырья. Так,

приведенные выше выходы продуктов висбрекинга даны при полном возврате непрореагировавшего остатка в реакционную зону. В связи с этим различают выход продуктов за однократный пропуск сырья при условии его рециркуляции. В материальных балансах установок обычно отражают суммарный выход каждого продукта с учетом рециркуляции. Для подсчета суммарного выхода вводятся величины:

коэффициент рециркуляции k_p :

$$k_p = \frac{G_c}{G_p} \quad (1.5)$$

и коэффициент загрузки k_z :

$$k_z = \frac{G_c + G_p}{G_c} = 1 + k_p \quad (1.6)$$

где G_c – расход свежего сырья, кг/с; G_p – расход рециркулирующего остатка или фракции, кг/с.

Если известна массовая доля какого-либо продукта, образовавшегося за однократный пропуск, x_i (в процентах), суммарный выход при полной циркуляции непревращенного сырья определится:

$$X_i = x_i(1 + k) = x_i k_z \quad (1.7)$$

Пример 1.2. В печь висбрекинга поступает 11,67 кг/с свежего сырья (гудрона) и 2,36 кг/с рециркулирующего остатка. Выход котельного топлива за один проход составляет 66,5%. Определить суммарный выход котельного топлива с учетом рециркуляции.

Решение. Определим коэффициент загрузки по формуле (1.6):

$$k_z = \frac{11,67 + 2,36}{11,67} = 1,2.$$

Суммарный выход котельного топлива находим по формуле (1.7):

$$X_{к.т.} = 66,5 \cdot 1,2 = 79,8\%.$$

1.4 Задачи

1. Массовая доля бензина, образующегося при крекинге вакуумного газойля, составляет 5% при температуре 410°C. Каким будет выход бензина, если температуру повысят до 430°C, а продолжительность процесса останется прежней? Температурный коэффициент принять равным 1,77.

2. Висбрекинг гудрона дает 2% бензина при 420°C. На сколько возрастет выход бензина, если температуру процесса повысить на 20% при неизменной его продолжительности? Решить, используя формулу (1.1).

3. При повышении температуры на 30°C массовый выход бензина термического крекинга газойля возрос с 4,7 до 17,2%. Определить температурный градиент, принимая продолжительность процесса постоянной.

4. Продолжительность крекинга тяжелого нефтяного сырья при 450°C составляет 240 с. Каким будет время проведения процесса при 425°C при

условии получения того же количества бензина? Температурный градиент принять равным 12,9.

5. Во сколько раз сократится время пребывания сырья в реакционной зоне крекинга при повышении температуры с 415 до 445°C? Выход бензина остается неизменным, температурный коэффициент равен 1,64.

6. При понижении температуры крекинга на 15°C продолжительность процесса увеличилась в два раза для поддержания прежнего выхода бензина. Найти температурный коэффициент.

7. Найти коэффициент рециркуляции непревращенного сырья, если массовый выход бензина за один проход составляет 4,1%, а с рециркуляцией – 5,34%.

8. В печь крекинга поступает 18,05 кг/с смешанного сырья, состоящего из прямогонного остатка и рециркулята. Коэффициент загрузки равен 1,25. Определить количество рециркулята, подаваемого в печь.

2 КОКСОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

2.1 Характеристика процесса

Основной целью процесса коксования является получение нефтяного кокса – продукта реакций уплотнения, протекающих под действием высоких температур. Одновременно образуются газ, бензин, легкий и тяжелый газойли, которые могут быть использованы в качестве сырья других процессов. В нефтеперерабатывающей промышленности в основном распространен способ получения кокса в необогреваемых камерах на установках замедленного коксования. Этот процесс осуществляется при температурах 470-490°C и давлениях 0,3-0,5 МПа.

2.2 Материальный баланс процесса коксования

При составлении материального баланса обычно возникает необходимость определения выхода продуктов коксования. Для этой цели существует ряд эмпирических формул.

