

УДК 665.753.4

А. Б. ГРИГОРОВ, кандидат технических наук, доцент, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

А. А. МОРДУПЕНКО, К. В. ШЕВЧЕНКО

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков

## АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ОТ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Представлены результаты лабораторных исследований по снижению массовой доли серы в дизельной фракции и товарных дизельных топливах при их контактной обработке измельченным адсорбентом. Установлено, что наилучших результатов по обессериванию дизельного топлива можно достичь, используя суспензию адсорбента в воде.*

*Представлено результати лабораторних досліджень щодо зниження масової частки сірки в дизельній фракції і товарних дизельних паливах при їх контактній обробці подрібненим адсорбентом. Встановлено, що найкращих результатів по знесірчуванню дизельного палива можна досягти, використовуючи суспензію адсорбенту у воді.*

### Введение

Учитывая современные экологические тенденции, наметившиеся за последнее десятилетие в сфере производства и применения дизельного топлива в двигателях внутреннего сгорания, становится очевидным, что одна из наиболее важных задач, требующая своего незамедлительного решения – это уменьшение в нем серосодержащих соединений. Снижение массовой доли серосодержащих соединений в дизельном топливе, во-первых, позволит снизить вредные выбросы в атмосферу в виде оксидов серы при его сгорании, во-вторых – повысить эксплуатационную надежность двигателя внутреннего сгорания (за счет снижения коррозионного износа) и уменьшить расход самого топлива.

### Постановка задачи

Большинство товарных дизельных топлив, вырабатываемых отечественными нефтеперерабатывающими заводами, не соответствует требованиям европейских стандартов по содержанию общей серы. Это связано как с использованием для переработки нефтей с высоким содержанием серы (более 2 % масс.), так и большими затратами, обусловленными применением дорогостоящих, энергоемких процессов обессеривания. В сложившейся ситуации частично решить поставленную задачу можно за счет применения технологий контактной очистки поглотителями от серы, вырабатываемой на НПЗ дизельной фракции, а также товарного дизельного топлива непосредственно в местах его применения.

### Анализ публикаций

Сернокислотная очистка дизельного топлива берет свое начало с середины 50-х годов XX века и заключается в смешивании топлива с небольшим количеством концентрированной (более 90 %-ной) серной кислоты. В результате процесса образуется очищенное дизельное топливо и остаток – кислый гудрон, в который и переходят серосодержащие соединения [1]. Утилизация кислого гудрона является настоящей проблемой для промышленных предприятий, где он накапливается в больших количествах, так как на сегодняшний день до конца не отработана ни одна технология, позволяющая его перерабатывать без ущерба для окружающей среды.

Сегодня сероочистку дизельных фракций практически на каждом крупном НПЗ нашей страны осуществляют посредством гидроочистки. Данный метод является весьма энергоемким и пожаро- взрывоопасным, так как требует для своей реализации высоких температур (420–460 °С), давлений (3,0–4,5 МПа) и применение водородсодержащего газа (50–80 % H<sub>2</sub>) [2]. Затраты от реализации данного метода в значительной степени

определяет себестоимость готового дизельного топлива.

Авторами работы [3] предлагается технология, позволяющая выделять серные соединения (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены и др.) из дизельного топлива, основанная на смешивании топлива с активным растворителем (активатором) с последующим пропусканием смеси через мембранные аппараты, в которых собственно производится очистка. В результате проведенного процесса содержание серы в дизельном топливе составляет не более 0,02 %.

Известен способ выделения серосодержащих соединений из дизельной фракции адсорбцией на чистом силикагеле марки АСК и окиси алюминия в центробежном поле при 2000–2500 об./мин. в течение 30–40 мин. [4]. Также тонкую очистку углеводородных фракций от сернистых соединений проводят их адсорбцией цеолитами. При этом исходную углеводородную фракцию предварительно контактируют со слоем сорбента, обладающего окислительными свойствами по отношению к сернистым соединениям, в качестве которого используют гопкалит [5].

Интересен способ глубокой окислительно-адсорбционной десульфурзации жидких углеводородных топлив, включающий подготовку сыпучего сорбента путем смешивания высокопористых адсорбентов (бентонит, монтмориллонит, активированный уголь или высокопористый кремнезем) с азотнокислой солью металла (нитрат железа, нитрат никеля, нитрат меди) и последующую обработку жидких углеводородов указанным сорбентом. Причем обработку осуществляют пропусканием потока жидких углеводородов через слой гранулированного сорбента с объемной скоростью не выше 100 ч<sup>-1</sup> [6].

