

УДК 665.74

Кузора Игорь Евгеньевич,

к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: chemtehnol@angtu.ru

Симонова Елена Валерьевна,

старший преподаватель кафедры «Химическая технология топлива»,
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
e-mail: simonovaev2023@mail.ru

ГИДРООЧИСТКА ДИСТИЛЛЯТА ТОПЛИВА ТС-1 С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ

Kuzora I.E., Simonova E.V.

HYDROTREATING OF TC-1 FUEL DISTILLATE WITH A HIGH CONTENT OF MERCAPTAN SULFUR

Аннотация. В работе отражен детальный анализ проблемы производства топлив при увеличении содержания серы и сернистых соединений в нефти и подбора технических решений для обеспечения требований по качеству топлива ТС-1. Проанализирован практический опыт родственных отечественных предприятий по выбранной теме. В статье приведены результаты исследований по подбору оптимальных параметров технологического режима процесса гидроочистки дистилята топлива ТС-1 на различных каталитических системах, обеспечивающих максимальное удаление меркаптановой серы при сохранении исходных значений остальных показателей качества дистилята топлива ТС-1.

Ключевые слова: топливо ТС-1, содержание общей серы, меркаптановая сера, гидроочистка, моделирование.

Abstract. The work reflects a detailed analysis of the problem of fuel production with an increase in the content of sulfur and sulfur compounds in oil and the selection of technical solutions to meet the requirements for the quality of fuel TC-1. The practical experience of related domestic enterprises on the chosen topic is analyzed. The article presents the results of research on the selection of optimal parameters of the technological regime of the process of hydrotreating fuel distillate TS-1 on various catalytic systems that ensure maximum removal of mercaptan sulfur, while maintaining the initial values of the remaining indicators of the quality of fuel distillate TS-1.

Keywords: fuel TC-1, total sulfur content, mercaptan sulfur, hydrotreating, modeling.

Современная нефтепереработка – крупная отрасль, которая во многом определяет становление и развитие других отраслей промышленности. Необходимость улучшения качества моторных топлив вызвана прогрессирующим увеличенным содержанием серы в добываемой нефти, возрастающей потребностью в продуктах нового качества, жесткими требованиями к защите окружающей среды; экономией природных ресурсов нефти, которая достигается за счет сокращения удельных расходов топлив двигателями.

Для сырьевой базы отечественной нефтепереработки характерно непрерывное увеличение за последние годы и в перспективе объемов добычи и переработки новых видов нефтей, которые характеризуются аномально высоким содержанием меркаптанов (40-70 % от общего содержания серы).

Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется в сжиженных газах и головных фракциях бензина и керосина [1].

Ранее ряд НПЗ РФ не сталкивался с данной проблемой несоответствия выпускаемой продукции по содержанию меркаптанов в топливе ТС-1, поэтому целесообразно рассмотреть варианты решения данной проблемы.

В отечественной и зарубежной практике для удаления меркаптанов часто используют процессы окислительной каталитической демеркаптанизации [2]. Однако наиболее распространенный на сегодняшний день способ корректировки содержания серы – это проведение процесса гидроочистки [3].

Требуемое качество нефтепродукта или фракции в процессе гидроочистки достигается за счет удаления нежелательных примесей, таких как: сера, азот, кислород, смолистые соединения, непредельные углеводороды. Благодаря непрерывному качественному развитию и улучшению систем каталитической обработки сернистых и высокосернистых фракций нефти в среде водорода имеются значительные достижения в производстве новых термостабильных топлив для всех видов летательных аппаратов [3-5].

В отличие от других гидрогенизационных процессов гидроочистка проходит в сравнительно мягких условиях. С химической точки зрения гидроочистка включает ряд параллельных и последовательных реакций, в которых участвуют все компоненты, содержащиеся в исходной сложной смеси. Интенсивность любой из этих реакций может изменяться в широких пределах в зависимости от условий процесса и типа катализатора.

Эффективность гидроочистки оценивается по глубине обессеривания, так как содержание сернистых соединений обычно значительно превышает содержание других гетероатомных компонентов. Степень удаления серы зависит от типа соединений, а также от их молекулярной массы. Трудность удаления серы увеличивается с ростом молекулярной массы соединений и возрастает в ряду:

меркаптаны < дисульфиды < тиофены < бензотиофены < дибензотиофен

Аппаратурное оформление и особенности оборудования идентичны практически для всех видов установок процесса гидроочистки топлив.

