

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

Очистка сернистой сланцевой смолы на катализаторах ГО-86 и DN-200

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 252 группы
направления 18.04.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности
Института химии

Карташовой Ангелины Павловны

Научный руководитель

доцент, к.х.н., доцент
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

С.Б.Ромаденкина
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывная работа нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также рост доли тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей постепенно снижает выход светлых углеводородных продуктов, следовательно, и ресурсы производства моторных топлив. Увеличивается выход остатков первичной перегонки нефти – сырья вторичных процессов с повышенным содержанием смол, асфальтенов, гетероатомных соединений. В такой ситуации для увеличения ресурсов светлых нефтяных топлив требуется все больше затрат на процессы облагораживания тяжелых продуктов нефтепереработки.

Одним из наиболее перспективных процессов переработки нефтяных остатков является гидропереработка. Необходимость данного процесса заключается в удалении серосодержащих соединений из сырья с использованием различных катализаторов, а также повышении выхода светлого углеводородного продукта.

На сегодняшний день существует большое количество катализаторов гидроочистки, однако, не все они эффективны в процессе обессеривания тяжелых углеводородных продуктов. Актуальность исследований заключается в поиске катализатора для эффективной очистки тяжелой сернистой смолы для последующей ее переработки в светлые топлива.

Целью работы является оценка эффективности очистки сернистой тяжелой сланцевой смолы на катализаторах ГО-86 и DN-200.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Процесс очистки от серосодержащих соединений

Очистка и переработка тяжелых сернистых нефтепродуктов направлена на увеличение выхода светлых топлив. Экологические требования, предъявляемые к качеству выпускаемой продукции моторных топлив, ужесточились. Необходимость данных требований обусловлена снижением эксплуатационных свойств товарных нефтепродуктов:

В бензине — разрушение деталей двигателя, снижение качества смазки, увеличение нагарообразования и коррозии, уменьшение периода безаварийной эксплуатации, ухудшение экологии.

В дизельном топливе – снижение теплоты сгорания, разрушение металла котельного оборудования, сильное загрязнение продуктов сгорания, снижение экономичности тепловых агрегатов.

Для устранения такого рода проблем необходимо снижать содержание гетероатомных соединений в товарных нефтепродуктах, наиболее распространенным гетероатомным компонентом является сера и ее производные.

Химическая природа серы имеет непосредственное отношение к ее удалению. Обессеривание соединений, содержащих алифатическую серу, то есть тиолы и сульфиды, происходит легче, чем из соединений, содержащих ароматическую серу, то есть тиофены.

Трудность удаления серы возрастает в ряду: меркаптаны < дисульфиды < тиофены < бензотиофены < дибензотиофены. Причем для каждого класса она увеличивается с увеличением молекулярной массы.

Для удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов существует несколько методов очистки:

1. Химическая очистка
2. Адсорбционная очистка
3. Каталитическая очистка

В основе каждого метода лежит химическое связывание гетероатомов в отдельные соединения и их вывод с установки.

Наилучшие результаты достигаются при гидроочистке, так как в большей мере обеспечивается соответствие целевых продуктов всем предъявленным требованиям по ГОСТ.

Гидроочистка - это процесс каталитической стабилизации нефтепродуктов, предусматривающий превращение олефинов в парафины или удаление нежелательных компонентов из сырья или продуктов путем их реакции с водородом.

Температурный предел проведения процесса гидроочистки составляет 400-420 °С. Это необходимо для максимальной скорости очистки углеводородного сырья. Дальнейшее увеличение температуры процесса приводит к закоксуыванию катализатора и снижению степени очистки сырья.

Одной из наиболее широко распространённых в нефтяной промышленности установок гидроочистки является установка ЛЧ-24-2000. Технологическая схема данной установки представлена на рисунке 3.

