

*Ласточкин С.П.,
магистр*

*кафедры «Кафедра нефтехимического синтеза»
Нижекамский химико-технологический институт
Россия, г. Нижнекамск*

*Саетшин А.А., кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры «Кафедра нефтехимического синтеза»
Нижекамский химико-технологический институт
Россия, г. Нижнекамск*

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

***Аннотация:** в статье рассматриваются актуальные вопросы по методам очистке нефтяных фракций, которые необходимы, для достижения экологически важных требований, удаления или разложения гетероатомных соединений, снижения коррозионного воздействия, повышения качественных показателей нефтяных продуктов. Рассмотрены теоретические основы технологического процесса атмосферной разгонки нефтепродуктов. Изучен вопрос гидроочистки керосиновых фракций нефти.*

***Ключевые слова:** нефть и нефтепродукты, интенсификация гидроочистка керосиновых фракций.*

***Abstract:** the article deals with topical issues on the methods of purification of oil fractions, which are necessary to achieve environmentally important requirements, removal or decomposition of heteroatomic compounds, reducing corrosion, improving the quality of oil products. The theoretical foundations of the technological process of atmospheric dispersal of petroleum products are considered. The issue of hydrotreating kerosene fractions of oil has been studied.*

Keywords: oil and petroleum products, intensification of hydrotreating of kerosene fractions.

Нефтяная промышленность является составной частью топливно-энергетического комплекса - многоотраслевой системы, включающей добычу и производство топлива, производство энергии (электрической и тепловой), распределение и транспорт энергии и топлива [1].

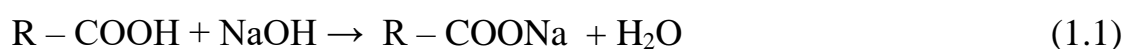
Нефть представляет собой сложную смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводов, различных по молекулярному весу и температуре кипения. Кроме того, в нефти содержатся сернистые, кислородные и азотистые органические соединения. Для производства многочисленных продуктов различного назначения и со специфическими свойствами применяют методы разделения нефти на фракции и группы углеводородов, а также изменения ее химического состава.

В связи с переработкой сернистых и высокосернистых нефтей в составе получающихся при этом нефтяных фракций присутствует большое количество сернистых соединений различных групп. Кроме того, в них содержатся азотистые и кислородсодержащие соединения, а также смолы и непредельные углеводороды. Содержание серы в нефти может достигать 3–10 масс. % и более. При перегонке нефти с увеличением температуры кипения фракций количество серы возрастает. Сернистые соединения концентрируются в высококипящих фракциях. При сгорании сернистых соединений в двигателе в атмосферу выбрасываются большие количества оксидов серы: SO_2 и SO_3 . Присутствующие в топливах гетероатомные соединения (S, N, O), кроме того, способствует коррозии оборудования, осадкообразование в системе подачи топлива и повышенному износу двигателей [2-4].

В связи с этим целью исследования является определение основных методов очистки нефтяных фракции в промышленных условиях (к которым относится и керосин) от серосодержащих соединений.

В нефтяной промышленности существует несколько промышленных способов очистки нефтяных фракций, к этим методам относятся:

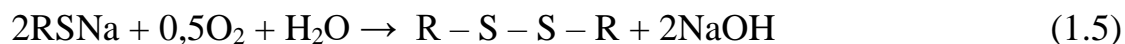
1. Щелочная очистка - позволяет удалить из керосина кислые органические соединения, легкие сернистые соединения. Очистка осуществляется смешением нефтепродукта с 15 – 20 %-м водным раствором гидроксида натрия, что приводит к нейтрализации нежелательных примесей.



Щелочной раствор периодически заменяют. Расход щелочи (в % масс.) на очистку керосина составляет 0,01 – 0,05. Процесс щелочной очистки технологически очень прост, но обладает двумя существенными недостатками: достигаемая глубина очистки обычно невелика, и в процессе образуется загрязненный щелочью водный сток, очистка которого представляет непростую задачу. Щелочная очистка керосина от серосодержащих соединений является наиболее простым и наименее эффективным способом.

2. Демеркаптанализация - Меркаптаны относятся к наиболее коррозионно-активным сераорганическим соединениям, обладают очень сильным и неприятным запахом и токсичны. Поэтому во всех нефтепродуктах где они содержатся, устанавливается строго ограниченная норма их содержания, для керосина 0,001 – 0,003 % (масс.). Учитывая это керосин подвергают очистки от меркаптанов. Сущность такой направленной очистки состоит в переводе их в дисульфиды с последующим полным или частичным удалением последних.

В основе образования дисульфидов из меркаптанов лежат следующие реакции:



Наибольшее распространение получил процесс с использованием щелочного раствора катализатора (органических солей кобальта), получивших название “Мерокс”. Процесс “Мерокс” потребляет на 1т очищаемого сырья до 0,5м³ химически очищенной воды, 0,04 – 0,06 кг щелочи и 0,5 – 1,0 г катализатора. Он обеспечивает большую глубину очистки: остаточное содержание меркаптанов порядка 0,0005 % (масс.) при начальном их содержании в сырье от 0,2 % (масс.). Однако при всех достоинствах этого процесса в нём используются щелочные реагенты и неизбежно образуются щелочные стоки, требующих специальной очистки. Демеркаптанация является эффективным способом очистки керосина, но этот метод узко направлен и не обеспечивает наиболее полного удаления серосодержащих соединений.