Гидроочистку керосинов проводят для улучшения их качества путем снижения содержания серы, непредельных углеводородов и других примесей. При этом повышается термическая стабильность керосинов, улучшаются характеристики их сгорания, цвет, возрастает стабильность цвета и уменьшается количество осадка при хранении.

Исходная керосиновая фракция, направляемая на гидроочистку, должна соответствовать требованиям ГОСТ на товарную продукцию, за исключением показателей, которые улучшают в процессе гидроочистки: содержание общей и меркаптановой серы, термическая стабильность, йодное число, содержание фактических смол.

Важной частью подбора параметров

технологического процесса и анализа эффективности каталитических систем являются результаты проведенных лабораторных испытаний полученных продуктов на разных этапах исследования.

Объектами исследования были выбраны следующие образцы:

1. Образец дистиллята топлива ТС-1 с повышенным содержанием меркаптановой серы (табл. 1);
2. Образцы каталитической системы:
 - каталитическая система зарубежного производства;
 - отечественная каталитическая система АГКД-400 БК и БН.

Условия проведения эксперимента по гидроочистке дистиллята топлива ТС-1 на пилотной установке:

- температура – $180 \div 210$ °С;
- давление – 3,0 МПа;
- объемная скорость подачи сырья (ОСПС) – $1,5 \text{ ч}^{-1}$;
- кратность циркуляции – $150 \text{ нм}^3/\text{м}^3$.
- расход азота на отдув сероводорода и легких углеводородов в сепараторе низкого давления – $0 \div 7,5 \text{ дм}^3/\text{час}$ (для стабилизации гидрогенизата топлива ТС-1).

Рассмотрим исследование процесса гидроочистки с использованием каталитической системы зарубежного производства.

Каталитическая система импортного производства состоит из трех катализаторов различных марок, а также катализаторов защитного слоя.

Требования к качеству топлива ТС-1 и фактические показатели образца дистиллята топлива ТС-1 представлены в табл. 1. Следует отметить, что при нормативном значении показателя «массовая доля общей серы» в образце топлива ТС-1 (0,170 % при норме не более 0,20 %) показатель «массовая доля меркаптановой серы» превышает норму в 4 раза. Таким образом для обеспечения требований по данному показателю степень удаления меркаптановой серы должна составить более 75 % при минимальном воздействии на другие сернистые соединения.

По результатам проведенных исследований каталитической системы импортного производства получены следующие данные:

1. Выход гидрогенизата был близок к количественному – 99,37 % масс.;
2. Увеличение температуры проведения процесса гидроочистки не оказывало существенного влияния на выход и измене-

ние фракционного состава нестабильного гидрогенизата в исследованном интервале температур;

3. Оценка влияния температуры процесса гидроочистки на остаточное содержание общей серы во всем интервале исследованных температур показала не существенное изменение (рис. 1).

Таблица 1 – Показатели качества топлива ТС-1 и образца ТС-1 с повышенным содержанием меркаптановой серы по ГОСТ 10227-86

Показатели качества	Значение показателя	
	ГОСТ	ТС-1
Плотность при 20 °С, кг/м ³	не менее 780	786,1
Фракционный состав, °С:		
Температура начала перегонки, °С	не выше 150	139,5
10 %	не выше 165	159,5
50 %	не выше 195	183,5
90 %	не выше 230	210,5
98 %	не выше 250	226,7
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	не ниже 28	34
Массовая доля общей серы, %	не более 0,20	0,170
Массовая доля меркаптановой серы, %	не более 0,003	0,012

До температуры 180 °С снижение содержания общей серы происходило в основном за счет удаления меркаптановой серы, дальнейшее повышение температуры привело к незначительному удалению серосодержащих соединений других классов углеводородов, что позволяет предположить об отсутствии необходимости введения смазывающей присадки в гидроочищенное топливо ТС-1.

Снижение содержания меркаптановой серы на 80 % масс. наблюдалось уже при температуре 180 °С, а дальнейшее увеличение температуры до 210 °С позволило увеличить данный показатель до 95 % (рис. 2).

