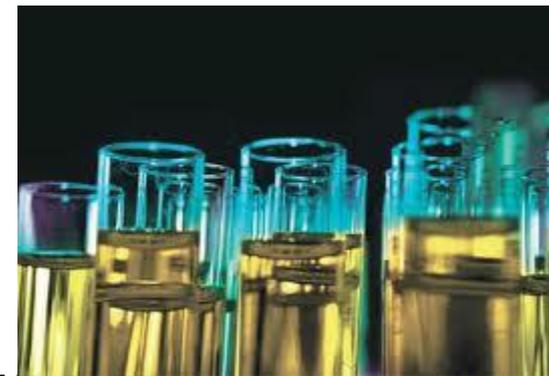


# EURO-4 DIESEL



# Гидроочистка дизельного топлива



# План презентации

1. Назначение процессов гидроочистки топливных фракций нефти;
2. Назначение процесса гидроочистки бензинов;
3. Назначение процесса гидроочистки дизельных фракций нефти;
4. Общие сведения о процессах гидроочистки топливных фракций нефти;
5. Физико-химические основы процесса гидроочистки;
6. Катализаторы гидроочистки;
7. Принцип работы реактора гидроочистки;
8. Технология гидроочистки прямогонных бензинов;
9. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000;
10. Технологические параметры процесса гидроочистки топливных фракций;
11. Парциальное давление водорода и кратность циркуляции ВСГ;
12. Технологические параметры эксплуатации различных установок гидроочистки;

# Общие сведения о процессах гидроочистки топливных фракций нефти

Распространение гидрокаталитических процессов на НПЗ связано с:

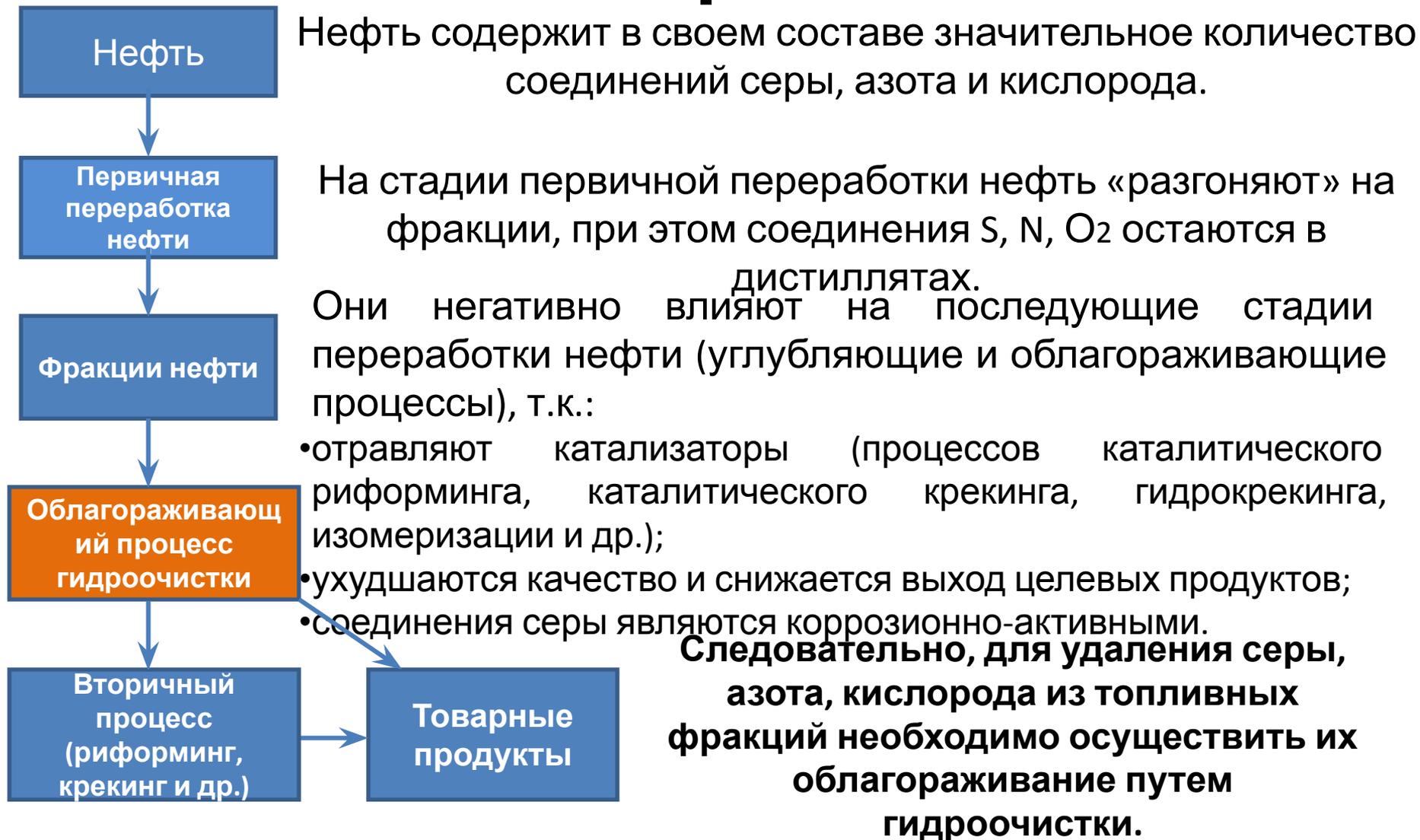
- непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
- ужесточением требований по охране окружающей среды и к качеству товарных нефтепродуктов;
- необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти.

**EURO-4  
DIESEL**



# Назначение процессов

## гидроочистки топливных фракций нефти



# Назначение процесса гидроочистки бензинов

**Гидроочистка бензиновых фракций** - один из основных процессов облагораживания нефтепродуктов, ключевая технология, обеспечивающая получение продуктов, соответствующих экологическим стандартам.

Процесс направлен на уменьшение содержания сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений, содержащихся в бензиновых фракциях.

Гидроочистка бензинов применяется в целях подготовки сырья для установок каталитического риформинга.

