

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ  
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Модернизация основного оборудования реакторного блока установки  
гидрокрекинга**

название темы выпускной квалификационной работы полужирным шрифтом

---

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента (ки) 2 курса 252 группы

направления 18.04.01 «Химическая технология»

код и наименование направления, специальности

Института химии

Войтенко Тамары Евгеньевны

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

О.В. Бурухина

инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор

должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина

инициалы, фамилия

Саратов 2023 год

## ВВЕДЕНИЕ

На современном уровне развития незаменимым энергоносителем является жидкое углеводородное топливо. Из-за истощения запасов легкой нефти, разведка и добыча тяжелой и сверхтяжелой сырой нефти, характеризующейся высоким содержанием примесей, а также низким выходом светлых фракций, возросли.

Помимо истощения запасов легкой нефти в 2009 году Европейский совет внес стандарт на низкоуглеродистое топливо в свою директиву о качестве бензина и дизельного топлива с целью снижения выбросов парниковых газов. С ужесточением природоохранных законов рыночный спрос на более легкие углеводороды также увеличивается [1].

В условиях растущих запасов тяжелой нефти и истощения запасов легкой нефти, особенно остро встает вопрос углубления нефтепереработки. В России показатели по глубине переработки остаются низкими (72% по сравнению с 85% в Европе и 96% в США) [2].

За последние три десятилетия гидрокрекинг получил широкое применение в процессах переработки светлых нефтепродуктов. В настоящее время процессы гидрокрекинга успешно внедряются также для переработки тяжелых нефтяных остатков и повышения качества гудрона.

В связи с постоянно ужесточающимися требованиями к качеству нефтепродуктов, процесс гидрокрекинга продолжит развиваться в направлении создания более эффективных катализаторов, комбинирование гидроочистки с деметаллизацией и удалением тяжелой ароматики, улучшение аппаратурного оформления и разработку более эффективных схем переработки.

Одним из ключевых направлений развития отечественной нефтепереработки является строительство новых установок гидрокрекинга.

Цель магистерской работы заключается в модернизации основного оборудования установки гидрокрекинга, с целью увеличения ее мощности и повышения качества производимых нефтепродуктов.

Гидрокрекинг является одним из наиболее динамично развивающихся процессов в области нефтепереработки. За последние 20 лет мощности установок гидрокрекинга по всему миру выросли в 4 раза и достигли почти 250 млн м<sup>3</sup> сырья в год [3].

Данный процесс используется для производства среднестиллятных продуктов, кипящих в диапазоне (121-371°C), таких как керосин и дизельное топливо, и является одним из наиболее важных методов нефтепереработки. Благодаря эксплуатационной гибкости, высокому выходу светлых нефтепродуктов и высокому качеству продукции, гидрокрекинг стал неотъемлемым элементом современных нефтеперерабатывающих заводов [4].

## Основное содержание работы

### 1 Назначение процесса

Гидрокрекинг направлен на переработку широкого спектра углеводородного сырья с целью получения высококачественных светлых нефтепродуктов путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий. Наиболее распространенным сырьем для процесса гидрокрекинга являются легкий и тяжелый вакуумный газойль (ВГО), получаемые в результате вакуумной дистилляции мазута. Однако в некоторых случаях могут использоваться тяжелые вторичные фракции, полученные при процессах коксования и каталитического крекинга [5].

В стандартных условиях ВГО представляет собой вязкую смесь УВ и гетероциклических соединений тёмно-коричневого цвета, плотность превышает – более  $900 \text{ кг/м}^3$ , ТНК составляет около  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ , ТКК – около  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  и выше, что указывает на высокое содержание УВ  $\text{C}_{16}\text{-C}_{50}$  [6].

В современной нефтепереработки процесс гидрокрекинга условно классифицируют по степени конверсии на следующие типы [7]:

1. Мягкий гидрокрекинг – степень конверсии от 10 до 30% мас.[8].  
Применение: гидроочистка дистиллятных топлив; подготовка сырья для процесса каталитического крекинга. При давлении 4-8 МПа не происходит глубокого гидрокрекинга тяжелых углеводородов, основными реакциями, протекающими при данных условиях, являются реакции гидроочистки.