На базе анализа публикаций, приведенных выше, очевидно, что разработка метода удаления серосодержащих соединений из дизельного топлива до уровня, регламентируемого нормативной документацией на дизельное топливо, отличающегося простотой реализации и минимальными затратами на реагенты, является первостепенной задачей. В связи с чем, авторами данной работы предложено использовать контактную очистку дизельного топлива с применением твердого адсорбента, выбранного из класса бентонита.

### Решение задачи

Решение поставленной задачи достигается путем смешивания в лабораторных условиях проб дизельной фракции и топлив с предварительно измельченным адсорбентом (размером частиц 2–6 мм). Смешивание осуществлялось в течение 1,5 ч с использованием высокооборотистой лопастной мешалки. После чего были получены следующие пробы:

Проба № 1:

- 1 – товарное дизельное топливо;
- 2 – 100 см<sup>3</sup> дизельное топливо + 50 г адсорбент;
- 3 – 100 см<sup>3</sup> дизельное топливо + 50 см<sup>3</sup> вода + 50 г адсорбент.

Проба №2:

- 1 – товарное дизельное топливо;
- 2 – 100 см<sup>3</sup> дизельное топливо + 50 г адсорбент;
- 3 – 100 см<sup>3</sup> дизельное топливо + 50 см<sup>3</sup> вода + 50 г адсорбент.

Проба №3:

- 1 – дизельная фракция термического крекинга;
- 2 – 100 см<sup>3</sup> дизельная фракция + 50 г адсорбент;
- 3 – 100 см<sup>3</sup> дизельная фракция + 50 см<sup>3</sup> вода + 50 г адсорбент.

После перемешивания полученные пробы были отфильтрованы через бумажный беззольный фильтр. Причем в тех пробах, где присутствовала вода, образовывалась довольно устойчивая суспензия и фильтровать ее приходилось с использованием вакуума на воронке Бюхнера. В полученных отфильтрованных пробах была определена массовая доля серы по ГОСТ 143775 «Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы», результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серы в пробах дизельного топлива

Наименование показателя	Наименование пробы								
	Проба № 1			Проба № 2			Проба № 3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Массовая доля S, %	0,30	0,10	0,06	0,50	0,41	0,26	0,41	0,36	0,27

Анализ данных, приведенных в табл.1, подтверждает эффективность применения выбранного адсорбента. Однако, лучших результатов можно достичь при использовании вместе с адсорбентом воды. В этом случае улучшается контакт между топливом и адсорбентом, но в свою очередь и трудно выделить очищенное топливо из образовавшейся суспензии. Если при использовании одного адсорбента для выделения топлива можно воспользоваться промышленным центрифугированием или фильтрацией, то при использовании воды выделение очищенного топлива возможно при использовании, например, фильтр-пресса. На рис. 1 приведена принципиальная технологическая схема установки адсорбционной очистки дизельного топлива от серы.

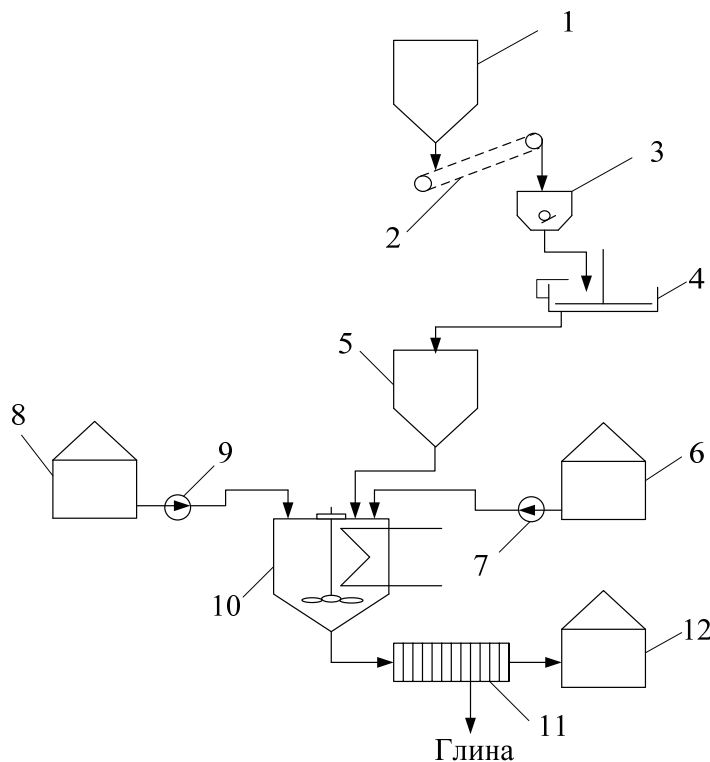


Рис. 1. Принципиальная схема установки для очистки дизельного топлива от серы:

