

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ **НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

Каталитическая очистка нефтяных фракций.

Гидроочистка и гидрокрекинг.

Нефтяные фракции

1. Бензиновые
2. Керосиновые
3. Дизельные
4. Масляные/вакуумный газойль
5. Гудрон

Химический процесс - гидрирование непредельных, ароматических, сера-, азот-, кислород содержащих углеводородов

Результат

1. Очистка нефтяных фракций от вредных примесей
2. Достижение товарного качества

Виды гидроочистки и гидрокрекинга нефтяных фракций

Гидроочистка топливных дистиллятов:

- бензиновых;
- керосиновых;
- дизельных

Гидрокрекинг вакуумного газойля

Гидроочистка депарафинированных масляных
рафинатов

Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

Гидроизомеризация и гидрокрекинг нормальных
парафиновых углеводородов

Гидрокрекинг гудрона (VVC)

Основные реакции каталитического гидрирования

1. Реакции гидрирования сернистых соединений:

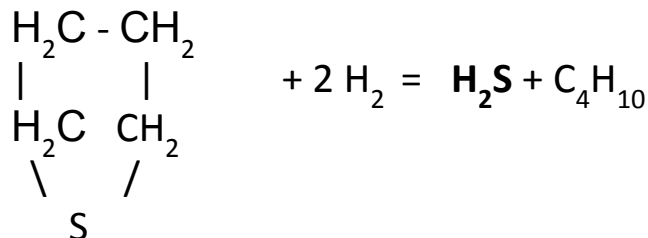
Схемы реакций каталитического разложения основных сернистых соединений в присутствии водорода :

а) меркаптанов: $\text{RSH} + \text{H}_2 = \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$

б) сульфидов:

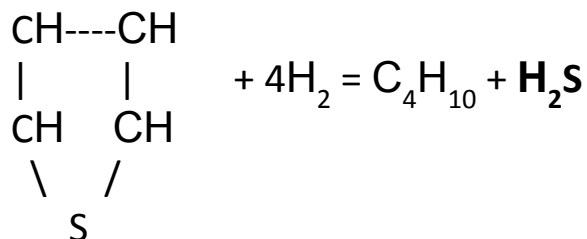
- ациклические $\text{RSR}_1 + 2\text{H}_2 = \text{RH} + \text{R}_1\text{H} + \text{H}_2\text{S}$

- моноциклические



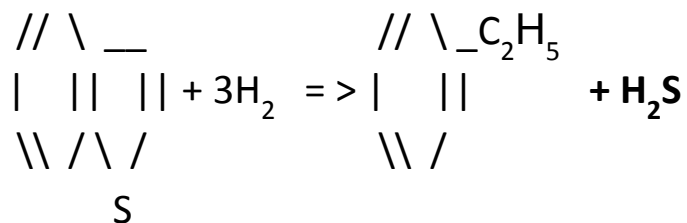
в) дисульфидов $\text{RSSR}_1 + 3\text{H}_2 = \text{RH} + \text{R}_1\text{H} + 2\text{H}_2\text{S}$