Массовый выход кокса (X_k , %) подсчитывается по формуле

$$X_k = 2 + 1,66K_c, \quad (2.1)$$

суммарный массовый выход кокса и газа ($X_{к.г}$, %)

$$X_{к.г} = 5,5 + 1,76K_c, \quad (2.2)$$

где K_c – коксуемость сырья, %.

Коксуемость сырья может изменяться в широких пределах от 6,5 до 25%, причем для остатков прямой перегонки (гудронов) она, как правило, меньше, чем для остатков вторичных процессов.

Выход бензина можно определить по формуле З.И. Сюняева

$$X_b = \sqrt{\frac{\rho_{ост} - 0,94}{0,00019}},$$

где X_b – массовый выход бензина (40-205°C), %; $\rho_{ост}$ – относительная плотность исходного остаточного сырья.

У.Нельсон установил, что выходы (в массовых процентах) кокса и газа взаимосвязаны соотношением

$$X_r = X_k \alpha_r, \quad (2.3)$$

где α_r – коэффициент, значения которого приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Значение коэффициента α_r

Плотность сырья ρ_4^{20}	α_r	Плотность сырья ρ_4^{20}	α_r
0,9966	0,185	0,9302	0,415
0,9826	0,210	0,9009	0,610
0,9623	0,265		

Выход керосино-газойлевой фракции (X_ϕ , %), т.е. сумму легкого и тяжелого газойлей, легко определить по разности

$$X_\phi = 100 - X_k - X_c - X_b.$$

Примерные выходы продуктов, получаемых на промышленных установках замедленного коксования, приведены ниже.

	Массовый выход, %
Газ	4-8
Бензин (н.к.-205°C)	7-16
Легкий газойль (205-350°C)	12-40
Тяжелый газойль (>350°C)	23-35
Кокс	15-35

Пример 2.1. Замедленному коксованию подвергается гудрон, коксуемость которого равна 11,2%. Определить выход кокса и газа.

Решение. Для определения выхода кокса воспользуемся формулой (2.1):

$$X_k = 2 + 1,66 \cdot 11,2 = 20,6\%.$$

Суммарный выход кокса и газа найдем по формуле (2.2):

$$X_{k,c} = 5,5 + 1,76 \cdot 11,2 = 25,2\%.$$

Разность между полученными результатами даст выход газа

$$X_c = 25,2 - 20,6 = 4,6\%.$$

2.3 Задачи

- Определить выход кокса из остаточного сырья, коксуемость которого равна 16,7%.
- Каким будет выход кокса и газа при коксовании гудрона коксуемостью 9,4%.
- Найти коксуемость сырья, если из него получают при коксовании 21,4% кокса.
- Определить выход газа при коксовании, если выход кокса составляет 27,6%.

13. Относительная плотность сырья коксования равна 0,965. Найти выход бензина.
14. В процессе замедленного коксования в качестве сырья используется крекингостаток, плотность которого $\rho_4^{20} = 0,9914$. Рассчитать выход 1. кокса, если выход газа составляет 5,4%.
15. На коксование подается гудрон, имеющий плотность $\rho_4^{20} = 0,988$ и коксуемость $K_c = 11,7\%$. Определить выход керосино-газойлевой фракции из данного сырья. Выход газа найти по формуле (2.3).

3 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

3.1 Характеристика процесса

Основным назначением каталитического крекинга, протекающего при температурах 470-530°C и небольшом избыточном давлении 0,05-0,1 МПа, является получение высокооктанового компонента товарного бензина. Кроме того, каталитический крекинг дает газ, богатый бутан-бутиленовой фракцией, а также легкий и тяжелый газойли. Образующийся во время реакции кокс выжигается с поверхности катализатора в процессе регенерации. В качестве сырья каталитического крекинга чаще всего используют прямогонную широкую масляную фракцию, выкипающую в пределах 350-500°C. Наличие катализатора ускоряет процесс крекинга и улучшает его селективность по сравнению с воздействием на сырье только высокой температуры (термический крекинг). В промышленности применяют алюмосиликатные и цеолитсодержащие катализаторы, преимущественно микросферические. Каталитический крекинг проводят в реакторах, главным образом с псевдоожиженным слоем катализатора, и так называемых лифт-реакторах. Реакторный блок включает также регенератор, в котором осуществляется удаление кокса с поверхности катализатора. Таким образом, катализатор постоянно циркулирует между реактором и регенератором.