- 1 – загрузочный бункер для глины; 2 – ленточный транспортер;  
 3 – дробилка; 4 – мешалка; 5 – дозировочный бункер; 6 – емкость для воды; 7, 9 – насосы; 8 – емкость для дизельного топлива; 10 – контактная мешалка;  
 11 – фильтр-пресс; 12 – емкость для очищенного дизельного топлива

Дизельное топливо подается насосом 9 из емкости 8 в контактную мешалку 10, которая оборудована перемешивающим механизмом, приводимым в действие от электродвигателя через редуктор и обогревом. В контактной мешалке 10 при необходимости дизельное топливо нагревается при помощи парового подогревателя, после чего обрабатывается глиной, которая поступает из бункера 1. Перед подачей в мешалку 9 глина попадает на ленточный транспортер 2, измельчается до необходимого размера в дробилке 3 и усредняется в мешалке 4. На схеме так же предусмотрена подача воды в мешалку 9 с целью улучшения процесса очистки. После 1,5 часовой обработки дизельного топлива образовавшаяся суспензия направляется в фильтр-пресс 11, где выделяется очищенное дизельное топливо, которое подается в товарную емкость 12.

Глина из фильтрпресса 11 поступает на регенерацию, после чего обратно возвращается в цикл.

### Выводы

Установлено, что применение адсорбционной очистки дизельных фракций и товарных дизельных топлив позволяет уменьшить в них массовую долю серы в среднем на 50 % относительно исходного топлива (фракции). Добавление воды в суспензию позволяет повысить эффективность процесса очистки, но, в свою очередь, возникает необходимость применения фильтрпресса, а не обычное центрифугирование для отделения очищенного топлива от суспензии.

Ввиду компактности предложенной технологической схемы данный способ очистки пригоден как на стадии производства дизельного топлива, так и непосредственно в местах его применения.

Следует также отметить, что при промышленном внедрении предложенной технологической схемы необходимо подобрать процесс регенерации отработавшей глины, позволяющий возвращать ее в производственный цикл. В противном случае затраты на утилизацию постоянно накапливающихся отходов производства несомненно отразятся на себестоимости готового продукта.

### Список использованных источников

1. Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / Н. И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – Ч. 3. – 424 с.

2. Солодова Н. Л. Гидроочистка топлив / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева: [Учебное пособие]. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.

3. Пат. на изобретение №39067 Российская Федерация, МПК6 C10G25/05. Способ обработки смесей жидких углеводородов и прибор для его совершения / Буртная И. А., Ружинська Л. И., Гачечиладзе О. О. и др.; заявитель и патентообладатель И. А. Буртная, Л. И. Ружинська, О. О. Гачечиладзе. – № 95102849/04; заявл. 10.03.2002; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9.

4. Пат. 2171826 Российская Федерация, МПК6 C10G25/00, C10G25/05. Способ выделения сераорганических соединений нефти из нефтепродуктов / Кадыров М.У., Крупин С.В., Барабанов В.П.; заявитель и патентообладатель ООО "Мембрана". – № 2000121281/04; заявл. 09.08.2000; опубл. 10.08.2001, Бюл. № 3.

5. Пат. 2132357 Российская Федерация, МПК6 C10G25/05. Способ тонкой очистки углеводородных фракций от сернистых соединений / Гимадеев Л. Н.; Гимранов Н. М.; Ибрагимов М. Г.; Матюшко Б. Н.; Аминов М. Х.; Сафин Г. Р.; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт углеводородного сырья. – № 98102750/04; заявл. 04.02.1998; опубл. 27.06.1999, Бюл. № 7.

6. Пат. 2482162 Российская Федерация, МПК6 C10G25/05. Способ глубокой окислительно-адсорбционной десульфуризации жидких углеводородных топлив и сорбенты для его осуществления / Красильникова О. К., Субхас С., Райджендер В., Серебрякова Н. В., Стерхов Н. В.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина (ИФХЭ РАН). – № 2012103344/04; заявл. 01.02.2012; опубл. 20.05.2013, Бюл. № 14.

