

Казанский Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Kazan Federal University,
Department of high-viscosity oils and natural bitumen
Анализ установки гидроочистки дизельного топлива на примере
Оренбургской нефти

Analysis of a diesel fuel hydrotreatment unit on the example of Orenburg oil

Алфаяд Ассим Гани Хашим, Alfayyadh Assim Gheni Hashim ^a

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ^b

Валиев Динар Зиннурович, Valiev Dinar Zinnurovich ^c

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich ^d

магистрант группы 03-018 ^a

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов,

Член Экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная

энергетика» ^b

старший преподаватель ^c

доктор технических наук, профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов^d

Казань, Россия

E-mail: assemalfayad@gmail.com ^a, kemalov@mail.ru ^b, valievdz@bk.ru ^c

Аннотация: В статье рассматривается гидроочистка, как один из важнейший процессов нефтеперерабатывающих заводов с целью удаления нежелательных компонентов таких как сера, азот и олефины ароматические соединения из нефтяных фракций путем селективной реакции этих компонентов с водородом в реакторе при относительно высоких температурах при умеренном давлении. Также будут рассмотрены общие сведения о гидроочистки дизельного топлива, будет дана оценка этому процессу и предоставлен расчет материального баланса.

Ключевые слова: гидроочистка, дизельное топливо, реактор гидроочистки, ЕВРО-5, катализатор.

Abstract: The article considers hydrotreating as one of the most important processes of oil refineries in order to remove undesirable components such as sulfur, nitrogen and aromatic olefins from petroleum fractions by selective reaction of these components with hydrogen in a reactor at relatively high temperatures under moderate pressure. General information about the hydrotreating of diesel fuel will also be considered, an assessment of this process will be given and a calculation of the material balance will be provided.

Key words: hydrotreating, diesel fuel, hydrotreating reactor, EURO-5, catalyst.

Введение (Introduction)

В настоящий момент промышленность нефтепереработки имеет множество нерешенных проблем, которые связаны с введением более жестких требований, с целью получения экологически чистых моторных топлив высокого класса. Сравнительно быстро в других странах меняются требования на бензин, керосин и дизельное топливо, тем самым вынуждая инвестировать денежные средства в постройку новых и в модернизацию действующих установок [2, 3].

В России автомобили с дизельным двигателем не имели большого успеха на рынке согласно данным агентства «Автостат», в целом по рынку на дизель приходится лишь 5-5,5%, а среди иномарок – 7-8%. Слабая популярность среди российских автолюбителей объяснялась тем, что на заправках долгое время отсутствовало качественное дизельное топливо. А в 2007 году автомобилей с дизельным двигателем на российских дорогах была и вдвое меньше – 2,9%. Рост популярности объясняется тем, что появились в продаже новые модели авто, работающие на дизельном двигателе, которые можно было приобрести за относительно малую сумму и в дальнейшем бесппроблемно их обслуживать. Расход топлива у дизельного двигателя, на 20-25% меньше, чем у бензиновых с такими же характеристиками и мощностью автомобиля [4].

В России принято законодательством два стандарта на дизельное топливо: ГОСТ 305-82 и ГОСТ Р 52368-2005. Из двух стандартов, последний идентичен требованиям в европейских странах (EN 590). Увеличение выпуска качественного топлива возможно достигнуть за счет привлечения вторичных дистиллятов в качестве сырья. Кроме этого, предусматривается уменьшение присутствия ароматических углеводородов и повышении цетанового числа не ниже 51 (Евро 5). Производство такого топлива невозможно без добавления цетаноповышающих присадок. В зимнее время добавляют депрессорные присадки [3].

Материалы и методы исследования (Materials and Methods)

Работа выполнена в соответствии со стандартными методами теоретических, а также со стандартными и разработанными методиками проведения расчетов процесса производства водорода. Обработка данных проводилась с помощью методов математической статистики использованием компьютерных программ MathCAD и Excel.

Гидрообессеривание — процесс облагораживания сырья на активной поверхности катализатора, в среде водородсодержащего газа (ВСГ). В отличие от гидрокрекинга, процесс проходит в более мягких условиях. Гидрокрекинг проводится при температуре $T = 330-450$ °С и давлении $P = 5-30$ МПа. Процессу подвергается различное сырье, полученное в результате первичной перегонки нефти, так и при вторичных термokatалитических процессах [2, 3].

