ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОЙ СЕРООЧИСТКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Тешаева Азиза Илхомовна
Бухарский государственный университет магистр
Базаров Гайрат Рашидович
Бухарский государственный университет д.т.н, профессор

Аннотация. Удаление из состава дизельного топлива гетероатомных соединений достигается в ходе процесса гидроочистки. В данной статье рассмотрены вопросы технологии адсорбционной сероочистки, селективность адсорбентов в отношении разных групп гетероорганических соединений. Использование различных адсорбентов и катализаторов и их смесей в процессе гидроочистки, а также сорбционная ёмкость применяемых веществ и регенерация адсорбентов. Применение оптимального комбинирования различных материалов может дать возможность обеспечить наиболее полную сероочистку дизельного моторного топлива.

Ключевые слова: Дизельное топливо, сернистый ангидрид, сернистые соединения, коррозия металлов, полициклические ароматические углеводороды, гидроочистка дизтоплива, адсорбционная сероочистка, адсорбент, диоксид серы, сероводород, сорбционная ёмкость, активированный уголь, цеолит, бензо- и дибензопроизводные тиофена.

Annotatsiya. Dizel yoqilg'isidan heteroatomik birikmalarni olib tashlash gidro tozalash jarayonida amalga oshiriladi. Ushbu maqolada adsorbsion oltingugurtni tozalash texnologiyasi, heteroorganik birikmalarning turli guruhlariga nisbatan adsorbentlarning selektivligi masalalari muhokama qilinadi.qilg'isidan heteroatomik birikmalarni olib tashlash gidro tozalash jarayonida amalga oshiriladi. Ushbu maqolada adsorbsion oltingugurtni tozalash texnologiyasi, heteroorganik birikmalarning turli guruhlariga nisbatan adsorbentlarning selektivligi masalalari muhokama qilinadi. Gidro tozalash jarayonida turli adsorbentlar va katalizatorlar va ularning aralashmalaridan foydalanish, shuningdek ishlatiladigan moddalarning sorbsiya sig'imi va adsorbentlarning regeneratsiyasi. Turli xil materiallarning optimal kombinatsiyasidan foydalanish dizel dvigatel yoqilg'isini eng to'liq oltingugurt bilan tozalashga imkon beradi.

Kalit so'zlar: dizel yoqilg'isi, oltingugurt dioksidi, oltingugurt birikmalari, metall korroziyasi, politsiklik aromatik uglevodorodlar, dizel yoqilg'isini gidro tozalash, adsorbsion oltingugurtni tozalash, adsorbent, oltingugurt dioksidi, vodorod sulfidi, sorbsiya sig'imi, faollashtirilgan uglerod, zeolit, benzo - va dibenzo hosilalari tiofenlar.

Annotation. The removal of heteroatomic compounds from diesel fuel is achieved during the hydrotreating process. This article discusses the technology of

ISSN 3030-3907

adsorption desulfurization, the selectivity of adsorbents in relation to different groups of heteroorganic compounds. The use of various adsorbents and catalysts and their mixtures in the hydrotreating process, as well as the sorption capacity of the substances used and the regeneration of adsorbents. The use of an optimal combination of different materials can make it possible to ensure the most complete desulfurization of diesel engine fuel.

Keywords: Diesel fuel, sulfur dioxide, sulfur compounds, metal corrosion, polycyclic aromatic hydrocarbons, hydrotreating of diesel fuel, adsorption desulfurization, adsorbent, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, sorption tank, activated carbon, zeolite, benzo- and dibenz derivatives of thiophene.

Введение

Дизельные топлива относятся к углеводородным системам, оказывающим масштабное загрязняющее действие на окружающую среду. Повышение экологического качества дизельного топлива актуально уже потому, что по существующим прогнозам потребность в этом виде топлива будет расти быстрыми темпами и к 2026 году мировой спрос на нефть достигнет 104,5 млн баррелей в сутки, что составляет около 38,14 млрд баррелей в год, или примерно 70 % от общего объема добычи.

С целью сокращения вредных выбросов в атмосферу, а так же в связи с необходимостью приведения отечественных стандартов на производимые топлива в соответствие с европейским уровнем, в 21.11.2017 году Постановлением № 931 Кабинета Министров Республики Узбекистан был утвержден технический регламент: «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Введение в силу данного постановления подразумевает поэтапное ужесточение требований, в том числе и экологических, к выпускаемому и используемому на территории Узбекистана топливу. Для дизельного топлива ключевыми нормируемыми показателями являются: содержание серы (не более 10 ppm) и содержание полициклических ароматических углеводородов (не более 11%).[1]

Наиболее опасными компонентами дизельного топлива являются сернистые соединения, которые сгорают в двигателях в основном до диоксида серы. Сернистый ангидрид вызывает коррозию металлов, разрушение дорог, кислотные дожди. С продуктами сгорания также выбрасываются твердые частицы, основная масса которых приходится на сажу. Экологическая опасность дизельной сажи увеличивается за счёт адсорбции на её поверхности полициклических ароматических углеводородов.

