

2024608 Россия, МКИ⁵ C11 D1 66 (C11 P1 66, 1:44) Масловский В., Череватый А.А., Сорокин М.А.; Хар. Комп. Инж центр АН Украины, ПО Сев.море з-д. – №4955296/04; Заявл. 4.02.94; Оpubл.15.12.94. Бюл. 23. // Химия: РЖ, 1995. – 19P2.35П 3. Пат. 2034913 Россия, МКИ⁶ C11 D1 83; C11 D3 04. Моющий состав для очистки поверхности: Пат. 2034913 Россия, МКИ⁶ C11 D1 83; C11 D3 04 Романова Т.А., Капишников Ю.В. – №93028905/04; Заявл. 7.07.94; Оpubл.10.05.95. Бюл.13. // Химия: РЖ, 1996. – 24P2.21П. 4. Дослідження властивостей продуктів реакції амідування ацилгліцеринів діетаноламіном / А.П. Мельник, В.Ю. Папченко // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” – 2010. – № 17. – С. 125–128. 5. Мельник А.П. Практикум з хімії та технології повернево-активних похідних вуглеводневої сировини : навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.] / Мельник А.П., Чумак О.П., Березка Т.О. – Харків: Курсор, 2004. – 277 с.

Поступила до редколегії 15.11.2010

УДК 66.074:661

І. О. ЛАВРОВА, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХП», м. Харків

К. М. СОРОКОТЯГА, студент, НТУ «ХП», м. Харків

АММАР В. САІД, аспірант, НТУ «ХП», м. Харків

ОБГРУНТУВАННЯ ВИБОРУ МЕТОДУ ОЧИЩЕННЯ НАФТ І НАФТОВИХ ДИСТИЛЯТІВ ВІД СПОЛУК СІРКИ

Стаття присвячена обґрунтуванню вибору технології та апаратурного оформлення очищення нафт, нафтових дистилатів і товарних нафтопродуктів від сполук сірки.

Ключові слова: нафта, кавітація, дизельне паливо, мазут, гідрокрекінг, десульфуризація, гідроочищення, окиснення.

Статья посвящена обоснованию выбора технологии и аппаратурного оформления очистки нефтей, нефтяных дистиллятов и товарных нефтепродуктов от соединений серы.

Ключевые слова: нефть, кавитация, дизельное топливо, мазут, гидрокрекинг, десульфуризация, гидроочистка, окисление.

The article is devoted to justifying the choice of technology and hardware design cleanup of petroleum, petroleum distillates and petroleum product from the sulfur compounds.

Keywords: oil, cavitation, diesel, fuel oil, hydrocracking, desulphurization, hydrotreating, oxidation.

Вступ. Наразі у всьому світі однією з найважливіших є проблема забезпечення людства паливом та енергією. Саме тому зараз багато уваги приділяють оновленню засобів переробки палив. Цьому також сприяють наступні причини:

-безперервне збільшення у загальному балансі частки сірчистих і високо сірчистих нафт;

-жорсткість вимог по охороні природи й до якості товарних нафтопродуктів;

-розвиток вторинних каталітичних процесів нафтопереробки із застосуванням активних і селективних каталізаторів, що вимагають попередньої глибокої десульфуризації сировини (наприклад, процесів каталітичного риформінгу й крекінгу);

-необхідністю подальшого поглиблення ступеню переробки нафти.

Метою даної роботи є обґрунтування найбільш оптимального методу очищення нафтопродуктів від сірковмісних сполук з метою поліпшення експлуатаційних характеристик моторних палив, зниження їх корозійної активності та зменшення викидів шкідливих речовин у довкілля.

До переліку сучасних методів очистки можна віднести такі гідрогенізаційні процеси:

Гідроочищення

Процес каталітичного гідроочищення використовують для вилучення сірчаних сполук з легких та середніх дистильованих палив (бензинів, керосинів, дизельного пального), для очищення сировини, що подається на каталітичний риформінг, для очищення дизельного пального прямогоного та крекінгового походження, для очищення сировини каталітичного крекінгу, для поліпшення якості ізоляційних та змащувальних мастил та парафіну.