На кинетику процесса оказывает значительное влияние ряд факторов: температура, давление, парциальное давление водорода, время контакта сырья с катализатором в реакционной зоне, активность катализатора. Некоторые эти параметры невозможно контролировать оператору технологической установки. Управление процессом, в первую очередь, осуществляется за счет изменения температуры в реакционной зоне.

При гидрообессеривании происходит разделение сераорганических и частично кислород- и азотсодержащих соединений. Далее продукты разложения насыщаются водородом с образованием простых соединений, таких как сероводород, вода, аммиак, а также предельные и ароматические углеводороды.

Химизм процесса гидроочистки дизельного топлива

В процессе протекают четыре основных группы химических реакций:

- превращение сераорганических соединений в соответствующие углеводороды и сероводород;
- превращение органических соединений азота в соответствующие углеводороды и аммиак;
- превращение кислородсодержащих органических соединений в соответствующие углеводороды и воду;
- насыщение олефинов, гидрирование ароматики;

При сгорании сернистого дизельного топлива происходит окисление серы с образованием SO_2 , который, в свою очередь, является первичным сернистым соединением и выбрасывается с отработанными выхлопными газами. Продукты сгорания при контакте с водой, образуют серную и сернистую кислоты, вызывающие коррозию металла. Кроме того, из-за содержания серы увеличивается износ двигателя, работающий на дизельном топливе, сокращается срок службы моторного масла. В зависимости от строения сернистые соединения превращаются парафиновые или ароматические соединения с выделением сероводорода:

Скорость реакций гидрообессеривания зависит от структуры строения вещества.

Азотистые соединения в сырье представлены в виде аминов, пирролов, пиридинов и хинолина. Удаление азота в процессе гидроочистки происходит значительно труднее, чем удаление серы.

Кислород в составе органических соединений, таких как фенолы, высокомолекулярные спирты, удаляется в результате гидрирования

кислородсодержащей связи с образованием воды и соответствующего углеводорода.

Кроме описанных выше реакций вероятны реакции насыщения олефинов. Олефины гидрируются, превращаясь в соответствующие парафины или нафтены [2].

Технологическая схема установка гидроочистки

Установка, предназначенная для гидроочистки дистиллята дизельного топлива, технологическая схема которой приведена на рисунке, включает реакторный блок, состоящий из печи и одного реактора, системы стабилизации гидроочищенного продукта, удаления сероводорода из циркуляционного газа, а также промывки от сероводорода дистиллята. Процесс проводится в стационарном слое алюмо-кобальтмолибденового катализатора [1]. На рис. 1 изображена выбранная технологическая.

