

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Комсомольский-на-Амуре государственный
технический университет»

На правах рукописи

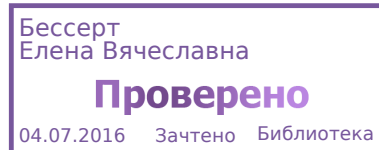
Платонова Ольга Андреевна

**Разработка технологии окислительного обессеривания
дизельных топлив с помощью озона**

Направление 22.04.01- «Материаловедение и технологии новых материалов»

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание академической степени магистра

2016



Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре
государственный технический университет»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Петров В. В.

Рецензент

специалист по контролю за
проектно-изыскательскими работами
ООО «РН-КНПЗ»
Кулик А. А.

Защита состоится «29» июня 2016 года в 12 часов 00 мин на заседании государственной аттестационной комиссии по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии новых материалов» в Комсомольском-на-Амуре государственном техническом университете по адресу: 681013, г.Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27, ауд. 202/2

Автореферат разослан 23 июня 2016 г.

Секретарь ГЭК

Шпилева А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. По мере истощения крупнейших месторождений нефтяного сырья в современных условиях происходит постоянное снижение его качества и, как следствие, ужесточаются экологические требования к техническим характеристикам выпускаемых топлив. В связи с этим одной из главных задач, требующих оперативного решения, является проблема обессеривания товарных нефтяных продуктов. При каталитической переработке и очистке тяжелого нефтяного сырья возникают трудности, вызванные высоким содержанием в нем сернистых компонентов, которые приводят к увеличению коксообразования на катализаторах и к их отравлению. Гидрогенизационные процессы, позволяющие довести содержание серы в нефтепродуктах до 50 ppm, достигли предела своей эффективности.

На сегодняшний день перед нефтеперерабатывающей промышленностью стоит проблема сложности обессеривания тяжелых нефтяных фракций путем их гидрогенолиза, что во многом связано с особенностями химического строения серосодержащих соединений, входящих в состав высококипящих фракций, а также их безвозвратной потерей. Это приводит к увеличению затрат на процесс из-за использования металлоемкого реакционного оборудования и дорогостоящих катализаторов, имеющих малый межрегенерационный период.

В связи с этим, особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы при нефтепереработке. Один из таких методов - окислительное обессеривание, которое предполагает использование относительно дешевого окислителя – озона. В результате окислительной десульфуризации сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые легко удаляются общепринятыми методами разделения, так как их свойства значительно отличаются от свойств углеводородов нефти.

Целью работы является разработка технологии облагораживания высокосернистого дизельного топлива методом его окислительного обессеривания с помощью озона.

Основные задачи исследовательской работы являлось:

- подобрать оптимальные технологические условия процесса окислительного обессеривания дизельного топлива путем озонирования;
- установить состав сернистых соединений исходного сырья и после его окислительного обессеривания озоном;
- выявить влияние основных технологических параметров на протекание процесса окислительного обессеривания топлива с помощью озона.

Научная новизна работы:

- экспериментально выявлены основные закономерности протекания процесса окислительной десульфуризации дизельного топлива с использованием озонных технологий;
- установлено влияние основных технологических параметров озонирования – температуры и продолжительности процесса на глубину обессеривания и степень очистки от серы топлива.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных экспериментальных данных при разработке новых технологий обессеривания дизельных фракций нефтей на основе комбинации процесса окислительного озонирования сернистых соединений с последующим удалением полученных полярных продуктов. Сочетание процесса окисления сернистых компонентов с последующей гидроочисткой может послужить основой для получения экологически чистых топлив.

Личный вклад автора состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных самим автором. Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, разработке экспериментальных и теоретических методов их решения, в обработке, анализе, обобщении полученных результатов и формулировке выводов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и выводов, списка литературы. Работа изложена на 52 страницах, содержит 25 рисунков, 8 таблиц. Библиографический список включает 11 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы диссертационной работы, степень ее разработанности, сформулированы основные цели, обоснована их новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ отечественной и зарубежной литературы, в котором отражены:

- технические требования к качеству дизельных топлив - в соответствии с нормативной документацией ограничения по содержанию общей серы с 1 января 2015 года составляют до 0,001 % масс.;

- основные характеристики сераорганических соединений, присутствующих в дизельных нефтяных фракциях, и их свойства;

- современные технологические процессы облагораживания серосодержащих дизельных фракций – гидроочистка, окислительные методы, обессеривание в жидкой фазе, алкилирование, обессеривание ионными жидкостями, электрохимическое и плазменное обессеривание, ультразвуковая обработка, озонирование;

- методы получения озона, среди которых наиболее распространены: синтез с помощью барьерного разряда, фотохимический синтез и синтез в высокочастотном электрическом поле, электролиз.