2. Средний гидрокрекинг – степень конверсии от 30 до 50% мас. [8].  
Применение: производство масляных дистиллятов, котельного топлива, получение сырья для каталитического крекинга и замедленного коксования (получение электродного кокса). При давлении 10 – 14 МПа, основные реакции: гидроочистка, деароматизация и легкий гидрокрекинг. Побочные продукты – атмосферный газойль и нефтя [9].

3. Глубокий гидрокрекинг – степень конверсии более 50% [8]. Процесс глубокого гидрокрекинга проводят при наиболее высоком давлении от 16 МПа и выше. Применение: производство атмосферных газойлей (нефтя, реактивное

топливо, дизельное топливо), основы высокоиндексных смазочных масел, и получения низкосернистого тяжелого остатка, используемого как компонент судовых топлив. Основные реакции: гидроочистка, деароматизация и крекинг тяжелых углеводородов, конверсия сырья достигает 65-98%, в зависимости от получаемых продуктов. [9].

Существует несколько видов процессов каталитической гидропереработки тяжелых нефтяных остатков. Некоторые из них, такие как технологии Shell – HYCON и Chevron – OCR, предполагают протекание процессов в реакторах с движущимся слоем катализатора. Другие, например технологии H-Oil и LC-Fining, основаны на эбуляционных реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора. Третий вид процессов - сларри процессы, в которых мелкодисперсный катализатор или его предшественник растворяется в сырье, такие как технологии ENI – EST и KBR – VCC [10].

За последние 30 лет появилось множество перспективных способов каталитической гидропереработки тяжелых нефтяных остатков. Тем не менее, традиционные гидропроцессы с неподвижным слоем катализатора остаются самыми распространенными и востребованными, несмотря на это множество новых возможностей [11].

Высокие капитальные затраты и финансовые риски являются основными причинами, почему внедрение новых и более сложных технологических схем является сложной задачей.

Гидрокрекинг — это универсальный процесс каталитической очистки, который улучшает качество нефтяного сырья. Универсальность относится к многочисленным вариантам процесса, каждый из которых отвечает специфическим требованиям нефтеперерабатывающего или нефтехимического комплекса [12].

## **2 Химизм и механизмы реакций процесса гидрокрекинга**

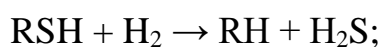
В процессе гидрокрекинга протекают два широких класса реакций. Первый класс реакций включает в себя гидроочистку, при которой из сырья удаляются примеси, такие как азот, сера, кислород и металлы (т. е. разрыв

связей C–S, C–N и C–O). Второй класс реакций включает в себя гидрокрекинг (т. е. разрыв связи C–C), при котором углерод-углеродные связи расщепляются или подвергаются гидрокрекингу в присутствии водорода, что дает продукты с меньшей температурой кипения, по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих алкенов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге [13, 14].

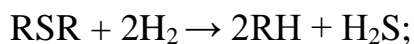
## 2.1 Реакции гидроочистки

Соединения серы, входящие в состав сырья, по-разному вступают в реакцию с водородом. В первую очередь обессериванию в условиях гидрокрекинга подвергаются меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, которые легко превращаются в сероводород. Переработка более тяжелых гетероатомных ароматических соединений серы, например, тиофенов и бензотиофенов, является сложной задачей. Это особенно актуально для ароматических соединений, содержащихся в нефти [15].

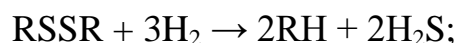
Меркаптаны:



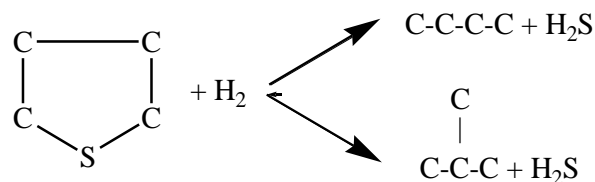
Сульфиды:



Дисульфиды:



Циклосульфиды:

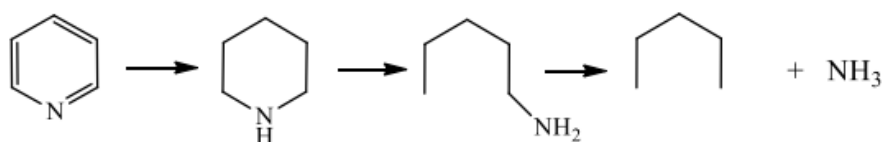


На практике очистка нефтяного сырья от азотистых соединений сложнее, чем от сернистых соединений, так как азоторганические соединения обладают высокой устойчивостью. В ходе побочных реакций в процессе очистки сырья могут образовываться соединения азота, которые трудно поддаются гидрогенизации, чем исходные реагенты [16].