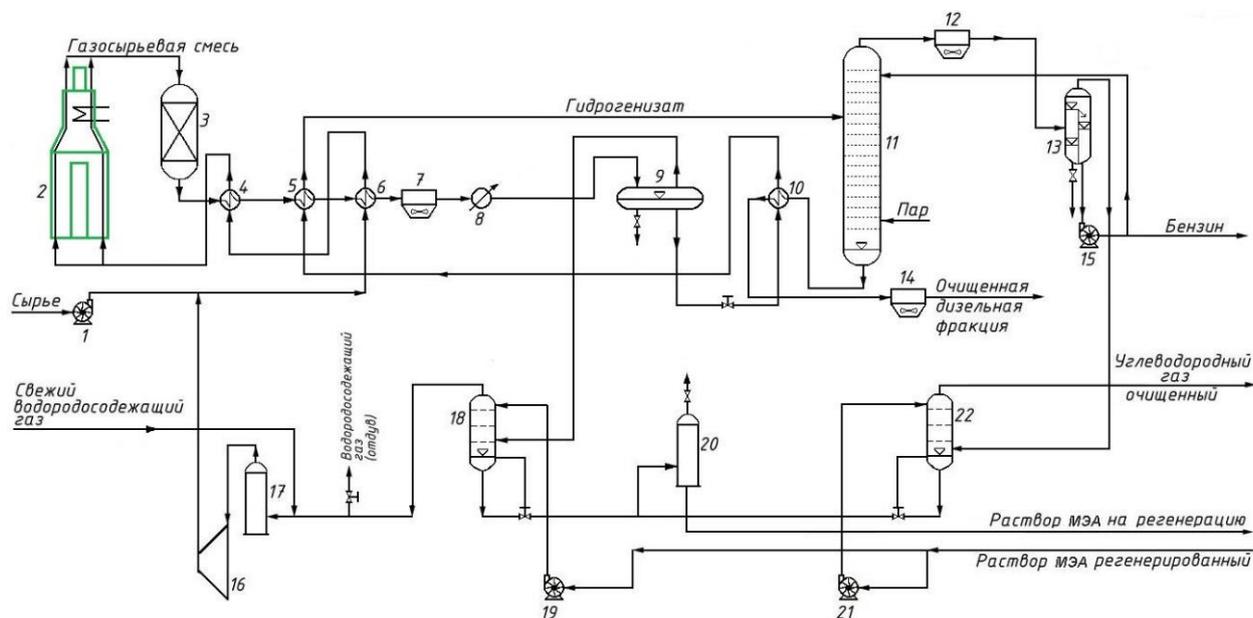


Рисунок 1. Технологическая схема гидроочистки. 1,15,19,21 – насосы; 2 – трубчатая печь; 3 – реактор; 4-6,10 – теплообменники; 7,12,14 – аппараты воздушного охлаждения; 8 – водяной холодильник; 9,13,17,20 – сепараторы; 11 – стабилизационная колонна; 16 – центробежный компрессор; 18, 22 – абсорберы.

Основные технологические параметры

К основным параметрам процесса гидроочистки дизельного топлива относятся температура, количество циркулирующего водородсодержащего газа и содержание в нем водорода, объёмная скорость подачи сырья и давление.

Оптимальная температура гидроочистки зависит от качества сырья, от условий ведения процесса, активности катализатора и находится в пределах 340 – 400 °С.

Нижний предел температуры очистки определяется в этом случае возможностью конденсации тяжелых фракций сырья и появлением жидкой фазы, что резко замедляет гидрирование [5].

С увеличением температуры при постоянных остальных параметрах процесса, степень гидрирования сернистых соединений и непредельных углеводородов увеличивается, достигая максимальной величины при температуре 420 °С. Глубина гидрирования сернистых соединений снижается незначительно при дальнейшем увеличении температуры, а непредельных углеводородов – довольно резко.

На рис. 2 показано влияние температуры на гидроочистку смеси фракций 200 – 350 °С прямогонной и дистиллята каталитического крекинга в соотношении 1:1. Исходное сырьё содержало 1,3% мас. серы, 33% об. сульфорируемых углеводородов, имело йодное число 12 и цетановое число 45. Процесс проводили на алюмокобальтмолибденовом катализаторе [5].

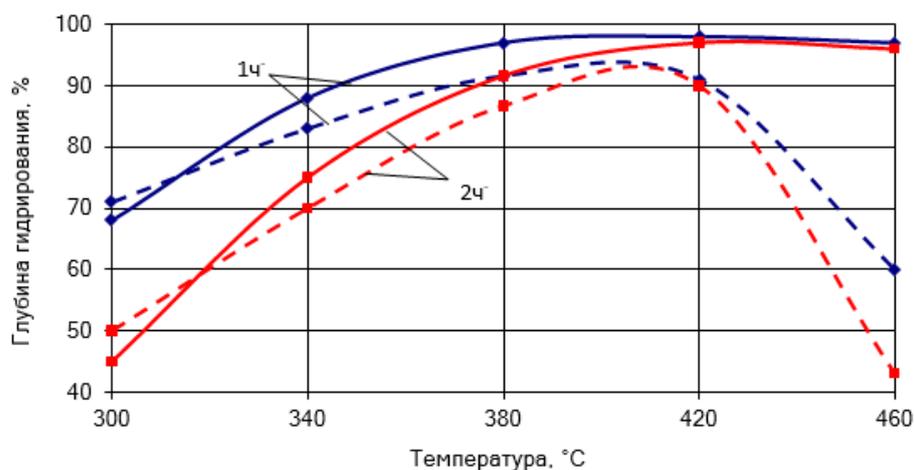


Рисунок 2. Влияние температуры на глубину гидрирования сернистых соединений и

непредельных углеводородов при гидроочистке смеси дистиллятов прямой перегонки и каталитического крекинга.

По мере увеличения температуры с 300 до 380 – 420 °С содержание сульфурюющихся углеводородов в гидрогенизате снижалось с 33 до 30 – 31 % об., а при дальнейшем повышении температуры до 460 °С несколько увеличивается вследствие частичного дегидрирования нафтеновых углеводородов. О влиянии температуры на глубину деароматизации можно судить по данным рис. 3.

