

УДК 661.715:678.675

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ГИДКРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯННЫХ ФРАКЦИЙ

Шукстров С.А., студент гр. ХОМ-221, II курс
Руководитель: Пучков С.В., к.х.н, доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах гидрогенизационные процессы получают все большее распространение. Это связано, в первую очередь, с увеличением доли перерабатываемых сернистых и высокосернистых нефтей. Увеличение доли сернистых нефтей в мировом объеме переработки нефти привело к катастрофическому увеличению количества оксидов серы, выбрасываемых в атмосферу. Гидрогенизационные процессы осуществляются в среде водорода и позволяют превращать сернистые соединения нефтей в углеводороды и сероводород, направляемый на выработку элементарной серы или серной кислоты. Полученные в результате данных процессов углеводороды при сжигании выделяют гораздо меньшее количество вредных веществ в атмосферу.

Однако перед современными НПЗ стоит и другая задача. Она заключается в увеличении глубины переработки нефти, снижению выработки мазутов и гудронов и увеличению количества светлых нефтепродуктов. Гидрокрекинг тяжелого сырья отвечает данным запросам нефтеперерабатывающей промышленности, что приводит к увеличению мощностей гидрокрекинга. В 2025 году на российских НПЗ ожидается завершение реконструкции и ввод в эксплуатацию новых установок, среди которых 15 установок гидрокрекинга суммарной мощностью 28,6 млн. тонн в год. Среди процессов гидрокрекинга наибольший интерес представляют процессы, направленные на получение в качестве основных продуктов керосиновой и дизельной фракций ввиду высокого качества продуктов и высокого спроса на них [1].

Гидрокрекинг – процесс более позднего поколения, чем каталитический крекинг и каталитический риформинг, поэтому он более эффективно осуществляет те же задачи, что и эти два процесса. Гидрокрекинг позволяет увеличить выход компонентов бензина обычно за счет превращения сырья типа газойля. Качество компонентов бензина, которое при этом достигается, недостижимо при повторном прохождении газойля через процесс крекинга, в котором он был получен. Гидрокрекинг также позволяет превращать тяжелый газойль в легкие дистилляты (реактивное и дизельное топливо). И, вероятно, самое важное то, что при гидрокрекинге не образуется никакого тяжелого

неперегоняющегося остатка (кокса, пека или кубового остатка), а только легко кипящие фракции [2].

Гидрокрекингом принято считать термokatалитический процесс, в котором температура достигает 350 °С и выше. Процесс сопровождается высоким давлением (от 5 МПа до 20 МПа). Химизм процесса гидрокрекинга схож с химизмом процесса каталитического крекинга. Однако водород, в среде которого протекает гидрокрекинг, тормозит реакции, протекающие через стадию образования олефинов. В процессе гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций на активных центрах бифункционального катализатора последовательно и параллельно протекают следующие реакции:

- гидрогенолиз серо -, азот - и кислородсодержащих органических соединений с образованием аммиака и сероводорода, а также воды;
- гидрирование непредельных и ароматических углеводородов до парафинов и нафтенов;
- крекинг высокомолекулярных и нафтяных соединений;
- изомеризация циклических структур;
- деалкилирование циклических структур;

В результате протекания указанных реакций достигается основная цель процесса гидрокрекинга – получение широкого спектра продуктов. Почти все первичные реакции процесса гидрокрекинга проходят до конца, а вторичные реакции в присутствии водорода подавляются или превращаются.

Сера в составе вакуумных дистиллятов присутствует в виде меркаптанов и бензо-, дибензо- и нафтобензотиофеновых соединений, содержащих от одного до шести ароматических колец, и циклических сульфидов.

Меркаптаны легко гидрируются с образованием соответствующих насыщенных углеводородов. Очистка от серы, содержащейся в составе ароматических колец - тиофенов и бензотиофенов, происходит гораздо труднее.

