



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Факультет химии и химической технологии

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Василина Гулзира Кажмуратовна

кандидат химических наук,

Старший преподаватель кафедры физической химии, катализа и нефтехимии

Лекция 10

Гидроочистка

План лекции



Теоретические сведения



Основные факторы процесса



Регенерация катализатора



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 %.

Основные цели гидроочистки топливных фракций

Подготовка сырья для каталитического риформинга (ГО бензиновых фракций с целью защиты платинового катализатора от сернистых соединений)

Получение высококачественных керосинов и дизельных топлив

Подготовка сырья для каталитического крекинга (ГО вакуумных газойлей)

Получение малосернистых топочных мазутов

Теоретические сведения

Химизм процесса гидроочистки

Гетероатомные соединения подвергаются гидрогенолизу быстрее, чем углеводороды

Гетероатомы удаляются из сырья гидроочистки в виде

- Сероводорода
- Аммиака
- Воды

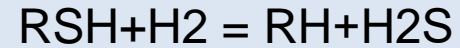
Легче всего удаляется сера, затем кислород, наиболее устойчив азот

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

Химизм процесса гидроочистки

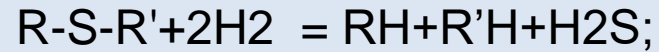
Серосодержащие соединения

меркаптаны

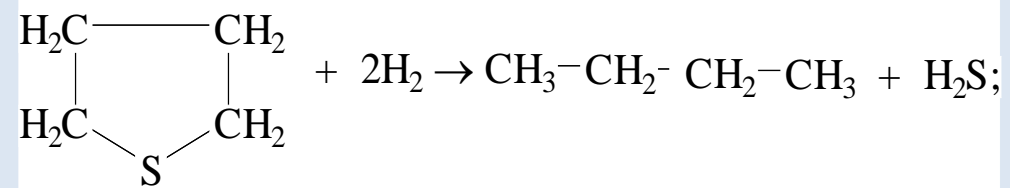


- сульфиды

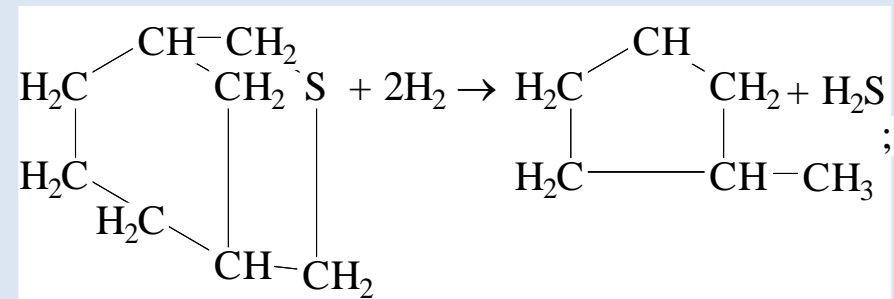
а) ациклические



б) моноциклические

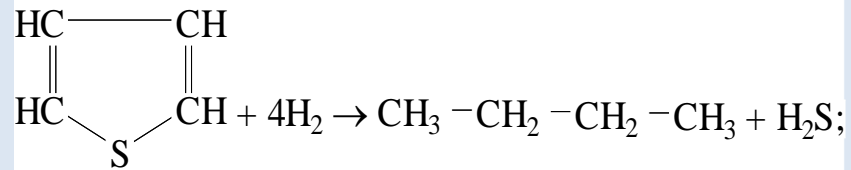


в) бициклические



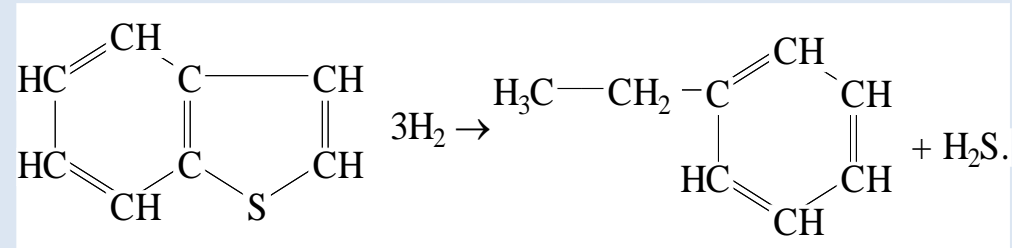
Химизм процесса гидроочистки

- тиофены



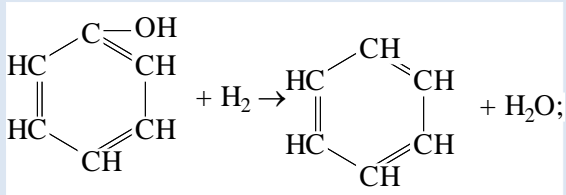
- бензотиофены

- дисульфиды

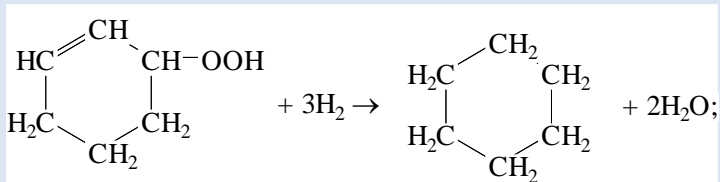


Кислородсодержащие соединения

- фенолы



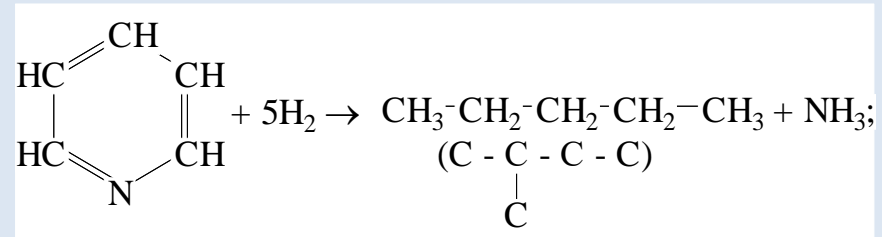
- КИСЛОТЫ



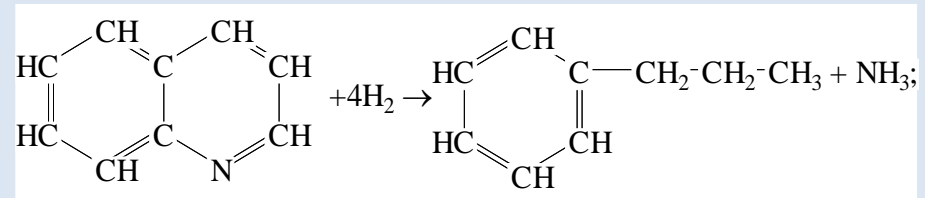
Химизм процесса гидроочистки

Азотсодержащие соединения

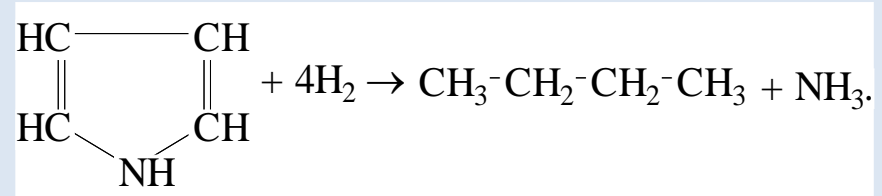
- пиридин



- хинолин



- пиррол



Основные факторы процесса

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 прямогонными.