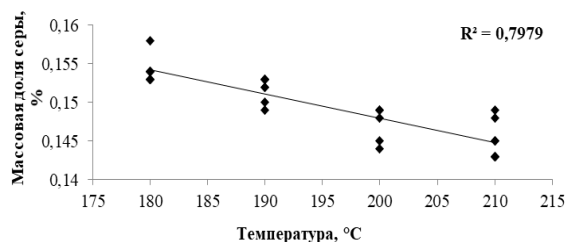


Рисунок 1 – Зависимость изменения содержания общей серы в образце ТС-1 от температуры процесса гидроочистки

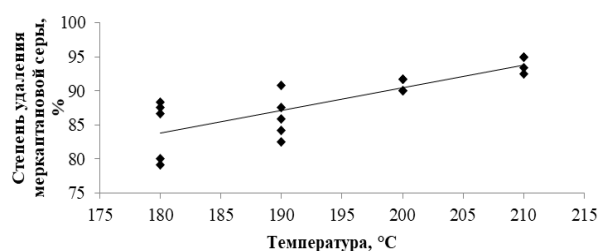


Рисунок 2 – Зависимость изменения степени удаления меркаптановой серы из образца ТС-1 от температуры процесса гидроочистки

Степень удаления меркаптановой серы порядка 80 % масс. является достаточной для обеспечения качества товарного топлива.

Мягкие условия проведения процесса гидрирования не оказали значительного влияния на другие физико-эксплуатационные показатели качества нестабильного гидрогенизата.

Для всесторонней оценки влияния параметров технологического режима на качество получаемого продукта были проведены исследования при изменении следующих технологических параметров: давление 2,0 МПа и 1,0 МПа; работа установки на проток водорода (соотношение ВСГ: сырье, равное 16 нм³/м³, 32 нм³/м³ и 64 нм³/м³).

Снижение давления не оказало существенного влияния на удаление меркаптановой серы и, в целом, на качество получаемого гидрогенизата.

Проведение исследований по организации гидроочистки без возврата ВСГ в систему показало, что остаточное содержание меркаптановой серы в нестабильном гидрогенизате существенно выше, чем при повторном вовлечении ВСГ в процесс. Результаты исследования представлены на рис. 3.

Расход свежего водорода одинаков при кратности циркуляции 150 нм³/м³ с организацией рецикла и при соотношении

ВСГ/сырьё 16 нм³/м³ при работе на проток. При выборе организации процесса нужно провести техническую оценку работы основного оборудования и «узких» мест, а также сравнительный анализ себестоимости получаемого гидрогенизата в зависимости от начального содержания меркаптановой серы и необходимой степени её удаления.

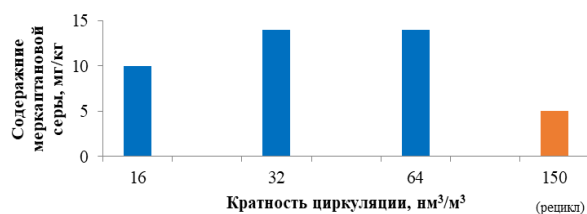


Рисунок 3 – Зависимость остаточной меркаптановой серы в нестабильном гидрогенизате в зависимости от кратности циркуляции ВСГ

Для стабилизации полученного гидрогенизата и удаления растворенного сероводорода был проведен отдув газов из гидрогенизата в сепараторе низкого давления азотом с расходом 2,5 дм³/час (соотношение азот/ гидрогенизат = 15/1), 5,0 дм³/час (соотношение азот/ гидрогенизат = 30/1), 7,5 дм³/час (соотношение азот/ гидрогенизат = 45/1). Изменения были незначительными. Полное удаление сероводорода было достигнуто только при расходе азота 7,5 дм³/час. Изменение расхода азота не оказало влияния на изменение остальных показателей качества стабильного гидрогенизата.

Низкое содержание непредельных и гетероатомных соединений в сырье позволило снизить кратность циркуляции ВСГ/ сырье с 300 до 150 ндм³/дм³. Доля водорода в циркуляционном ВСГ (ЦВСГ) составила более 99,9 % об., однако доля сероводорода увеличивалась с повышением температуры (рис. 4). Температура проведения процесса не оказывала существенного влияния на соотношение газов в ЦВСГ.

