

Тема 16. Гидрогенизационные процессы- гидроочистка дистиллята дизельного топлива

В данной теме дано описание физико-химических основ процесса гидроочистки, описана установка гидроочистки дистиллята дизельного топлива и конструкция реактора гидроочистки.

На стадии первичной переработки нефть (сланцевое масло) «разгоняют» по температурам кипения на отдельные фракции. При этом соединения S, N, O₂ остаются в дистиллятах. Данные серо-, азото-, кислородосодержащие соединения отрицательно сказываются на последующих «облагораживающих» процессах переработки поскольку:

- Отравляют катализаторы в процессах каталитического риформинга, каталитического крекинга, изомеризации ит.д.
- Снижают выход и ухудшают качество целевых продуктов.
- Способствуют возникновению интенсивной коррозии .

Гидроочистка нефтяных фракций – один из основных процессов облагораживания нефтепродуктов и ключевая технология, которая обеспечивает получение товарных, соответствующих европейским экологическим стандартам.

16.1. Гидроочистка

Процессы переработки нефтяного сырья в водородной среде называют гидрогенизационными.

Гидроочистка предназначена для улучшения качества дистиллятов путём удаления S, N, O, смолистых соединений, непредельных в среде H₂ на катализаторе.

Гидроочистку и гидрообессеривание бензиновых фракций проводят с целью подготовки сырья для установки каталитического риформинга.



Подвергаемые гидроочистке бензиновые фракции имеют различные температурные пределы выкипания в зависимости от дальнейшей их переработки: из фракций 85—180 и 105—180°C — обычно путем платформинга получают высококачественные бензины, а из фракций 60—85, 85—105, 105—140 и 130—165°C — концентраты соответственно бензола, толуола и ксилолов. Основным продуктом, получаемым при гидроочистке бензиновых фракций, является стабильный гидрогенизат, выход которого составляет 90—99% (масс.), содержание в гидрогенизате серы не превышает 0,002% (масс.).

Типичным сырьем при гидроочистке керосиновых дистиллятов являются фракции 130—240 и 140—230°C прямой перегонки нефти. Однако при получении некоторых видов топлив верхний предел выкипания может достигать 315°C. Целевым продуктом процесса является гидроочищенная керосиновая фракция, выход которой может достигать 96—97% (масс.). Кроме того, получают небольшие количества низкооктановой бензиновой фракции (отгон), углеводородные газы и сероводород.

Гидроочистку керосиновых и дизельных фракций проводят с целью снижения содержания серы до поры, установленных стандартом, и для получения товарных топливных дистиллятов с улучшенными характеристиками сгорания и термической стабильности. Одновременно снижается коррозионная агрессивность топлив и уменьшается образование осадка при их хранении.

Одной из важных областей применения гидроочистки является производство малосернистого дизельного топлива из соответствующих дистиллятов сернистых нефтей. В качестве исходного дистиллята обычно используют керосин-газойлевые фракции с температурами выкипания 180—330, 180 360 и 240—360°C (метод разгонки стандартный). Выход стабильного дизельного топлива с содержанием серы не более 0,2% (масс.) составляет 97% (масс.). Побочными продуктами процесса являются низкооктановый бензин (отгон), углеводородный газ, сероводород и водородсодержащий газ. Гидроочистке также подвергают дистилляты вторичного происхождения (газойли коксования, каталитического крекинга, висбрекинга и т. п.) чаще в смеси с соответствующими прямогонными дистиллятами.

Процесс гидроочистки осуществляют на алюмо-кобальтмолибденовом {Al—Co—Mo) или на алюмо-никельмолибденовом (Al—Ni—Mo) катализаторе при условиях, приведенных ниже:

Показатели	Бензиновые фракции	Керосиновые фракции	Дистилляты дизельных топлив
Катализатор	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo*	Al—Ni—Mo Al—Ni—Mo
Температура, °C	380-420	350-360	350-410
Давление, МПа	2,5-5,0	7,0	3,0-4,0
Объемная скорость подачи сырья,	1-5	5-10	4-6

ч ⁻¹ Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³ сырья	100-600	300-400	300-400
---	---------	---------	---------

* Цеолитсодержащий.