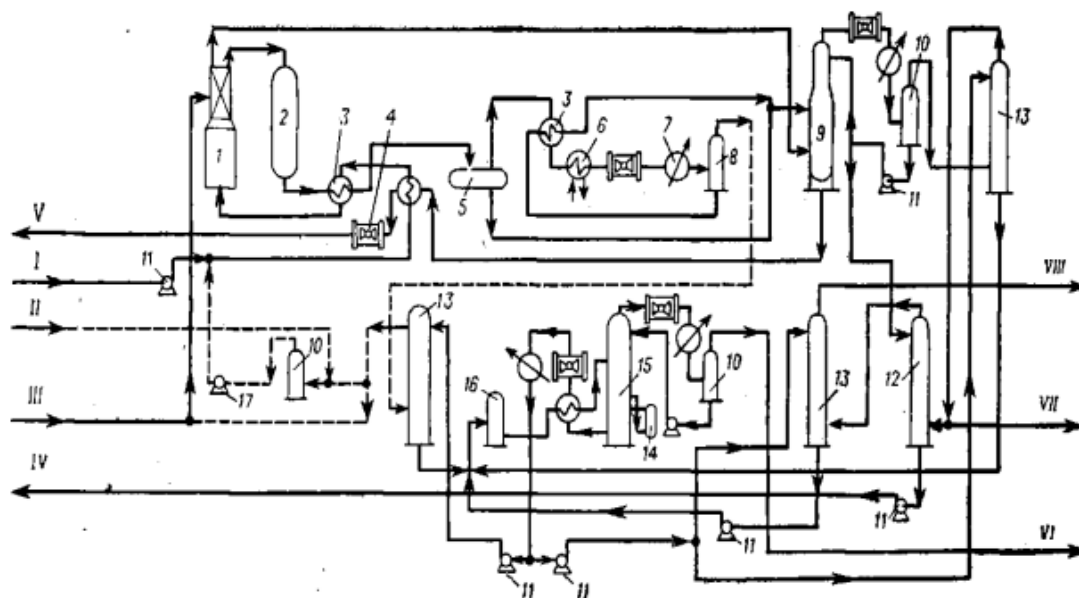


Рисунок 3 – Технологическая схема установки ЛЧ-24-2000

где 1 – трубчатая печь; 2 – реактор; 3 – теплообменники; 4 – воздушный холодильник; 5–горячий сепаратор; 6 – теплообменник для получения пара; 7,

9 – холодильники; 8 – холодный сепаратор; 9 – стабилизационная колонна; 10 – сепараторы; 11 – насосы; 12 – колонна для отдува сероводорода из бензина; 13 – абсорберы; 14 – термосифонный рибойлер; 15 – отгонная колонна; 16 – дегазатор; 17 – центробежный компрессор; I – сырье; II – водородсодержащий газ; III – углеводородный газ (или отдуваемый водородсодержащий газ); IV – бензин; V – очищенное дизельное топливо; VI – сероводород; VII – углеводородный газ с установки; VIII – углеводородный газ к печам.

Сырье смешивается с циркуляционным водородсодержащим газом, который подается в количестве 500-2000 м³/м³ сырья центробежным компрессором. Газо–сырьевая смесь нагревается сначала в теплообменниках потоком стабильного топлива, поступающего из нижней части стабилизационной колонны, затем в теплообменнике потоком газо–продуктовой смеси, в печи и направляется в реактор при температуре 300-425°С. Давление в реакторе составляет 2-5 Мпа. После реактора газо–продуктовая смесь отдает свое тепло газо– сырьевой смеси и подается в горячий сепаратор. Парогазовая смесь из горячего сепаратора используется для нагрева гидрогенизата из холодного сепаратора и получения водяного пара в рибойлере. Затем смесь газа и нефтепродукта охлаждается последовательно в воздушном и водяном холодильниках и поступает в холодный сепаратор, где выделяется циркуляционный водородсодержащий газ. Гидрогенизат из холодного сепаратора, предварительно нагретый в теплообменнике парогазовой смесью из горячего сепаратора, смешивается с гидрогенизатом из горячего сепаратора и направляется в колонну стабилизации. Циркуляционный газ подвергается очистке от сероводорода и возвращается в цикл. Для поддержания нужной концентрации водорода в циркуляционном газе перед сепаратором на компрессор постоянно подается свежий водородсодержащий газ, а часть циркуляционного газа отдувается. Отдуваемый водородсодержащий газ, предварительно нагретый в подогревателе печи, направляется в стабилизационную колонну с целью