г) тиофена

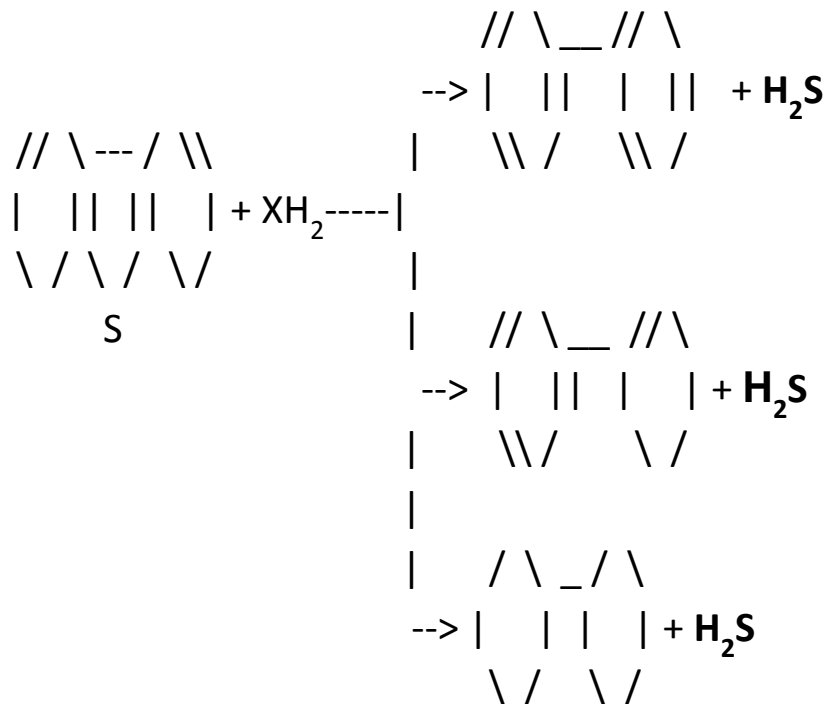


Основные реакции каталитического гидрирования

д) бензотиофена



е) дибензотиофена



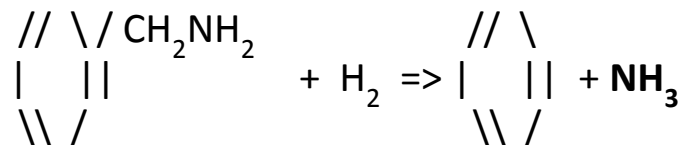
Основные реакции каталитического гидрирования

- В перечисленных реакциях первичной является разрыв связи углерод - сера и присоединение водорода к образующимся осколкам молекул.
- Устойчивость сернистых соединений увеличивается в следующем ряду: меркаптан < дисульфид < сульфид < тиофен.
- Прочность S-S-связей в дисульфидах с алифатическими радикалами не зависит от длины алкильных цепей. Прочность связи S-S в дисульфидах с ароматическими радикалами меньше, чем с алифатическими. Реакции протекают при температурах 320-400 °С, давлении до 45 кгс/см² и объемной скорости подачи сырья до 4.

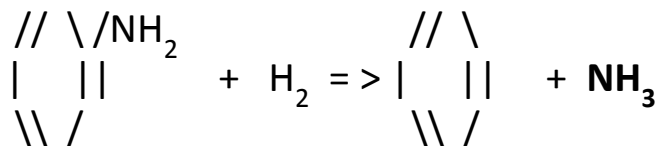
Основные реакции каталитического гидрирования

2. Реакции гидрирования азотистых соединений

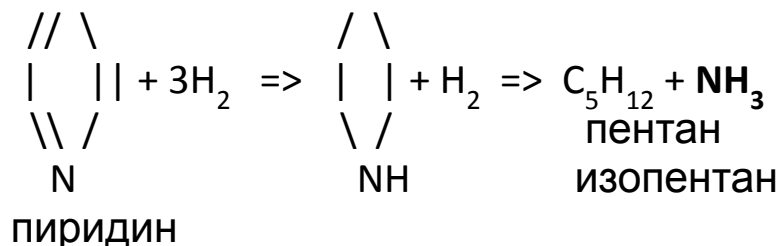
а) Легче всего гидрируются соединения, содержащие азот в аминогруппах:



б) Анилин, содержащий аминогруппу, связанную с ароматическим кольцом, гидрируется значительно труднее

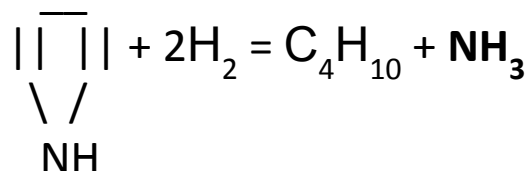


в) Хуже всего удаляется азот из соединений, содержащих его в циклических структурах