3.2 Материальный баланс процесса

Выход продуктов каталитического крекинга в значительной степени зависит от качества и состава сырья, активности катализатора и т.п. Ниже приведены средние данные, характеризующие выход получаемых продуктов:

	Массовый выход, %
Газ	10-20
Бензиновая фракция (до 200°C)	30-50
Легкий газойль (200-350°C)	24-36
Тяжелый газойль (>350°C)	12-33
Кокс	2-7

При составлении материального баланса желательно использовать экспериментальные данные для конкретного вида сырья. Если они отсутствуют, можно приближенно подсчитать массовые доли продуктов каталитического крекинга по следующим формулам:

бензина

$$x_6 = \frac{k'}{(1-k')(k'-k'')}((1-\gamma)^{k''} - (1-\gamma)^{k'}) + \frac{k}{(1-k'')(1-k')}((1-\gamma) - (1-\gamma)^{k''}); \quad (3.1)$$

легкого газойля

$$x_{л.г.} = \frac{1}{1-k'}((1-\gamma)^{k'} - (1-\gamma)); \quad (3.2)$$

кокса

$$x_k = 0,115\gamma^3; \quad (3.3)$$

где γ - глубина превращения сырья, массовые доли; x_6 , $x_{л.г.}$, x_k - массовые доли продуктов реакции: бензина, легкого газойля, кокса; k' , k'' - макрокинетические коэффициенты, зависящие от температуры.

Значения макрокинетических коэффициентов следующие:

Температура, °C	k'	k''
450	0,95	0,55
475	1,25	0,60
500	1,45	0,65
520	1,45	0,80

Разность между глубиной превращения и суммой выходов бензина, легкого газойля и кокса дает выход газа.

Пример 3.1. Определить выход продуктов крекинга широкой масляной фракции при 500°C. Глубина превращения сырья составляет 0,714.

Решение. При 500°C макрокинетические коэффициенты равны: $k'=1,45$; $k''=0,65$. Выходы (в массовых долях) бензина, легкого газойля и кокса определим по формулам (3.1)-(3.3):

$$\begin{aligned} x_6 &= \frac{1,45}{(1-1,45)(1,45-0,65)}((1-0,71)^{0,65} - (1-0,71)^{1,45}) + \\ &+ \frac{1,45}{(1-0,65)(1-1,45)}((1-0,71) + (1-0,71)^{0,65}) = 0,322; \\ x_{л.г.} &= \frac{1}{1-1,45}((1-0,71)^{1,45} - (1-1,71)) = 0,275; \\ x_k &= 0,115 \cdot 0,715^3 = 0,042. \end{aligned}$$

Выход газа найдем как разность:

$$x_g = 0,714 + 0,322 + 0,275 + 0,042 = 0,075.$$

Умножив полученные результаты на 100, получим выходы продуктов в процентах.

3.3 Задачи

16. Определить выход бензина каталитического крекинга вакуумного газойля при 470°C, если общая глубина превращения сырья составляет 81%.
17. Каталитический крекинг протекает при температуре 510°C, общая глубина превращения сырья равна 0,84. Найти выходы легкого каталитического газойля и кокса.
18. Температура в реакторе каталитического крекинга равна 490°C. В этих условиях 68% сырья превращается в продукты. Подсчитать выход газа.
19. Каким будет выход бензина, если глубина превращения нефтяного сырья в процессе каталитического крекинга равна 0,73 при 475°C?

