

# **ГИДРООЧИСТКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

# **ПЛАН ЛЕКЦИИ**

- 1 Теоретические сведения**
- 2 Основные факторы процесса**
- 3 Регенерация катализатора**
- 4 Описание установки ГО**

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Среди химических процессов гидрогенизационные занимают до 60 % от общего объема переработки нефти.

## Основное назначение:

- Удаление гетероатомных соединений;
- Селективное гидрирование;
- Крекинг.

Доля сернистых и высокосернистых нефтей (более 2% масс. S) от общего объема переработки составляет более 83 %.

# ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

- ▣ Они доминируют среди вторичных процессов нефтепереработки.
- ▣ **Это обусловлено:**

- увеличением доли сернистых и высокосернистых нефтей в процессах переработки,

- ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов,

- развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, которые требуют глубокого обессеривания сырья,

- необходимостью углубления переработки нефти.

# КЛАССИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

## 1. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья

- Гидроочистка топливных фракций
- Гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций

# КЛАССИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

## 2. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации нефтяного сырья

- Селективный гидрокрекинг
- Легкий гидрокрекинг
- Глубокий гидрокрекинг
- Гидродеароматизация

# ДОЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА НПЗ В %

№	Гидрокаталитические процессы	США	Западная Европа	Россия
1	Гидрообессебривание нефтяных остатков, %	2,2	4,1	-
	млн.т/г	20,4	29,9	-
2	Гидроочистка, %	60,1	52,9	28,5
	млн.т/г	537,7	389,4	83,8
3	Гидрокрекинг, млн.т/г	92,42	84,5	10,3
4	Изомеризация, %	2,7	2,7	2,2
	млн.т/г	24,34	19,49	6,46

# КЛАССИФИКАЦИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

## Основные цели гидроочистки топливных фракций

The image contains four identical, vertically stacked elements. Each element consists of a white rounded rectangular box with a black border, positioned on the left. To the right of each box is a horizontal gray bar that extends to the right edge of the frame. The boxes and bars are empty, serving as a template for text.



# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

## Химизм процесса гидроочистки

Гетероатомные соединения подвергаются гидрогенолизу быстрее, чем углеводороды

Гетероатомы удаляются из сырья гидроочистки в виде

- Сероводорода
- Аммиака
- Воды

Легче всего удаляется сера, затем кислород, наиболее устойчив азот

Кроме удаление гетероатомных соединений происходит насыщение непредельных углеводородов (алкенов, алкадиенов и, частично, ароматических углеводородов).

# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

Основные реакции гидрообессеривания *связаны с разрывом связи*

- углерод – сера

- углерод-азот

- углерод-кислород

и насыщением свободных валентных связей водородом.

Одновременно происходит *насыщение водородом олефиновых двойных связей* у тиофенов.

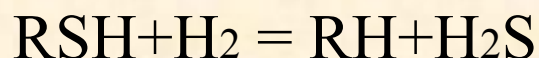
Ароматические кольца, например, у бензотиофенов при этом, как правило, не насыщаются. Исключение составляют дибензотиофены.