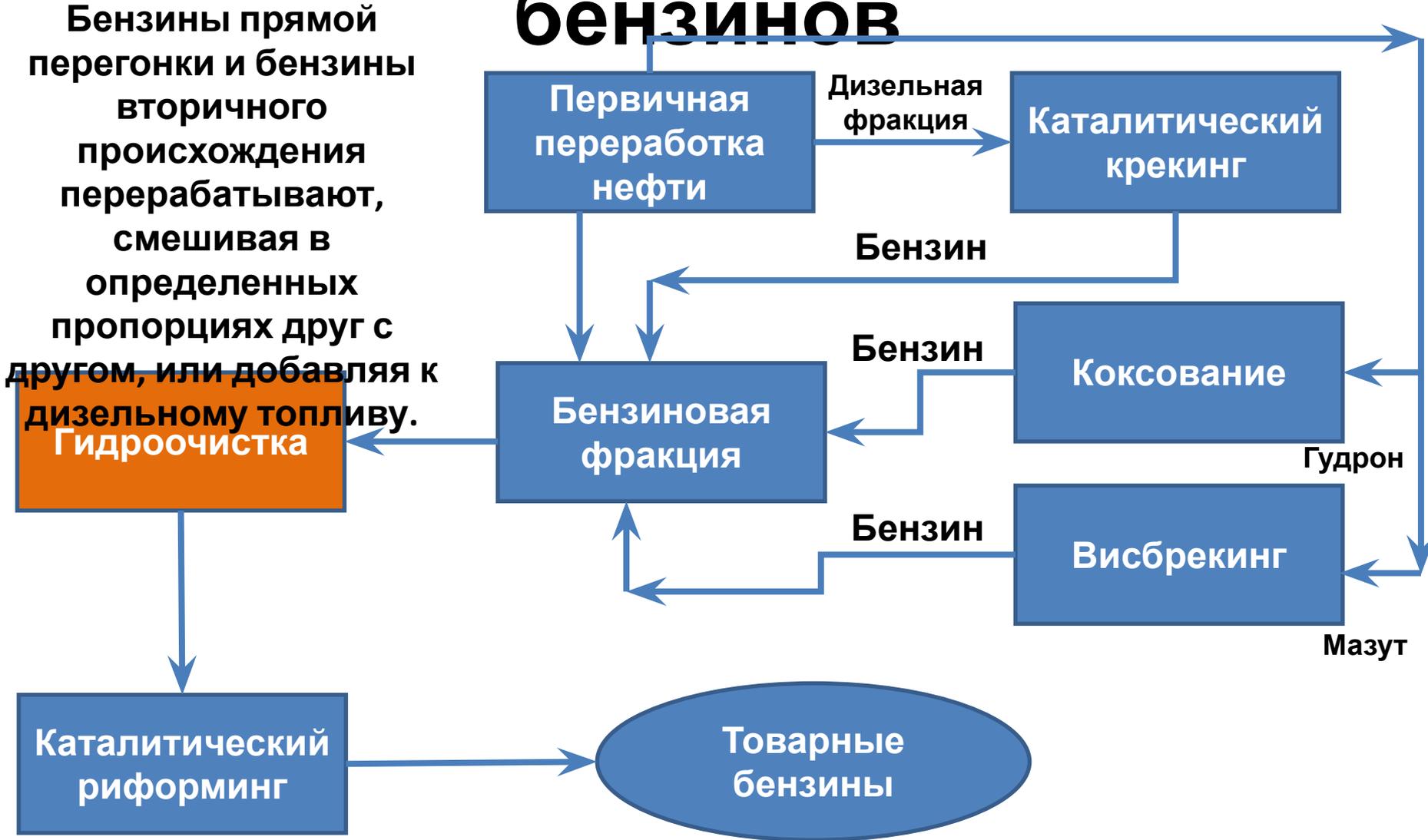
## Различают гидроочистку:

- **прямогонных бензиновых фракций;**
- **бензинов вторичного происхождения**  
(бензинов коксования, висбрекинга, каталитического крекинга).

# Назначение процесса

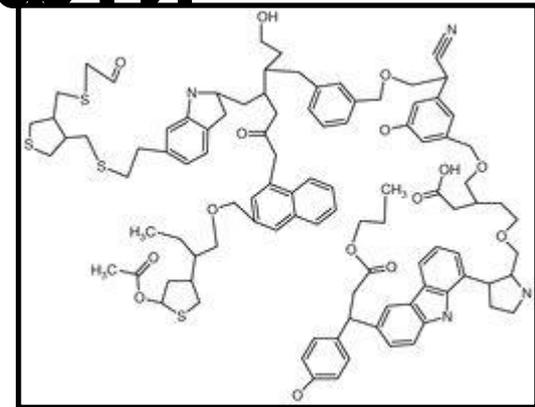
## гидроочистки

### бензинов



# Назначение процесса гидроочистки дизельных фракций нефти

Гидроочистка предназначена для улучшения качества дизельных фракций нефти путём удаления серы, азота, кислорода, смолистых соединений, непредельных соединений в среде водорода на катализаторе.



*Рисунок 1.* Структурная формула азотсодержащих соединений нефти



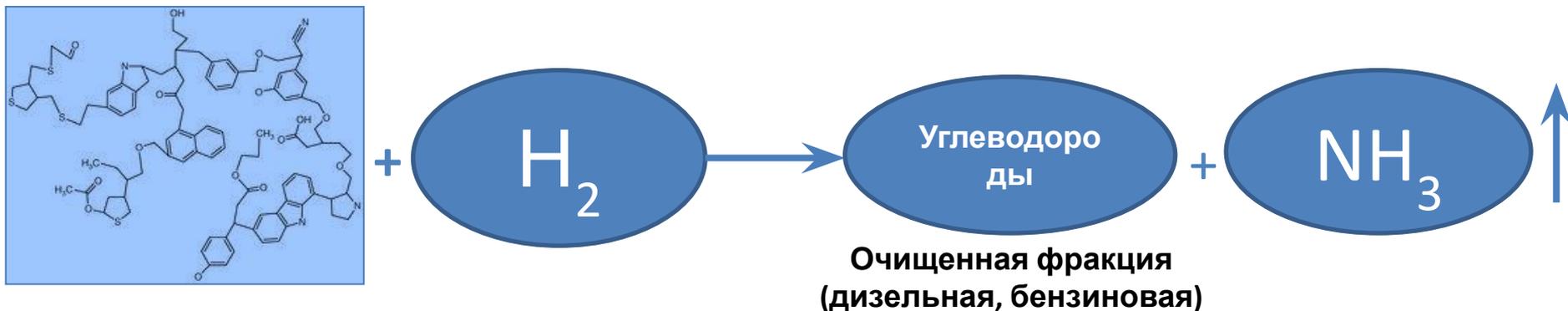
*Рисунок 2.* Внешний вид катализаторов гидроочистки