снижения парциального давления паров нефтепродукта. В колонне из дизельного топлива выделяются углеводородные газы и бензин для получения дизельного топлива с требуемой температурой вспышки. Тепловой режим колонны обеспечивается теплотой сырья, подаваемого в стабилизационную колонну. Выходящее из нижней части колонны стабильное дизельное топливо охлаждается в теплообменниках и воздушном холодильнике, после чего выводится с установки. С верха колонны отбирается бензин и углеводородный газ; после охлаждения они поступают в сепаратор, в котором бензин отстаивается от водного конденсата. Очистка бензина от сероводорода осуществляется путем его продувки в колонне очищенным углеводородным газом. Водяной конденсат направляется в деаэратор для отдува сероводорода водяным паром. Конденсат, освобожденный от сероводорода, после охлаждения сбрасывается в производственную канализацию, а сероводород – в факельную линию.

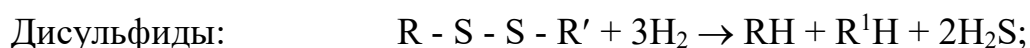
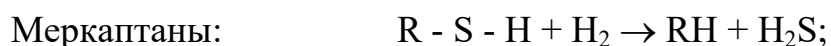
В рассмотренном случае для очистки от серы применяется процесс каталитического гидрирования серосодержащих компонентов водородом в присутствии, в основном, алюмокобальтовых катализаторов.

1.2 Химические реакции гидроочистки

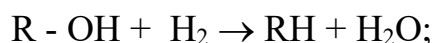
Гидроочистка является неdestructивным процессом и используется для повышения качества продуктов или сырья без изменения фракционного состава. При этом содержащиеся атомы серы удаляются в виде сероводорода.

Основными реакциями при гидроочистке являются:

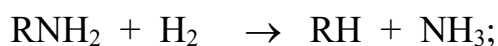
1) гидрирование сернистых соединений (меркаптанов, дисульфидов, сульфидов, тиофенов).



2) Гидрирование кислородсодержащих соединений:



3) Гидрогенолиз азотсодержащих соединений:



4) В процессе гидроочистки одновременно с реакциями сернистых, азотистых и кислородных соединений протекают другие реакции углеводородов:

А) изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов;

Б) гидрирование ненасыщенных (непредельных) соединений;

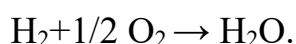
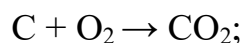
В) гидрокрекинг;

Г) гидрирование ароматических углеводородов и др.

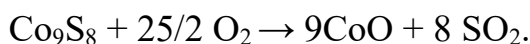
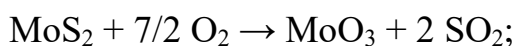
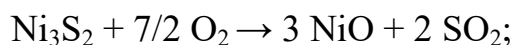
При регенерации катализатора протекают следующие химические реакции:

- Выжиг кокса.

Кокс состоит из углерода и водорода (содержание водорода в коксе составляет около 10 мас. %):



- Окисление сульфидов металлов на катализаторе:



- Окисление диоксида серы:



Основные реакции очистки циркуляционного водородосодержащего и углеводородных газов.

Поглотительная способность раствора МЭА возрастает при снижении температуры до 25-40 °С, повышении концентрации H_2S в газе, при повышении давления и кратности циркуляции абсорбента. С повышением температуры до 105-130 °С образовавшееся комплексное соединение $[\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{OH}] * \text{H}_2\text{S}$ разрушается с выделением газообразного сероводорода.