3. Гидроочистка - наиболее универсальным, эффективным и экологически предпочтительным процессом очистки нефтепродуктов (в том числе керосина) от вредных примесей является гидроочистка – процесс селективного гидрогенолизагетероорганических соединений серы, азота, кислорода и металлов.

Основные реакции гидрогенолиза следующие:



Селективность этого процесса связана с тем, что энергия связи гетероатома с атомом углерода примерно на 100 кДж / моль ниже, чем энергия углерод - водородной связи. При замещении гетероатома водородом выделяется соответствующий газ (сероводород, аммиак или вода).

Катализатором процесса гидроочистки может быть или алюмокобальтмолибденовый (АКМ), или алюмоникельмолибденовый (АНМ).

Глубина очистки зависит также от исходного содержания примесей в сырье и режима очистки. Керосин с начальным содержанием серы 0,6 – 1,0 % до 0,1 – 0,15 % (масс.).

Также в зависимости от способов переработки нефти различают первичные и вторичные методы:

- к первичным относят процессы разделения нефти на фракции, когда используются ее потенциальные возможности по ассортименту, количеству и качеству получаемых продуктов и полупродуктов — перегонка нефти;

- ко вторичным относят процессы деструктивной переработки нефти и очистки нефтепродуктов, предназначенные для изменения ее химического состава путем термического и каталитического воздействия. При помощи этих методов удается получить нефтепродукты заданного качества и в больших количествах, чем при прямой перегонке нефти.

Если по мощности установок простой и вакуумной перегонки сырья Россия находится на втором месте в мире, то по использованию таких процессов, как гидрокрекинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация – во втором десятке.

Связано это с тем, что большинство российских нефтеперерабатывающие заводы вводились в строй в середине двадцатого века и были ориентированы преимущественно на удовлетворение нужд тяжелой промышленности. Именно этим объясняются такие их характеристики, как многократное превышение мощностей первичной переработки нефти над мощностями вторичных процессов, обеспечивающих улучшение качества продукции, и, следовательно, высокая доля тяжелых нефтепродуктов в общем объеме производства.

Гидроочистка занимает видное место среди гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Это вызвано высокими требованиями, предъявляемыми к качеству получаемых продуктов.

Гидроочистка — процесс химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре. Гидроочистка нефтяных фракций направлена на снижение содержания сернистых соединений в товарных нефтепродуктах. Побочно происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений, а также гидрокрекинг молекул углеводородов. Гидроочистки подвергаются следующие фракции нефти[5]:

1. Бензиновая фракция — нефтяной погон с температурой кипения от начала кипения (индивидуального для каждой нефти) до 150–205⁰С (в зависимости от технологической цели получения авто-, авиа-, или другого специального бензина). Эта фракция представляет собой смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Во всех этих углеводородах содержится от 5 до 10 атомов С.

2. Керосиновая фракция — нефтяной погон с температурой кипения от 150–180⁰С до 270–280⁰С. В этой фракции содержатся углеводороды С₁₀-С₁₅. Используется в качестве моторного топлива (тракторный керосин, компонент дизельного топлива), для бытовых нужд (осветительный керосин) и др.

3. Газойлевая фракция — температура кипения от 270–280⁰С до 320–350⁰С. В этой фракции содержатся углеводороды С₁₄-С₂₀. Используется в качестве дизельного топлива.

4. Мазут — остаток после отгона выше перечисленных фракций с температурой кипения выше 320–350⁰С. Мазут может использоваться как котельное топливо, или подвергаться дальнейшей переработке — либо перегонке при пониженном давлении (в вакууме) с отбором масляных фракций или широкой фракции вакуумного газойля (в свою очередь,

служащего сырьем для каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента бензина), либо крекингу.

5. Гудрон — почти твердый остаток после отгона от мазута масляных фракций. Из него получают так называемые остаточные масла и битум, из которого путем окисления получают асфальт, используемый при строительстве дорог и т.п. Из гудрона и других остатков вторичного происхождения может быть получен путем коксования кокс, применяемый в металлургической промышленности.

Таким образом можно сделать следующие выводы:

1. Щелочной метод обладает малой глубиной очистки, и в процессе образуется загрязненный щелочью водный сток, очистка которого представляет непростую задачу.

2. Демеркаптанализация является эффективным способом очистки керосина, но этот метод узко направлен и не обеспечивает наиболее полного удаления серосодержащих соединений.

3. Наиболее универсальным, эффективным и экологически предпочтительным процессом очистки нефтепродуктов от вредных примесей является гидроочистка.

Использованные источники:

1. Осипов В.И. Особенности развития мировой нефтехимической промышленности. Химический комплекс России / В.И. Осипов, З.Р. Шелобаев— М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004. – 193 с.

2. Харлампида Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х.Э. Харлампида // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т.6, № 7. – С. 42 – 46.

3. Технологический регламент цеха № 04 гидроочистки сернистых нефтепродуктов производства № 2 гидроочистки сернистых нефтепродуктов /

НПЗ ОАО «ТАИФ-НК», утв. главный инженер НПЗ ОАО «ТАИФ-НК» А.А. Бабынин. – Нижнекамск, 2006. – 231 с.

4. Смидович Е.В. Практикум по технологии переработки нефти / Е.В. Смидович, И.П. Лукашевич – М.: Химия, 1978. – 284 с.

5. Гидроочистка топлив: учебное пособие / Казан. гос. технолог. ун-т; сост.: Н.Л. Солодова [и др.]. – Казань, 2008. – 103 с.