4 КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

4.1 Характеристика процесса

Каталитический риформинг является одним из основных процессов получения высокооктановых бензинов. Применение платинового или биметаллического катализатора позволяет превращать сырьевые прямогонные бензиновые фракции в продукты, содержащие значительное количество ароматических углеводородов. Полученные ароматизированные фракции можно использовать не только как высокооктановые добавки, но и как сырье для дальнейшего извлечения индивидуальных ароматических углеводородов. В связи с этим существуют две разновидности каталитического риформинга, предназначенные для выработки либо компонента бензина, либо ароматического концентрата. Оба варианта имеют практически одинаковую технологическую схему и отличаются только мощностью, размерами аппаратов, фракционным составом сырья и некоторыми другими незначительными параметрами. Температурные пределы выкипания сырья для получения различных продуктов приведены ниже:

Получаемый продукт	Пределы выкипания сырья, °C
Компонент бензина	85-180
Бензол	62-85
Толуол	85-120
Ксилолы	120-140

Процесс каталитического риформинга проводят преимущественно на неподвижном слое катализатора в токе циркулирующего водородсодержащего газа при температуре 470-540°C и давлении 1,4-3,5 МПа. Применяют таблетированные катализаторы: платиновый ПА-64 и платинорениевые серии КР (КР104, КР104А, и др.). Циркулирующий водородсодержащий газ должен содержать не менее 75 объемных процентов водорода.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа составляет от 700 до 1500 м³ на 1 м³ сырья.

4.2 Материальный баланс процесса

Основным целевым продуктом каталитического риформинга является бензин-катализат. Одновременно образуется газ, содержащий водород и углеводороды. Количество кокса, откладывающегося на катализаторе, незначительно, и его в балансе не учитывают.

Средний выход продуктов риформинга характеризуют следующие данные:

	Массовый выход, %
Бензин-катализат	75,0-90,0
Водород	0,8-1,8
Пропан	5,1-12,0
Бутаны	3,6-9,7

Расчетные методы определения выхода продуктов риформинга отсутствуют. Приблизительно выход бензина можно определить по графикам (рис. 1, 2) в зависимости от углеводородного состава сырья.

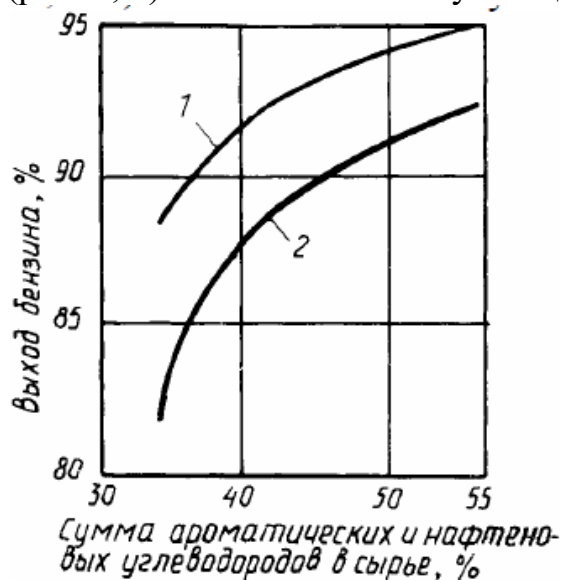


Рисунок 1 – Зависимость выхода бензина риформинга от углеводородного состава сырья (фракция 105-180°С): 1 – октановое число 75; 2 – октановое число 80 (по моторному методу)