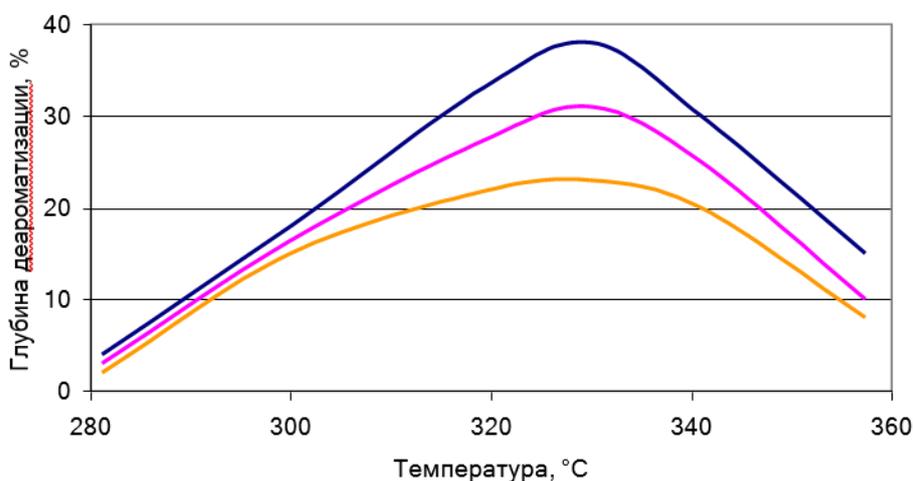


Рисунок 3. Зависимость глубины деароматизации от температуры при разной объёмной скорости подачи сырья.

Исследования проводились на катализаторе обладающем дополнительной гидрокрекирующей активностью, предназначенного для деароматизации прямогонного дизельного топлива. Они позволили выявить оптимальные значения технологических параметров. Оптимальная температура процесса составляет 330 °С. При ней достигается максимальная глубина деароматизации (рис. 2). Существование максимума обусловлено снижением констант химического равновесия реакций гидрирования при увеличении температуры.

При гидроочистке фракций дизельного топлива повышение общего давления при заданном соотношении водород: сырьё увеличивает глубину очистки до тех пор, пока сырьё находится преимущественно в газовой фазе,

дальнейшее повышение давления ухудшает результаты процесса за счёт диффузионных ограничений. При заданном общем давлении и повышении соотношения водород: сырьё результаты очистки улучшаются до полного испарения сырья; при наличии жидкой фазы транспортирование водорода к поверхности катализатора обычно является лимитирующей стадией процесса и повышение парциального давления водорода увеличивает скорость диффузии за счёт уменьшения доли сырья, находящегося в жидкой фазе, т.е. уменьшения толщины плёнки жидкости на поверхности (рис. 4).

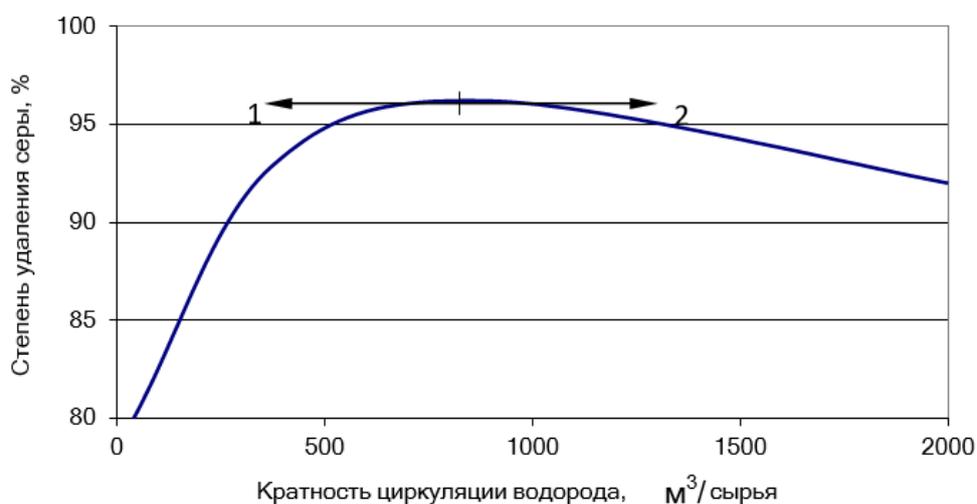


Рисунок 4. Влияние кратности циркуляции водорода на полноту обессеривания газойля 200 – 350 °С прямой перегонки 1 – жидкофазный процесс; 2 – газофазный процесс.