Во второй главе описана методика и техника проведения эксперимента по озонированию эталонной смеси, а также оборудование, используемое в работе.

Описание экспериментальной установки

Экспериментальные исследования проводились на лабораторном озонаторе ОГВК-01. Озонатор газоразрядным методом преобразует воздух в озono-воздушную смесь, которая затем поступает в реактор, где происходит постоянный замер температуры смеси с помощью термопары. В реакторе озono-воздушная смесь барботирует через слой жидкости (топливо), которая предварительно нагревается до температуры, необходимой для протекания реакции окисления.

Принципиальная схема лабораторной установки, на которой проводилось окислительное обессеривание, представлена на рисунке 1.

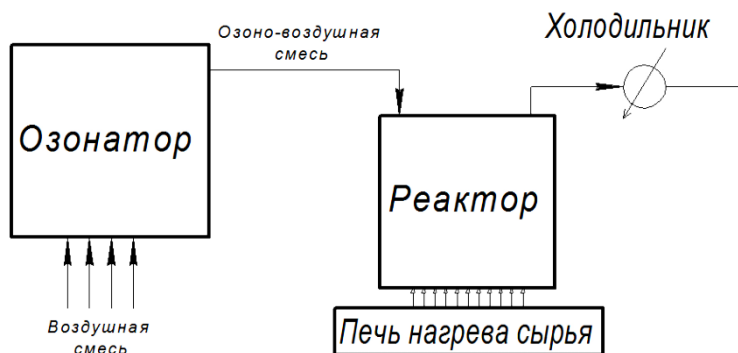


Рисунок 1 – Принципиальная схема лабораторной установки

Дополнительная аппаратура и оборудование

В лабораторных условиях обнаружение и определение веществ и соединений, входящих в состав уже обессеренного топлива, производилось на хромато-масс-спектрометрическом оборудовании.

Данный прибор производит анализ смеси на основе комбинации двух самостоятельных методов – хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляется разделение смеси, с помощью второго – идентификация и определение строения веществ смеси.

Анализируемое вещество вводится шприцом-дозатором в испаритель хроматографа, где мгновенно испаряется, а пары смеси с газом-носителем

под давлением поступают в колонку, в которой находится неподвижная твердая фаза (пористый адсорбент). Здесь происходит разделение смеси на отдельные компоненты.

Точное измерение времени выхода из колонки компонента смеси осуществляет детектор-устройство. Если через детектор проходит газ-носитель, на диаграммной ленте записывается горизонтальная прямая, которую называют нулевой линией. Если же с потоком газа-носителя в детектор попадает определяемый компонент с иными, чем у газа-носителя, физическими свойствами, перо самописца начнет отклоняться от нулевой линии. После прохождения через детектор разделяемой на компоненты смеси хроматограмма представляет собой набор колоколообразных пиков, каждый пик соответствует, как правило, одному компоненту.

Одновременно с записью хроматограммы в любой ее точке, обычно на вершине хроматографического пика, регистрируется масс-спектр, позволяющий установить строение вещества.

В третьей главе приведены экспериментальные исследования технологии окислительного обессеривания топлива озоном, подобраны оптимальные технологические параметры процесса и подведены итоги выполненной работы.

В составе дизельных фракций нефти содержатся разнообразные по строению и свойствам сернистые соединения, представленные классами сульфидов, дисульфидов, меркаптанов, тиофенов, а также их многочисленными производными. В результате прохождения топлива через блок гидроочистки наиболее тяжело обессериванию подвергаются соединения ряда бензтиофена, так как скорость их разложения весьма низка. Это означает, что для их обессеривания требуются дополнительные мощности производства, затрачиваемые на первой ступени блока гидроочистки. В масштабах промышленного производства нефтепродуктов это экономически невыгодно.