У процесі гідроочищення не тільки вилучаються сірчані сполуки із нафтопродуктів, а й поліпшуються їх колір, запах, підвищуються стабільність та цетанові числа дизельного пального та індекс в'язкості змащувальних мастил, значно поліпшується якість парафіну, що використовується як сировина для виробництва жирних кислот.

Процес гідроочищення моторних палив ґрунтується на реакціях помірної гідрогенізації сірчаних, азотистих та кисневмісних сполук, що протікають у струмі водневмісного газу на каталізаторах ГКД – 202, АКМ або інших. Одночасно з основними реакціями протікають численні побічні: ізомеризація нафтоєнових та парафієнових вуглеводнів, гідрування ароматичних вуглеводнів, гідрокрекінгу та інших. Глибина протікання цих реакцій залежить від температури, парціального тиску водню, активності каталізатора та інших чинників.

Ступінь очищення нафтопродуктів від органічної сірки гідроочищенням може бути доведений до дуже високих показників. Фактором, що лімітує цей параметр, є швидкість реакції гідрування, яка значною мірою залежить від температури, тиску, фракційного складу сировини, парціального тиску водню, об'ємної швидкості, типу і стану каталізатора, а також від конструкції основного технологічного апарата [1,2,3].

Для кожного конкретного виду сировини та каталізатора робочий інтервал температур підбирається дослідним шляхом, так для бензинової фракції він складає 330 - 350°C на початку циклу та 370 - 380°C наприкінці, для гасової фракції - 280 - 300°C (початок), 370 - 380°C (кінець), для дизельного пального – 350 - 360°C (початок) та 410°C (кінець), до того ж слід відмітити, що температури десульфуризації для первинних (прямогонних) фракцій нижче, ніж для вторинних.

Руйнуванню в першу чергу піддаються меркаптани, потім полісульфіди, сульфіді й, нарешті, похідні тіофена. Але при гідроочищенні палив з них видаляються природні антиоксиданти (зокрема феноли), у результаті чого схильність палива до окислення зростає. Продуктами окислення є розчинні у

паливі вуглеводневі кислоти, які провокують корозію кольорових металів та їх сплавів. Тобто, після гідроочищення палива менш стабільні і більш корозійно активні. Сірководень, отриманий у процесі гідроочищення, використовують для виробництва елементарної сірки, або сірчаної кислоти.

Сульфування

Цей досить відомий метод полягає у впливі 5-20% концентрованої сірчаної кислоти або олеуму на сірчисті дистилати. При цьому сульфіди, меркаптани, тіофени й частково ароматичні вуглеводні вступають у реакцію сульфування з виділенням тепла. У результаті утворюється розчин смол і сульфокислот у концентрованій сірчаній кислоті (так званий кислий гудрон). Паралельно із сульфуванням іде ціла низка хімічних процесів - окислювання меркаптанів і сульфідів з наступним розчиненням продуктів реакції в кислому гудроні, а також полімеризація ненасичених сполук та співполімеризація ненасичених із тіофеном (алкілування). Частину сірчистих сполук можна регенерувати з розчину шляхом нейтралізації й відгону сірчистих сполук водяною парою. Продукти більш глибоких перетворень ідуть у відходи. До недоліків цієї технології слід віднести те, що втрачається значна частина ароматичних вуглеводнів, сірчисті, кисневмісні й азотовмісні сполуки, а також повністю сірчана кислота або олеум з утворенням великої кількості побічних продуктів, що призводить до додаткових витрат на регенерацію або утилізацію останніх [4].

Окисна десульфуризація меркаптановмісної сировини

Однією з головних умов рішення проблеми переробки меркаптановмісної сировини є впровадження в практику нових нетрадиційних технологій очищення палив від сірковмісних сполук. При виборі процесу очищення необхідно враховувати неоднорідність і нерівномірність сірчаних сполук.