На кислотных центрах катализатора происходит прочная адсорбция органические азотсодержащих соединений, особенно основных, что замедляет скорость реакций гидрокрекинга [14].

Предполагаемый механизм гидродеазотирования включает в себя гидрирование ароматических соединений, затем гидрогенолиз и, наконец, деазотирование [17].

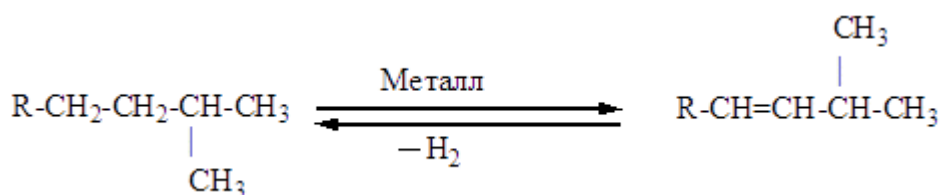
Рассмотрим реакцию гидродеазотирования на примере пиридина. Пиридин проходит стадию гидрирования кольца, превращаясь в пиперидин, который затем переходит в пентиламин. Далее пентиламин гидрируется до пентана и аммиака:



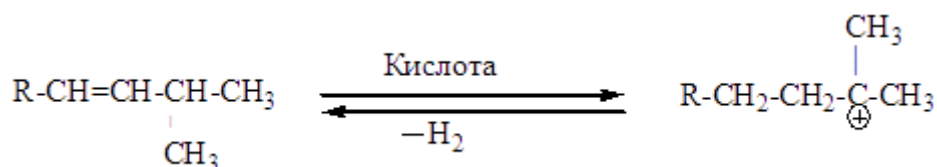
## 2.2 Реакции крекинга

Гидрокрекинг парафинов протекает по бифункциональному механизму. Бифункциональный механизм - механизм, который требует двух различных типов каталитических центров для катализа отдельных стадий в последовательности реакций [17].

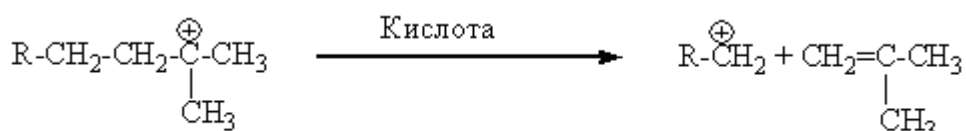
1. *Образование олефина.* Включает в себя адсорбцию молекулы парафина на металлическом центре катализатора с последующим дегидрированием с образованием олефина [17].



2. *Образование третичного иона карбония.* На втором этапе олефины мигрируют к кислотному центру, где происходит реакция с протоном с образованием карбкатиона и инициирование цепного карбений-ионного процесса [17]. Увеличение молекулярной массы алканов влияет на скорость реакции гидрокрекинга, которая увеличивается с увеличением массы молекул [14].



3. *Крекинг*. Расщепление карбокатиона дает олефин и меньший ион карбения [17]. Третичные углеродные атомы в алканах особенно быстро подвергаются крекингу, в отличие от нормальных алканов. Причиной этого является высокая эндотермность распада карбений-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода. Гидрокрекинг практически не приводит к образованию метана и этана, зато дает высокий выход изобутана и изопентанов, который превышает равновесный уровень



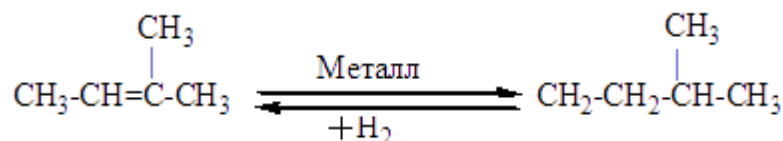
[13].

Олефин может подвергаться дальнейшему крекингу на кислотном центре или вступать в реакцию с водородом на металлическом центре [17].

Реакция иона карбония и олефина:



Гидрирование олефина:



Используя катализаторы с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностью, насыщение карбениевых ионов происходит более интенсивно, что приводит к образованию алканов с большим количеством атомов углерода в молекуле. Однако, такие алканы менее изомеризованы, чем те, которые образуются на катализаторах с высокой кислотностью [13].