При гидроочистке дистиллятов вторичного происхождения – газойлей каталитического крекинга и коксования – глубина обессеривания, равная 90%, достигается при парциальном давлении водорода около 2 – 3 МПа. Однако эти продукты имеют низкие цетановые числа. Для получения дизельного топлива с цетановым числом не менее 45 требуется изменение условий гидроочистки и в первую очередь величины парциального давления водорода, т.е. необходим процесс гидрирования.

На рис. 4 приведены основные результаты гидроочистки фракции 200 – 350 °С газойля каталитического крекинга, имеющего следующую

характеристику: содержание серы – 1,53 %(масс.), количество сульфидирующихся углеводородов – 47 %(об.), йодное число – 47, цетановое число – 37. Гидроочистку проводили на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 380 °С и объёмной скорости подачи сырья - 1,0 ч⁻¹.

Из рис. 5 видно, что глубина обессеривания продукта, равная 90% (содержание серы 0,15 – 0,2 %(масс.)), достигается при парциальном давлении водорода около 2 МПа, т.е. гидрообессеривание протекает достаточно полно в условиях, аналогичных условиям гидроочистки прямогонных фракций [5].

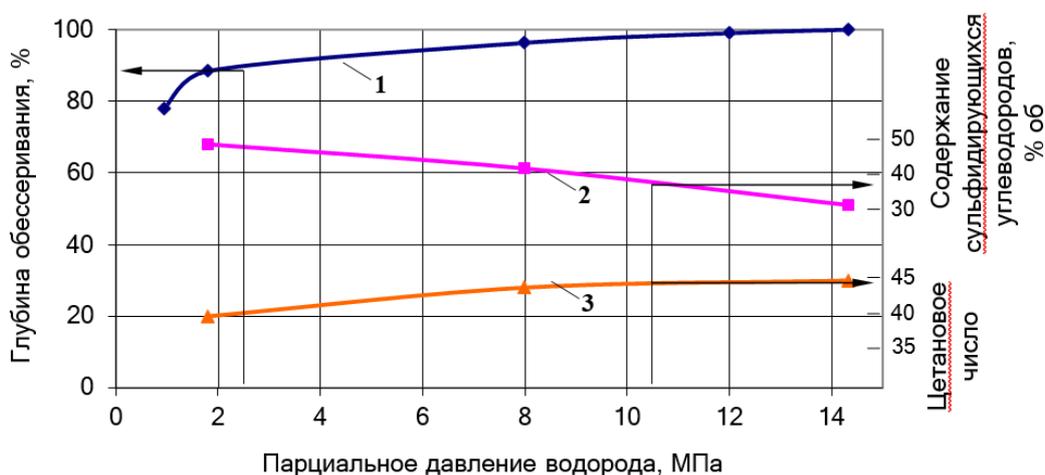


Рисунок 5. Влияние парциального давления водорода на глубину гидроочистки газойля каталитического крекинга. 1 – глубина обессеривания; 2 – содержание сульфидирующихся углеводородов; 3 – цетановое число

Смеси дистиллятов прямой перегонки и вторичного происхождения можно получить при гидроочистке низкосернистого и достаточно высокоцетанового топлива. В этом случае при парциальном давлении водорода 3 – 3,5 МПа достигаются достаточно приемлемые результаты, т.е. облагораживание таких смесей можно проводить на промышленных установках гидроочистки, рассчитанных на общее давление 5 МПа.

Объёмную скорость подачи сырья в зависимости от его качества, требуемой глубины очистки и условий процесса может изменяться в очень

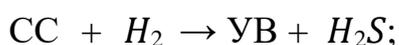
широких пределах – от 0,5 до 10 ч⁻¹. Для тяжёлого сырья и сырья вторичного происхождения объёмная скорость наименьшая.

Изменение степени гидрирования непредельных углеводородов в интервале объёмных скоростей подачи сырья от 1,0 до 15,0 ч⁻¹ при общем давлении 4 МПа и подаче газа, содержащего 65 %(об.) водорода, 500м³/м³ сырья происходит по сравнению с гидрированием сернистых соединений более плавно. При температуре около 300°С скорости гидрирования непредельных углеводородов и сернистых соединений примерно одинаковы, при более высоких температурах скорость гидрирования сернистых соединений выше [5].