В связи с этим, данная научная работа была направлена на исследование процесса окисления именно производных дибензтиофена, содержащихся в дизельном топливе.

Определение качественного и количественного состава топлива после процесса озонирования проводилось на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra. Данный прибор не может четко разделить и распознать пики многочисленных углеводородов, содержащихся в дизельных фракциях.

Ввиду невозможности распознавания всех химических веществ, входящих в состав дизельной фракции, испытания по ее окислительному обесесиванию озоном проводился на эталонной смеси, состоящей из октана, его гомологов и серосодержащего соединения дибензтиофена.

Была поставлена серия экспериментов с варьированием параметров процесса. Температура озонирования эталонной смеси была выбрана в интервале от температуры, близкой к комнатной (20 °C), до температуры начала термического разложения озона (50 °C). Остальные параметры поддерживались постоянными: концентрация озона в озоно-воздушной смеси 6,6 мл/л; давление в системе 0,2 МПа; расход озоно-воздушной смеси 65 л/час. В качестве катализаторов процесса были использованы азотная и уксусная кислоты (в количестве 1 % масс.).

Оценка качественного состава полученной озонированной смеси была произведена на хромато-масс-спектрометре. На приборе образец первоначально нагревался до 40 °C в течение трех минут, а затем температура смеси увеличивалась до 320 °C.

Хромато-масс-спектрометрический анализ химического состава смесей, полученных после озонирования, показал, что окисление сернистых соединений при 50 °C не дало ожидаемых результатов, сульфоны и сульфоксиды, как продукты озонирования дибензтиофена, обнаружены не были. Результаты опытов, проводимых при 20 °C, показали, что такая температура является оптимальной для проведения процесса озонирования. В данных

случаях во всех образцах были обнаружены сульфоксиды, в которые переходит дибензтиофен.

При озонировании эталонной смеси при температуре 20 °С в течение 20 (40) минут лишь незначительная часть дибензтиофена перешла в сульфоксид.

В результате озонирования смеси при 20 °С в течение 20 (40) минут, с добавлением уксусной кислоты, количество образовавшегося сульфоксида незначительно превысило значения предыдущего опыта.

На рисунках 2, 3 представлены хроматограммы озонирования эталонной смеси при 20 °С в течение 20 (40) минут с добавлением в качестве катализатора азотной кислоты в количестве 1 % масс.

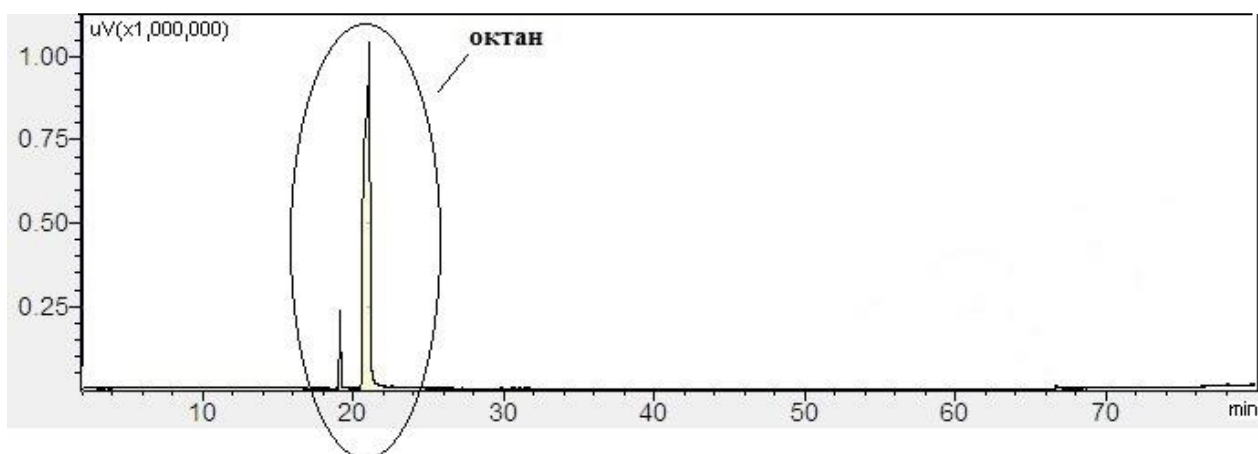


Рисунок 2 – Хроматограмма озонированной эталонной смеси при 20 °С с добавлением азотной кислоты (верхний слой)