## На Омском НПЗ эксплуатируют:

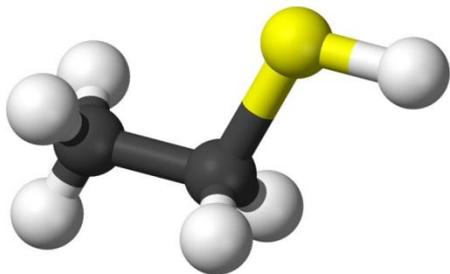
- установки гидроочистки дизельных топлив ***Л-24/6, Л-24/7, Л-24/9;***
- реакторы гидроочистки предшествующие блокам риформинга бензинов ***Л-35/11-1000, Л-35/11-600.***

# Физико-химические основы процесса гидроочистки

- сложный химический процесс, протекающим в реакторе с использованием катализатора;
- химические превращения осуществляются под давлением водорода;
- соединения N, S, O<sub>2</sub> вступают в химическую реакцию с водородом, в результате образуются углеводороды (целевой продукт), NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, вода:



# Физико-химические основы процесса гидроочистки



Меркаптаны



Нафтеновые кислоты



# Катализаторы гидроочистки

**Катализаторы** - необходимые для реализации процесса гидроочистки химические вещества, ускоряющие химическую реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.

Внешне представляют собой твердые гранулы, могут быть разными по окраске.

**В состав катализаторов гидроочистки входят компоненты:**

***•платина, палладий, кобальт, никель, молибден, вольфрам*** (не в металлической форме, а форме оксидов и сульфидов);



***•носитель*** с развитой удельной поверхностью и механической прочностью

***•оксид алюминия, алюмосиликат, цеолиты***



# Катализаторы гидроочистки



**Рисунок 3.** Катализатор гидроочистки дизельных фракций **НК-232** (Новокуйбышевский завод катализаторов)



**Рисунок 4.** Катализатор гидроочистки дизельных фракций **НК-233** (Новокуйбышевский завод катализаторов)



**Рисунок 5.** Катализатор **ИК-ГО-1** для глубокой гидроочистки дизельных топлив (Институт катализа СО РАН)

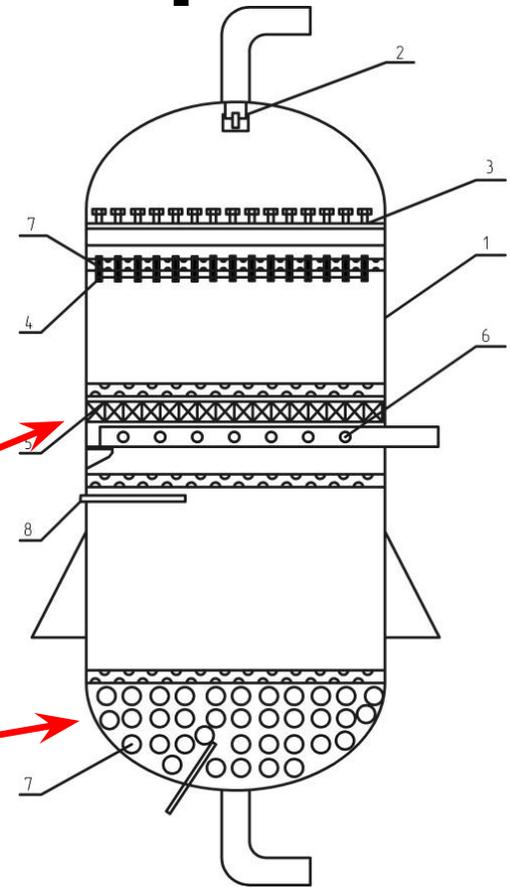
# Принцип работы реактора гидроочистки

Реактор гидроочистки представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами.

Корпус реактора изготавливается из двухслойной стали.

Верхний слой катализатора засыпается на **колосниковую решетку**.

Нижний – на **фарфоровые шарики**, которыми заполняется сферическая часть нижнего днища.



**Рисунок 6.** Двухсекционный реактор гидроочистки дизельного топлива:

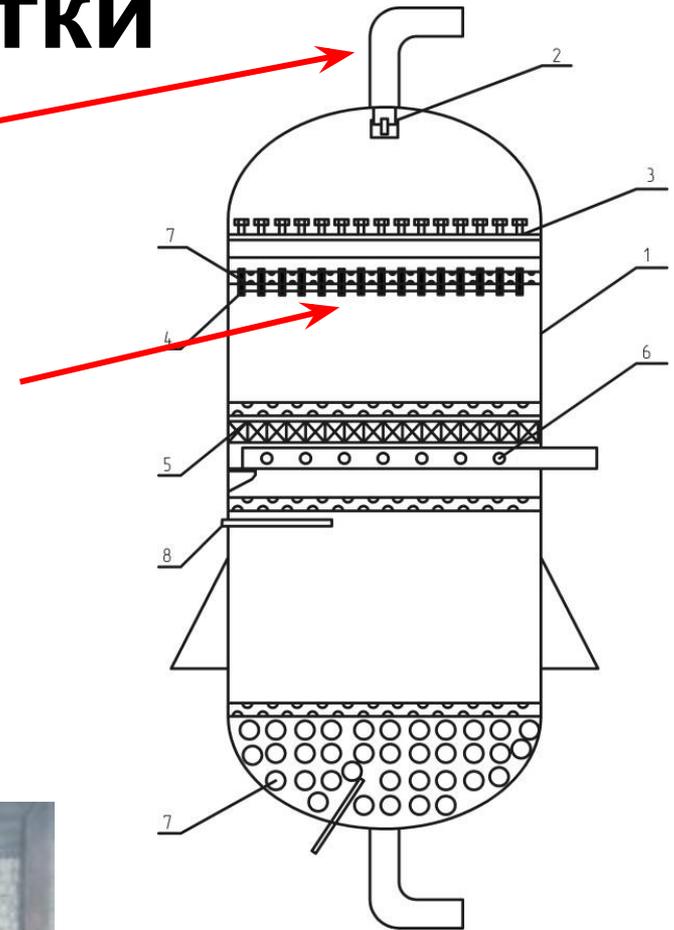
1 – корпус; 2 – распределитель и гаситель потока; 3 – распределительная непровальная тарелка; 4 – фильтрующее устройство; 5 – опорная колосниковая решетка; 6 – коллектор ввода водорода; 7 – фарфоровые шары; 8 – термопара.