Результаты (Results)

Разрушение молекул по связи C–S с одновременным насыщением водородом и образованием соответствующего углеводорода и сероводорода протекает при гидрировании в большом избытке водорода. Допустим, что реакции протекают в кинетической области, тогда можно расписать скорости химических реакций по закону действующих масс, который гласит, что скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению константы скорости на концентрации исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов, где в качестве исходных компонентов выступают соответствующее СС, подвергающееся гидрированию, и водород.

Упрощенно реакция гидроочистки сернистых соединений с образованием сероводорода и углеводородов выглядит следующим образом:



Где СС - суммарное содержание сернистых соединений

УВ - углеводные соединения

В работе [5] были рассчитаны константы скорости гидрирования на катализаторе ГДК-202 для идентифицированных сернистых соединений, на основании предположения о псевдопервом порядке реакции гидрообессеривания.

Для того чтобы рассчитать константу скорости реакции использовали

кинетическое уравнение для реакций первого порядка в логарифмическом виде.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \cdot \tau$$

где c – содержание серы в гидрогенизате, % мас.; c_0 – содержание серы в дизельной фракции, % мас.; k – константа скорости реакции превращения индивидуального СС, с-1; τ – время контакта $\tau = \frac{V_{кат}}{\theta_{сырья}}$, сек. По данным изменения содержания общей серы были рассчитаны константа скорости и коэффициент гидроочистки.

$$\alpha_{гидроочистки} = \frac{\text{Собщ, нач.} - \text{Собщ, кон.}}{\text{Собщ, нач.}} * 100\%$$

Данные расчетов представлены на рисунках 6-8.