### ADSORPTION REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS FROM DIESEL FUEL

A.B. GRIGOROV, Candidate of Engineering, Associate professor  
A.A. MORDUPENKO, K.V. CHEVCHENKO

*The paper presents the results of laboratory investigations to reduce the mass fraction of sulfur in diesel fraction and commodity diesel fuels when contact treated with milled adsorbent. It was*

*established that the best results for sweetening of diesel fuel can be achieved using water suspension of adsorbent.*

1. Chernozhukov N. I. Technology of oil refining and gas. Cleaning and division of oil raw materials, production of commodity oil products/ N.I. Chernozhukov [Chernozhukov N. I. Tehnologiya pererabotki nefi i gaza. Ochistka i razdelenie neftyanogo syr'ya, proizvodstvo tovarnykh nefteproduktov / N. I. Chernozhukov] – M.: Khimiya, 1987. – Ch.Z. 424 p.

2. Solodova N. L. Hydrotreating of fuels/ N.L. Solodova, N.A. Terent'eva : [ Tutorial] [ Solodova N. L. Gidroochistka topliv / N. L. Solodova, N.A. Terent'eva: [Uchebnoe posobie]. – Kazan: Kazan state technological university, 2008. – 103 p.

3. Patent for an invention № 39067 Russian Federation , MPK C10G25/05. Way of processing of mixes of liquid carbohydrates and the device for its commission / Burt'naya I.A., Ruzhinskaya L.I., Gachechiladze O.O. and others; applicant and patent holder I.A. Burt'naya, L.I. Ruzhinskaya, O.O. Gachechiladze [Pat. na izobretenie № 39067 Rossiyskaya Federatsiya, MPK6 C10G25/05. Spособ obpabotki smesey zhidkikh uglevodov i pribor dlya ego soversheniya / Bupt'naya I.A., Puzhincka L.I., Gachechiladze O.O. i dr.; zayavitel i patentoobladatel I.A. Bupt'naya, L.I. Puzhincka, O.O. Gachechiladze].

– № 95102849/04; application 10.03.2002; published 15.09.2003, form № 9.

4. Patent for an invention № 2171826 Russian Federation , MPK C10G25/00, MPK C10G25/05. Way of allocation sulfur of organic compounds of oil from oil products / Kadyrov M.U., Krupin S.V., Barabanov V.P.; applicant and patent holder "Membrana" [Pat. 2171826 Rossiyskaya Federatsiya, MPK6 C10G25/00, C10G25/05. Spособ vyideleniya seraorganicheskikh soedineniy nefi iz nefteproduktov / Kadyrov M.U., Krupin S.V., Barabanov V.P.; zayavitel i patentoobladatel OOO "Membrana"]. – № 2000121281/04; application 09.08.2000; published 10.08.2001, form № 3.

5. Patent for an invention № 2132357 Russian Federation, MPK C10G25/05. Way of thin cleaning of hydrocarbonic fractions from sulphurous connections / Gymadeev L.N.; Gymranov N.M.; Ibragimov M.G.; Matushko B.N.; Safin G.R.; applicant and patent holder All-Russian research institute of hydrocarbonic raw materials [Pat. 2132357 Rossiyskaya Federatsiya, MPK6 C10G25/05. Spособ tonkoy ochistki uglevodorodnykh fraktsiy ot sernistykh soedineniy / Gimadeev L.N.; Gimranov N.M.; Ibragimov M.G.; Matyushko B.N.; Aminov M.H.; Safin G.R.; zayavitel i patentoobladatel Vserossiyskiy nauchno-issledovatel'skiy institut uglevodorodnogo syr'ya]. – № 98102750/04; application 04.02.1998; published 27.06.1999, form №7.

6. Patent for an invention № 2482162 Russian Federation, MPK C10G25/05. Way of a deep oxidizing adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbonic fuels and sorbents for its implementation/ Krasilnikova O.K., Subhas S., Serebryakova N.V., Ryajdzhen'der V., Sterhov N.V.; applicant and patent holder Establishment of the Russian Academy of Sciences Institute of physical chemistry and electrochemistry named after A.N.Frumkina [Patent 2482162 Rossiyskaya Federatsiya, MPK6 C10G25/05. Spособ glubokoy okislitel'no-adsorbtsionnoy desulfurizatsii zhidkikh uglevodorodnykh topliv i sorbentyi dlya ego osuschestvleniya / Krasilnikova O.K., Subhas S., Raydzhen'der V., Serebryakova N.V., Sterhov N.V.; zayavitel i patentoobladatel Uchrezhdenie Rossiyskoy akademii nauk Institut fizicheskoy himii i elektrohimmii im. A.N. Frumkina (IFHE RAN)]. – № 2012103344/04; application 01.02.2012; published 20.05.2013, form № 14.

Поступила в редакцию 17.12.2013