Очищення бензинових фракцій. Демеркаптанізації доцільно піддавати фракції з вмістом загальної сірки не більше 0,1%. Цей процес дуже економічний, собівартість очистки й питомі витрати на 1т сировини нижче, ніж при каталітичному гідроочищенні.

Технологічні схеми демеркаптанізації бензинових фракцій термічного й каталітичного крекінгів різні. Для очищення бензинових фракцій термічного крекінгу, що містить важкоокиснювальні меркаптани, використовують більш активний нерухомий шар каталізатора. Очищення відбувається при контактуванні фракції із цим шаром у присутності кисню повітря й луку. Очищення бензинових фракцій каталітичного крекінгу проводять методом рідинної екстракції в присутності розчиненого в лужному розчині каталізатора, при цьому меркаптани переходять у розчин й окисляються до дисульфідів. Останні легко переносяться в бензинову фракцію, оскільки нерозчинні в розчині луку. Залишковий зміст сірки після такого очищення не перевищує 0,0005% (мас.).

Для видалення сірки всіх видів становить інтерес метод очищення спеціальними окислювачами, найбільш прийнятний для більшості невеликих підприємств, що не вимагають складного устаткування й жорстких режимів технологічного процесу. Суть методу полягає в селективному окислюванні

сполук сірки до сульфоксидів і сульфонів. Як окислювач використовують пероксид водню. Його найважливішою перевагою є відсутність рідких продуктів розкладання, крім води. Озоно-повітряна суміш як окислювач навіть у м'яких умовах повністю переводить сірковмісні сполуки в сульфоксиди й сульфони. При цьому різко зменшується температура кипіння сполук. Різниця між температурами кипіння окислених сполук сірки й відповідних вуглеводнів досягає декількох десятків градусів, завдяки чому окислені сполуки сірки легко відокремлюються методом ректифікації. У результаті одержують порядку 88% бензинового дистилляту з вмістом сірки 0,06% й 9,5% залишку з 2,6% загальної сірки.

Очищення гасових і дизельних фракцій. Очищення гасових і дизельних фракцій зводиться до демеркаптанизації. Лужною екстракцією цього здійснити не можна. Однак, меркаптани досить розчинні, щоб частково перейти в лужну фазу. У лужному середовищі, у присутності спеціального гетерогенного каталізатора й повітря, молекула меркаптану миттєво окисляється в дисульфід. Залишковий зміст меркаптанової сірки після такого очищення менш 0,001%. Собівартість палива очищеного таким способом на 17% нижче, ніж при гідроочищенні.

Із загальною сіркою в гасових фракціях, як й у бензинових, борються за допомогою окисного знесірчення. Окислювання сірки в дизельних паливах проводять водняним розчином пероксида водню в пінно-емульсійному реакторі. Окислені сполуки сірки й вуглеводні розділяють ректифікацією. При поділі дизельних фракцій широкофракційного складу разом з висококиплячими вуглеводнями можуть відганятися окислені сірчані сполуки. Тому при відділенні окислених сірчанних сполук з оксидату, необхідно використовувати більш вузькі фракції.

Оксидаційна некаталітична очистка прямогонних гасових фракцій

Оптимальний температурний інтервал оксидаційної очистки 453-463 К [5]

Встановлено, що присутність води у реакційному середовищі гальмує процеси рідко фазного окислення вуглеводнів, підвищуючи селективність процесу. Оптимальні співвідношення вода: сировина становлять 1:3 – 1:5. Ступінь вилучення сірки не залежить від об'ємної швидкості подачі оксиданту. Встановлено, що у запропонованих умовах окислення сірчисті сполуки достатньо повно окислюються до сульфоксидів і сульфонів, які легко можуть бути вилучені з палива, що забезпечує високу глибину його десульфурізації. В процесі одержують очищене паливо і невелику кількість побічних продуктів (кубовий залишок, концентрат кислих сполук, тверда фаза, водорозчинні продукти окислення) які можуть бути використані у якості сировини для виробництв основного органічного синтезу.