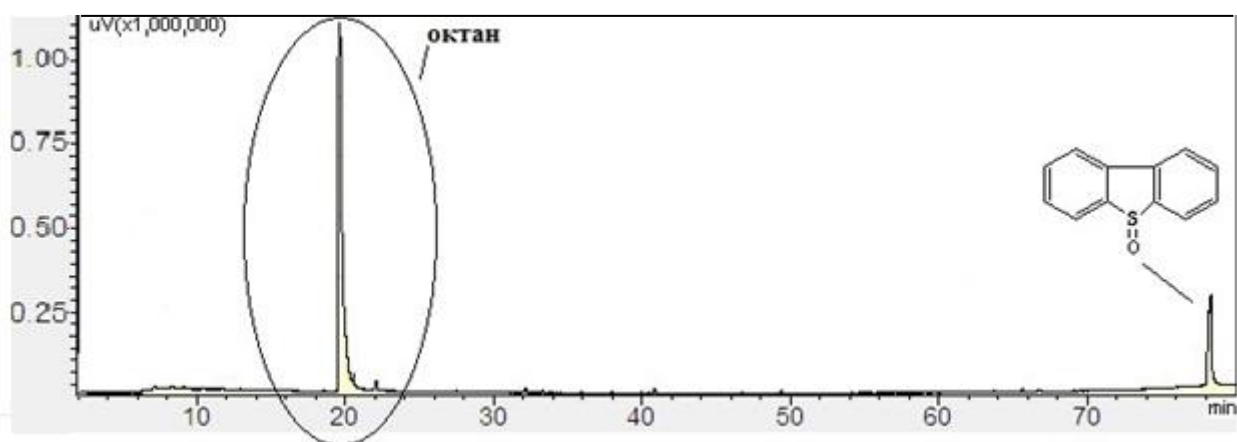


Рисунок 3 – Хроматограмма озонированной эталонной смеси при 20 °С с добавлением азотной кислоты (нижний слой)

Важно отметить, что в результате проведения данного опыта произошло разделение эталонной смеси на два слоя. Верхний слой представлен октаном, его производными и незначительной частью дибензтиофена (рисунок 2). На рисунке 3 отражен состав нижнего слоя смеси (осадок), содержащий октан (пик, обведенный в овал) и сульфоксид дибензтиофена (пик справа). Степень конверсии дибензтиофена в данном опыте является максимальной и составила 95 % (таблица 1 - опыты 9, 10). Выпадение сульфоксида в осадок весьма облегчает удаление его из обессеренной смеси.

Таким образом, способ очистки дизельного топлива от дибензтиофена в присутствии окислителя озона с добавлением в качестве катализатора азотной кислоты в количестве 1 % масс. является наиболее приемлемым.

Площадь пиков на хроматограммах отражает концентрацию тех или иных веществ в смеси. По полученным экспериментальным данным была определена конверсия (степень превращения) вступившего в реакцию окисления дибензтиофена по формуле:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ВХОД}} - m_{\text{ВЫХОД}}}{m_{\text{ВХОД}}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Окислительному обессериванию подвергалось 100 мл эталонной смеси (70,3 г). Содержание дибензтиофена в смеси составило 2,5 г. Массовые доли дибензтиофена после окисления и образовавшегося в результате реакции сульфоксида дибензтиофена рассчитаны и приведены в таблице 1.

Анализ хроматограмм озонирования образцов смеси при 20 °С показал, что в результате окисления степень конверсии дибензтиофена при 20 и 40 мин озонирования отличается незначительно. Поэтому проведение озонирования в течение 40 минут является нецелесообразным, ввиду излишнего расхода озono-воздушной смеси и дополнительных затрат на электроэнергию (в масштабах многотоннажного промышленного производства нефтепродуктов это является экономически невыгодным).

