

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции порошковыми сорбентами серосодержащих соединений из дизельной фракции нефти

Надейкин И.В.

научный руководитель канд. хим. наук Орловская Н.Ф.

Сибирский федеральный университет

В связи с интенсивной разработкой новых нефтегазовых месторождений Красноярского края (таких как Ванкорское и Юрубчёно-Тохомское) возникает необходимость в обеспечении данных регионов топливом. Месторождения удалены от континентальной части России, а транспортная инфраструктура не развита. Сократить значительные затраты на северный завоз можно производя нефтепродукты на месте. В северных районах Красноярского края дизельное топливо получают по простейшей технологии на нефтеперерабатывающих установках атмосферной перегонки непосредственно на нефтяных промыслах.

Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания.

В большинстве развитых стран (Европа, США, Япония) в настоящее время содержание серы в моторных топливах ограничивается 10 мг/кг. Из дизельного топлива сера обычно удаляется с помощью гидрообессеривания при 350 – 450 °С и давлении водорода 3 МПа в присутствии нанесенных на оксид алюминия Co-Mo- или Ni-Mo-катализаторов. Использование этой технологии позволяет снизить содержание серы в топливе до 300–500 мг/кг, для более глубокой очистки необходимо применять другие, уже безводородные технологии. Имеется довольно обширная литература по различным методам глубокого обессеривания углеводородного топлива.

В условиях малых нефтеперерабатывающих заводов, расположенных в удаленных районах, актуально применение порошковых сорбентов для удаления серосодержащих веществ из прямогонных нефтяных фракций, ввиду низкой стоимости, отсутствия больших производственных отходов.

Цель работы: исследование адсорбции серосодержащих соединений из прямогонных дистиллятов нефти с применением системы MATLAB при математической обработке экспериментальных данных и визуализации результатов.

Задачи работы:

1. Выбрать метод планирования эксперимента по сорбции серосодержащих соединений прямогонных фракций нефти.
2. Исследовать адсорбцию серосодержащих соединений из дизельной фракции нефти.
3. Провести математическую обработку экспериментальных данных многоуровневого факторного плана адсорбции серосодержащих соединений из прямогонных дистиллятов нефти с применением системы MATLAB.
4. Разработать практические рекомендации по применению порошковых сорбентов для удаления серосодержащих соединений дизельной фракции нефти.

Научно-исследовательская деятельность слушателя направлена на изучение процессов удаления серосодержащих веществ из нефтяных прямогонных фракций, с целью поиска эффективных сорбентов и технологических параметров процесса, в условиях малых нефтеперерабатывающих предприятий.

В качестве метода математического планирования эксперимента выбран многоуровневый факторный план $D_9 3^{4//9}$. Данный план позволяет исследовать влияние

четырёх факторов в трех степенях варьирования на выход процесса – эффекта. В качестве главного эффекта выбрано содержание общей серы, выраженное в массовых долях, в пробе среднестиллятного топлива. Задача исследования: изучить связь показателя «Содержание серы в топливе», условное обозначение y_1 от факторов: «Расход адсорбента», X_1 , «Время обработки», X_2 , «Температура», X_3 , «Наличие активных центров», X_4 . Найти условия, при которых значения показателей y_1 стремятся к минимальным значениям.

Форму связи между признаками выражена через параболу второго порядка y_i . Математическая модель главных эффектов зависимости параметров содержание серы общей, в общем виде, будет иметь вид:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_{11} \cdot z_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_{22} \cdot z_2 + \beta_3 \cdot x_3 + \beta_{33} \cdot z_3 + \beta_4 \cdot x_4 + \beta_{44} \cdot z_4, \quad (1)$$

где x_i – линейная зависимость кодированное значение i -го фактора от натурального значения фактора X_i ;

$\beta_i \cdot x$ – линейный эффект;

β_{ii} – эффект второй степени в кодированных значениях факторов;

z_i – квадратичная зависимость от X_i .