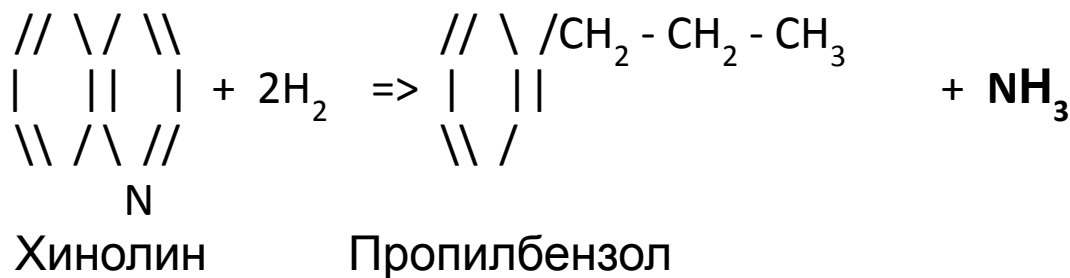


Основные реакции каталитического гидрирования

г) Пиррол гидрируется до бутана и аммиака:



д) Гидрирование бициклических и полициклических аренов начинается с кольца, содержащего гетероатом:



•

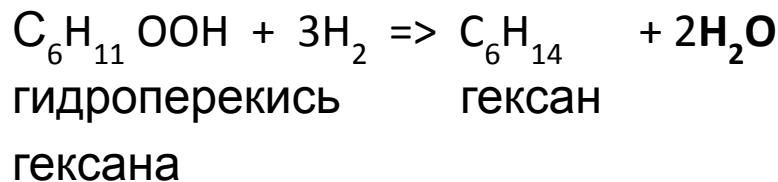
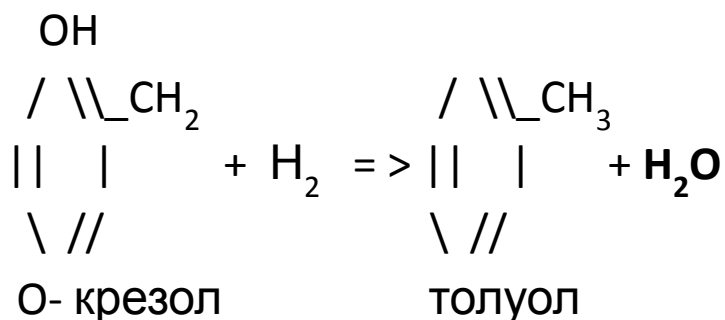
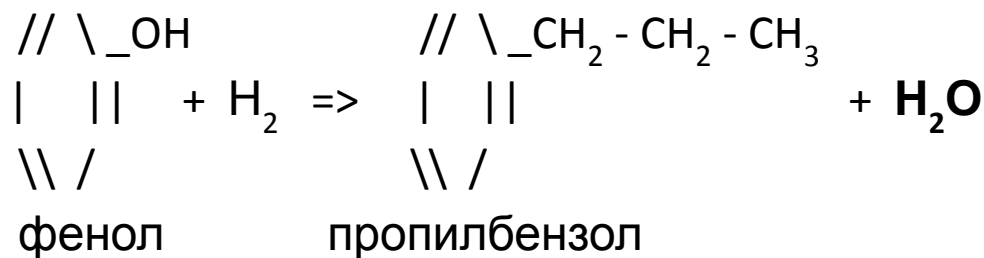
Основные реакции каталитического гидрирования

Как видно из приведенных схем, началом всех реакций является насыщение гетероциклического кольца, затем происходит разрыв гидрированного кольца с образованием смеси **первичных и вторичных аминов**. Следующая стадия - дальнейший гидрогенолиз с образованием **ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, парафиновых углеводородов и свободного аммиака**

Основные реакции каталитического гидрирования

3. Реакции гидрирования кислородных соединений

Кислород содержащие углеводороды в среднестиллятных фракциях нефтепродуктов может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов, нафтеновых кислот. При гидрогенизации кислородосодержащих соединений образуются соответствующие углеводороды и вода.