Протекание химических реакций и эффективность проведения гидроочистки зависит не только от технологических параметров процесса, но и от используемого катализатора, поэтому важно осуществить подбор

катализатора, учитывая его физико-химические и эксплуатационные показатели.

1.3 Катализаторы процесса

Современные катализаторы процесса гидроочистки представляют собой сложную систему, состоящую из трех групп компонентов, функции которых различны – активных компонентов, структурирующих компонентов и модификаторов.

Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит как от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов. У отечественных катализаторов АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют (Со + Мо 16% и Ni + Мо 0,52% масс). На стадии пусковой операции или в начале сырьевого цикла гидроочистные катализаторы сульфидируются; в этом случае повышается активность катализаторов. Содержание серы, связанной с катализатором, составляет 4-6%.

Катализатор АНМ, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

Катализаторы гидроочистки могут терять первоначальную активность по причине потери активного компонента, низкой скорости десорбции образующихся продуктов, изменении состава катализатора, повышенной температуры (коксообразование).

При коксообразовании происходит дезактивация, падает выход целевых продуктов, но увеличивается выход кокса и газа, поэтому температуру обычно поддерживают в пределах 340-370°C.

Таким образом, после анализа и систематизации литературных источников, можно сделать вывод о том, что процесс каталитической гидроочистки позволяет снизить суммарное содержание серы в тяжелом сырье или практически полностью удалить гетероатомные соединения, содержащиеся в нем.

Глава 2. Объекты и методы их исследования

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования является горючий сланец Коцебинского месторождения Саратовской области и жидкий продукт его термической переработки – тяжелая сланцевая смола.

Глава 3. Экспериментальная часть

Для увеличения ресурсов светлых нефтяных топлив требуется все больше затрат на процессы облагораживания. Одним из наиболее перспективных процессов переработки нефтяных остатков является гидропереработка, используемая как для непосредственного получения высококачественных моторных топлив, так и для подготовки качественного сырья для вторичных процессов.

В настоящее время активно проводятся исследования по извлечению органической части из твердых топлив так, как в её составе содержатся высокомолекулярные углеводороды, которые служат сырьем для получения моторных топлив.

3.1 Исследование состава горючего сланца Коцебинского месторождения

Для установления состава горючего сланца Коцебинского месторождения проведен рентгенофазовый анализ.

3.2 Термическая переработка горючего сланца Коцебинского месторождения

Для определения количества воды, минеральной и органической составляющих сланца (кероген), а также установления характерных температурных интервалов термической переработки, проведен термогравиметрический анализ.

3.3 Исследование состава сланцевой смолы

Определение функциональных групп, входящих в состав сланцевой смолы, и анионов неорганических соединений производилось с помощью ИК–спектроскопического анализа.

Для установления химического состава сланцевого жидкого органического продукта проведен качественный анализ на газовом хромато-масс-спектрометре.

3.4 Определение физико-химических параметров смолы

Для определения плотности нефтепродукта использовали ГОСТ 3900-85. Содержание общей серы определяли по ГОСТ 1437-75.

3.5 Каталитическая гидроочистка смолы

Гидроочистку смолы проводили в интервале температур 340-400 °С со скоростью подачи водорода 6 л/ч и объемной скоростью $\sim 1,7 \text{ ч}^{-1}$. Выбор температур обуславливался отсутствием легких углеводородов в исходном сырье, а также большим количеством тиофена и его гомологов.

По результатам проведенных опытов наилучшую гидродесульфидирующую активность проявил катализатор DN-200 и наиболее высокая степень очистки сланцевой смолы наблюдаются при температуре 380 °С для каждого из катализаторов. С последующим увеличением температуры до 400 °С очистка снижается в связи с частичным закоксовыванием катализаторов.

ВЫВОДЫ

1. Установлен химический состав и определены физико-химические параметры тяжелой сернистой смолы горючего сланца Коцебинского месторождения.