Основные факторы процесса

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

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

Давление

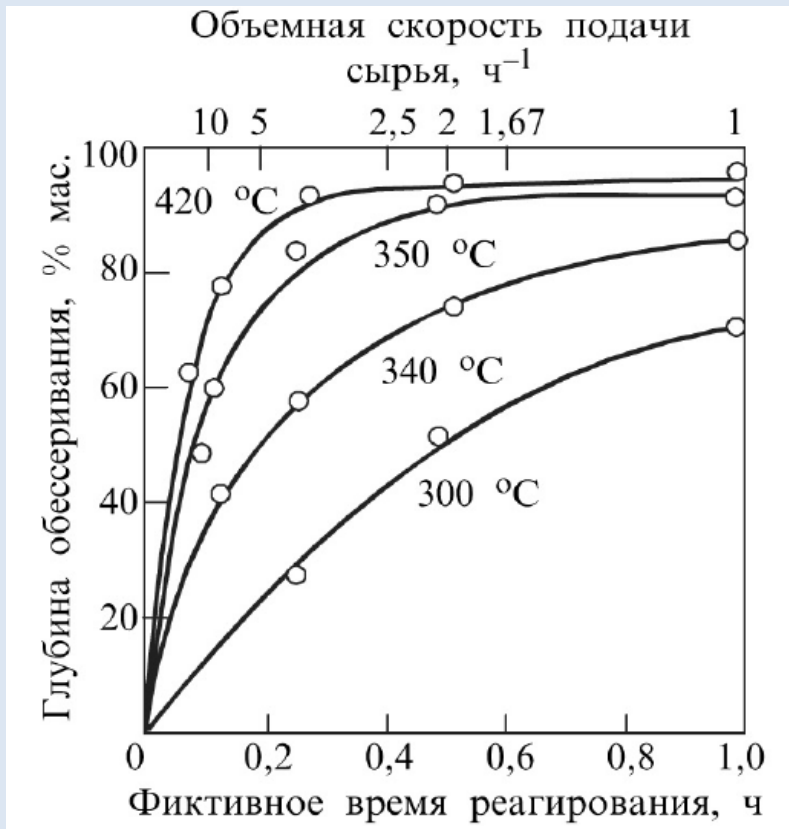
Гидроочистку проводят при **давлении 2,0-6,0 МПа.**

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

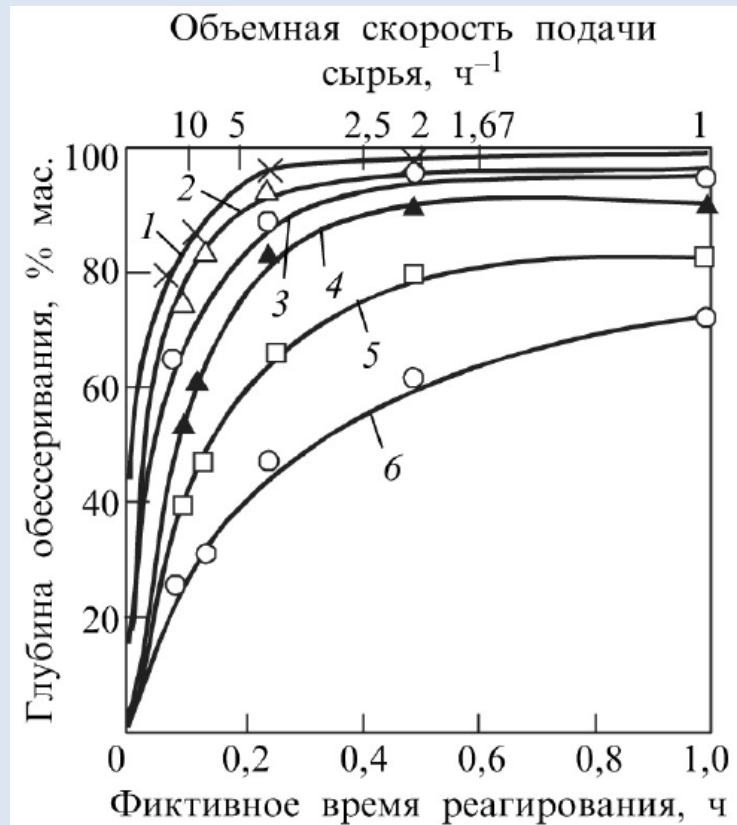
С увеличением давления увеличивается степень очистки сырья, а также увеличивается межрегенерационный пробег установок.

Чем тяжелее сырье тем выше давление.

Основные факторы процесса



$P = 4 \text{ МПа}$



$t = 380 \text{ °С}$
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

Показатель	Бензин (керосин)	Дизельное топливо	Вакуумный газойль	Нефтяные остатки
Температура, оС	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-1	5,0-10,0	3,5-5,0	1,0-2,0	0,5-1,0
Циркуляция ВСГ, м3/м3	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
Срок службы катализатора, лет	5-8	4-6	2-4	1-2
Число регенераций	2-3	2-4	2-3	1-2