Факторы, влияющие на ход процесса гидроочистки

1.Свойства сырья

- содержание общей и меркаптановой серы,
- термическая стабильность,
- йодное число (содержание непредельных углеводородов – вторичное сырье),
- содержание фактических смол.

2. Активность катализатора (алюмокобальтмолибденовые (АКМ) и/или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы.)

Важно отметить, что присутствию АКМ-катализатора с высокой скоростью протекают реакции разрыва C—S-связей, он достаточно активен в реакциях насыщения алкенов, разрыва связей C—N и C—O. При этом расщепления связей C—C не происходит. Этот катализатор практически пригоден для гидроочистки любых нефтяных фракций.

АНМ - катализатор значительно более активен в реакциях гидрирования полициклических аренов и азотистых соединений, поэтому его рекомендуют для очистки тяжелого высоко

Факторы, влияющие на ход процесса гидроочистки

АНМ - катализатор значительно более активен в реакциях гидрирования полициклических аренов и азотистых соединений, поэтому его рекомендуют для очистки тяжелого высокоароматизированного сырья каталитического крекинга

В последние годы разработаны алюмоникель или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ) для глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений в процессах гидрогенизационной очистки парафинов, гидрирования масел и др.

Причины снижения активности катализатора – снижение активной поверхности по следующим причинам:

- отложение кокса;
- отравление тяжелыми металлами;
- попадание влаги

Факторы, влияющие на ход процесса гидроочистки

3. Объемная скорость подачи сырья

При выборе объемной скорости учитывают температуру, давление, состав сырья и состояние катализатора. Объемная скорость колеблется от 1 до 4,5 час⁻¹.

4. Температура

Правильно выбранный интервал рабочих температур обеспечивает как требуемое качество , так и длительность безрегенерационного пробега и общего срока службы катализатора. Для всех видов сырья сохраняется закономерность - *степень обессеривания возрастает с повышением температуры при том же уровне активности катализатора*. Наиболее благоприятным для загруженных катализаторов является интервал рабочих температур 320 - 425 °С.

Факторы, влияющие на ход процесса гидроочистки

5. Давление (парциальное давление водорода)

Суммарное влияние парциального давления водорода складывается из отдельных влияний:

общего давления;

концентрации водорода в циркуляционном газе

Требование к содержанию водорода в циркулирующем газе определяется качеством сырья :

прямогонные фракции очищаются при меньшей концентрации, **крекинговые** - при большей концентрации водорода.

С понижением концентрации водорода в циркуляционном газе уменьшается безрегенерационный цикл работы катализатора.

Практический уровень концентрации водорода **80-90 об. %**.

Факторы, влияющие на ход процесса гидроочистки

6.Кратность циркуляции

В промышленной практике объемное отношение "водород:сырье" (или кратность циркуляции) выражается отношением объема водорода при нормальных условиях к объему сырья. С точки зрения экономичности процесса заданное отношение целесообразно поддерживать циркуляцией водородсодержащего газа. В этом случае большое влияние приобретает концентрация водорода в циркуляционном газе:

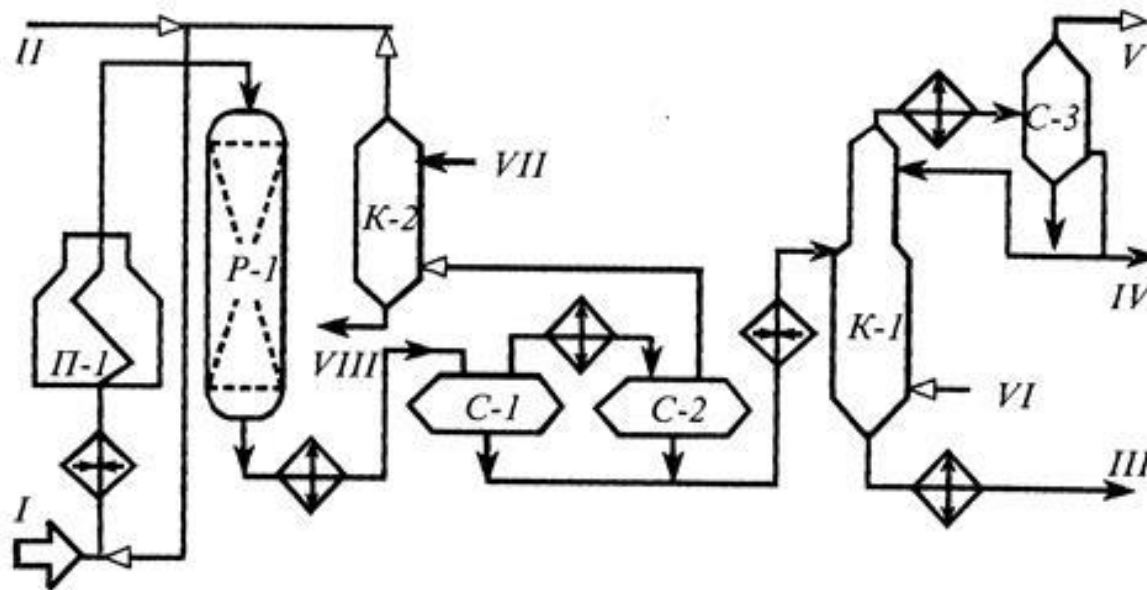
Концентрация водорода , % об.	90	80	70
Отношение "Н : С"	220	250	286

Увеличение отношения "циркуляционный газ :сырье" в значительной степени определяет энергетические затраты. Заметное возрастание скорости реакций при увеличении кратности циркуляции происходит только до определенного предела.

Увеличение давления в системе до уровня выше давление начала конденсации, при неизменной температуре реакции способствует образованию жидкой фазы, что приводит к замедлению основных реакций процесса. Сильное увеличение давления ухудшает сепарацию водородсодержащего газа и увеличивает потерю его с сухим газом.

Быстрое понижение давления может привести к повреждению катализатора. Понижение давления без предшествующего понижения температуры может вызвать образование отложений кокса.

Принципиальная схема установки гидроочистки нефтяных фракций



I—сырье;

II — свежий водородсодержащий газ;

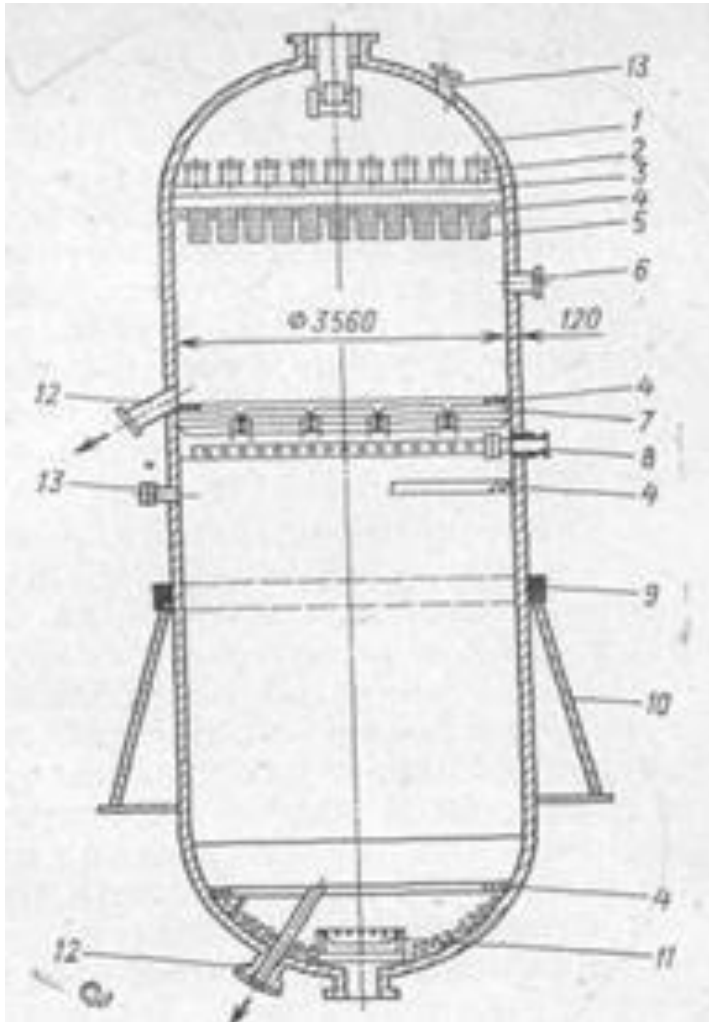
III — гидрогенизат;