*С-С* *связи практически не разрываются*

# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

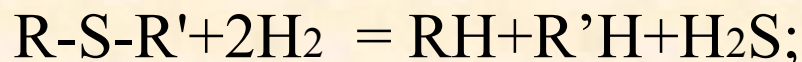
## Серосодержащие соединения

меркаптаны

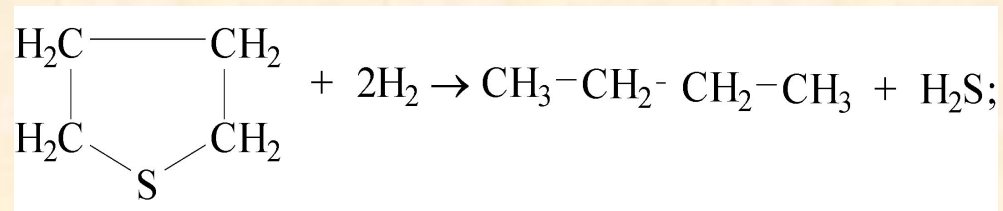


- сульфиды

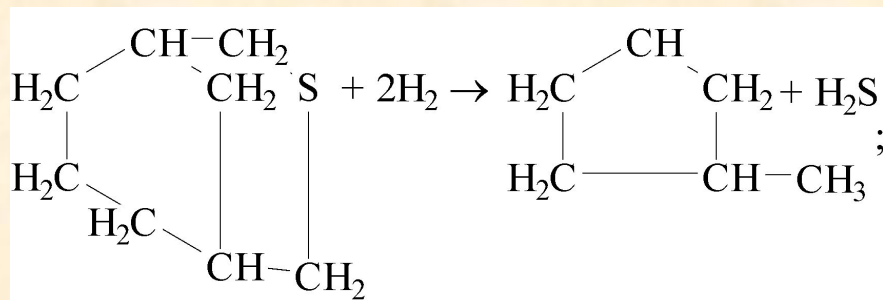
а) ациклические



б) моноциклические

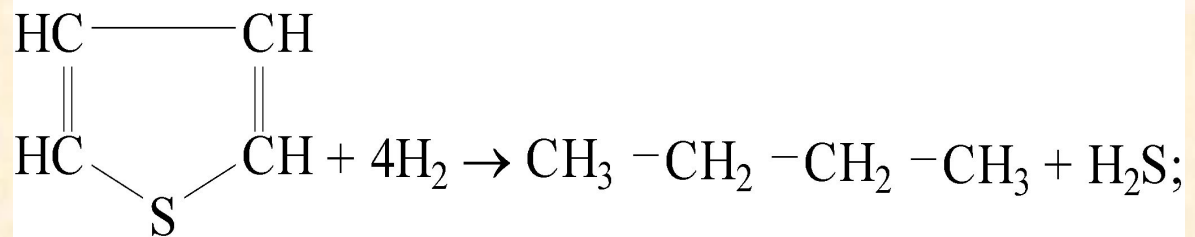


в) бициклические

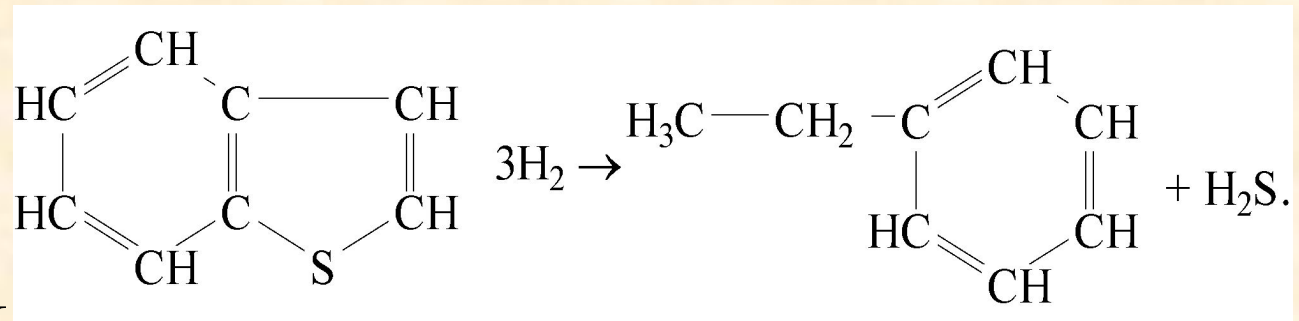


# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

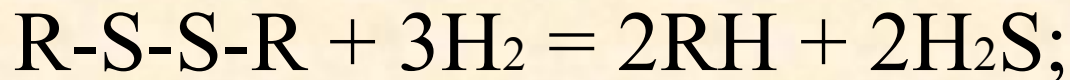
- тиофены



- бензотиофены



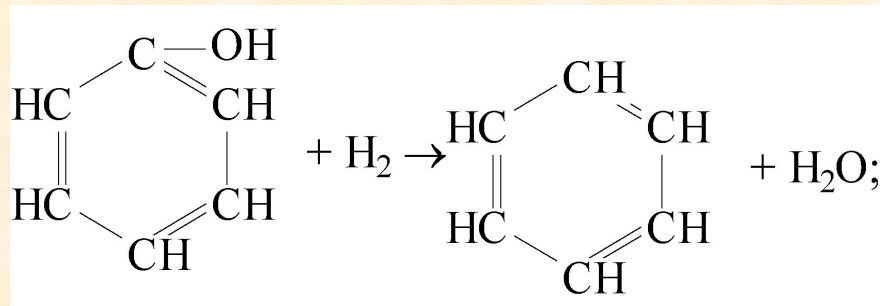
- дисульфиды



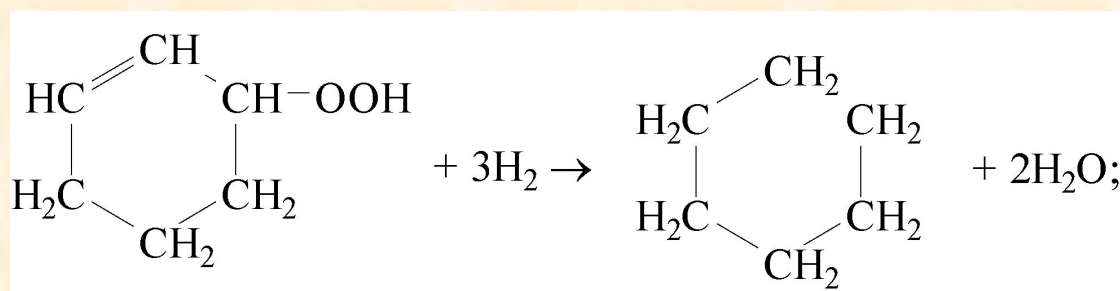
# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

## Кислородсодержащие соединения

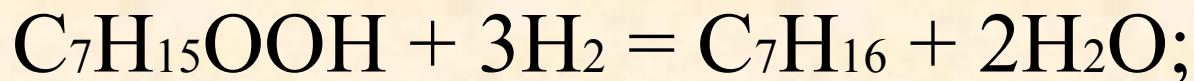
- фенолы



- КИСЛОТЫ



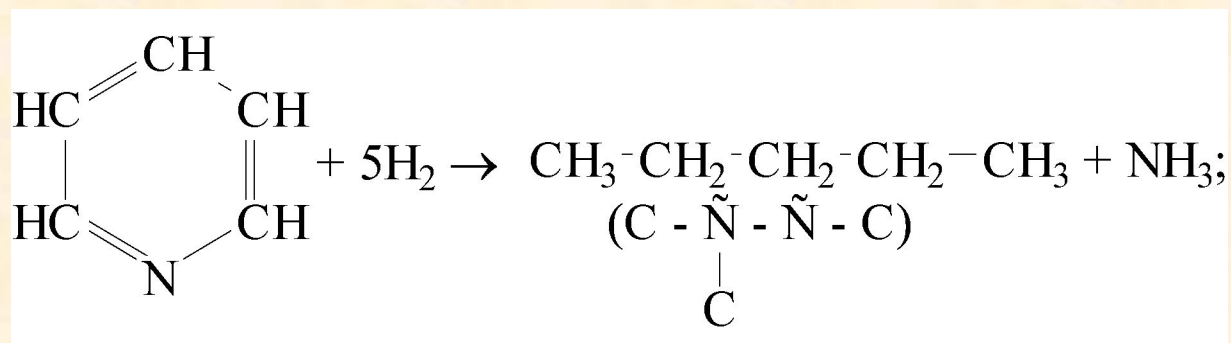
- гидроперекись гептана



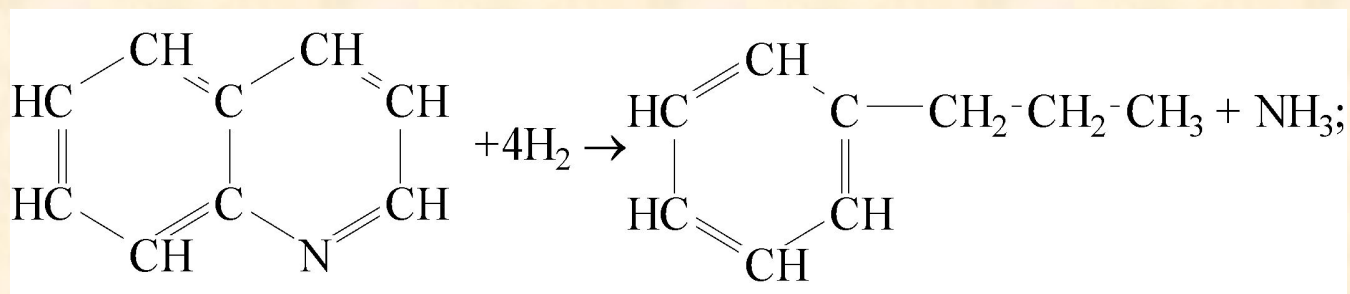
# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