Регенерация катализатора

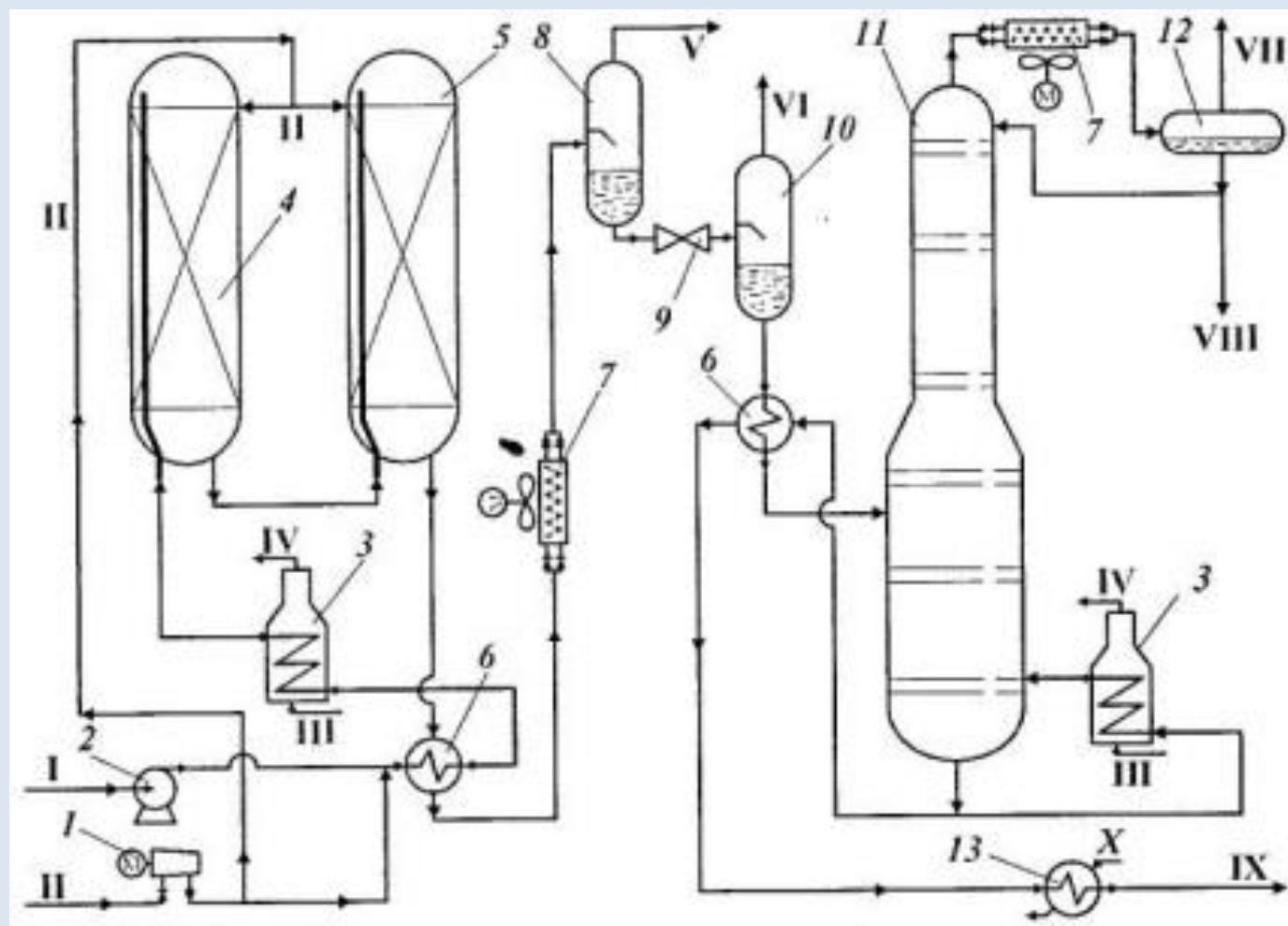
Причины потери активности катализаторов

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

Стадии процесса гидроочистки

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

Установка гидроочистки дизельного топлива



Материальный баланс процесса гидроочистки различных топлив

Взято	Б	К	ДТ	ВГ
Сырьё	100	100	100	100
H₂ 100%-ный на реакцию	0,15	0,25	0,40	0,65
Итого	100,15	100,25	100,40	100,65
Получено				
Гидроочищенное топливо	99,0	97,9	96,9	86,75
Дизельная фракция	-	-	-	9,2
Отгон	-	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
Итого	100,15	100,25	100,40	100,65