### 3 Катализаторы процесса

Катализатор гидрокрекинга содержит две части, а именно: носитель и активные ингредиенты, причем носитель в основном служит для обеспечения места для диспергирования металлических активных центров, и сам носитель обеспечивает подходящую кислотность в процессе каталитической реакции, так что носитель и активные центры совместно осуществляют всю реакцию [18].

В промышленности получили распространение два типа катализаторов: аморфные (оксидно-сульфидные или металлосиликатные) и цеолитсодержащие [3]. По сравнению с аморфными алюмосиликатами, катализаторы на основе цеолитов имеют в своей кристаллической структуре более высокую концентрацию активных кислотных центров (бренстедовских), чем и обуславливается их повышенная активность [19].

Одним из недостатков катализаторов на основе цеолита является их дезактивация в присутствии органических соединений, содержащих азот. Для преодоления этой проблемы необходимо предварительно провести гидроочистку сырья. Использование двухстадийных установок гидроочистки позволяет снизить риск дезактивации катализатора в ходе работы. С этой целью цеолитсодержащие катализаторы помещают во второй реактор, а в первый реактор загружают катализаторы гидроочистки, либо катализаторы загружают послойно: катализаторы гидроочистки загружают в верхнюю часть реактора, а в нижнюю часть загружают катализаторы гидрокрекинга на основе цеолитов [16].

В настоящее время цеолитная составляющая входит в состав большинства современных катализаторов гидрокрекинга [19]: UOP-DHC-20, DHC-32, DHC-8, HC-26, HC-39; Shell-S-753, S-703; Chevron-ICR-126, ICR-136, ICR-139, ICR-142, ICR-147, ICR-150, ICR-210, ICR-220; ВНИИ НПГКО-1, АНМЦ-1.

## 4 Технологические схемы гидрокрекинга

Процесс гидрокрекинга представлен широким спектром технологических схем, при выборе которых учитываются качество используемого сырья, требования к целевым продуктам и экономические факторы [20]. Среди наиболее распространенных вариантов - одно- и двухступенчатые процессы с использованием стационарного катализатора [3].

### 4.1 Одностадийный гидрокрекинг

По одноступенчатой схеме ГК ТВГО (рисунок 1) работают несколько установок на НПЗ России: ОАО «ТАНЕКО», г. Нижнекамск, ОАО «Славнефть - ЯНОС», г. Ярославль, ООО «ЛУКОЙЛ - Пермнефтеоргсинтез».

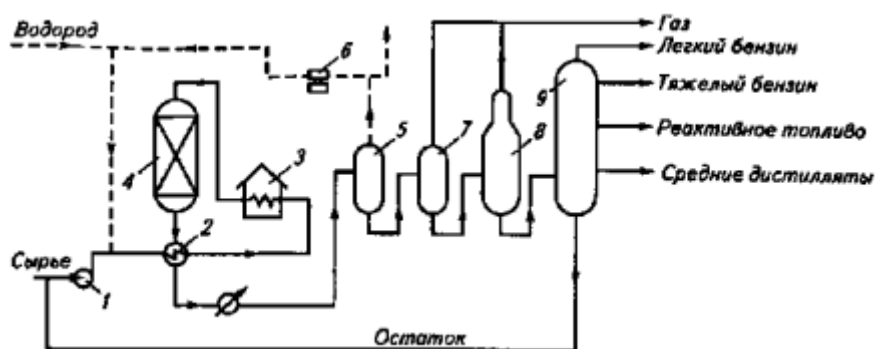


Рисунок 1 - Схема установки одноступенчатого гидрокрекинга:

1 – насос; 2 – теплообменный аппарат; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор гидрокрекинга; 5, 7 – сепараторы высокого и низкого давления; 6 – циркуляционный насос; 8 – колонна стабилизации; 9 – дистилляционная колонна.

Описываемый процесс позволяет получать дизельное топливо с низким содержанием серы, за счёт высокого давления водорода 16 МПа. Вместе с тем, следует отметить, что по сравнению с двухстадийной модификацией [21], данный метод имеет недостаток в виде более низкого выхода средних дистиллятов.

Процесс начинается с того, что сырье смешивается с ВСГ и направляется в реактор. В данном случае поток сырья и ВСГ поступает в реактор без предварительной гидроочистки. Сырье проходит через катализатор в

присутствии водорода после предварительного нагрева до температуры реакции.