В связи с постепенным внедрением в Узбекистане стандартов на

ISSN 3030-3907

высокоочищенное дизельное топливо, соответствующее стандартам Евро-5, Евро-6, что даёт значительный экологический эффект вследствие снижения содержания вредных веществ в выхлопных газах дизельных двигателей, возникает большая потребность в мощностях по гидроочистке дизтоплива.

Методы и материалы исследования. Сероочистка методом адсорбции основана на способности твёрдых пористых материалов селективно адсорбировать сернистые соединения из жидких топлив. Ранее данный способ не мог конкурировать с процессами гидрогенизации в частности по показателям производительности, но в настоящее время, когда требования к содержанию сернистых соединений в топливе значительно ужесточились, исследования адсорбционной сероочистки представляются весьма перспективными [2].

При прохождении через адсорбент сернистые соединения задерживаются непосредственно на его поверхности. При этом сорбирующий потенциал адсорбента монотонно убывает. Удаление сернистых соединений с поверхности адсорбента происходит в ходе его регенерации. При этом выделяют серу, сероводород, диоксид серы и др. в зависимости от типа процесса регенерации адсорбентов. Эффективность адсорбционной сероочистки зависит главным образом от свойств сорбента: адсорбционной способности, сорбционной ёмкости, количества активных центров на поверхности, селективности, устойчивости и регенерируемости. Одновременно с тиофеном и его бензопроизводными ароматические углеводороды могут принимать участие в адсорбции, занимая при этом активные центры и снижая селективность процесса [3,4,5,6]. При этом из углеводородного сырья одновременно удаляют полициклические соединения, концентрацию которых нормируют в дизельном и реактивном топливах.

В качестве адсорбентов могут быть использованы активированный уголь, различные типы цеолитов, катализаторы гидроочистки, оксиды алюминия и кремния и их смеси и пр. В работе [7] предложено использовать два последовательных слоя адсорбента (активированный уголь и цеолит). Этот способ позволил достичь почти 100% удаления серы, правда, путём удельных затрат 800 г адсорбента на литр топлива.

Результаты и обсуждения. Достаточно широко рассматривают возможность использования адсорбции в качестве дополнительной стадии очистки топлив от остаточного содержания сернистых соединений, представленных в основном бензо- и дибензопроизводными тиофена, после процедуры гидроочистки [3,4]. Так в работе [8] показано применение

ISSN 3030-3907

адсорбционной сероочистки с использованием волокон активированного угля в качестве эффективного способа доочистки газойля, прошедшего предварительную гидроочистку.

Процесс адсорбционной сероочистки ограничен главным образом сорбционной ёмкостью применяемых веществ. Поэтому адсорбенты целесообразно регенерировать и использовать многократно. Регенерацию адсорбентов можно реализовать промыванием десорбентом, например, толуолом, бензолом или другим органическим растворителем, в результате чего образуется раствор, содержащий сернистые соединения, который также должен быть переработан с целью выделения углеводородного остатка сернистых соединений или иным способом [9]. Другой способ регенерации основан на термической обработке адсорбента газами (водородом, азотом или воздухом) при температурах 200-600 °С [10]. Отходами такой регенерации являются токсичные газы, требующие специальной утилизации.

Примером адсорбционной сероочистки может служить процесс IRVAD, разработанный инжиниринговой компанией Black and Veatch Pritchard [10]. Способ предназначен для удаления широкого спектра сернистых соединений различных углеводородных фракций.

В технологии IRVAD использовали сорбент на основе оксида алюминия, обработанный неорганическими промоторами для увеличения сорбционной ёмкости и селективности. Эффективность процесса, продемонстрированного на пилотной установке для фракции, полученной после крекинга (1276 мг/кг серы), составила 90% [4].