Катализатор гидроочистки дизельных фракций НК-232 (Новокуйбышевский завод катализаторов).
<https://www.slideserve.com/tien/4919620>



Катализатор гидроочистки дизельных фракций НК-233 (Новокуйбышевский завод катализаторов).
<https://www.slideserve.com/tien/4919620>



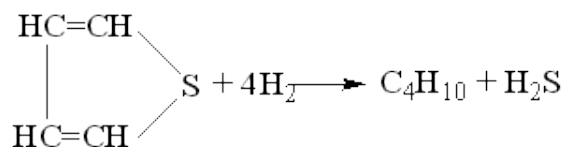
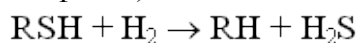
Катализатор ИК-ГО-1 глубокой гидроочистки
дизельных топлив (Институт катализа СО РАН)

Используемый водородсодержащий газ, как правило, получают с установки каталитического риформинга; содержание в нем водорода колеблется от 60 до 95 % (об.). Технологические схемы промышленных установок гидроочистки имеют много общего и различаются по мощности, размерам и технологическому оформлению секций сепарации и стабилизации.

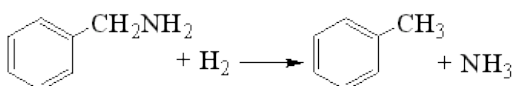
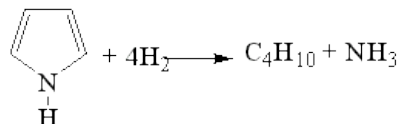
16.2. Физико-химические основы процесса гидроочистки.

Удаление гетероатомов происходит в результате разрыва связей C—S, C—N и C—O и насыщения образующихся осколков водородом. При этом сера, азот и кислород выделяются соответственно в виде H₂S, NH₃ и H₂O. Алкены присоединяют водород по двойной связи. Частично гидрируются полициклические арены. Основные реакции:

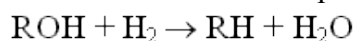
- Гидрогенолиз сернистых соединений (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов)



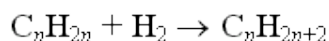
- Гидрогенолиз азотсодержащих соединений



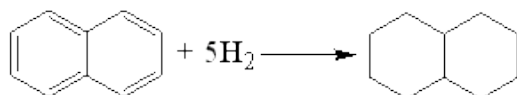
- Удаление кислородсодержащих



- Гидрирование ненасыщенных соединений



- Гидрирование ароматических



Основные реакции идут с выделением тепла (реакции гидрирования непредельных, ароматических) для прямогонных лёгких топлив – 70-80 КДж/кг, для тяжёлого топлива 260-500 КДж/кг.

Отложение кокса на катализаторе за счёт уплотнения ароматических и полимеризации непредельных.

Для всех видов сырья степень превращения обессеривания возрастает с повышением температуры, но до определённых пределов. Каждый вид сырья имеет свой оптимальный интервал температур.

16.3. Установка гидроочистки дистиллята дизельного топлива

Циркулирующий водородосодержащий газ (ВСГ) смешивается с сырьём, подогревается в сырьевых теплообменниках (1) и трубчатой печи П-1 (2) до температуры реакции и поступает в реактор гидроочистки Р-1. После реактора гидроочистки газовая смесь частично охлаждается в сырьевых теплообменниках и поступает в секцию горячей сепарации ВСГ.