# Принцип работы реактора гидроочистки

Сырье, подаваемое в **штуцер в верхнем днище**, равномерно распределяется по всему сечению и сначала для задерживания механических примесей проходит через **фильтрующие устройства**, состоящие из сетчатых корзин, погруженные в верхний слой катализатора. Промежутки между корзинами **заполнены фарфоровыми шариками**.

**Рисунок 7.**

Загрузка фарфоровых распределительных шаров в верхнюю часть реактора



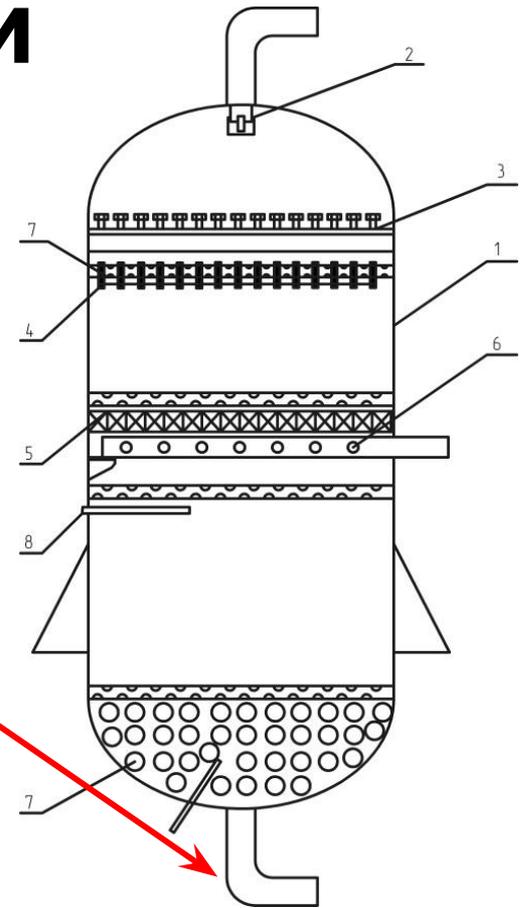
**Рисунок 6.** Двухсекционный реактор гидроочистки дизельного топлива

# Принцип работы реактора гидроочистки

Газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в обеих секциях и по штуцеру нижней секции выводится из реактора уже