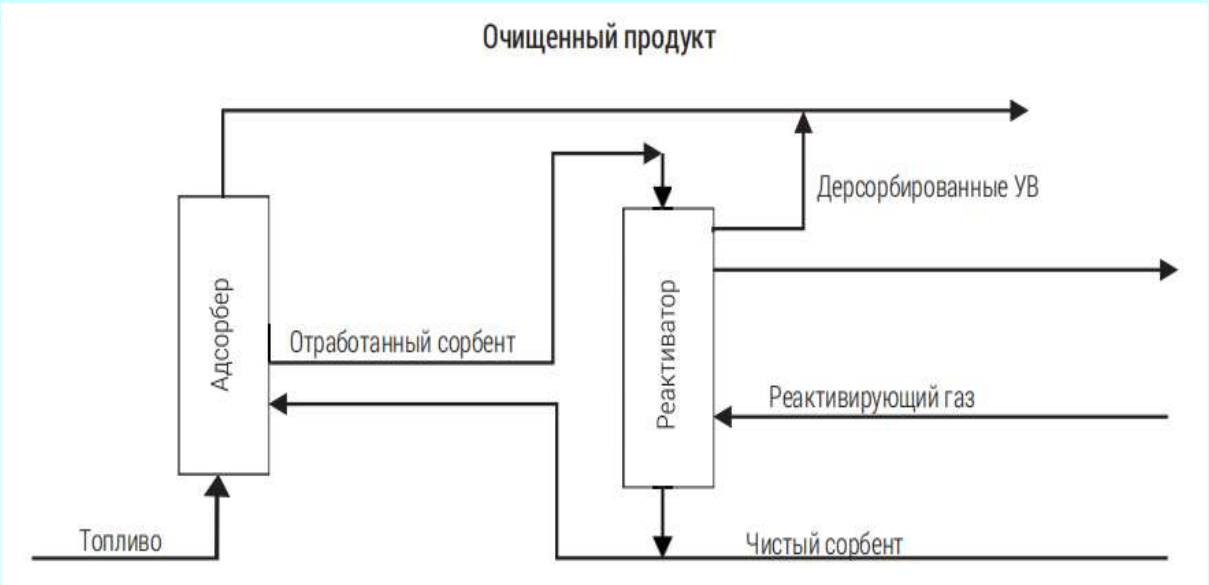


Рис.1.Принципиальная схема адсорбционной сероочистки процесса IRVAD

Наиболее известным примером адсорбционной сероочистки является технология удаления серы «Phillips S-Zorb» (ConocoPhillips Company, США)

ISSN 3030-3907

[4,9], которая может быть описана с помощью следующей схемы (рисунок 2).

В момент адсорбции сернистые соединения на поверхности сорбента-катализатора происходит гидрирование сернистые соединения без принципиального изменения структуры соединения с одновременным выделением элементарной серы, которая остается на поверхности адсорбента. Процесс осуществляется в кипящем слое по схеме, сходной с процессом IRVAD, но при более жестких условиях (температура 340-410 °C, давление 2-20 бар) для обеспечения хорошей кинетики процесса.

Указанная технология предполагает гораздо более низкое потребление молекулярного водорода и существенно смягченные требования к чистоте газа по сравнению с классическим процессом гидроочистки. Эффективность процесса - 99% при 100% восстановлении углеводородов [9,10]. При этом совместно с серой из исходного сырья частично удаляется и азот. Ключевым моментом технологии «S-Zorb» является адсорбент, в состав которого входят оксиды цинка, алюминия, кремния, импрегнированные металлическим никелем или кобальтом [10,13].

Однако более привлекательной представляется адсорбционная сероочистка (АСО), реализуемая в мягких условиях. Как показывают исследования, селективность адсорбентов в отношении разных групп гетероорганических соединений различна и завит от состава и структуры адсорбента, свойств его поверхности. Так в работе [6] было установлено, что в отношении ароматических сернистых соединений наибольшую селективность проявляет активированный уголь; на алюмо-никель-кремниевом адсорбенте лучше адсорбируются сернистые соединения, не имеющие разветвлений алкильных заместителей, а на оксиде алюминия - соединения с ярко выраженными свойствами Льюисовских оснований.