Сірчисті сполуки, присутні у гасових фракціях, окислюються киснем повітря набагато легше, ніж вуглеводні. Тому на початкових стадіях окислення вони легко окислюються і сприяють зменшенню індукційного періоду окислення вуглеводнів. Далі вихідні сірчисті сполуки (сульфоксиди і сульфони) інгібують окислення вуглеводнів.

Вуглеводні окислюються поступово. Спочатку до спиртів, потім до карбонільних сполук і, нарешті, до оксикислот. Паралельно йдуть реакції розчинення з утворенням низькомолекулярних кисневмісних сполук. Ця суміш продуктів окислення сірчистих сполук і вуглеводнів є вихідним матеріалом з якого утворюються смоли і тверді осади.

Без води окислення вуглеводнів перебігає більш глибоко з утворенням значної кількості оксикислот, які схильні до конденсації з утворенням розчинних і нерозчинних у паливі продуктів конденсації, та кислот, які зумовлюють високу кислотність дистиляту. У присутності води частина проміжних продуктів окислення переходить у водну фазу і тим самим процес окислення спрямовується у напрямку більшого утворення нейтральних кисневмісних сполук (зокрема, фенолів), які проявляють інгібуючу дію у процесах окислення вуглеводнів і менше схильні до реакцій ущільнення. Але при збільшенні співвідношення вода: сировина зменшується вміст фактичних смол у дистиляті та покращується його термоокислювальна стабільність, що є свідченням того, що збільшення кількості води у реакційному середовищі сприяє сповільненню реакцій окислення вуглеводнів. Оптимальними співвідношеннями вода :сировина слід вважати 1:5-1:3.

Кавітаційна обробка нафт і нафтових дистиляційних фракцій

Суть процесу кавітаційної обробки полягає в тому, що при підвищенні відносної швидкості потоку знижується тиск до вакууму. При цьому рідина закипає з утворенням кавітаційних паро газових каверн мікроскопічного розміру. Кавітаційні каверни, потрапляючи в зону підвищеного тиску конденсуються кумулятивними струменями в точки. В цих точках спостерігається різке короткочасне підвищення тиску і температури. Це останнє дозволяє інтенсифікувати процеси ударного гідро крекінгу і іонізації середовища, одночасно гальмуючи процеси коксоутворення, що особливо важливо при обробці нафтопродуктів, які є термічно нестабільними і водночас потребують поглибленої високотемпературної обробки.

Кавітаційне обладнання незамінне при виготовленні товарних мазутів, мастильно-охолоджувальних рідин, водопаливних емульсій, взаєморозчинних рідин.

Нами була проведена серія дослідів, об'єктами яких стали зразки дизельного пального з харківських заправок. Кавітаційна обробка велася з метою зниження вмісту загальної сірки у досліджуваних зразках. У якості додаткового фактору інтенсифікації до реакційної суміші додавався адсорбент – активна блакитна глина. Результати досліджень на лабораторній установці наведено у табл.1.

Після обробки суміш вивантажувалась з пристрою і відстоювалась від води і адсорбенту. За даними табл. видно, що за основними показниками дизельне пальне с заправки не відповідає вимогам стандарту, а кавітаційна обробка дозволяє значно покращити якість пального.

З усього вищесказаного можна зробити висновки про те, що разом з відомими промисловими методами і технологічними процесами, що поширені

в умовах багатотоннажного виробництва, останнім часом отримали певне розповсюдження досить нові перспективні технології.