Выходящий из реакторов поток проходит через блок сепараторов, где водород извлекается и рециркулируется вместе с подпиточным водородом в реакторы. Жидкие продукты реакции направляются на фракционирование. В установках с прямоточным режимом непрореагировавший остаток покидает установку, а в установках, работающих с рециркуляцией, непрореагировавший остаток смешивается с исходным сырьем [3, 17].

#### **4.2 Двухступенчатый процесс гидрокрекинга**

Большинство современных производств используют двухстадийные схемы гидрокрекинга, где каждая стадия осуществляется с помощью различных типов катализаторов. Катализаторы первой стадии обладают высокой активностью в гидрогенолизе гетероатомных соединений, а также умеренной активностью в гидрировании и крекинге. Для этой стадии чаще всего используют сульфидные катализаторы на основе соединений Co, Ni, Mo, W, а также кислотный компонент - алюмосиликат или цеолит с высоким силикатным модулем.

На рисунке 2 представлена принципиальная схема двуступенчатой установки процесса гидрокрекинга [3].

На первой стадии нефтяное сырье проходит очистку от гетероатомных соединений, а также подвергается частичному крекингу и гидрированию [22].

На втором этапе процесса используются катализаторы на основе благородных металлов Pt и Pd. Они наносятся на носитель, содержащий цеолит с умеренной кислотностью, что обеспечивает высокие выходы целевых дистиллятных фракций [23]. Благодаря этому этапу происходит процесс очистки, который помогает улучшить качество конечного продукта.

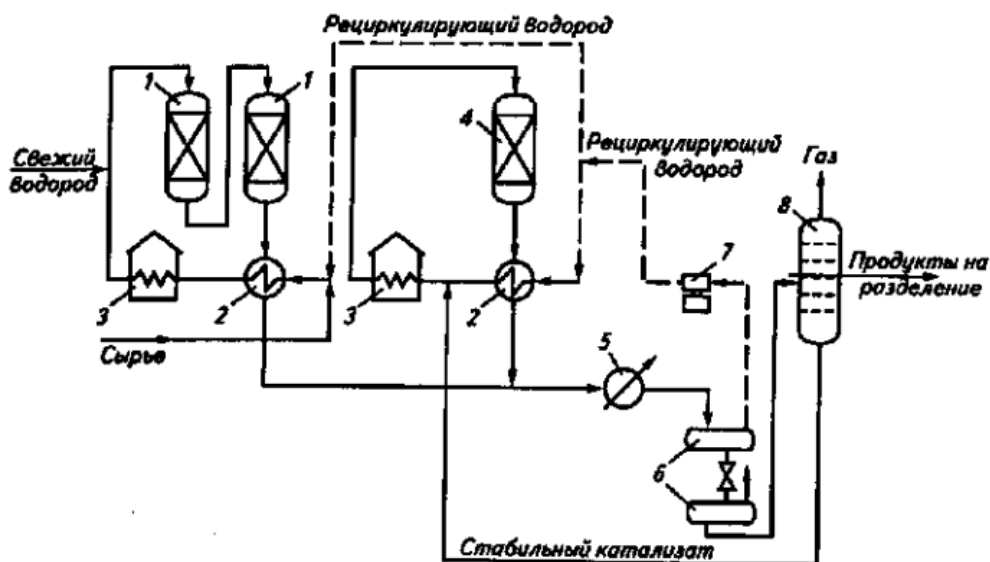


Рисунок 2 - Схема установки двухступенчатого процесса гидрокрекинга: 1 – реактор первой ступени; 2 – теплообменник; 3 – трубчатая печь; 4 – реактор второй ступени; 5 – холодильник; 6 – сепараторы высокого и низкого давления; 7 – циркуляционный компрессор; 8 – стабилизационная колонна

Реактор первой стадии функционирует в диапазоне температур от 300 до 425 градусов Цельсия и парциальном давлении водорода от 85 до 170 бар. Реактор второй стадии, работающий с аморфными катализаторами гидрокрекинга, также работает при том же давлении водорода, но при температурах от 300 до 450 градусов Цельсия, в то время как цеолитсодержащие катализаторы позволяют повысить температуру до 440 градусов Цельсия [17].