В качестве действующих факторов выбраны расход адсорбента, время обработки, температура обработки и наличие активных центров. Уровни варьирования действующих факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Действующие факторы и уровни их варьирования

| Наименование факторов | Условные обозначения | Единицы измерения | Уровни варьирования факторов F | | |
|---|----------------------|-----------------------|--------------------------------|--|--------------------------|
| | | | 0 | 1 | 2 |
| Расход адсорбента | X_1 | г/100 см ³ | 1 | 2 | 3 |
| Время обработки | X_2 | мин | 20 | 40 | 60 |
| Температура | X_3 | °С | 10 | 20 | 30 |
| Наличие активных центров ПУ: Al ₂ O ₃ : SiO ₂ = 1:2:3 | X_4 | Отн. | 1 (ПУ) | 2 (Al ₂ O ₃) | 3 (SiO ₂) |

В соответствии с планом проведения эксперимента принимается девять экспериментов с определенным сочетанием действующих факторов. Для каждой строки эксперимент проводился в трех опытах.

Методика проведения эксперимента заключается в том, что в коническую колбу помещают пробу топлива в объеме $40 \pm 0,1$ см³, добавляется соответствующая навеска адсорбента. Колба закрывается пробкой для предотвращения испарения топлива и устанавливается в водяной термостат с заданной температурой. Конструкция термостата позволяет производить перемешивание колбы с содержимым. После достижения температуры в колбе равной заданной производят начало отсчета времени. Температуру измеряют с помощью ртутного термометра. По истечении заданного времени колбы извлекают из термостата, топливо фильтруют через бумажный фильтр «Белая лента». Полученные пробы топлива направляется на анализ – определяют

массовую долю серы на анализаторе рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном серы в нефти и нефтепродуктах «Спектроскан S».

В качестве объекта исследования выбрана дизельная фракция нефти. Исходное содержание общей серы составило 1020 мг/кг. Полученные результаты содержания общей серы в дизельной фракции представлены в табл. 2, точность определения общей серы – 8 мг/кг.

Таблица 2 – Значения выхода процесса содержания общей серы дизельной фракции

| № строки | Содержание общей серы, y_I , мг/кг | № строки | Содержание общей серы, y_I , мг/кг |
|----------|--------------------------------------|----------|--------------------------------------|
| 1 | 962 | 6 | 942 |
| 2 | 961 | 7 | 904 |
| 3 | 945 | 8 | 919 |
| 4 | 936 | 9 | 955 |
| 5 | 958 | | |

Математическая обработка результатов проводилась с применением системы MATLAB. Среднее квадратичное отклонение и доверительный интервал составили 5 мг/кг. Сходимость составила 7 мг/кг, воспроизводимость 8 мг/кг.

Определены коэффициенты математической модели. Подставляя полученные значения коэффициентов в уравнение модели содержания общей серы (1), получили:

$$y_1 = 942,4 + 6,67 \cdot x_1 - 1,78 \cdot z_1 - 15 \cdot x_2 - 1,44 \cdot z_2 - 2,67 \cdot x_3 - 4,11 \cdot z_3 - 12,5 \cdot x_4 + 3,39 \cdot z_4 \quad (2)$$

По полученной модели (2) необходимо построить графики влияния факторов на выход модели. Был построен следующий график (рис. 1).

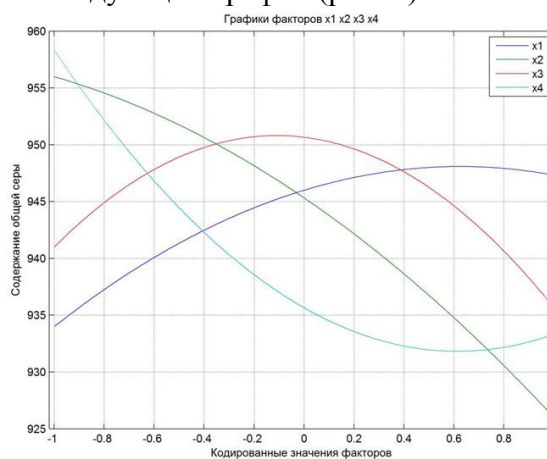


Рисунок 1 – График модели содержания общей серы
 x_1 – расход адсорбента, x_2 – время обработки, x_3 – температура, x_4 – наличие активных центров

Установлено, что уменьшение содержания серы происходит при расходе адсорбента (x_1) – 1 г/100 см³(рис. 1), времени выдержки (x_2) – 60 мин, температуре обработки (x_3) – 38 °С, количестве активных центров (x_4) 3 (SiO₂) на поверхности сорбентов. Наилучшие результаты получены для силикагеля.

