

МЕТОДЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ ЦВДТ ЗАО «ВАНКОРНЕФТЬ»

Гилязова В.Р.

**Научный руководитель: профессор кафедры ТОГСМ, канд.хим.наук Орловская
Н.Ф.**

Сибирский Федеральный Университет

В настоящее время широкое распространение получают технологии так называемых мини-нефтеперерабатывающих заводов с объёмом переработки нефти около 50 тыс. т в год в зависимости от марки топлива. Это обусловлено следующими причинами:

- интенсивное развитие районов Крайнего севера, Центральной и Восточной Сибири требует увеличения объёмов потребления горюче-смазочных материалов;
- рост стоимости нефтепродуктов и их доставки до потребителя в труднодоступные и удалённые районы.

В связи с этим целесообразно получение качественных нефтепродуктов из нефти на месте ее добычи или вблизи месторождений.

Однако, все более ужесточающиеся экологические требования к бензинам и дизельным топливам диктуют необходимость увеличения капитальных и эксплуатационных затрат на производство топлив с низким содержанием серы. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы при нефтепереработке. Один из таких методов - окислительное обессеривание. Окислительную десульфуризацию можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, что позволяет существенно снизить стоимость процесса. [1] В этом процессе сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые можно впоследствии легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств углеводородов, составляющих основу нефтяных топлив. При этом значительной экономии можно добиться путем применения дешевых окислителей, таких как кислород воздуха, пероксид водорода, различные органические пероксиды и др.

Цель данной работы: Повышение качества дизельного топлива производства ЦВДТ ЗАО «Ванкорнефть» путем окислительного обессеривания.

Для достижения поставленной цели требуется решить следующие задачи:

- подобрать оптимальные условия окисления сернистых соединений дизельных фракций и выбрать способ последующего удаления полярных продуктов окисления;
- определить содержание серы в исходном дизельном топливе и в топливе после окислительного обессеривания.

Содержание серы в дизельном топливе ЗАО «Ванкорнефть» не превышает 350 ppm, что соответствует 3 экологическому классу (К3), дизельное топливо ДТ-3 по ГОСТ Р 54283-2010 (дизельное топливо для автомобильных дизельных двигателей класса 3 в соответствии с приложением 2 технического регламента). Для улучшения качества топлива до классов К4 и К5 по требованиям технического регламента необходимо снизить содержание серы до 50 и 10 ppm, соответственно.

Для этого, мы предлагаем окислительное обессеривание топлива. Осадки при окислении топлив, образуются при участии серосодержащих соединений. Полученные в результате окисления полярные продукты удаляются методами адсорбции.

Окисление проводили кислородом воздуха в окислительной установке барботажного типа без катализатора при температуре 150°C в течение 5 часов (100 мл ДТ, расход воздуха 10 л/ч).

Окисленные дизельные фракции характеризуются [2] улучшенными смазывающими и цетановыми свойствами вследствие образования в дистиллятных фракциях пероксидов, являющихся цетаноповышающими добавками, и кислородсодержащих соединений (вторичных продуктов окисления), обладающих повышенными смазывающими свойствами. Кроме этого, окисленное дизельное топливо характеризуется лучшей приемистостью к присадкам.

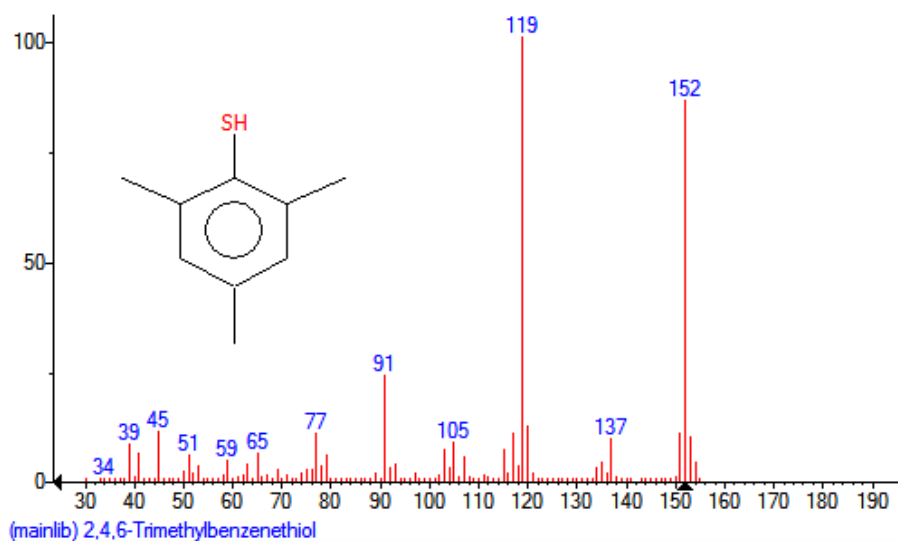
Адсорбцию проводили на угле активном древесном ГОСТ 6217-74 марки БАУ-А, отношение массы образца к массе сорбента 4:1. Активный уголь марки БАУ-А имеет широкий диапазон пор, сильно развитую общую пористость. Величина удельной поглощающей поверхности 700 – 800 м² на 1г угля.