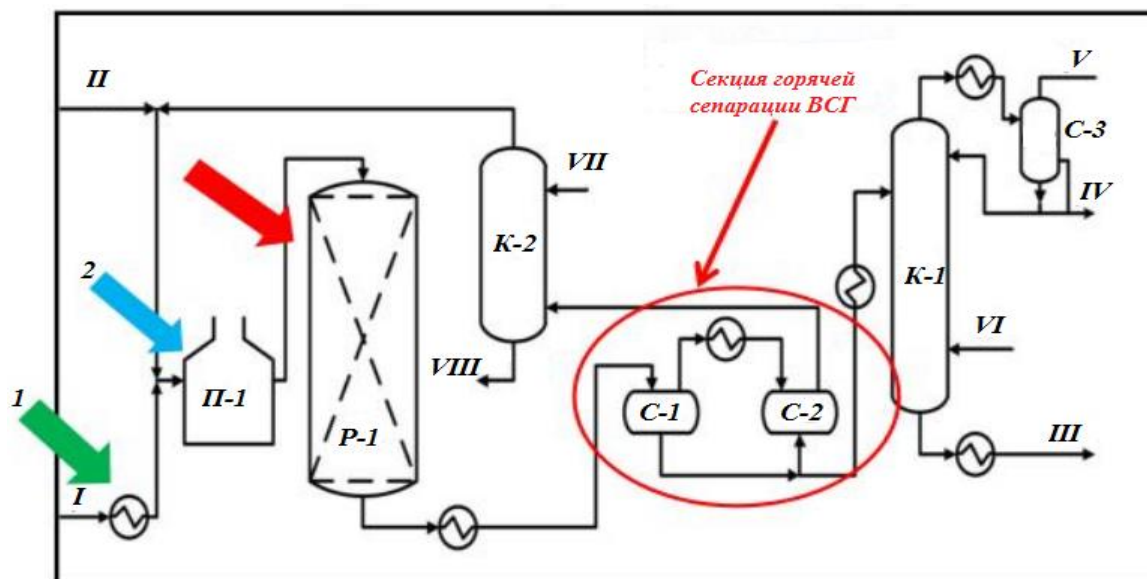


Рис. Технологическая схема установки гидроочистки дистиллята дизельного топлива. *I* — сырье; *II* — свежий водородсодержащий газ; *III* — гидрогенизат; *IV* — бензиновая фракция; *V* — углеводородный газ на очистку; *VI* — отдувочный водородсодержащий газ; *VII* — регенерированный моноэтаноламин; *VIII* — отработанный моноэтаноламин на регенерацию.

<https://www.youtube.com/watch?v=Hahw68171D0>

ВСГ, выводимый из холодного сепаратора, после очистки моноэтаноламином в абсорбере К-2 подаётся на циркуляцию. Гидрогенизаты горячего (С1) и холодного (С-2) сепараторов смешиваются и направляются в стабилизационную колонну К-1, в которой подачей подогретого в печи

П-1 водородсодержащим газом из очищенного продукта удаляются углеводородные газы и отгон бензина.

Технологические параметры процесса гидроочистки топливных фракций.

- Водородсодержащий газ подаётся в количестве $500-2000 \text{ м}^3/\text{м}^3$;
- Температура процесса: $300-425 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Объёмная скорость подачи сырья поддерживается в интервале $2-5 \text{ ч}^{-1}$.
- Давление $2-5 \text{ МПа}$.

При повышении общего давления растёт и 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 контакта сырья с катализатором.

16.4. Конструкция реактора гидроочистки.

Реактор гидроочистки представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами. Корпус реактора изготавливается из двухслойной стали.

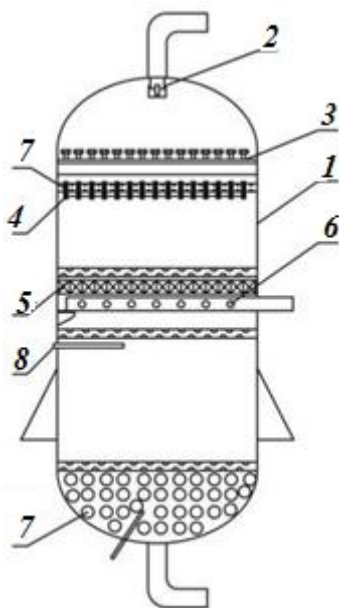


Рис. Двухсекционный реактор гидроочистки дизельного топлива:

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.

Верхний слой катализатора засыпается на колосниковую решётку (5). Нижний слой – на фарфоровые шарики , которыми заполняется сферическая часть нижнего днища.

Сырьё, подаваемое в штуцер в вернем днище, равномерно распределяется по всему сечению. Для задержания механических примесей сырьё проходит через фильтрующие устройства, состоящие из сетчатых корзин, погружённых в верхний слой катализатора. Промежутки между корзинами заполнены фарфоровыми шариками.



Рис. Загрузка распределительных фарфоровых шаров в верхней части реактора.

Газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в двух секциях и по штуцеру нижней секции выходит из реактора уже как продуктовая смесь.



130-ти тонный реактор гидроочистки дизельного топлива.

Продукты реакции охлаждаются в теплообменниках 4, 5 и 6 до 160°C, нагревая одновременно газосырьевую смесь, а также сырьё для стабилизационной колонны. Дальнейшее охлаждение газопродуктовой смеси осуществляется в аппарате воздушного охлаждения 7, а доохлаждение (примерно до 38°C) — в водяном холодильнике 8.

Нестабильный гидрогенизат отделяется от циркуляционного газа в сепараторе высокого давления 9. Из сепаратора гидрогенизат выводится снизу, проходит теплообменник 10, где нагревается примерно до 240°C, а затем — теплообменник 5 и поступает в стабилизационную колонну 11.

Таким образом, в результате гидроочистки дизельной фракции получают, % масс.: 96.9 – гидроочищенное топливо; 1.3 – отгон; 0.6 – углеводородный газ; 1.2 – сероводород; 0.4 - потери. Всего 100.4% (с учетом использованного водорода).

Вопросы самоконтроля.

1. Чем опасны серо-, азото-, кислородосодержащие соединения в дистиллятах.
2. В какие продукты превращаются серо-, азото-, кислородосодержащие соединения, находящиеся в дистиллятах, в результате гидрогенолиза.
3. Назовите основные аппараты технологической схемы установки гидроочистки дистиллята дизельного топлива.
4. Опишите конструкцию реактора гидроочистки.