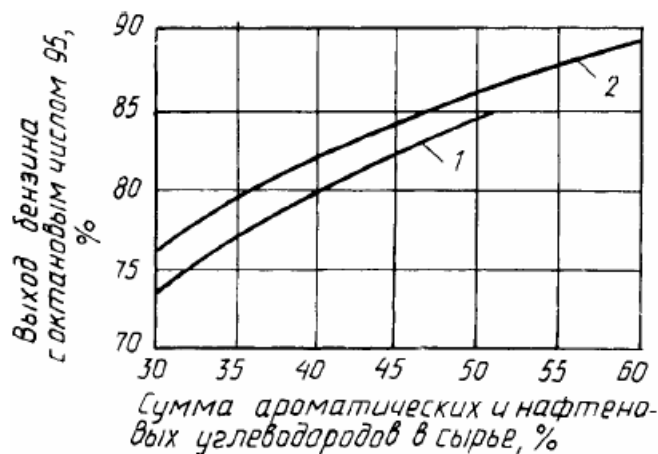


Рисунок 2 – Зависимость выхода бензина каталитического риформинга с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) от углеводородного состава сырья: 1 – фракция 85-180°С; 2 – фракция 105-180°С

Пример 4.1 Каталитическому риформингу подвергается фракция 105-180°C, в которой суммарное массовое содержание нафтеновых и ароматических углеводородов составляет 50%. Определить выход бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу).

Решение. Выход бензина с октановым числом 80 найдем по графику (см. рис. 1). Он будет равен 91,5%.

По графику (см. рис..2) определим выход бензина с октановым числом 95, он составит 86,2%.

Ответами подтверждается общая закономерность, что с улучшением качества, т.е. с повышением октанового числа продукта, уменьшается его количество.

4.3 Задачи

20. Определить выход катализата с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) из сырьевой фракции 85-180°C, если суммарное содержание в ней нафтеновых и ароматических углеводородов составляет 40%.
21. Сырьем каталитического риформинга является фракция 105-180°C, которая содержит 45% нафтеновых и ароматических углеводородов. Какое количество катализата с октановым числом 80 (по моторному методу) может быть получено из этого сырья?

5 ГИДРОКРЕКИНГ И ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНОГО ДИСТИЛЛЯТНОГО СЫРЬЯ

5.1 Характеристика процессов

Гидрокрекинг и гидроочистка относятся к одной группе гидрогенизационных каталитических процессов и подчиняются общим теоретическим закономерностям. Названные процессы отличаются друг от друга глубиной протекания реакций и вследствие этого технологическим режимом и аппаратным оформлением.

Гидрокрекинг, цель которого заключается в получении светлых топлив и малосернистого сырья для каталитического крекинга, предусматривает более глубокое превращение исходных вакуумных дистиллятов.

Во многих случаях проводят легкий одностадийный гидрокрекинг при давлении 5-7 МПа, температуре 360-440°C, кратности циркуляции водородсодержащего газа 800-2000 м³ на 1 м³ сырья и объемной скорости подачи сырья 0,2-1,0 ч⁻¹. В таких условиях достигается глубина превращения 0,6-0,8 при расходе водорода на реакцию от 1 до 3%. Гидрокрекинг протекает с выделением теплоты, удельный тепловой эффект процесса составляет 293-420 кДж/кг.

Основным назначением гидроочистки является удаление из нефтяных дистиллятов сернистых и других гетероатомных соединений, ухудшающих качество товарных нефтепродуктов. При этом основная масса углеводородов не

должна подвергаться химическим превращениям, поэтому процесс гидроочистки осуществляется в более мягких условиях: при меньшей температуре (350-400°C), давлении (3-5 МПа), кратности циркуляции водородсодержащего газа (500-600 м³ на 1 м³ сырья) и при увеличении объемной скорости подачи сырья (1,5-7,0 ч⁻¹). Гидроочистке могут подвергаться любые нефтяные дистилляты, однако по объему перерабатываемого сырья наиболее распространена гидроочистка дизельных топлив.

Гидрокрекинг и гидроочистка проводятся, как правило, в реакторах со стационарным слоем катализатора. Катализаторы того и другого процессов в большинстве случаев не имеют существенных отличий.

