



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

Кафедра «Химические технологии нефтегазового комплекса»

Методические указания
к практическим и контрольным работам
по дисциплине
«Химическая технология глубокой переработки нефти»

Ростов-на-Дону
2025

УДК 665

Составители: д.т.н., профессор Жукова И. Ю., Шубина Е.Н., Собчинский А.И.

Методические указания по выполнению практической и контрольной работы по дисциплине «Химическая технология глубокой переработки нефти»/ ДГТУ, г. Ростов-на-Дону, 2025. – 19 с.

Предназначено для обучающихся по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 Химическая технология всех форм обучения.

УДК 665

Ответственный за выпуск зав. кафедрой Жукова Ирина Юрьевна

В печать _____
Формат 60×84/16. Объем _____ усл. п. л.
Тираж 50 экз. Заказ № _____

Издательский центр ДГТУ
Адрес университета и полиграфического предприятия:
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

© Донской государственный
технический университет, 2025

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
Контрольные вопросы и задачи	7
2 Коксование нефтяных остатков	8
2.1 Характеристика процесса	8
2.2 Материальный баланс процесса коксования	9
Контрольные вопросы и задачи	9
3 Каталитический крекинг нефтяного сырья	10
3.1 Материальный баланс процесса	10
3.2 Характеристика процесса	10
Контрольные вопросы и задачи	12
4 Каталитический риформинг бензиновых фракций	13
4.1 Характеристика процесса	13
4.2 Материальный баланс процесса	13
Контрольные вопросы и 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
Контрольные вопросы и задачи	16
Перечень использованных информационных источников	18

\

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:

$$\chi_{\bar{o}_2} = \chi_{\bar{o}_1} 2^{\frac{t_2 - t_1}{a}} \quad (1.1)$$

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 , %; α - 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

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

или

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

где τ_1 и τ_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):

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

Контрольные вопросы и 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 $470-490^{\circ}\text{C}$ 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 ($X_{k,g}$, %)

$$X_{k,g} = 5,5 + 1,76K_c, \quad (2.2)$$

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

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

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

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

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, коксуюмость 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):

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

Разность между полученными результатами даст выход газа

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

Контрольные вопросы и задания:

1. Определить выход кокса из остаточного сырья, коксуюмость которого равна 16,7%.
2. Каким будет выход кокса и газа при коксовании гудрона коксуюмостью 9,4%.
3. Найти коксуюмость сырья, если из него получают при коксовании 21,4% кокса.
4. Определить выход газа при коксовании, если выход кокса составляет 27,6%.
5. Относительная плотность сырья коксования равна 0,965. Найти выход бензина.
6. В процессе замедленного коксования в качестве сырья используется крекингостаток, плотность которого $\rho_4^{20} = 0,9914$. Рассчитать выход кокса, если выход газа составляет 5,4%.
7. На коксование подается гудрон, имеющий плотность $\rho_4^{20} = 0,988$ и коксуюмость $K_c = 11,7\%$. 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 псевдооживленным 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

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

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_b , $x_{л.г.}$, 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):

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

Выход газа найдем как разность:

$$x_{\text{г}} = 0,714 + 0,322 + 0,275 + 0,042 = 0,075.$$

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

Контрольные вопросы и задачи:

1. Определить выход бензина каталитического крекинга вакуумного газойля при 470°C, если общая глубина превращения сырья составляет 81%.

2. Каталитический крекинг протекает при температуре 510°C, общая глубина превращения сырья равна 0,84. Найти выходы легкого каталитического газойля и кокса.

3. Температура в реакторе каталитического крекинга равна 490°C. В этих условиях 68% сырья превращается в продукты. Подсчитать выход газа.

4. 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, °С
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°С 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.

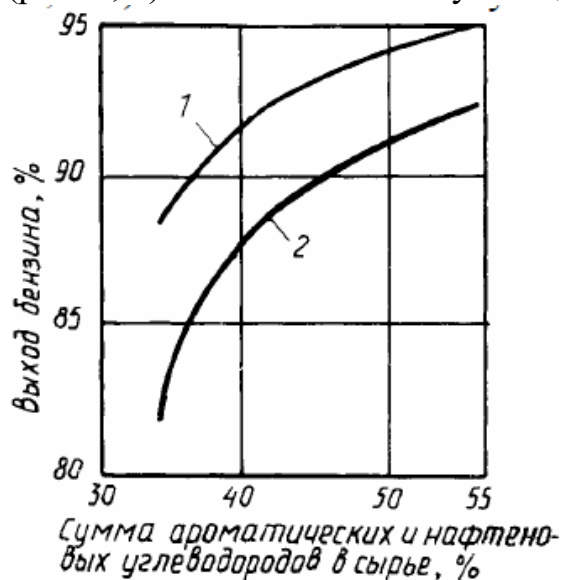


Рисунок 1 – Зависимость выхода бензина риформинга от углеводородного состава сырья (фракция 105-180°C): 1 – октановое число 75; 2 – октановое число 80 (по моторному методу)

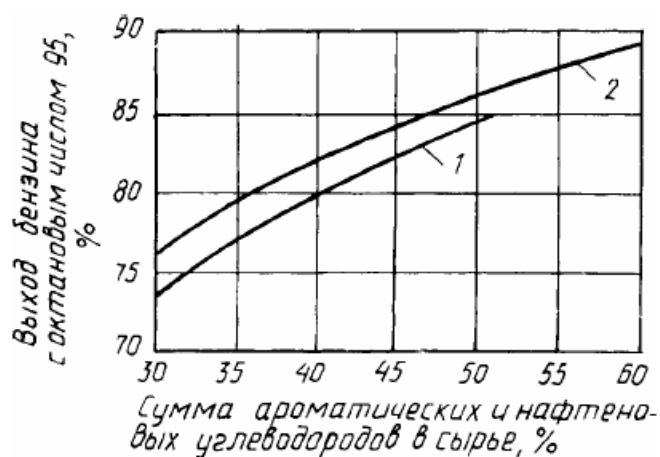


Рисунок 2 – Зависимость выхода бензина каталитического риформинга с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) от углеводородного состава сырья: 1 – фракция 85-180°C; 2 – фракция 105-180°C

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.

Контрольные вопросы и задачи:

1. 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%.
2. 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 ($X_{\text{д.т.}}$, %) можно определить по формуле:

$$X_{\text{д.т.}} = 100 - X_{\text{б}} - X_{\text{г}} - \Delta S,$$

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

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

Контрольные вопросы и задачи:

1. Определить выход дизельного топлива при гидрокрекинге вакуумного газойля, если глубина его превращения составляет 0,72.

2. Глубина превращения нефтяного дистиллята в процессе гидрокрекинга равна 0,78. Рассчитать выход бензина.

3. Гидрокрекингу подвергается тяжелое нефтяное сырье, глубина его превращения 0,55. Найти выход газа.

4. На установке гидрокрекинга перерабатывается 19,03 кг/с сырья, глубина превращения которого составляет 0,69. Определить выпуск дизельного топлива.

5. Определить выход бензина и газа при гидроочистке дизельного топлива, в процессе которой содержание серы уменьшается с 1,4 до 0,2%.

6. На гидроочистку подается 138 000 кг/ч дизельной фракции.

Содержание серы в исходном сырье составляет 0,96%, в очищенном продукте – 0,1%. подсчитать вход (в килограммах в секунду) образующегося сероводорода.

7. В процессе гидроочистки дистиллятной 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				
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

Перечень использованных информационных источников

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.