Таблица 1 – Результаты экспериментов

Номер опыта	T _{см} , °C	t _{оз} , мин	Катализатор	Массовая доля дибензтиофена, % масс.	Массовая доля сульфоксида д/т, % масс.	Степень конверсии α, %	Примечание
0 (до озонирования)	—	—	—	1,74	0	—	—
1	20	20	—	1,044	0,348	40	
2	20	40	—	1,04	0,35	40,2	
3	50	15	—	1,7	0	2,2	Сульфоксиды не были обнаружены
4	50	30	—	1,58	0	9	Сульфоксиды не были обнаружены
5	20	20	CH ₃ COOH	0,87	0,435	50,4	
6	20	40	CH ₃ COOH	0,85	0,421	51	
7	50	15	CH ₃ COOH	1,71	0	1,7	Сульфоксиды не были обнаружены
8	50	30	CH ₃ COOH	1,6	0	8	Сульфоксиды не были обнаружены
9	20	20	HNO ₃	0,087	1,479	95	
10	20	40	HNO ₃	0,087	1,48	95	
11	50	15	HNO ₃	1,7	0	2,2	Сульфоксиды не были обнаружены
12	50	30	HNO ₃	1,68	0	3,4	Сульфоксиды не были обнаружены

В четвертой главе приведена методика подбора промышленного озонаторного оборудования, применяемого в условиях окислительного обессеривания дизельных фракций в масштабах промышленного производства.

Одним из крупнейших российских производителей озонаторного оборудования является завод-изготовитель ООО «Курганхиммаш». Промышленные озонаторы, поставляемые ООО «Курганхиммаш», предназначены для получения озона в стационарных условиях из сжатого осушенного и очищенного воздуха в высоковольтном газовом разряде и могут быть использованы в непрерывных технологических процессах нефтеперерабатывающего производства.

В процессе работы таких озонаторов можно контролировать текущие значения технологических параметров - расход воздуха, концентрация озонозооной смеси, производительность озонатора, температура воды на выходе озонатора, энергозатраты системы преобразователь-озонатор, температура озонозооной смеси.

Озонатор предназначен лишь для получения и регенерации озона из сжатого очищенного воздуха, в то время как сам процесс озонирования топлива происходит в контактных барботажных аппаратах. Аппараты контактные относятся к колонным газожидкостным реакторам барботажного типа. Аппарат предусмотрен для работы в противоточном режиме.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Подобраны оптимальные условия процесса окислительного обессеривания дизельного топлива путем озонирования эталонной смеси, содержащей дибензтиофен.

2. Экспериментально установлено значение влияния времени на процесс окислительного обессеривания: степень конверсии дибензтиофена при 20 и 40 минутах озонирования отличается незначительно. Поэтому проведение озонирования в течение 40 минут является нецелесообразным, ввиду излишнего расхода озono-воздушной смеси и дополнительных затрат на электроэнергию.

3. Выявлены закономерности влияния температуры на протекание процесса озонирования: оптимальная температура составила 20 °С; при нагревании смеси до 50 °С и выше сульфоны или сульфоксиды дибензтиофена не обнаруживаются.

4. Установлено, что использование уксусной кислоты (в количестве 1 % масс.) в качестве катализатора процесса озонирования малоэффективно ввиду малой степени конверсии дибензтиофена в сульфоксид.

5. Экспериментально определено, что способ очистки смеси от дибензтиофена в присутствии окислителя озона с добавлением в качестве катализатора азотной кислоты в количестве 1 % масс. является наиболее приемлемым (степень превращения дибензтиофена в сульфоксид максимальна).

6. Установлено, что оптимальными технологическими параметрами процесса озонирования являются: температура озонирования 20 °С, время

контакта смеси с озоном 20 мин, концентрация озона в озоно-воздушной смеси 6,6 мл/л, давление в системе 0,2 МПа, расход озоно-воздушной смеси 65 л/час, катализатор процесса – азотная кислота (в количестве 1 % масс.). Данный способ очистки сернистых соединений от дибензтиофена в присутствии окислителя озона является наиболее приемлемым.

7. Выявлен состав сернистых соединений исходного сырья и после его окислительного обессеривания озоном.