ISSN 3030-3907

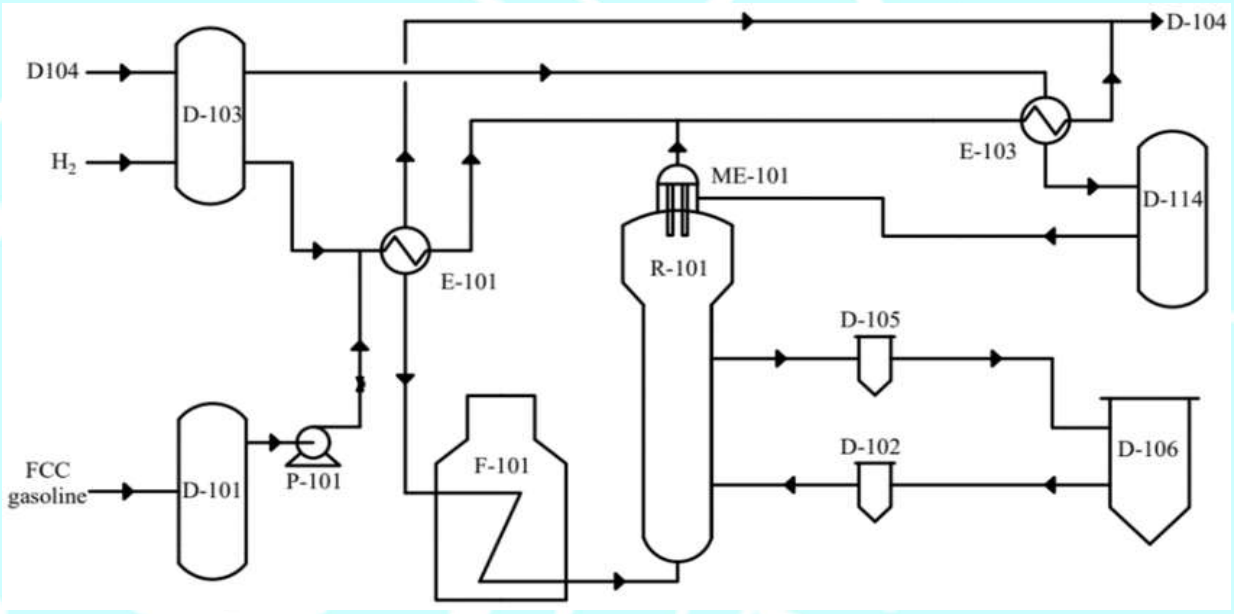


Рис.2.Принципиальная схема технологии удаления серы «Phillips S-Zorb»

Заключение. На основании этих результатов можно предположить, что оптимальное комбинирование различных материалов обеспечит наиболее полную сероочистку того или иного типа моторного топлива.

Важным преимуществом метода АСО, обеспечивающим его доступность практически для любого НПЗ, является простота технологии, оборудования и возможность осуществлять процесс без участия молекулярного водорода в относительно мягких условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://lex.uz/docs/3420358
2. Гуревич, И.Л. Обессеривание нефтей и нефтяных фракций адсорбционным методом МНИ/ И.Л. Гуревич, А.Г. Сарданашвили// Материалы межвузовского совещания по вопросам новой техники в нефтяной промышленности, Переработка нефти, Т.2, М. - 1968. - 290 с.
3. Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel/ C. Song// Catalysis Today - 2003 - v. 86 - № 1-4 - p. 211-263
4. Babich, I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review/ I.V. Babich, J.A. Moulijn - Fuel - 2003 - v. 82 - № 6 - p. 607—631.
5. Zhou, A. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties/ A. Zhou, X. Ma, C. Song// The Journal of Physical Chemistry .2006 - v. 110 - p. 4699-4707
6. Kim, J.H. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism/ J.H. Kim, X.Ma, A. Zhou, C. Song// Catalysis Today -

ISSN 3030-3907

2006 - 111 - p. 74-83
7. Sano, Y. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil/ Y. Sano, K. Sugahara, K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida// Fuel - 2005 - 84 - p. 903-910
8. ат. 3450629A США C10G 25/22, 25/04 Reclamation of adsorptive material used in desulfurization of hydrocarbons/ Sharp Shelby; Sudduth Lamar - № 3450629, заявл. 27.12.1969, опубл. 17.06.1969
9. Смидович, Е.В. Технология переработки нефти и газа, в трех частях, Ч.2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов/Е.В. Смидович. - М.: Химия, 1980. - 328 с.
10.Пат. 5914292 США B01J20/06, B01J20/08, B01J20/10, B01J20/28, C10G25/09 Transport desulfurization process utilizing a sulfur sorbent that is both fluidizable and circulatable and a method of making such sulfur sorbent/ G. Khare, D. Engelbert, B. Cass - № 19970826206, заявл.опубл. 22.06.1999
11.Капустин, В.М. Новые технологии в российской нефтепереработке и нефтехимии/ В.М. Капустин// материалы I Санкт-Петербургского форума "Инновационные технологии в области получения и применения горючих и смазочных материалов",Санкт-Петербург, 24 - 25 сентября 2013 г., с.12
12.Гайле, А.А., Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография/ А.А. Гайле, Б.М. Сайфидинов - СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2009 -112с.
13.Пат. 6056871 США Transport desulfurization process utilizing a sulfur sorbent that is both fluidizable and circulatable and a method of making such sulfur sorbent/ G. Khare, D. Engelbert,Cass - № 19990229027, заявл. 12.01.1999, опубл. 2.05.2000

ISSN 3030-3907