2. При проведении каталитической очистки сланцевой смолы на катализаторах ГО-86 и DN-200 определены оптимальные технологические параметры процесса, позволяющие достигать степени очистки 63% и 78%, соответственно. Наиболее эффективным катализатором является DN-200.

3. Экспериментально установлено, что при каталитической очистке, содержание сернистых соединений в сланцевой смоле удастся снизить от 4,57% до 1,02 мас.%.

4. По результатам работы опубликовано 2 статьи в сборнике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Капустин, В.М. Развитие нефтепереработки и нефтехимии в России / Капустин В.М., Чернышева Е.А. // Нефтехимия. - 2010. - №4. - С. 259-261.
- 2 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С.А. Ахметов. - Москва: Гилем. - 2002. - 671с.
- 3 Кадиев, Х. М. Гидрооблагораживание смолы пиролиза сланцев в присутствии ультрадисперсных катализаторов / Х.М. Кадиев, А.М. Гюльмалиев, Л.А.Зекель // Химия твердого топлива. – 2018. - №5. – С. 63-70.
- 4 Мейерс, Р. А. Основные процессы нефтепереработки / Р. А. Мейерс; пер. с англ. под ред. О. Ф. Глаголевой, О. П. Лыкова. – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
- 5 Тараканов, Г.В. Многослойные катализаторные системы для гидрооблагораживания нефтяных фракций / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурмухаметова // Химия и технология топлив и масел. – 2007. - №6. – С. 48-51.
- 6 Алиев Р.Р Катализаторы и процессы переработки нефти / Р.Р Алиев. - Москва: Химия. - 2010. - 398с.
- 7 Пат. 2125080 Российская Федерация. Способ очистки углеводородного сырья от сераорганических соединений / А.В. Зосимов, В.В. Лунин, Ю.М. Максимов. Заявка №98106000/04 от 27.03.1998; опубл. 20.01.1999, Бюл №29.
- 8 Пат. 2243986 Российская Федерация. Способ очистки масляных фракций / В.Р. Нигматуллин, В.А. Шарипов, И.Р. Нигматуллин. Заявка № 2003129482/04 от 02.10.2003; опубл. 10.01.2005, Бюл №1.
- 9 Пат. 2450045 Российская Федерация. Способ получения базовых масел с низким содержанием серы и экологически чистых ароматических наполнителей и пластификаторов каучука и резины / В.Р. Нигматуллин, В.А. Шарипов, И.Р. Нигматуллин. Заявка №2010140019/04 от 29.09.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл №13.

10 Pat. 5914292 United States. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance / G.P. Khare, D.R. Engelbert, B.W. Cass. Application №2001100019/01 10.01.2000; publ. 09.10.2001, bul. № 3.

11 Власов В.Г. Гидроочистка, гидрообессеривание и гидрокрекинг нефтяного сырья / В.Г. Власов. Самара: Химия. - 2013. – 139 с.

12 Капустин, В. М. Технология переработки нефти / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. - Москва: Колос. - 2007. - 334 с.

13 Бабич, И.В. Наука и технология новых процессов глубокого обессеривания потоков нефтепереработки / И.В. Бабич, Ю.А. Мулин // Топливо. – 2003. – №6. – С.607 – 631.

14 Ахметов, С. А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев. - Санкт-Петербург: Недра. - 2006. - 868 с.

15 Кожемякин, М.Ю. Гидроочистка дизельного топлива / М.Ю. Кожемякин, Е.И. Черкасова // Вестник Казанского государственного технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 23. - С. 28-30.

16 Пат. 2584697 Российская Федерация. Способ очистки дизельного топлива от соединений серы / А. И. Пойманов, В. П. Смирнов, С. Н. Тайлаков. Заявка № 2015103477/04 от 03.02.2015; опубл. 20.05.2016, Бюл №14.

17 Мунд, С.Л. Влияние носителя на активность катализаторов гидроочистки дизельного топлива / С.Л. Мунд // Химия и технология топлив и масел. - 1997. - № 1. - С.35–39.