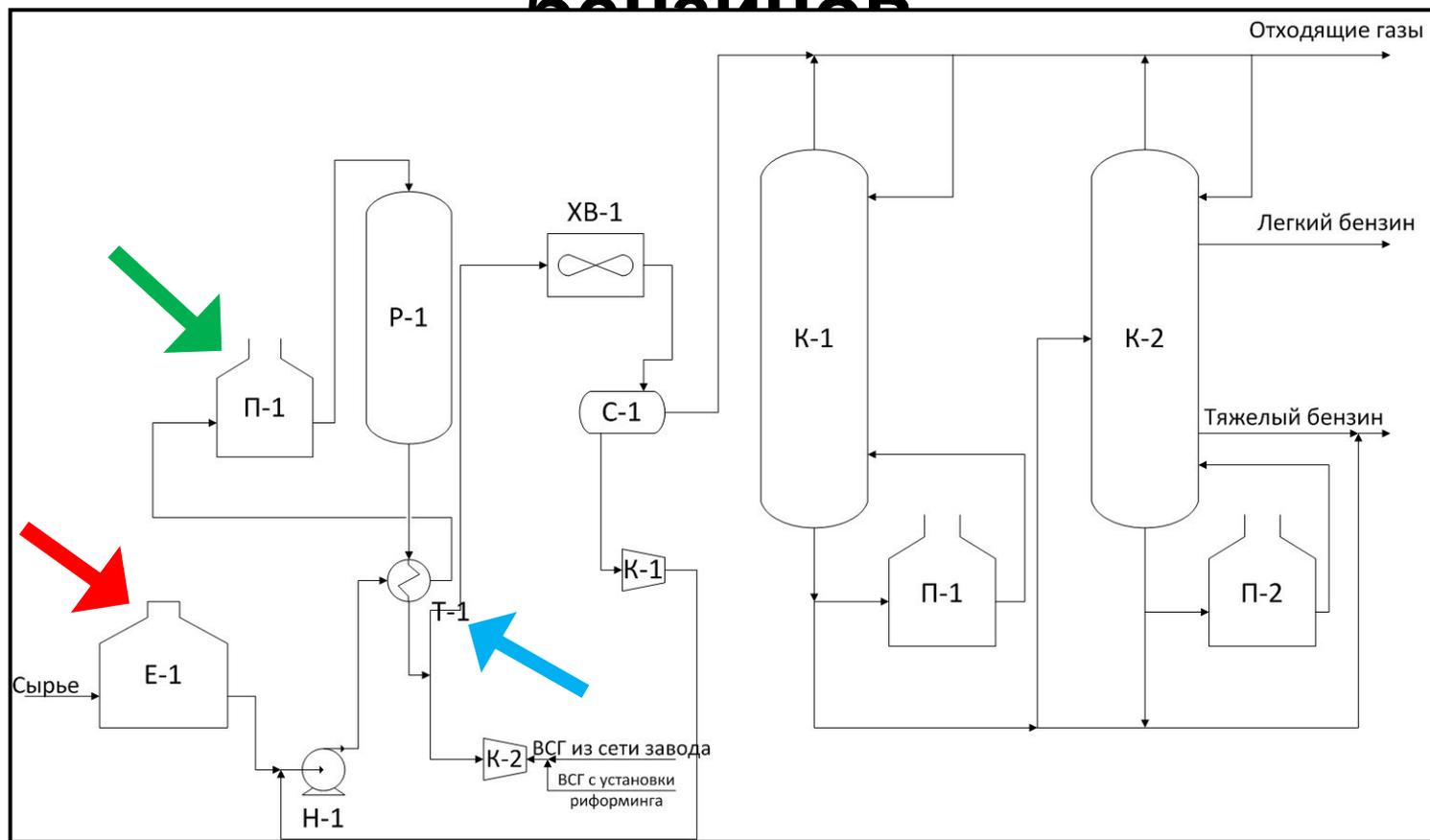


**Рисунок 8.** 130-ти тонный реактор гидроочистки дизельного топлива



**Рисунок 6.** Двухсекционный реактор гидроочистки дизельного топлива

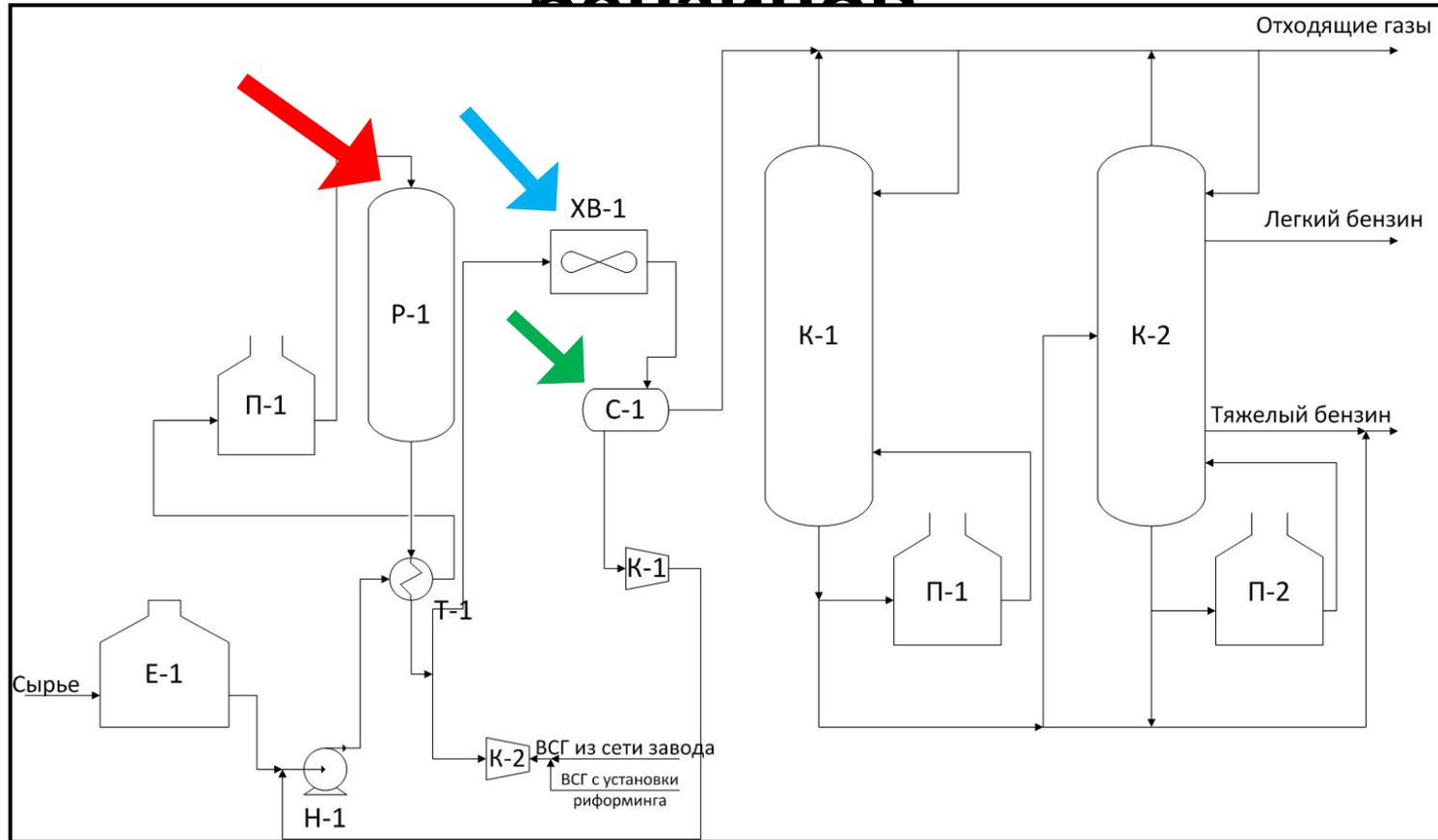
# Технология гидроочистки прямогонных бензинов



**Рисунок 9.** Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки прямогонных бензинов

Сырьё - прямогонная фракция бензина с установок АВТ поступает в **сырьевую емкость E-1**, откуда поступает на прием насоса Н-1 и подается на смешение с ВСГ в «тройник» смешения. Газожидкостная смесь нагревается в **теплообменнике T-1** (межтрубное пространство) за счет тепла гидрогенизата из реактора P-1 и поступает на нагрев в **четырёх поточную печь П-1**.

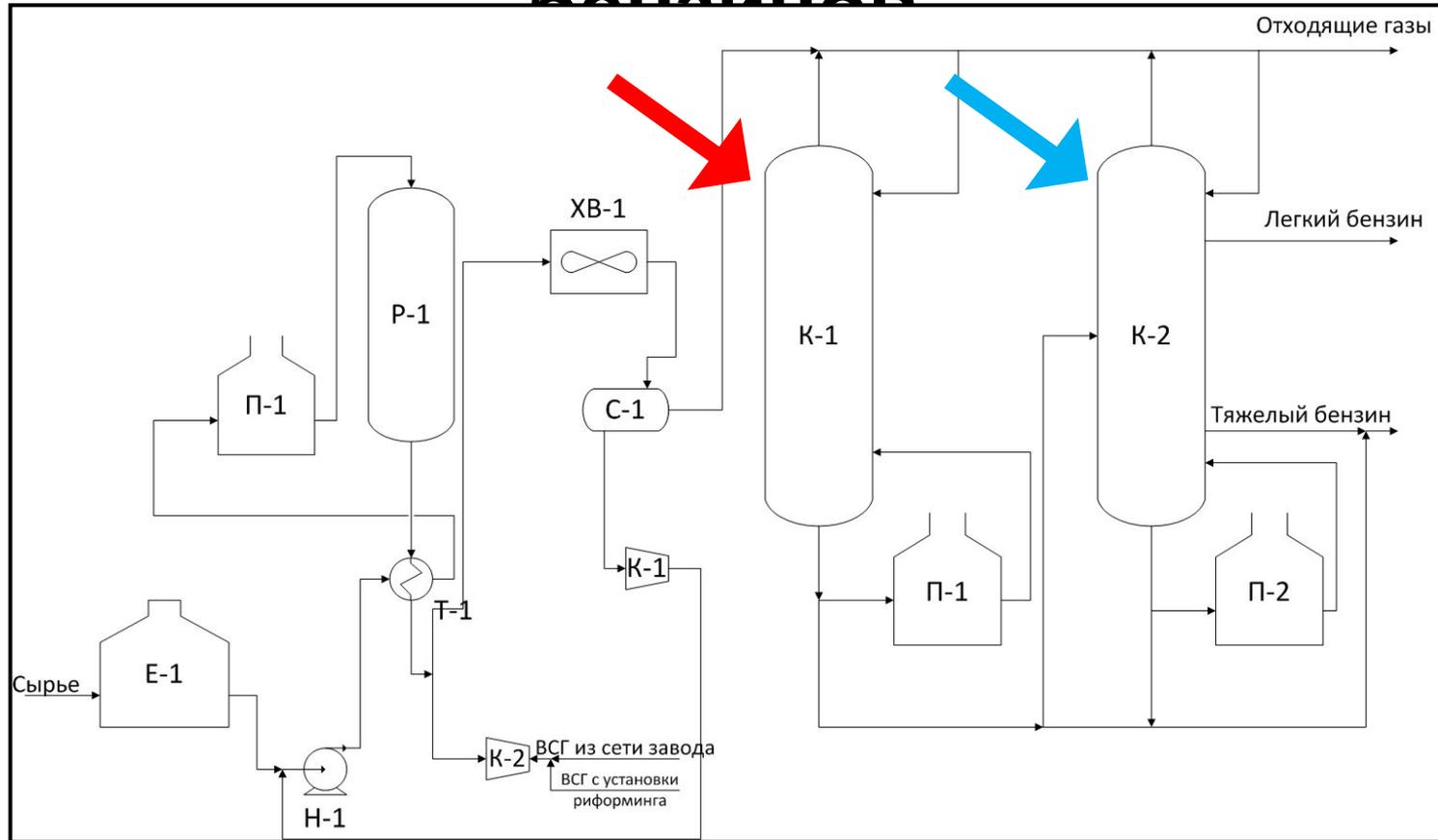
# Технология гидроочистки прямогонных бензинов