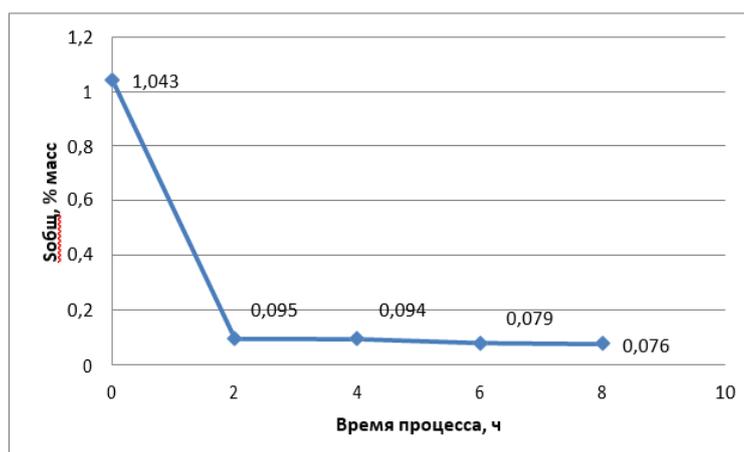


Рисунок 6. Зависимость общего содержания серы от времени процесса при $T=340$ °С

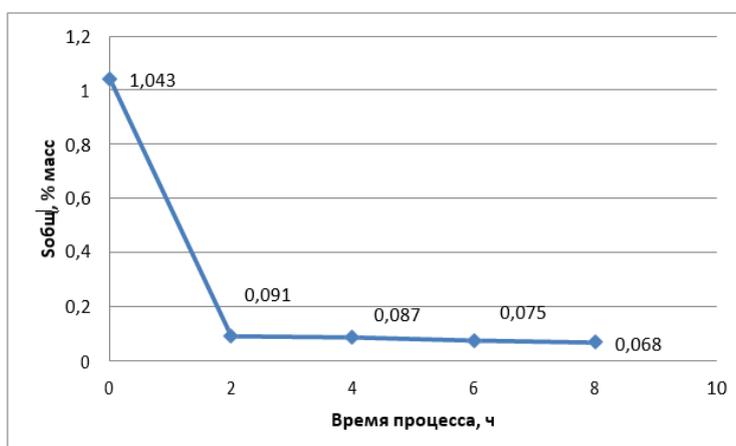


Рисунок 7. Зависимость общего содержания серы от времени процесса при $T=360$ °С

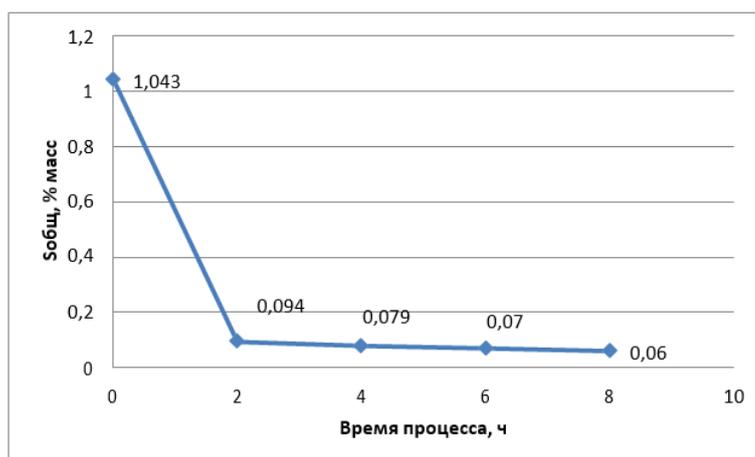


Рисунок 8. Зависимость общего содержания серы от времени процесса при $T=380\text{ }^{\circ}\text{C}$

Результаты расчета константы скорости при различных температурах процесса и изменения общей серы в процессе гидроочистки в зависимости от времени приведены на рисунках 6,7,8. Основываясь на результаты расчетов, можно сделать вывод, что с увеличением температуры процесса и времени проведения процесса константа скорости увеличивается, а значит процесс гидроочистки проходит глубже. Реакции деструктивной гидрогенизации интенсифицируются при повышении температуры процесса выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, что приводит к увеличению отложения кокса на катализаторе и снижению выхода жидких продуктов [2].

В табл. 1 представлено расчет установки гидроочистки дизельного топлива, мощностью 3245529.65 т/год. Фракцию дизельного топлива с АВТ направляем на гидроочистку. Содержание серы в дизельном топливе – 2,623%.

Таблица 1

Материальный баланс установки гидроочистки дизельного топлива

| Продукты | % мас. на сырьё установки | % мас. на нефть | т. /год | Т/сут | Кг/час |
|-------------------------|---------------------------|-----------------|------------|----------|------------|
| Поступило | | | | | |
| Фракция 180-350 с АВТ | 94.47 | 30,7 | 3054726,37 | 8369.113 | 392358,160 |
| Легкий газойль из Кокс. | 5,53 | 1.779 | 177924.194 | 487.463 | 20310.958 |

Продолжение таблицы 1

| | | | | | |
|--------------|--------|--------|-------------|----------|------------|
| Водород | 0,4 | 0,128 | 12879.086 | 35.285 | 1470.208 |
| Всего | 100,4 | 32.607 | 3245529.65 | 8891.862 | 370494.249 |
| Получено | | | | | |
| ГО диз.топ. | 93,877 | 30.468 | 3046805.869 | 8347.413 | 347808.875 |
| Бензин-отгон | 1,1 | 0.357 | 35700.826 | 97.810 | 4075.416 |
| Газ | 2,3 | 0.746 | 74647.182 | 204.512 | 8521.333 |
| Сероводород | 2,623 | 0.851 | 85130.242 | 233.233 | 9718.041 |
| Потери | 0,5 | 0.162 | 16227.648 | 44.459 | 1852.458 |
| Всего | 100,4 | 32.607 | 3245529.65 | 8891.862 | 370494.249 |

Заключение (Conclusions)

Использование процесса облагораживания позволяет значительно улучшить качество нефтепродуктов. Снижается содержание серы в топливе, что благоприятно влияет на экологию окружающей среды, уменьшается количество, азотистых соединений, металлоорганических соединений, негативно влияющих на работу двигателя в целом. С применением более активного катализатора добиваются положительных оценок со стороны качества и экологии. Требуется разработка более эффективных катализаторов, модернизация реакторов и увеличение их числа. Все эти положительные результаты вполне позволяют дизельному топливу быть востребованным на рынке.

Список литературы (References):

1. Эрих В. Н., Расина М, Г., Рудин М. Г. Химия и технология нефти и газа. Л., Химия, 1977. - 395 с.
2. Кожемякин М.Ю., черкасова Е.И. Гидроочистка дизельного топлива // Вестник технологического университета. 2015. № 23(18). С. 28-30.
3. Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив. - Л.: Химия, 1977. - 160 с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. -Уфа: Гилем, 2002.- 672 с.
5. Сабиев Ш. М. Исследование процесса гидроочистки дизельного топлива на лабораторной каталитической установке: дипломный проект / Ш. М. Сабиев; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). — Томск, 2016.