IV— бензиновая фракция на **щелочную очистку**;

V — углеводородный газ; **на очистку (30/4 МЭА)**

VI — отдувочный водородсодержащий газ; VII — регенерированный моноэтаноламин; VIII— отработанный моноэтаноламин на регенерацию.

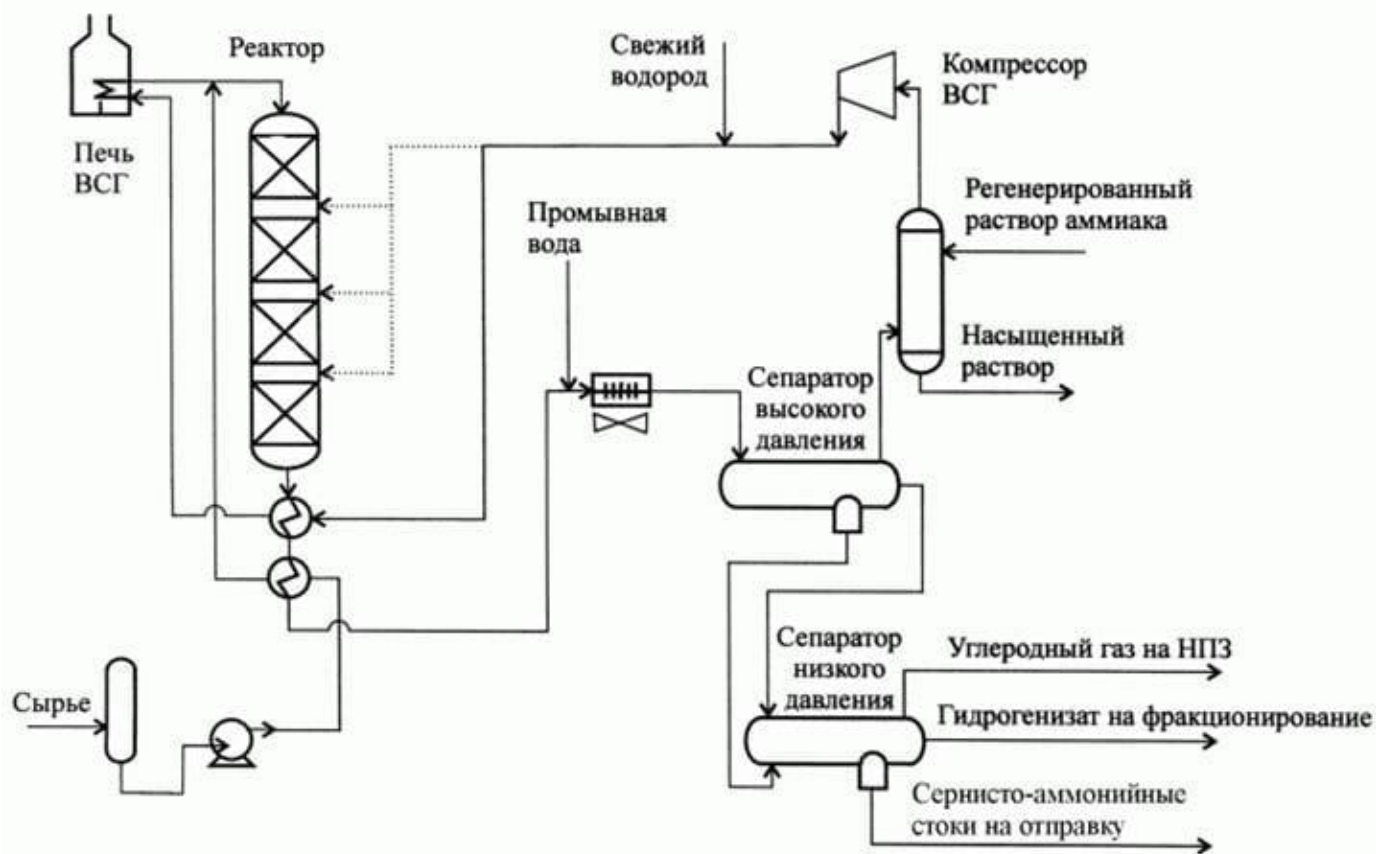
Реактор гидроочистки средних дистиллятов нефти