**Рисунок 9.** Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки прямогонных бензинов

Нагретая парогазовая смесь поступает в **реактор гидроочистки P-1**, где происходит реакция гидрогенизации сернистых соединений с образованием сероводорода. Газо-продуктовая смесь из реактора P-1 через теплообменник нагрева газо-сырьевой смеси T-1 поступает на охлаждение в **воздушный конденсатор-холодильник XB-1**, откуда направляется на разделение в **сепаратор C-1**.

# Технология гидроочистки прямогонных бензинов



**Рисунок 9.** Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки прямогонных бензинов

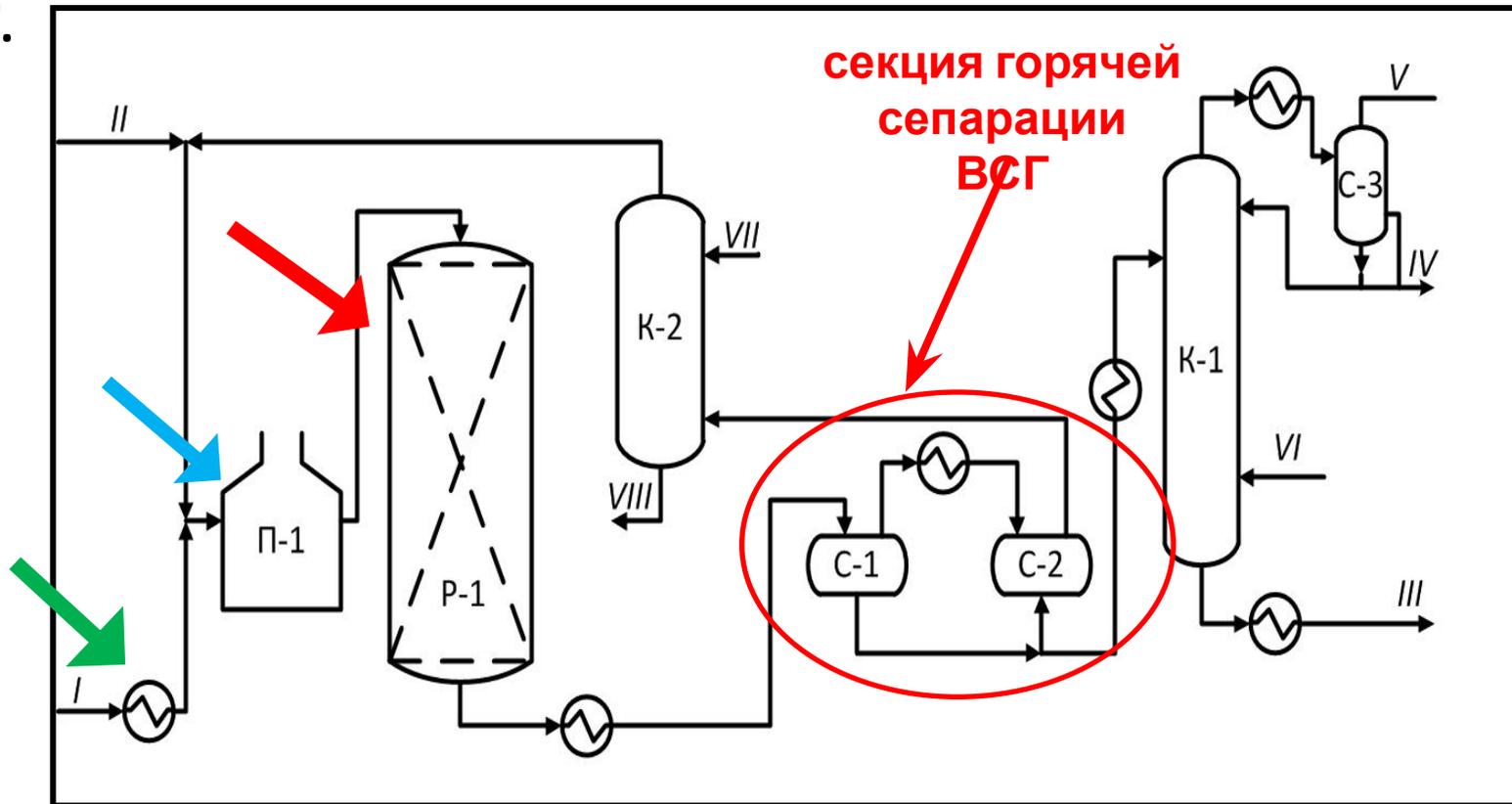
Гидрогенизат из C-1 поступает на 20-ю тарелку **отпарной колонны K-1**. Часть бензина с низа колонны K-1 подается в качестве горячей струи на нагрев в четырех поточную печь П-1 и далее в низ колонны. Остальное количество бензина под собственным давлением поступает в **колонну разделения бензина K-2** на 23-ю тарелку.



# Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000

Циркулирующий ВСГ смешивается с сырьем, смесь подогревается в **сырьевых теплообменниках** и **трубчатой печи П-1** до температуры реакции и поступает в **реактор гидроочистки Р-1**.

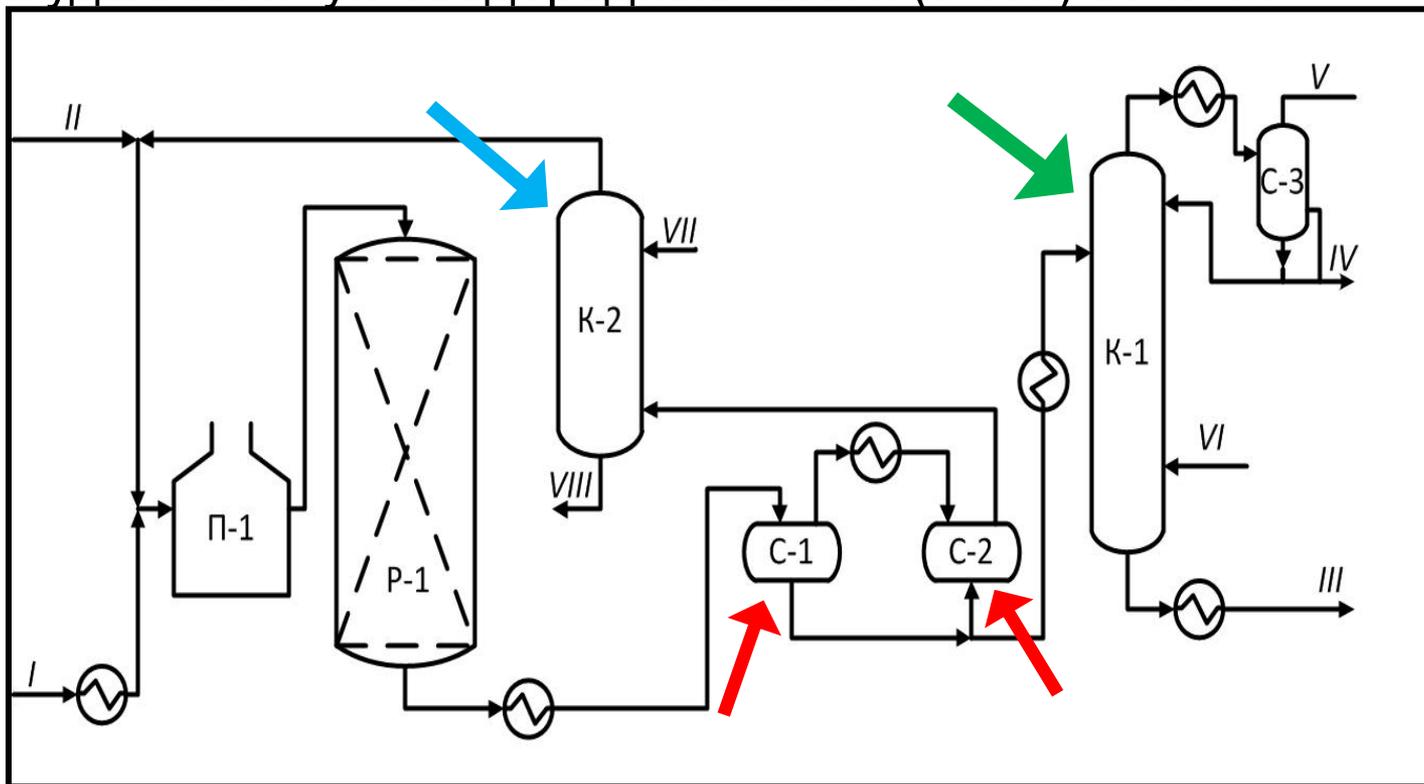
После реактора газопродуктовая смесь частично охлаждается в сырьевых теплообменниках и поступает в **секцию горячей сепарации ВСГ**.



# Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000

ВСГ, выводимый из холодного сепаратора, после очистки моноэтаноламином в абсорбере **K-2** подается на циркуляцию.

Гидрогенизаты **горячего (С-1)** и **холодного (С-2)** сепараторов смешиваются и направляются в **стабилизационную колонну K-1**, где подачей подогретого в **П-1** ВСГ из очищенного продукта удаляются углеводородные газы и (отгон) бензин.



# Технологические параметры процесса гидроочистки топливных фракций

- Водородсодержащий газ подаётся в количестве ***500 – 2000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>*** сырья;
- Температура процесса ***300 – 425 °С***;
- Объёмная скорость подачи сырья поддерживается в интервале ***2 – 5 ч<sup>-1</sup>***;
- Давление составляет около ***2 – 5 МПа***.



# Технологические параметры процесса гидроочистки топливных фракций

*Таблица 1.* Усредненные показатели работы современных промышленных установок гидрооблагораживания различных видов

Показатель	СЫРЬЯ Бензин (керосин )	Дизельно е топливо	Вакуумны й газойль	Нефтяны е остатки
Температура, °С	300-400	340-400	380-410	380-410
Давление, МПа	1,5-2,0	2,5-4,0	4,0-5,0	7,0-15,0
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	5,0-10,0	3,5-5,0	1,0-2,0	0,5-1,0
Циркуляция водородсодержащего газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	150	200	500	До 1000
Остаточное содержание серы, %	0,0001	0,1-0,2	0,1-0,5	0,3-0,5
Степень обессеривания, %	99	92-97	85-95	70-75
Ресурс службы катализатора, т сырья/ кг	100	150-200	50-80	–
Срок службы катализатора, годы	5-8	4-6	2-4	1-2

# Парциальное давление водорода и кратность циркуляции ВСГ

- При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода.
- Концентрация водорода в ВСГ составляет **60-90 % об.**
- Чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции.
- Кратность циркуляции ВСГ влияет на время



# Технологические параметры процесса гидроочистки топливных фракций

**Таблица 2.** Материальный баланс установок гидроочистки бензина (I), керосина (II), дизельного топлива (III) и вакуумного дистиллята (IV)