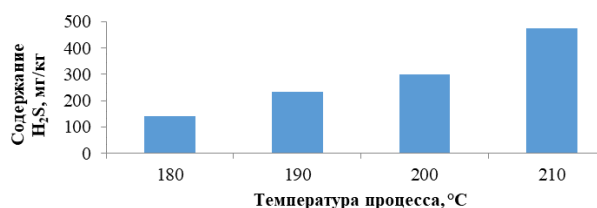


Рисунок 4 – Изменение доли H₂S в ЦВСГ в зависимости от температуры проведения процесса

Снижение давления проведения про-

цесса и работа на «проток» не оказали существенного влияния на состав ЦВСГ.

Рассмотрим исследование процесса гидроочистки с использованием отечественной каталитической системы агкд-400 бк и бн.

Требования к качеству топлива ТС-1 и фактические показатели образца ТС-1 представлены в табл. 1. По результатам проведенных исследований отечественной каталитической системы получены следующие данные:

1. В результате проведенных исследований выявлено, что выход гидрогенизата близок к количественному и в среднем составил 99,29 % масс.;

2. Увеличение температуры процесса не оказало существенного влияния на выход стабильного гидрогенизата, при этом соблюдается общая закономерность, выраженная в некотором снижении выхода с увеличением температуры (рис. 5).

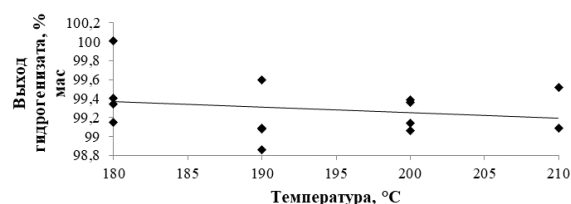


Рисунок 5 – Изменение выхода гидрогенизата при гидроочистке образца дистиллята топлива ТС-1 от температуры процесса

Во всем интервале исследованных температур содержание общей серы в гидрогенизате существенно не изменялось.

До температуры 180 °C снижение содержания общей серы происходило в основном за счет удаления меркаптановой серы (рис. 6), повышение температуры процесса привело к

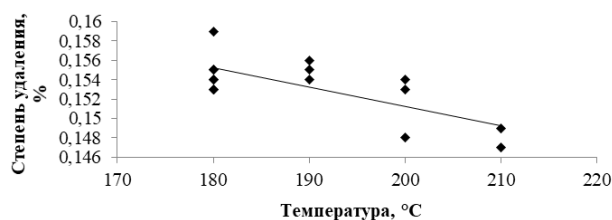


Рисунок 6 – Зависимость содержания общей серы от температуры процесса гидроочистки образца дистиллята топлива ТС-1

удалению серосодержащих соединений других классов углеводородов (сульфиды, тиафены и т.д.) в незначительной степени, что

позволяет

сделать предположение об отсутствии необходимости введения смазывающей присадки в гидроочищенное топливо ТС-1.

Степень удаления меркаптановой серы не зависела от температуры процесса и составляла требуемый уровень около 90 % (рис. 7).

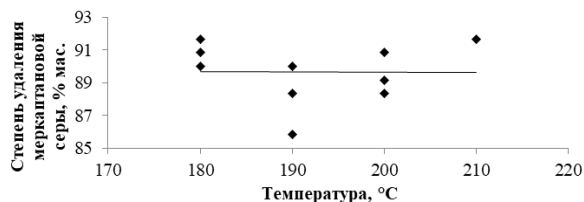


Рисунок 7 – Зависимость степени удаления меркаптановой серы от температуры процесса гидроочистки

Мягкие условия проведения процесса гидрирования не влияли на показатели качества нестабильного гидрогенизата. Отмечено незначительное снижение температуры вспышки, кинематической вязкости при минус 20 °C и рост йодного числа нестабильного гидрогенизата, что может свидетельствовать о происходящих процессах крекинга.

Для всесторонней оценки влияния параметров технологического режима на качество получаемого продукта были проведены исследования при измененных технологических параметрах процесса гидроочистки (давление, способ подачи водорода) аналогично первой каталитической системе. Снижение давления также не оказало существенного влияния на остаточное содержание меркаптановой серы. Выход целевого продукта при работе на пониженном давлении остался неизменным.