Все реакции экзотермичны и идут с образованием сероводорода. В условиях высокого давления гидрогенолиз сернистых соединений будет практически полным. Гидрирование связей C – S сопровождается выделением тепла.[3].

Блок схема процесса гидрокрекинга представлена на рис. 1 [4].

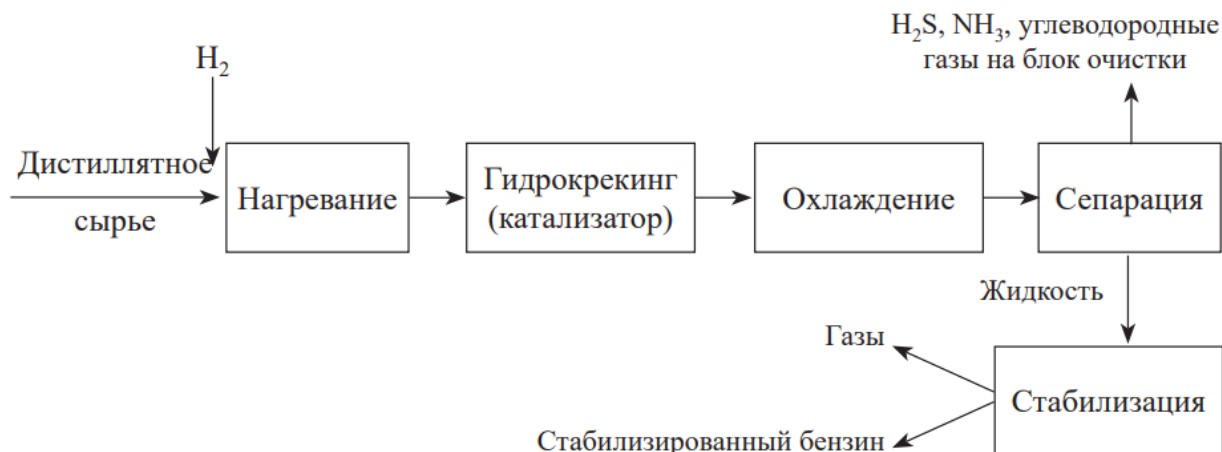


Рис. 1. Блок схема процесса гидрокрекинга.

Изучение технологической схемы и аналитического контроля позволило выявить в процессе гидрокрекинга тяжелых нефтяных фракций проблему в виде выделения большого количества сероводорода на стадии сепарации. Поскольку в отдувочных газах содержится сероводород, его необходимо извлечь, так как часть углеводородного газа используется повторно в процессе гидрокрекинга.

В углеводородном газе содержится до 10% H₂S. Оптимальным решением проблемы большого содержания серы является установка дополнительного оборудования для очистки газа. Таким оборудованием является установка тарельчатого абсорбера. Для очистки используется аминов поглотитель раствор метилдиэтанолламин (МДЭА) с концентрацией 35%, который впоследствии отправляется на регенерацию.

Достоинства МДЭА-процесса:

- низкое энергопотребление;
- малые инвестиционные затраты;
- высокая степень извлечения H₂S;
- коррозионно-пассивный растворитель;
- низкие потери растворителя;
- растворитель обладает химической и термической устойчивостью;
- малые потери углеводородов и иных инертных компонентов [5].

Химизм процесса аминовой очистки. Метилдиэтанолламин реагирует с H₂S с образованием гидросульфида или сульфида амина.

Основными технологическими параметрами, влияющими на процесс очистки углеводородного газа от сероводорода в абсорбере МДЭА, являются: температура абсорбции; давление; качество аминового раствора.