<b>Взято, %</b>	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>
Сырье	100	100	100	100
Водород 100 % на реакцию	0,15	0,25	0,4	0,65
<b>Всего</b>	100,15	100,25	100,40	100,65
<b>Получено, %</b>				
Гидроочищенное топливо	99	97,9	96,9	86,75
Дизельная фракция	–	–	–	9,2
Отгон (бензин)	–	1,1	1,3	1,3
Углеводородный газ	0,65	0,65	0,6	1,5
Сероводород	–	0,2	1,2	1,5
Потери	0,5	0,4	0,4	0,4
<b>Всего</b>	100,15	100,25	100,4	100,65

# Технологические параметры эксплуатации различных установок ГИДРООЧИСТКИ

Показатель	Л-24-6	Л-24-7, ЛЧ-24-7	Секция ГО ЛК-6у	ЛЧ-24-2000
Мощность по сырью, тыс. т/год				
проектная	900	1200	2000	2000
фактическая	1200-1500	1500-2000	2000	2000
Давление, МПа	2,8-3,7	2,8-4,0	5,2-5,5	5
Температура, °С	340-400	340-400	350-400	360-400
Циркуляция водородсодержащего газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	250-300	200-350	350-500	250
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	3-5	3-5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % мас.	95,3	97	95,3	97
Содержание серы, %				
в сырье	0,6-1,6	0,6-1,6	0,6-1,6	0,8
в гидрогенизате	0,1-0,2	0,1-0,2	0,12-0,16	0,15

Спасибо за внимание

# Список использованных ИСТОЧНИКОВ

1. <http://chemanalytica.com>.
2. Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив. - Л.: Химия, 1977. - 158 с.
3. Вайль Ю.К., Пугач И.А., Золотников М.Л. Гидропереработка остаточных видов сырья: Тематический сборник. Сер. «Переработка нефти». М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984. - 76 с.
4. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987. - 222 с.
5. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. - Л.: Химия, 1985. - 471 с.
6. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г.А. Ластовкина Л.: Химия, 1986. - 648 с.
7. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти: Уч. Пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002 . – 672 с.
8. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и газа. - М.:Химия, 2001. – 568 с.
9. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника. ООО «ТУМА ГРУПП, 2001. – 384 с.
10. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. – М.: Химия, 2011.-328 с.

# Глоссарий

**Сепаратор** — аппарат, предназначенный для разделения жидкой и паровой фаз (например, бензиновой фракции и углеводородных газов). В процессе работы любого сепаратора не происходит изменения химического состава разделяемых веществ.

**Абсорбер** — аппарат для поглощения газов, для разделения газовой смеси на составные части растворением одного или нескольких компонентов этой смеси в жидкости, называемой абсорбентом (поглотителем). Абсорбер обычно представляет собой колонку с насадкой или тарелками, в нижнюю часть которой подается газ, а в верхнюю — жидкость; газ удаляется из абсорбера сверху, а жидкость — снизу.

**Кратность циркуляции ВСГ** — Определяется как отношение объема циркулирующего газа, приведенного к нормальным условиям ( $0^{\circ}\text{C}$ ;  $0,1\text{ МПа}$ ), к объему сырья, проходящего через реактор в единицу времени ( $\text{м}^3/\text{м}^3$  сырья).

**Объемная скорость подачи сырья** — это количество объемов сырья, проходящего через объем катализатора в единицу времени.

# Глоссарий

**Каталитический реактор гидроочистки** — самый ответственный аппарат среди другой аппаратуры технологической схемы, представляет собой аппарат непрерывного действия с неподвижными слоями катализатора (до 5 слоев) и аксиальным (вдоль оси аппарата) вводом сырья.

**Ароматические углеводороды** — органические соединения, состоящие из углерода и водорода и содержащие бензольные ядра, наиболее распространенными являются бензол, толуол, ксилол.

**Непредельные (ненасыщенные) углеводороды** — углеводороды с открытой цепью, в молекулах которых между атомами углерода имеются двойные или тройные связи, например, бутилен, ацетилен и др.

**Серосодержащие (сероорганические) соединения** — химические соединения, содержащие в молекуле связь углерод — сера (сульфиды, меркаптаны и др.)

**Прямогонные бензины** — это фракции прямой перегонки нефти с интервалом кипения **32-180 °С**.

**Отпарная колонна** — теплообменный аппарат для выделения из жидких смесей легколетучих примесей (растворенных газов).

**Поршневой компрессор** — устройство для сжатия и подачи водородсодержащего газа под давлением.

# Глоссарий

**Теплообменник** — устройство, в котором осуществляется передача теплоты от горячего теплоносителя к холодному.

**Трубчатая печь** — аппарат для высокотемпературного нагрева нефти и нефтепродуктов в процессе их переработки.

**Гидрогенизат** — продукт, полученный в процессе гидроочистки прямогонных топливных фракций нефти или вторичных бензинов.

**Нестабильный гидрогенизат** — продукт, полученный в процессе гидроочистки прямогонных топливных фракций нефти или вторичных бензинов и содержащий некоторое количество растворенных газов.

**Стабильный гидрогенизат** — продукт, полученный в процессе гидроочистки прямогонных топливных фракций нефти или вторичных бензинов и прошедший стадию стабилизации, т. е. выделения углеводородных газов.

# Глоссарий

**Стабилизация гидрогенизата** — процесс выделения из полученного в результате гидроочистки продукта легких углеводородных газов путем ректификации.

**МЭА (моноэтаноламин)** — вещество, применимое для очистки углеводородных газов от сероводорода, образующегося в процессе гидроочистки.

**Регенерация** — процесс восстановления эксплуатационных свойств катализаторов, в частности гидроочистки, путем выжига с их поверхности кокса.

**Парциальное давление** — давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объём, равный объёму смеси при той же температуре.

**Термопара** — промышленный датчик температуры.

**Штуцер** — соединительный короткий отрезок трубы (патрубок), ввертываемый, привариваемый или припаиваемый к трубопроводам, резервуарам и т.д.

# Глоссарий

***Водородсодержащий газ (ВСГ)*** — смесь углеводородных газов (метана, этана, пропана, бутана) и водорода, причем содержание водорода от **70** до **90 %**.

***Циркуляционный ВСГ*** — обычно в процессе гидроочистки используется водородсодержащий газ, полученный в других процессах (например, в процессе каталитического риформинга). При этом контур ВСГ является замкнутым, он циркулирует по схеме гидроочистка — риформинг.

***Газопродуктовая смесь*** — продукты, полученные в процессе гидроочистки, представляющие собой смесь углеводородов, которые при температуре выхода из реактора находятся в газообразном состоянии.