Полученные результаты будут использованы при создании промышленного адсорбера для удаления серосодержащих соединений из нефтяных фракций.

При расчете содержания общей серы при действии оптимальных факторов расчетное содержание составило 903 мг/кг. Проведенный проверочный эксперимент с оптимальными значениями факторов, показал среднее содержание общей серы – 889 мг/кг. Ошибка модели с экспериментальными данными составила 14 мг/кг, что составляет 1,5%.

Для визуализации полученных данных возможно построение пространственных поверхностей полученной модели.

Влияние двух факторов x_1 – расход адсорбента и x_2 – время обработки на выход модели (рис. 2). Влияние x_3 – температура, x_4 – наличие активных центров на выход модели (рис. 3).

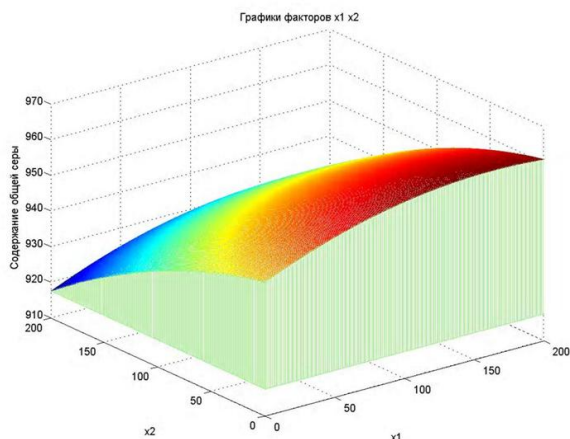


Рисунок 2 – 3D график модели содержания общей серы, построенный по x_1 и x_2

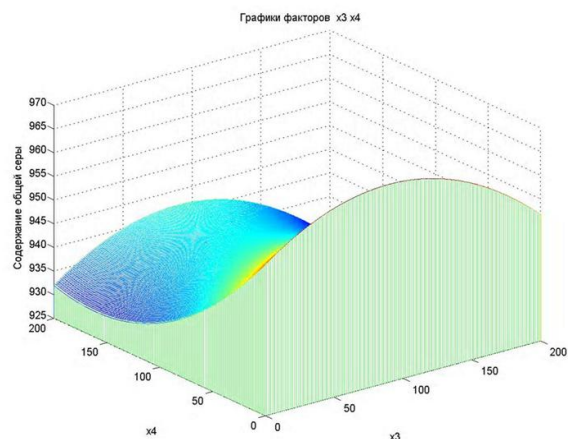


Рисунок 3 – 3D график модели содержания общей серы, построенный по x_3 и x_4

Выводы.

С использованием многофакторного планирования эксперимента D_9 , $3^4//9$ по адсорбции серосодержащих соединений из прямоугольных дистиллятов нефти разработана методика, позволяющая оптимизировать и уменьшить объем экспериментальных исследований, что влечет уменьшение трудовых и финансовых затрат, уменьшение времени проведения исследований.

Разработана методика удаления серосодержащих соединений из прямоугольных дистиллятов нефти, реализуемая в лабораторной установке.

Проведено исследование адсорбции серосодержащих соединений из прямоугольных дистиллятов нефти, получены значения содержания общей серы в пробах дизельной фракции нефти после воздействия адсорбентов.

Проведена математическая обработка экспериментальных данных многоуровневого факторного плана D_9 , $3^4//9$ по адсорбции серосодержащих соединений из прямоугольных дистиллятов нефти с применением системы MATLAB.

Вычислены коэффициенты математической модели. Определены оптимальные условия по экстракции серосодержащих веществ, на их основе разработаны практические рекомендации по применению порошковых сорбентов для удаления серосодержащих соединений дизельной фракции нефти.

Построены графики полученных зависимостей влияния факторов на выход модели. Построены 3D графики влияния факторов на выход модели.