5.2 Материальный баланс гидрокрекинга

Продуктами гидрокрекинга являются газ, бензин, дизельное топливо. Иногда к продуктам относят и остаток. Общая глубина превращения учитывает суммарный выход светлых продуктов. Гидрокрекинг имеет большое сходство с каталитическим крекингом, поэтому для определения выхода продуктов гидрокрекинга предложено использовать те же формулы. Количество образующегося бензина (н.к. – 160°C) подсчитывается по формуле (3.1), выход дизельного топлива (160-350°C) определяется по формуле (3.2). Для приближенных расчетов макрокинетические коэффициенты можно принять равными: $k' = 1,3$; $k'' = 2,0$.

Выход газа определяется по разности между глубиной превращения и суммарным выходом бензина и дизельного топлива.

Пример 5.1. Определить выходы продуктов гидрокрекинга вакуумного дистиллята, если глубина его превращения составляет 0,68.

Решение. Приняв макрокинетические коэффициенты $k' = 1,3$ и $k'' = 2,0$, определим выход (в массовых долях) бензина по формуле (3.1):

$$x_{\text{б}} = \frac{1,3}{(1 - 1,3)(1,3 - 2)} \left((1 - 0,68)^2 - (1 - 0,68)^{1,3} \right) + \frac{1,3}{(1 - 2)(1 - 1,3)} \left((1 - 0,68) - (1 - 0,68)^2 \right) = 0,17 \quad (3.2)$$

Выход дизельного топлива найдем по формуле (3.2):

$$x_{\text{д.т}} = \frac{1}{1 - 1,3} \left((1 - 0,68)^{1,3} - (1 - 0,68) \right) = 0,31.$$

Выход газа по разности $x_{\text{г}} = 0,68 - (0,17 + 0,31) = 0,2$.

5.3 Материальный баланс гидроочистки дизельного топлива

Основным продуктом процесса является гидроочищенное дизельное топливо, одновременно образуется некоторое количество газа, бензина и сероводорода.

Выход очищенного дизельного топлива ($X_{d.m.}$, %) можно определить по формуле:

$$X_{d.m.} = 100 - X_b - X_g - \Delta S,$$

где X_b , X_g , ΔS – выходы бензина, газа и количество удаленной из сырья серы, % на сырье.

Выход бензина принимается равным $X_b = \Delta S$, выход газа подсчитывается по формуле $X_g = 0,3\Delta S$.

Количество образовавшегося сероводорода:

$$X_{H_2S} = \Delta S \frac{M_{H_2S}}{M_S},$$

где M_{H_2S} , M_S – молярные массы сероводорода и серы соответственно, кг/кмоль.

Пример 5.2 Массовое содержание в дизельной фракции равно 0,2%. После гидроочистки содержание серы уменьшилось до 0,15%. Определить выходы гидроочищенной фракции, бензина, газа и сероводорода.

Решение. В процессе гидроочистки удалено серы $\Delta S = 1,2 - 0,15 = 1,05\%$.

Выход бензина

$$X_b = 1,05\%.$$

Выход газа

$$X_g = 0,3 \cdot 1,05 = 0,315\%.$$

Выход очищенного дизельного топлива

$$X_{d.m.} = 100 - 1,05 - 0,315 - 1,05 = 97,585\%.$$

Молярные массы сероводорода и серы соответственно равны 34 и 32 кг/кмоль, следовательно, выход сероводорода

$$X_{H_2S} = 1,05 \frac{34}{32} = 1,12\%.$$

5.4 Задачи

22. Определить выход дизельного топлива при гидрокрекинге вакуумного газойля, если глубина его превращения составляет 0,72.
23. Глубина превращения нефтяного дистиллята в процессе гидрокрекинга равна 0,78. Рассчитать выход бензина.
24. Гидрокрекингу подвергается тяжелое нефтяное сырье, глубина его превращения 0,55. Найти выход газа.
25. На установке гидрокрекинга перерабатывается 19,03 кг/с сырья, глубина превращения которого составляет 0,69. Определить выпуск дизельного топлива.
26. Определить выход бензина и газа при гидроочистке дизельного топлива, в процессе которой содержание серы уменьшается с 1,4 до 0,2%.
27. На гидроочистку подается 138 000 кг/ч дизельной фракции.