Применение двухступенчатой схемы гидрокрекинга обеспечивает выход дизельной фракции на уровне 70-80%, при этом содержание серы не превышает 10 ppm [21].

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Iplik, E., Aslanidou, I., & Kyrianiadis, K. (2020). Hydrocracking: A Perspective towards Digitalization. Sustainability, 12(17), 7058. doi:10.3390/su12177058.

2 Гордиевская, Ю. Г. Аналитический обзор технологий крекинга тяжёлых нефтяных остатков // Успехи в химии и химической технологии. 2017. №5 (186).

3 Капустин, В. М., Гуреев, А. А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М: КолосС, 2007. – 334 с.: ил. – (Учебники и учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений).

4 Пат. -2607908 Российская Федерация. Способ приготовления катализатора гидрокрекинга углеводородного сырья/ Перейма В. Ю., Заявка № 2015147666 от 05.11.2015. Оpubл.11.07.2017. Бюл. № 2.

5 Нгуен, Т. Т., Шевченко, М. А. Совершенствование процесса гидрокрекинга вакуумного газойля // Наука и образование сегодня. 2017. №11 (22). с. 20-21.

6 Дик, П.П. NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2017 г. – 136 с.

7 Сонг В., Махалек В., Лонг Дж., Ян М.-Л. и Цянь Ф. (2020). Моделирование процесса гидрокрекинга с помощью глубоких нейронных сетей. Исследования в области промышленной и инженерной химии. doi: 10.1021/acs.iecr.9b06295.

8 Хавкин, В. А., Гуляева, Л. А. Перспективы развития процесса гидрокрекинга на НПЗ России // Нефтепереработка и нефтехимия 2016. № 2. с. 8-15.

9 Агабеков, В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков. – Ростов н/Д: Феникс, 2014. – 458 с.

10 Федотов, К. В. Разработка технологии многофункциональной гидропереработки тяжелых нефтяных остатков на катализаторах с

иерархической структурой пор: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 2.6.12 / К. В. Федотов. – Новосибирск, 2021. – 23 с.

11 Мейерс, Р.А. Основные процессы нефтепереработки / Р.А. Мейерс // Санкт-Петербург: Изд. Профессия, 2011. – 940 с.

12 Вейткамп, Дж. (2012). Каталитический гидрокрекинг- механизмы и универсальность процесса. *ChemCatChem*, 4(3), 292-306. doi:10.1002/cctc.201100315.

13 Ахметов, С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: Учебное пособие. — СПб.: Недра, 2007. — 312 с.

14 Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: Учеб.-метод. комплекс для студ. спец. 1-48 01 03 в 2-х ч./Сост.: С.М. Ткачев – ч.1 Курс лекций. – Новополюцк: ПГУ, 2006. – 345 с.

15 Пат. -2715713 Российская Федерация. Катализатор гидрокрекинга среднего дистиллята, содержащий базовый экструдат, имеющий высокий объем нанопор/ Чжан Ихуа, Заявка № 2016145908 от 21.04.2015. Оpubл. 03.03.2020. Бюл. № 7.

16 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.

17 Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (Eds.). (2006). *Practical Advances in Petroleum Processing*. doi:10.1007/978-0-387-25789-1.

18 Пат. -2776810 Российская Федерация. Катализатор гидрокрекинга, способ его получения и его применение / ТАН Чжаоцзи, Заявка № 2021118729 от 12.12.2019. Оpubл. 26.07.2022. Бюл. № 21.

19 Назаров, Т. Э., Долматов, Л. В. Развитие катализаторов гидрокрекинга // башкирский химический журнал. 2013. Том 20. № 2. с. 119 – 124.

20 Белинская, Н. С. Исследование и повышение эффективности процесса гидрокрекинга нефтяного сырья: дис. канд. хим. наук. – Томск – 2018 г. 120 с.

21 Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О. Использование современных гидропроцессов для получения высококачественных маловязких судовых топлив // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16, № 5. – С. 14-23.

22 Пат. - 2779444 Российская Федерация. Катализатор второй стадии гидрокрекинга / Климов, О. В., Заявка № 2021137085 от 15.12.2021. Оpubл. 07.09.2022. Бюл. № 25.

23 Пат. - 2785685 Российская Федерация. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩЕГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА / Климов, О. В., Заявка № 2022109091 от 06.04.2022. Оpubл. 12.12.2022. Бюл. № 35.