- 1-корпус;
- 2-стаканы распределительной тарелки;
- 3-распределительная тарелка;
- 4-фарфоровые шары;
- 5-корзина;
- 6-монтажный штуцер;
- 7-колосниковая решетка;
- 8-коллектор пара;
- 9-опорное кольцо;
- 10-опора;
- 11-сетка дренажной трубы;
- 12-выгрузка катализатора;
- 13-штуцера для термопар.

Принципиальная схема установки гидрокрекинга нефтяных фракций

Рис. 5. Упрощенная схема реакторного блока «за проход»



Реактор гидрокрекинга

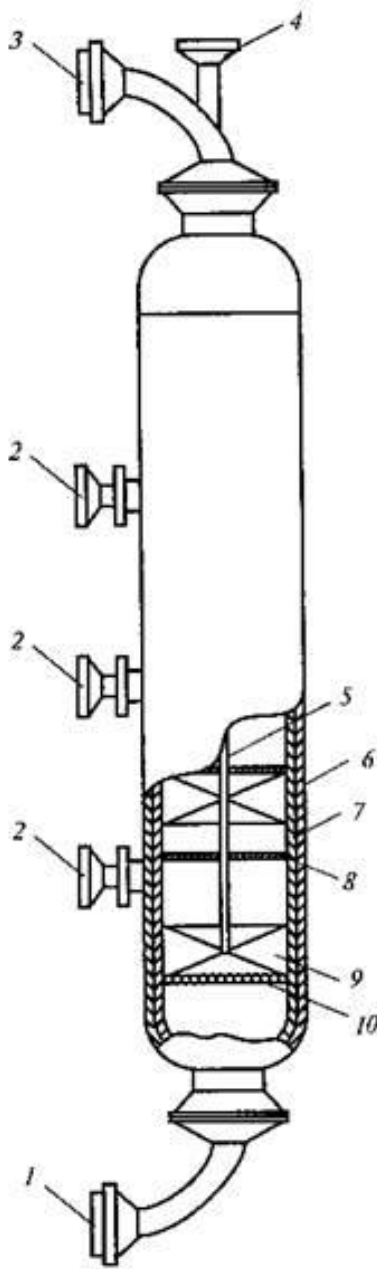


Схема реактора гидроочистки:

1 - штуцер выхода продуктов реакции;

2 - вход холодного водорода между слоями катализатора;

3 - штуцер входа сырья в реактор; 4 - термopара;

5 - полка для слоя катализатора;

6 - корпус реактора;

7 - футеровка реактора;

8 - распределитель холодного водорода;

9 - слой катализатора;

10 - керамические шарики внизу слоя катализатора

Благодарю за внимание

К.х.н. Вадим Игоревич Барков