- 28.Содержание серы в исходном сырье составляет 0,96%, в очищенном продукте – 0,1%. подсчитать вход (в килограммах в секунду) образующегося сероводорода.
- 29.В процессе гидроочистки дистилятной фракции содержание в ней серы уменьшается на 1,4%. Определить выход гидроочищенной фракции.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

В процессе изучения курса «Химическая технология глубокой переработки нефти» студент-заочник должен выполнить контрольную работу. К выполнению контрольной работы можно приступить только после усвоения теоретической части курса и решения примеров типовых задач. Каждый студент выполняет вариант заданий, соответствующий двум последним цифрам номера студенческого билета (таблица). Например, номер студенческого билета 98546, две последние цифры 46, им соответствует вариант контрольного задания под номером 7 (согласно объяснениям, приведенным ниже таблицы). Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента нужно оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач переписывать полностью и в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы. Ссылки на используемую литературу оформляют в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008. Пример правильного оформления ссылок на учебники – в библиографическом списке рекомендуемой литературы.

Таблица – Варианты и задачи для контрольной работы

Последние цифры номера зачетной книжки*	№ варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту				
		1	9	16	20	22
X0	1	1	9	16	20	22
X1	2	2	10	17	21	23
X2	3	3	11	18	20	24
X3	4	4	12	19	21	25
X4	5	5	13	16	20	26
X5	6	6	14	17	21	27
X6	7	7	15	18	20	28
X7	8	8	9	19	21	29
X8	9	1	10	16	20	22
X9	10	2	11	17	21	23
Y0	11	3	12	18	20	24
Y1	12	4	13	19	21	25
Y2	13	5	14	16	20	26
Y3	14	6	15	17	21	27
Y4	15	7	9	18	20	28
Y5	16	8	10	19	21	29
Y6	17	1	11	16	20	22
Y7	18	2	12	17	21	23
Y8	19	3	13	18	20	24
Y9	20	4	14	19	21	25

*- где X – это любая цифра от 0 до 4; а Y – это любая цифра от 5 до 9

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не засчитывается как сданная.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов С.А. Технологии глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. - Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
2. Каминский, Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. – М.: Техника, 2001. – 383 с.
3. Левинтер, М.Е. Глубокая переработка нефти / М.Е. Левинтер., С.А. Ахметов. – М.: Химия, 1992. – 210 с.
4. Хорошко, С.И. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа/ С.И. Хорошко, А.Н. Хорошко. – Минск: Вышэйшая школа, 1989. – 119 с.
5. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова– М.: Химия, 1980. – 256 с.
6. Коршак, А.А. Основы нефтегазового дела: учеб. для вузов. – 3-е изд., испр. и доп. / А.А Коршак., А.М. Шаммазов. – Уфа.: ООО «ДизайнПолиграфСервис», 2005. – 528 с.
7. Тетельмин, В.В. Нефтегазовое дело. Полный курс/ В.В. Тетельмин, В.А. Язев. - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009.- 800с.
8. Черножуков, Н.И. Технология переработки нефти и газа, ч. 3/ Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – 423 с.

Методические указания к практическим занятиям

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Составители:

Собчинский Александр Иванович

Жукова Ирина Юрьевна

Шубина Елена Николаевна

Редактор:

Компьютерная обработка:

В печать ____ . ____ . 20 ____ г.

Формат 60×84/16. Объем ____ усл. п. л.

Тираж 2 экз. Заказ №. ____.

Издательский центр ДГТУ

Адрес университета и полиграфического предприятия:

344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1