## Азотсодержащие соединения

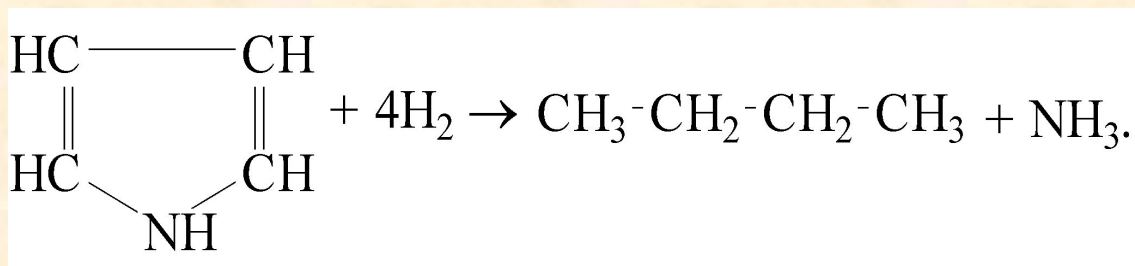
- пиридин



- хинолин



- пиррол



# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

**В процессе гидроочистки одновременно протекают многочисленные реакции углеводородов**

- *изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов*
- *насыщение непредельных*
- *гидрокрекинг и др.*

Изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов происходит при любых условиях обессеривания

Интенсивность гидрокрекинга усиливается с повышением температуры и давления.



# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

Легче всего гидрируются алифатические соединения (меркаптаны, сульфиды и другие) и труднее всего - тиофены.

При одних и тех же условиях гидроочистки **степень гидрирования** алифатических сернистых соединений достигает 95%, степень гидрирования тиофенов составляет от 40 до 50 %.

**На степень обессеривания** преобладающее влияние оказывает молекулярная масса соединения

*Чем выше молекулярная масса и степень ароматичности сернистых соединений – тем труднее они гидрируются*

**Скорость гидрообессеривания** уменьшается с увеличением молекулярной массы нефтяных фракций.



# ХИМИЗМ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

1) На кинетику гидрогенолиза оказывают влияние тип и строение гетероорганических соединений.

2) Скорость гидрогенолиза возрастает в ряду:

**Тиофены → Тиофаны → Сульфиды → Дисульфиды → Меркаптаны**

3) С увеличением числа ароматических и нафтеновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность падает.

4) Реакционная способность падает в ряду (при одинаковом строении):

**Сероорганические → Кислородорганические → Азоторганические**

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## 1 Качество сырья

Гидроочистке подвергают ***все*** дистиллятные фракции:

1 ***С утяжелением сырья*** в нём повышается содержание стабильных или устойчивых серосодержащих соединений поэтому для переработки такого сырья требуются более жесткие условия.

2 ***Чем больше молекулярная масса*** серосодержащих соединений, тем больше их стабильность.

3 При вовлечении в переработку ***вторичных дистиллятов***:

- Увеличивается расход водорода (т.к. возрастает количество непредельных в сырье);
- Происходит осмоление аппаратуры;
- Необходимо разбавлять вторичные дистилляты прямыми.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## 1 Качество сырья

- Более легкие дистилляты (бензин) легче подвергаются гидроочистке
- С утяжелением сырья степень обессеривания снижается, но и снижаются требования к остаточному содержанию сернистых соединений в продукте

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## 2 Катализаторы

1) В качестве катализаторов гидрогенизационных процессов используются *оксиды металлов*

(Co, Ni, Mo)

2) *Катализаторы - бифункциональные.*

- Кислотная функция - оксид *Al*. Происходит реакция распада гетероатомных соединений.

- На окислительно-восстановительных центрах протекает реакция гидрирования.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## КАТАЛИЗАТОРЫ

**Никель, кобальт, платина или палладий** придают катализаторам *дегидро-гидрирующие свойства*.

**Молибден, вольфрам и их оксиды** являются n-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к *реакциям окисления - восстановления* обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, *гомолитическому распаду органических молекул*.

**Mo и W** значительно уступают по дегидрогидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## КАТАЛИЗАТОРЫ

Сульфиды Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обуславливает протекание *гетеролитических (ионных) реакций*, расщепление C-S, C-N и C-O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает смесям и сплавам *бифункциональные свойства* - способность осуществлять *одновременно и гомолитические и гетеролитические реакции* и стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.



# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## КАТАЛИЗАТОРЫ

**Применение носителей** *позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах* (важно при использовании дорогостоящих металлов).

**Нейтральные носители**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  не придают катализаторам каталитических свойств.

**Кислотные носители** - синтетические аморфные алюмосиликаты, цеолиты, силикаты и фосфаты магния и циркония придают дополнительные свойства в реакциях изомеризации и крекинга.

В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде **таблеток, шариков или микросфер**.

**Носители**, обладают преимущественно кислотными свойствами.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

В мировой практике **наиболее распространены** в гидрогенизационных процессах **АКМ, АНМ** и смешанные **АНКМ**, а также **АНМС** катализаторы.

В последние годы распространение получают **цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания.**

**Активность АКМ и АНМ** зависит от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов. В отечественных катализаторах – 16%, в зарубежных – 16 – 21%.

**АКМ и АНМ** катализаторы гидроочистки - содержат 2-4 % масс. Со или Ni и 9-15 % масс. MoO<sub>3</sub> на активном γ-оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub>, их каталитическая активность существенно возрастает.



# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## КАТАЛИЗАТОРЫ

### АКМ

- высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений
- обладает достаточно высокой термостойкостью
- достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья
- применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти
- большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

### АНМ

- по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений
- менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений
- несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## КАТАЛИЗАТОРЫ

### АНМС

- Имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ.
- Изготавливается добавлением к носителю ( $\gamma$ -оксиду алюминия) 5-7 % масс. диоксида кремния.
- Увеличивается его механическая прочность и термостойкость.
- Незначительно улучшается гидрирующая активность.

### ГО-70 и ГО-117

- отличаются большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28 % масс.)
- несколько больше каталитическая активность
- повышенная механическая прочность.

### ГС-168ш и ГК-35

- промотированы соответственно алюмосиликатом и цеолитом типа Y
- обладают повышенной расщепляющей активностью
- могут использоваться для гидрооблагораживания дизельных и газойлевых фракций
- их применение позволило увеличить объемную скорость процесса, снизить температуру процесса, увеличить производительность на 10–20 % и увеличить межремонтный пробег в 2–4 раза.

# ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Показатели	Марки катализаторов					
	АНМС	АКМ	ГО-117	ГС-168	ГКД-202	ГК-35
Очищаемое сырье*	Б, К, Д	Б, К, Д	ВД	Д, ВД	Д	Д
Насыпная плотность, кг/л	0,6–0,7	0,6–0,7	0,75	0,72	0,80	0,8–0,9
Содержание, %:						
оксида кобальта (II)	–	4,0	–	–	0,4	–
оксида никеля (II)	4,0	–	7,0	3,5	5,0	7–8,5
триоксида молибдена	12	12	21	14,5	13	18–19,5
диоксида кремния	5–7	5–7	–	–	–	–
оксида натрия, не более	0,08	0,08	0,08	–	0,4	0,4
оксида железа, не более	0,16	0,16	0,16	–	–	–
Относительная активность по обссериванию, %, не менее	95	95	–	–	92	85

\* Б – бензин, К – керосин, Д – топливо, ВД – вакуумный дистиллят.



# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## 3 Температура

Температура составляет 360...420°C

*С уменьшением температуры* замедляется скорость основных реакций.

Верхний предел температуры ограничивается усилением реакций крекинга который приводит

- к уменьшению выхода целевого продукта;
- к возрастанию выхода газов;
- к ускорению реакций уплотнения (образованию кокса на катализаторе);
- к увеличению расхода водорода.

*Суммарный тепловой эффект положительный.* С увеличением содержания в сырье ненасыщенных компонентов тепловой эффект будет выше.

*Требуется отвод тепла*

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## 4 Давление

Гидроочистку проводят при *давлении 2,0-6,0 МПа.*

При этом парциальное давление водорода составляет *1,5-3,7 МПа.*

*С увеличением давления* увеличивается степень очистки сырья, а также увеличивается межрегенерационный пробег установок.

*Чем тяжелее сырье тем выше давление.*

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА

## 5 Кратность циркуляции ВСГ

Кратность циркуляции ВСГ ( $K_{\text{ВСГ}} = V_{\text{ВСГ}} / V_{\text{С}}$ ), в зависимости от качества сырья, изменяется в пределах  
**от 150 до 1000 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.**

Повышенную  $K_{\text{ВСГ}}$  применяют для утяжеленного сырья.

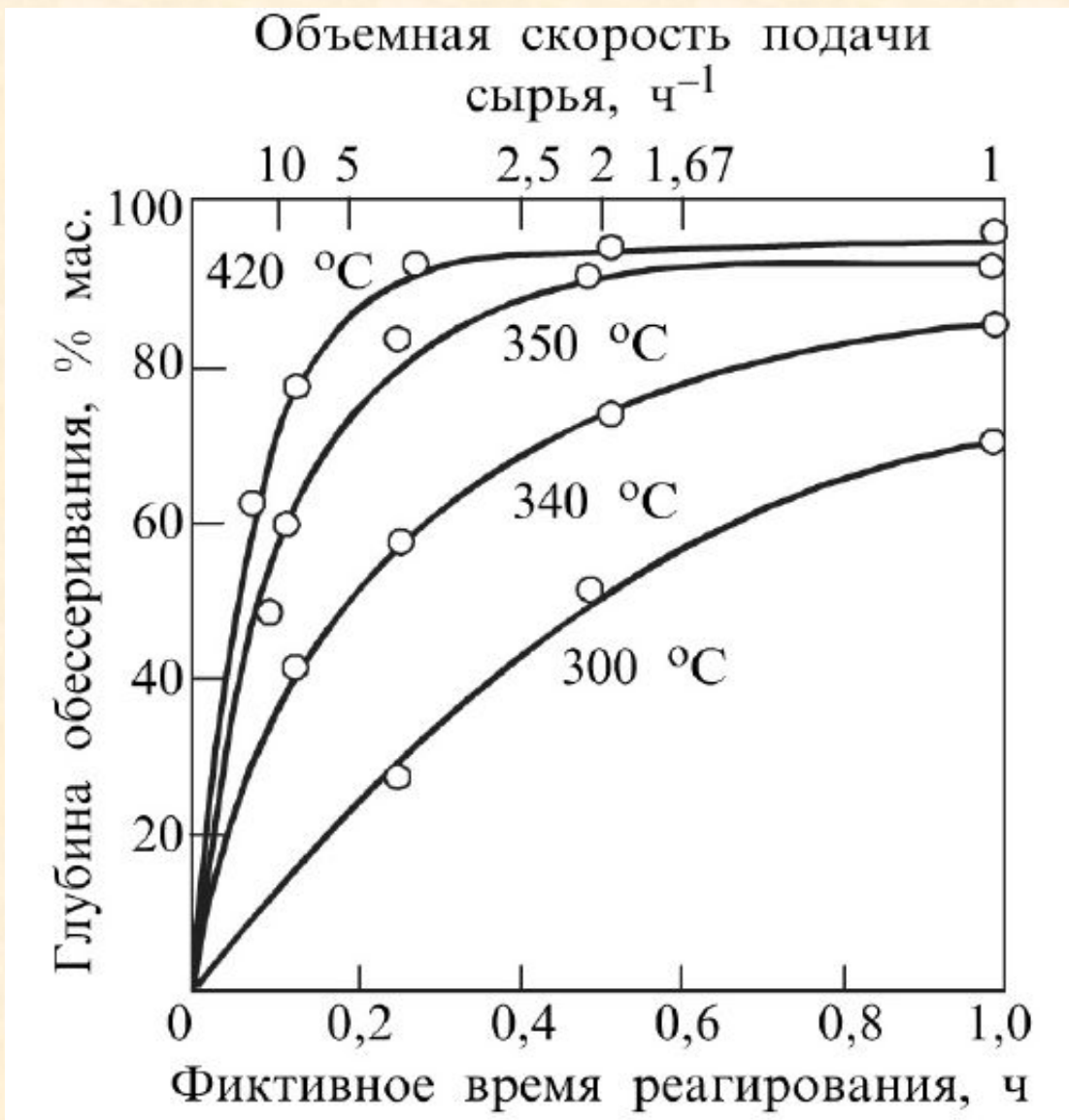
В ходе процесса водород расходуется по следующим направлениям:

- На реакции гидрирования гетероатомных соединений
- Насыщения алкенов и диенов

В ходе процесса концентрация  $\text{H}_2$  в ВСГ падает, часть циркулирующего ВСГ отводят с установки в виде отдува и эту часть восполняют свежим ВСГ сохраняя оптимальную  $K_{\text{ВСГ}}$ .

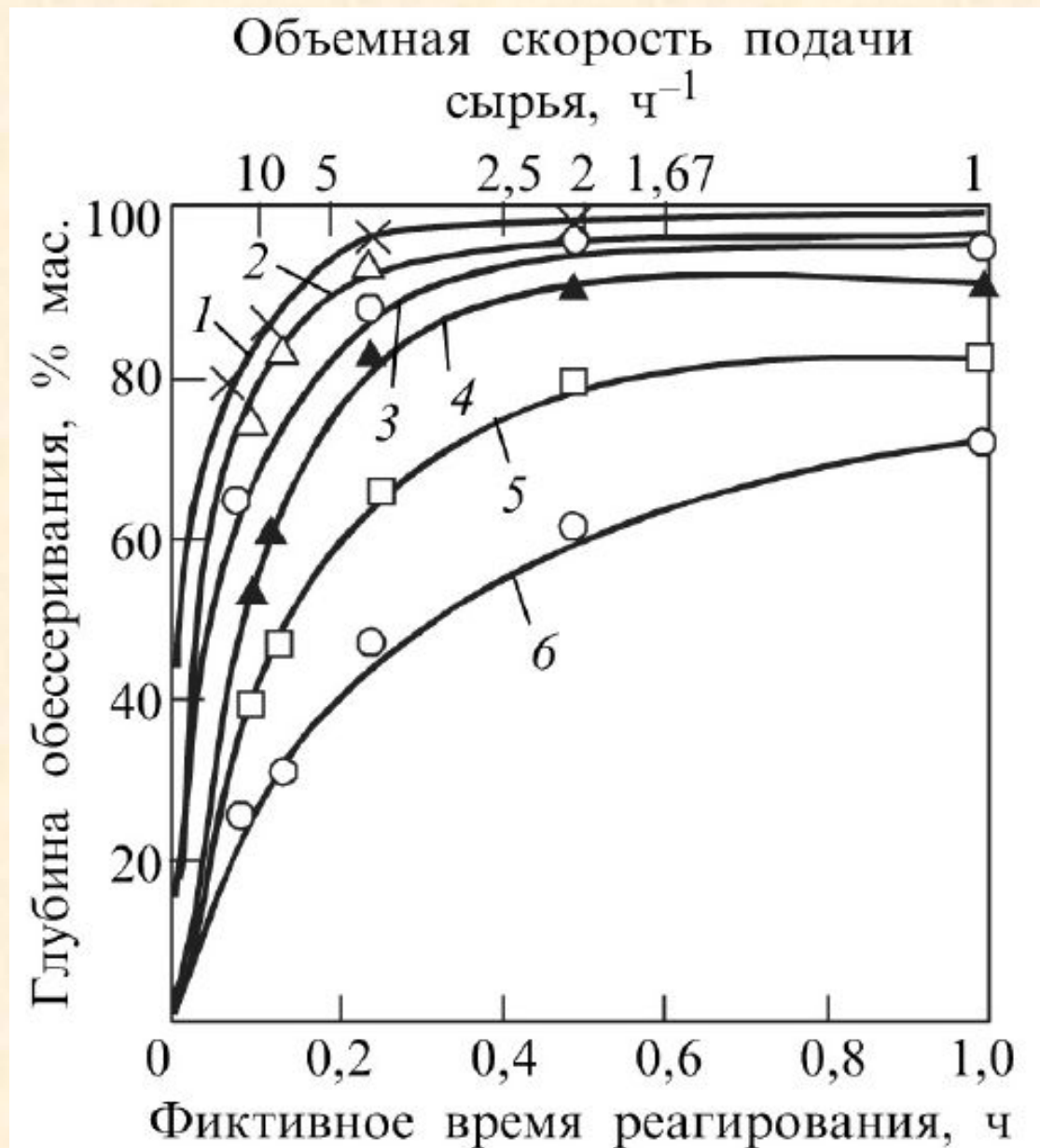
*Водород растворяется в гидрогенизате*, причем чем больше давление и тяжелее сырье, тем выше эта статья расхода.

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА



$P = 4 \text{ МПа.}$

# ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССА



$t = 380 \text{ } ^\circ\text{C}$

Давление

1 – 15 МПа.

2 – 10 МПа.

3 – 4 МПа.

4 – 2,2 МПа.

5 – 1,1 МПа.

6 – 0,55 МПа.