Температура в абсорбере определяется температурой регенерированного раствора и выделяющейся теплотой реакции взаимодействия H₂S с МДЭА. Температура регенерированного раствора должна обеспечить требуемую степень очистки газа, т.е. равновесное давление H₂S над регенерированным

раствором должно быть ниже парциального давления в очищенном газе. Хемосорбция сероводорода раствором МДЭА лучше всего протекает при низких температурах. Температура регенерированного раствора МДЭА должна быть на 5-6 °С выше температуры подаваемого в колонну углеводородного газа, для предотвращения конденсации тяжелых углеводородов, содержащихся в газе. Понижение температуры приводит к повышению извлечения сероводорода за счет сдвига равновесия экзотермического процесса абсорбции, но снижает селективность процесса вследствие возрастания растворимости углеводородов в растворе абсорбента. Увеличение температуры повышает селективность процесса по отношению к кислым компонентам, но может привести к возрастанию остаточного содержания кислых компонентов в очищенном газе.

Повышение давления при неизменных температуре и концентрации МДЭА приводит к большему извлечению H_2S .

С повышением концентрации раствора его абсорбционная способность увеличивается. Использование раствора с более высокой концентрацией дает возможность снизить циркуляцию раствора и уменьшить тепловые и энергетические затраты на нагрев и перекачку раствора. Однако при этом в результате большей абсорбции кислых компонентов повышается температура насыщенного раствора в кубе абсорбера, что приводит к снижению движущей силы процесса и ухудшению условий очистки. Концентрированный раствор амина имеет большую растворяющую способность по отношению к углеводородным компонентам газа. При увеличении концентрации МДЭА так же повышается температура кипения раствора, а, следовательно, расход пара при регенерации, кроме того, вязкий раствор амина проявляет большую склонность к вспениванию. Для предотвращения вспенивания применяется антивспениватель, который подается в систему постоянно небольшими порциями [6].

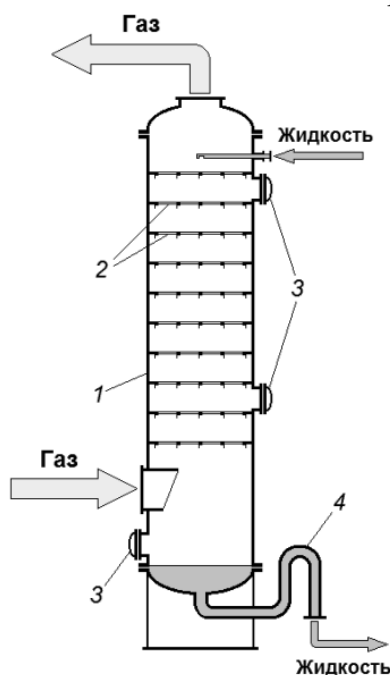


Рис. 2. Абсорбционная колонна с решетчатыми тарелками: 1 – корпус; 2 – тарелки; 3 – люки для обслуживания; 4 – гидрозатвор.

Список литературы:

1. Кузьмина Р.И. Гидрокрекинг – процесс глубокой переработки нефтяных остатков / Р.И. Кузьмина, В.Т. Ливенцев, Т.В. Аниськова, С.Б. Ромаденкина. Учебное пособие для студентов Института химии. – Саратов: Амирит, 2019. – 79 с. – Текст: непосредственный.
2. Румянцева, Т.А. Химия и технология процессов вторичной переработки нефти: учеб. пособие/ Т.А. Румянцева, Н.Е. Галанин; под ред. Е.А. Даниловой; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2019. – 108 с. – Текст: непосредственный.
3. Хавкин В.А., Чернышёва Е.А., Гуляева Л.А. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив. Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2013. – С. 4-7. – Текст: непосредственный.
4. Косарева, М. А. Основные технологии переработки нефтегазового сырья : учебное пособие / М. А. Косарева, С. Г. Стахеев, Н. А. Третьякова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. — 110 с. : ил. — Библиогр.: с. 108. — 30 экз. — ISBN 978-5-7996-3575-6. — Текст : непосредственный.
5. Мазгаров А.М. Технологии очистки попутного нефтяного газа от сероводорода / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 70 с. – Текст: непосредственный.
6. Технологический регламент установки гидрокрекинга