Адсорбция на активированном угле позволила снизить содержание серы в исходном дизельном топливе производства на 33,5%, а окислительное обессеривание топлива с последующей адсорбцией снизило содержание серы на 54,3%.

ГХ/МС анализ дизельного топлива позволил обнаружить замещенные тиофены.

Для выделения и анализа серосодержащих соединений была проведена экстракция дизельной фракции серной кислотой, затем – рекстракция разбавленного сернокислотного экстракта диэтиловым эфиром. ГХ/МС анализ эфирного экстракта показал присутствие меркаптана (замещенного ароматического тиола), что показано на рисунке 2.

Рисунок 2 - Хроматограмма экстракта дизельного топлива Ванкорского месторождения



Для улучшения результатов мы предполагаем в дальнейшем провести окисление сернистых соединений топлива в присутствии катализаторов окисления, в качестве которых можно использовать соли тяжелых металлов.

В литературе имеются обнадеживающие сообщения.

Так, соли железа Fe (III) нитрат и Fe (III) бромид использовались [3] как катализаторы окисления на модели реактивного топлива (MJF) и на реальном реактивном топливе (JP-8) при окислении молекулярным кислородом, они эффективно превращали бензотиофены жидкого углеводородного топлива в сульфоны и/или сульфоксиды при комнатной температуре и атмосферном давлении. Топливо MJF является экспериментальной моделью (имитирование моноароматических соединений как в коммерческом реактивном топливе), а JP-8 реальное реактивное топливо с S=717 ppm. Экспериментальная часть состояла в том, что соли железа смешивали, затем измельчали в тонкодисперсный порошок и обозначали Fe-Fe. Далее Fe-Fe смешивали в течение 5 мин. с

активированным углем в соотношении 1/2 или 1/3 и обозначали: Fe-Fe/АСМВ – ½. Адсорбенты сушили в шкафу при 110°C в течение 2 часов. Адсорбция сероорганических соединений после окисления топлива проводилась на активированном угле также при комнатной температуре и атмосферном давлении. Fe (III) соли являются эффективными в преобразовании бензотиофеновых соединений, существующих в жидком углеводородном топливе в сульфоны и/или сульфоксиды. Результаты показали, что молекулярный кислород участвует в окислении непосредственно. Так как активированный уголь имеет более высокую способность к адсорбции сульфонов и сульфоксидов, чем тиофеновых соединений, то можно утверждать, что двухступенчатая система Fe-Fe/АСМВ является более эффективной, даже при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Окисление проводили с катализатором в соотношении образец/катализатор 21:1(вес.) при температуре 25°C в течение 2 часов в присутствии O₂. Адсорбцию проводили при соотношении образец/адсорбент 21:1(вес.) при температуре 25°C в течение 3 часов.

Исследователям удалось понизить содержание серы в топливе-модели (MJF) на 99,5% и в реактивном топливе (JP-8) на 82,4% соответственно.

Значительные преимущества проектной работы заключаются в том, что данным методом удастся окислять соединения серы в топливе в присутствии молекулярного кислорода (или воздуха) при комнатной температуре и атмосферном давлении. Следовательно, этот метод более энергоэффективен, экономически эффективен и экологически чист по сравнению с другими методами, известными нам в настоящее время. Таким образом, разработанный в лабораторных условиях метод позволяет нам, в дальнейшем, спроектировать реактор для последующего внедрения в производство. Метод окислительного обессеривания - перспективный процесс для глубокой десульфурации жидкого углеводородного топлива.

Список используемой литературы

1. В.П. Томин, д-р техн. наук, Л.С. Хомина, канд. техн. наук, О.В. Старикова, И.И. Апрелькова, В.А. Микишев, канд. техн. наук. Поведение дизельных топлив с ультранизким содержанием серы в условиях нативного и инициированного окисления. (ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»)
2. Е.Б. Кривцов, А.К. Головки. Превращения сернистых соединений дизельной фракции в процессах окислительного обессеривания. Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2009.- С.592-595.
3. Университет штата Пенсильвания, США, Отделение химии и химической технологии, Северо-Западный политехнический университет, Сиань, Китай. Новый метод окислительной десульфурации жидкого углеводородного топлива на основе каталитического окисления с использованием молекулярного кислорода в сочетании с селективной адсорбцией. Catalysis Today 123 (2007) 276-284