# **УСРЕДНЕННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАБОТЫ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ**

<b>Показатель</b>	<b>Бензин (керосин)</b>	<b>Дизельное топливо</b>	<b>Вакуумный газойль</b>	<b>Нефтяные остатки</b>
Температура, оС	<b>300-400</b>	<b>340-400</b>	<b>380-410</b>	<b>380-410</b>
Давление, МПа	<b>1,5-2,0</b>	<b>2,5-4,0</b>	<b>4,0-5,0</b>	<b>7,0-15,0</b>
Объемная скорость подачи сырья, ч-1	<b>5,0-10,0</b>	<b>3,5-5,0</b>	<b>1,0-2,0</b>	<b>0,5-1,0</b>
Циркуляция ВСГ, м3/м3	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>500</b>	<b>До 1000</b>
Остаточное содержание серы, %	<b>0,0001</b>	<b>0,1-0,2</b>	<b>0,1-0,5</b>	<b>0,3-0,5</b>
Степень обессеривания, %	<b>99</b>	<b>92-97</b>	<b>85-95</b>	<b>70-75</b>
Срок службы катализатора, лет	<b>5-8</b>	<b>4-6</b>	<b>2-4</b>	<b>1-2</b>
Число регенераций	<b>2-3</b>	<b>2-4</b>	<b>2-3</b>	<b>1-2</b>

# РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

## Причины потери активности катализаторов

<p><b>Повышенная температура</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Образование кокса, газа.</li><li>- При температуре выше 760оС активный оксид никеля на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат никеля</li><li>- Происходит спекание катализатора и уменьшается его активная поверхность</li></ul>
<p><b>Потеря активного компонента катализатора</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- При температуре около 600оС испаряется триоксид молибдена</li></ul>
<p><b>Низкая скорость десорбции образующихся продуктов</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Образование кокса за счет недостаточного парциального давления водорода</li></ul>

# РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Наивысшей активностью обладают

*дисульфид молибдена* ( $MoS_2$ ) и

*смешанный сульфид никеля* ( $NiS+NiS_2$ )

Катализаторы нуждаются в предварительном

*осернении*

В процессе эксплуатации катализатор

постепенно теряет свою активность в

результате закоксовывания и отложения на его

поверхности металлов сырья.

# РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают **регенерации окислительным выжигом кокса**.

В зависимости от состава катализатора применяют *газовоздушный* или *паровоздушный* способ регенерации.

Цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга *нельзя подвергать паровоздушной регенерации*.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 550 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесью поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

# РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА

## Газовоздушная регенерация

- Газовоздушная смесь – азот + 0,5% кислорода (во избежание перегрева)
- В конце регенерации – содержание кислорода до 2%.
- Давление – 3-4 МПа
- Время регенерации – 100-120 часов

## Паровоздушная регенерация

- Давление – близкое к атмосферному
- Расход пара – 350-900 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> катализатора
- Время регенерации сокращается

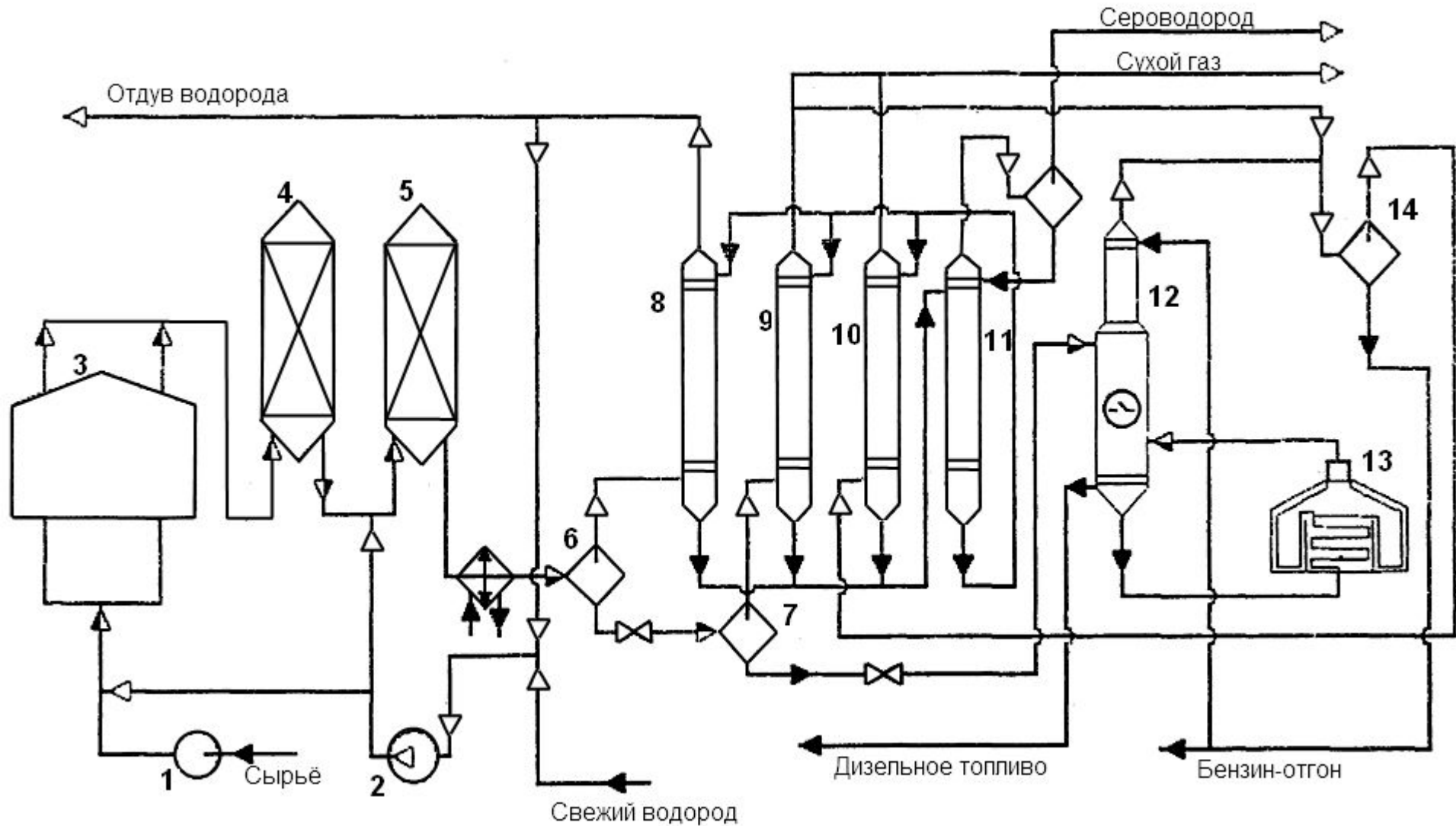
Катализатор выгружают и просеивают (на шары, катализатор, пыль)