Остаточное содержание меркаптановой серы в нестабильном гидрогенизате находится на том же уровне что и при повторном вовлечении ВСГ в процесс (рис. 8). Увеличение кратности циркуляции ВСГ/сырье не оказывает существенного влияния на остаточное содержание меркаптановой серы. При этом необходимо отметить, что расход свежего водорода одинаков при кратности циркуляции 150 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ при организации рецикла и при соотношении ВСГ/сырье 16 $\text{нм}^3/\text{м}^3$ при работе на проток.

Необходимо отметить отсутствие сероводорода, как в стабильном, так и нестабильном гидрогенизате ТС-1 при организации ра-

боты «на проток».

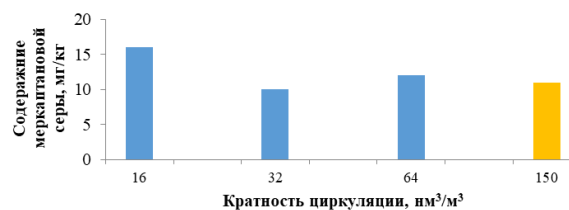


Рисунок 8 – Зависимость остаточной меркаптановой серы в нестабильном гидрогенизате от кратности циркуляции ВСГ

При выборе организации процесса нужно провести техническую оценку работы основного оборудования и «узких» мест, а также сравнительный анализ себестоимости получаемого гидрогенизата в зависимости от начального содержания меркаптановой серы и необходимой степени её удаления.

Для стабилизации полученного гидрогенизата и удаления растворенного сероводорода был проведен отдув газов из гидрогенизата в сепараторе низкого давления с расходом азота 2,5 $\text{дм}^3/\text{час}$ (соотношение азот/ гидрогенизат = 15/1), 5,0 $\text{дм}^3/\text{час}$ (соотношение азот/ гидрогенизат = 30/1), 7,5 $\text{дм}^3/\text{час}$ (соотношение азот/ гидрогенизат = 45/1), 10 $\text{дм}^3/\text{час}$ (соотношение азот/ гидрогенизат = 60/1).

Стабильный гидрогенизат существенно отличался от нестабильного по содержанию меркаптановой и сероводородной серы. После отдува, снижение содержания меркаптановой серы происходило в 2-3 раза, сероводорода в 2 раза. При этом полного удаления сероводорода также не удалось достигнуть.

Доля водорода в ЦВСГ составила более 99,9 % об., а сероводорода находилась на уровне менее 100 ppm, что является недостаточным для поддержания необходимого количества серы на поверхности каталитической системы. Температура проведения процесса в исследованном диапазоне температур не оказывала существенного влияния на соотношение газов в ЦВСГ.

Снижение давления проведения процесса гидрирования и работа на «проток» не оказали существенного влияния на состав ЦВСГ.

На основании полученных данных, как лабораторных исследований, так и выполненных расчетов, можно сделать следующие выводы:

– подобраны параметры технологического

режима процесса гидроочистки, которые способны обеспечить максимальное удаление меркаптановой серы и минимальное изменение остальных показателей качества дистиллята топлива ТС-1;

– проведен анализ эффективности использованных каталитических систем, исследованы

изменения основных показателей качества дистиллята топлива ТС-1 при использовании двух каталитических систем;

– данный процесс можно организовать на НПЗ на любой типовой установке гидроочистки топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ахметов, А.С.** Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

2. **Ахмадуллина А.Г., Ахмадуллин Р.М., Васильев Г.Г., Усов С.А.** Современные технологии демеркаптанзации сжиженных газов, керосина и обезвреживания сернисто-щелочных стоков // Нефть газ экспозиция. – 2016. – № 3(49). – С. 77-82.

3. **Солодова Н.Л., Нурмухаметова**

А.Р. Катализаторы гидроочистки // Вестник технологического университета. – 2017. – Т.20. – №10. – с. 54-60.

4. **Капустин В.М., Гуреев А.А.** Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с.

5. **Калечиц, И.В.** Химия гидрогенизационных процессов в переработки топлив. – М.: Химия, 1973. – 336 с.