18 Величкина, Л.М. Современное состояние проблемы производства малосернистых моторных топлив в мире и пути ее решения / Л.М. Величкина, А.В. Восьмериков // Химическая технология. – 2005. – № 10. – С. 7–15.

19 Алиев, Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Р.Р. Алиев, А.П. Радченко. - Москва: Химия. - 1987. - 223с.

- 20 Виноградова, Н.Я. О современных технологиях глубокой гидроочистки дизельных топлив / Н.Я. Виноградова, Л.А. Гуляева, В.А. Хавкин // Технологии нефти и газа. – 2008. – №1. – С.4–10.
- 21 Проскуряков, В.А. Химия нефти и газа / В.А. Проскуряков. – Ленинград: Химия. - 1981. – 359 с.
- 22 Баннов, П. Г. Процессы переработки нефти: учебно-методическое пособие / П.Г. Баннов, Санкт-Петербург. – 2009. – 368с.
- 23 Аспель, Б.А. Гидроочистка моторных топлив / Б.А. Аспель, Г.Г. Демкина. - Ленинград: Химия. - 1977. - 157с.
- 24 Нефедов, Б.К., Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Б.К. Нефедов, Е.Д. Раченко, Р.Р. Алиев. - Москва: Химия. - 1992. – 277с.
- 25 Сайфуллин, Н.Р. Отечественные технологии и катализаторы гидроочистки нефтяных фракций / Н.Р. Сайфуллин, В.А. Ганцев // Химическая технология топлив и масел. - 2001. - №2. - С.13-15.
- 26 Томина, Н.Н. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторов / Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин, А.Н. Логинова // Нефтехимия. – 2004. - №4. - С.274-277.
- 27 Карташов, Р.О. Окисление алифатических нефтеполимерных смол пероксидом водорода / Р.О. Карташов, Л.И. Бондалетова // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XVII Международной научнопрактической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых: сб. статей. - 2017. – С. 476-477.
- 28 Герасимова, Н.Н. Состав и структура смолистых компонентов легкой и тяжелых нефтей / Н.Н. Герасимова, Т.В. Чешкова, Е. Б. Голушкова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. - № 10. - С.155–164.

29 Ахмедов, Э.И. Комплексная переработка тяжелых смол / Э.И. Ахмедов, Н.Ф. Ахмедова, С.Э. Мамедов, Р.А. Ахмедова // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 7. – С. 74-75.

30 Ромаденкина, С.Б., Решетов, В. А. Комплексная переработка натурального горючего сланца / С.Б. Ромаденкина, В. А. Решетов // Lambert Academic Publishing, Saarbrücken. - 2014. - С. 56.

31 Ромаденкина, С.Б., Решетов, В.А. Получение жидких органических веществ из горючего сланца Коцебинского месторождения / С. Б. Ромаденкина, В. А Решетов // Химия твердого топлива. - 2016. - № 2. - С. 61-63.

32 ГОСТ 22524-77 Пикнометры стеклянные. - М: Гос. комитет СССР по стандартам. 1977. - 22 с.

33 ГОСТ Р 54261-2010 Стандартный метод определения высшей теплотворной способности и зольности отходов материалов. - М: Стандартиформ. 2012. - 15 с.

34 ГОСТ 1437-75. Издания. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы. – Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации; М: Изд-во стандартов, 1993. – 8с.

35 Кузьмина, Р. И. Методы исследования технологических процессов: учебно-методическое пособие / Р. И. Кузьмина, И. А. Никифоров, Т. В. Аниськова, Саратов. – 2011. – 98 с.

36 Кузьмина, Р.И., Гиба, И.С. Изучение свойств Al-Mo-W-катализаторов в процессе гидроочистки дистиллятов нефти / Р. И. Кузьмина, И. С. Гиба // Бутлеровские сообщения. - 2014. - № 7. - С. 82-87.