# СТАДИИ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

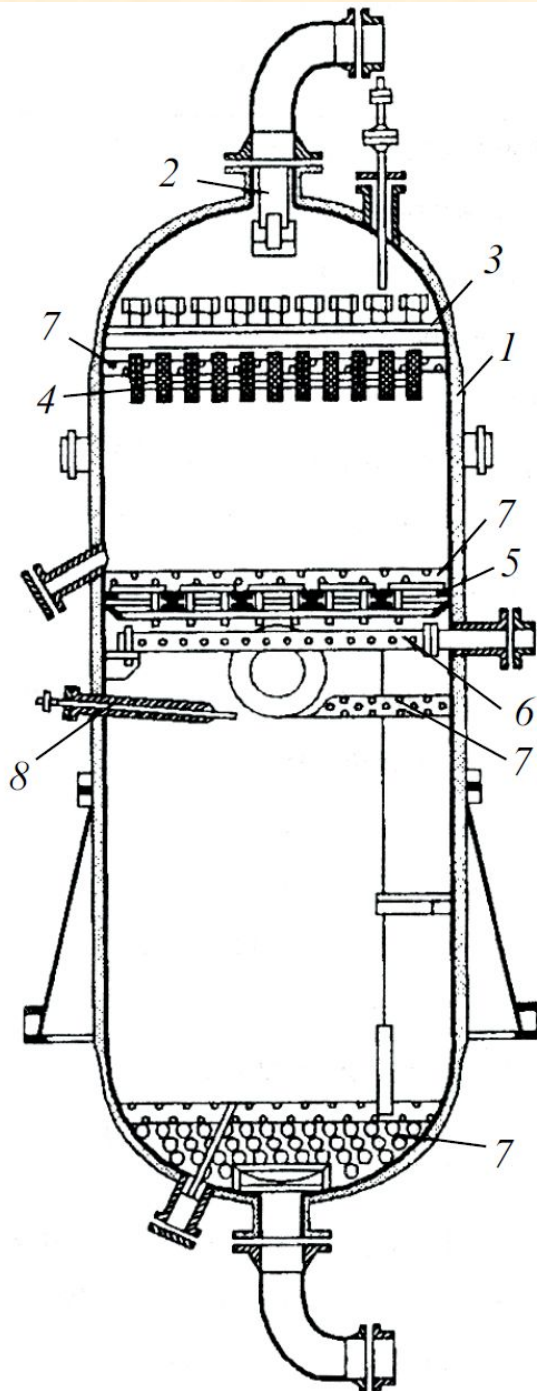
<b>1 стадия</b>	<b>гидроочистка топлива (бензина, керосина, дизельного топлива) от сернистых соединений в реакторе со стационарным слоем катализатора;</b>
<b>2 стадия</b>	<b>стабилизация полученного в реакторах катализата;</b>
<b>3 стадия</b>	<b>очистка ЦВСГ раствором МЭА или МДЭА в абсорберах.</b>



# УСТАНОВКА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА



# РЕАКТОР ГИДРООЧИСТКИ ДТ С АКСИАЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ СЫРЬЯ



- 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.

**Проблема** – водородная кристаллизация (повышенная хрупкость металла как следствие периодическая дефектоскопия аппарата)



# ПРИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫХ ТОПЛИВ

<b>Взято</b>	<b>Б</b>	<b>К</b>	<b>ДТ</b>	<b>ВГ</b>
<b>Сырьё</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Н<sub>2</sub> 100%-ный на реакцию</b>	<b>0,15</b>	<b>0,25</b>	<b>0,40</b>	<b>0,65</b>
<b>Итого</b>	<b>100,15</b>	<b>100,25</b>	<b>100,40</b>	<b>100,65</b>
<b>Получено</b>				
<b>Гидроочищенное топливо</b>	<b>99,0</b>	<b>97,9</b>	<b>96,9</b>	<b>86,75</b>
<b>Дизельная фракция</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>9,2</b>
<b>Отгон</b>	<b>-</b>	<b>1,1</b>	<b>1,3</b>	<b>1,3</b>
<b>Углеводородный газ</b>	<b>0,65</b>	<b>0,65</b>	<b>0,6</b>	<b>1,5</b>
<b>Сероводород</b>	<b>-</b>	<b>0,2</b>	<b>1,2</b>	<b>1,5</b>
<b>Потери</b>	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>
<b>Итого</b>	<b>100,15</b>	<b>100,25</b>	<b>100,40</b>	<b>100,65</b>

# ТИПЫ ДЕЙСТВУЮЩИХ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА (РОССИЯ И СНГ)

Тип установки	Период сооружения	Число	Доля общей мощности, %
Л-24-5, Л-24-6, Л-24-7, Л-24-8	1963-1975	35	50
Л-24-9, секция 300-1 уст. ЛК-бу	1975-1986	8	25
Л-24-2000	1980-1995	8	25