Таблиця 1 – Результати кавітаційної обробки дизельних палив

Дизельне пальне№1		Дизельне пальне№2		Дизельне пальне№3	
До кавітації	Після кавітації	До кавітації	Після кавітації	До кавітації	Після кавітації
Густина, кг/м ³					
P ₄ ²⁰ =823	P ₄ ²⁰ =826	P ₄ ²⁰ =822	P ₄ ²⁰ =824	P ₄ ²⁰ =833	P ₄ ²⁰ =834
Температура спалаху, °С					
50	70	53	70	38	59
Вміст загальної сірки, %					
0,10	0,034	0,10	0,035	0,157	0,081
Фракційний склад за даними лабораторної розгонки					
п.к. – 156 ⁰ С	п.к. – 165 ⁰ С	п.к. – 156 ⁰ С	п.к. – 176 ⁰ С	п.к. – 112 ⁰ С	п.к. – 150 ⁰ С
10% - 198 ⁰ С	10% - 194 ⁰ С	10% - 194 ⁰ С	10% - 195 ⁰ С	10% - 191 ⁰ С	10% - 192 ⁰ С
20% - 208 ⁰ С	20% - 204 ⁰ С	20% - 205 ⁰ С	20% - 209 ⁰ С	20% - 221 ⁰ С	20% - 222 ⁰ С
30% - 217 ⁰ С	30% - 214 ⁰ С	30% - 218 ⁰ С	30% - 219 ⁰ С	30% - 238 ⁰ С	30% - 242 ⁰ С
40% - 231 ⁰ С	40% - 224 ⁰ С	40% - 230 ⁰ С	40% - 229 ⁰ С	40% - 256 ⁰ С	40% - 257 ⁰ С
50% - 242 ⁰ С	50% - 240 ⁰ С	50% - 242 ⁰ С	50% - 244 ⁰ С	50% - 271 ⁰ С	50% - 272 ⁰ С
60% - 262 ⁰ С	60% - 255 ⁰ С	60% - 257 ⁰ С	60% - 260 ⁰ С	60% - 289 ⁰ С	60% - 288 ⁰ С
70% - 280 ⁰ С	70% - 273 ⁰ С	70% - 278 ⁰ С	70% - 279 ⁰ С	70% - 305 ⁰ С	70% - 305 ⁰ С
80% - 308 ⁰ С	80% - 293 ⁰ С	80% - 300 ⁰ С	80% - 301 ⁰ С	80% - 325 ⁰ С	80% - 324 ⁰ С
90% - 344 ⁰ С	90% - 321 ⁰ С	90% - 333 ⁰ С	90% - 334 ⁰ С	90% - 356 ⁰ С	90% - 353 ⁰ С
93% - 360 ⁰ С	96% - 347 ⁰ С	93% - 361 ⁰ С	96% - 365 ⁰ С	95% - 367 ⁰ С	96% - 367 ⁰ С
– к.к	– к.к.	– к.к	– к.к.	– к.к	– к.к.
Вихід, %					
94	97	94	98	96	97
Залишок, %					
4,1	2,7	4,1	2,3	3,7	2,7
Витрати, %					
1,9	0,3	1,9	0,2	0,3	0,1

Одна з найцікавіших – кавітаційна обробка. Перспективність і доцільність її використання з метою збільшення виходу світлих фракцій, зниження сірчаності нафтопродуктів та вмісту в них мінеральних солей не викликає сумнівів. Особливо ефективним слід визнати використання цієї технології в умовах мінізаводів, напівпромислового виробництва або при доведенні некондиційного товарного продукту до вимог стандартів.

Список літератури: 1. Н.Б. Аспель, Г.Г. Демкина. Гидроочистка моторних топлив. – Л.:Химия, 1977. – 160с. 2. Д.И. Орочко, А.Д. Сулимов, Л.Н. Осипов. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.:Химия, 1971. –350с. 3. І.О. Лаврова, М.О. Безкоровайний. Вибір напрямків інтенсифікації процесу гідроочищення моторних палив // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – Харьков: НТУ “ХП”, 2006. - №4/3 (22).4. А.К.Мановян. Технология переработки природных энергоносителей. – М.:Химия, 2004. – 456с. 5. Панів П.М. Оксидатійна некаталітична очистка прямогонних гасових фракцій: Автореф. дис... канд. техн. наук.

Поступила в редколлегию 05.12.2010