# ГО-3 ОАО «ГАЗПРОМ НЕФТЕХИМ САЛАВАТ»

## ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ГО-3 (ЛЧ-24-7)

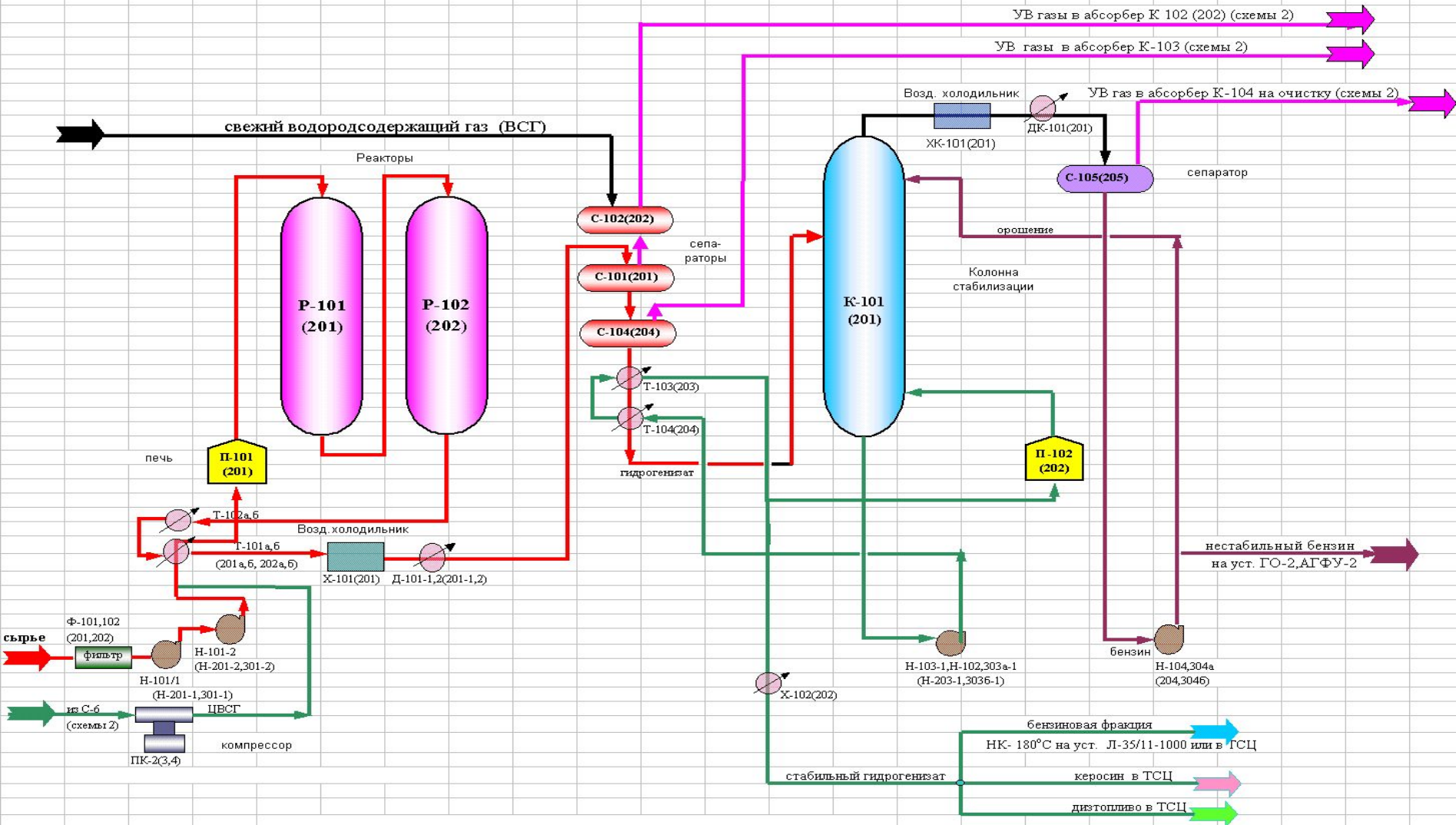


Схема 1. Блок стабилизации

# ГО-3 БЛОК ОЧИСТКИ ГАЗОВ

Принципиальная технологическая схема установки ГО-3 (ЛЧ-24-7)

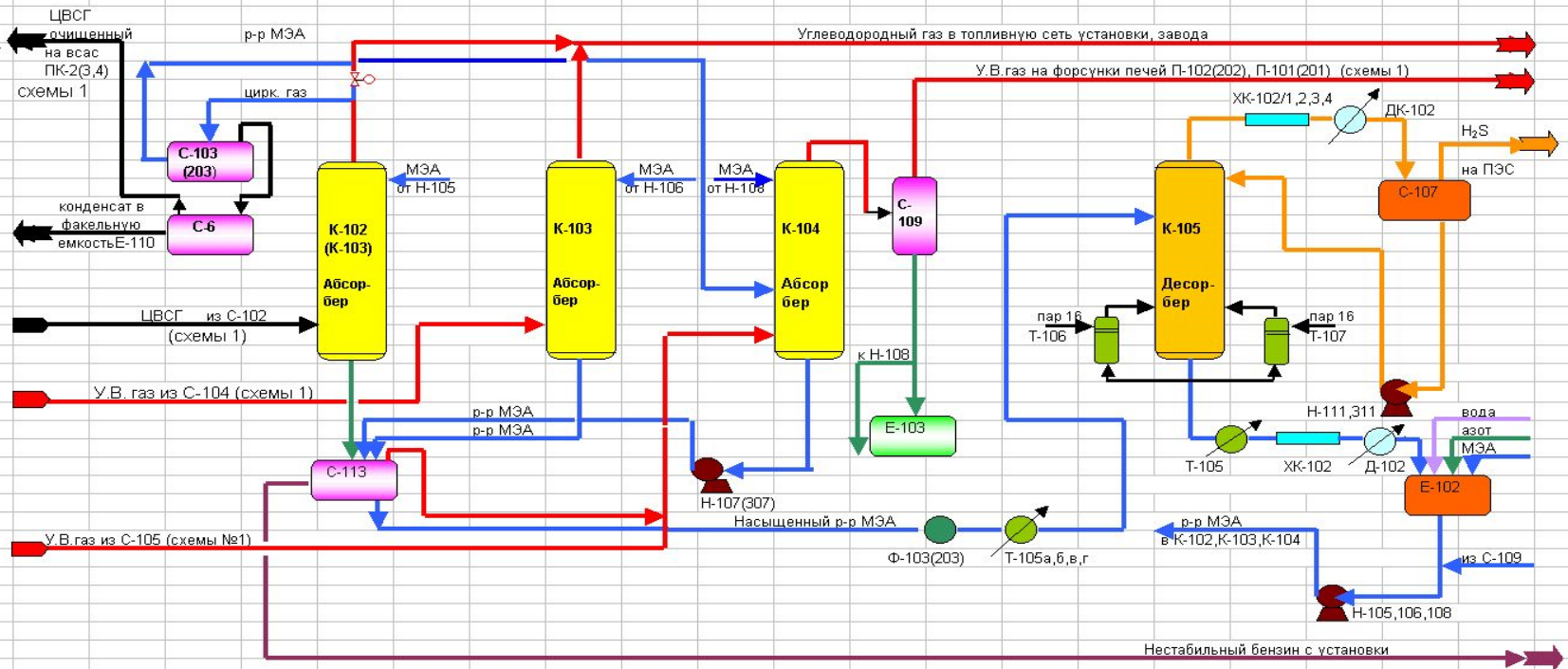


Схема 2. Блок моноэтаноламиновой очистки газов