

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИОННОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

А. И. Леонтьева, К. В. Брянкин, А. В. Рухов, Н. Н. Балабаева

*Кафедра «Химия и химические технологии»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ»; nach_umu@nnn.tstu.ru*

Ключевые слова: адсорбционная десульфуризация; активатор; катализатор; контактная масса; нефтепродукты; нефть, обессеривание; прямогонный бензин; селективность; сера; сернистые химические соединения.

Аннотация: Дано описание влияние серы и серосодержащих примесей на формирование качественных характеристик нефтепродуктов. Представлена краткая сравнительная характеристика различных способов десульфуризации нефти и нефтепродуктов. Предложен альтернативный метод обессеривания, в основе которого лежит процесс адсорбции, где в качестве сорбента используется многокомпонентная контактная масса. Предложены состав и структура многокомпонентной контактной массы: пористый носитель (получаемый путем формования и спекания трехкомпонентной смеси песка, земли и глины), катализатор (металлы никель, кобальт, медь, железо, вольфрам) и активатор (хлорид натрия). Представлены результаты экспериментальных исследований процесса десульфуризации адсорбционным способом в присутствии твердых катализаторов.

Введение

Нефть представляет собой сложную углеводородную смесь с примесями азотистых, кислородных и сернистых соединений, а также незначительного количества (менее 1 %) металлов. При этом наиболее распространенными нефтяными примесями являются сера и серосодержащие соединения, присутствующие как в исходной сырой нефти, так и конечных нефтепродуктах. Количество подобных примесей регламентировано государственными стандартами [1].

Содержание в сырой нефти серы и ее производных колеблется в широком диапазоне и определяется месторождением нефти: например, нефть с бакинских месторождений содержит сотые доли процента этого химического элемента; нефть с уральских и поволжских месторождений может содержать до 6 %; нефть американского месторождения Пойнт – до 14 % серосодержащих примесей [2].

Сернистые химические соединения по нефтяным фракциям распределены неравномерно. Обычно их концентрация возрастает с увеличением значения температуры кипения. В отличие от прочих примесей, содержащихся, как правило, в тяжелых смолисто-асфальтовых остатках нефтепереработки, сера в заметных количествах содержится и в дистиллятных нефтяных фракциях.

Наличие серосодержащих примесей в моторных видах топлива крайне отрицательно влияет на их эксплуатационные качества и вызывает следующие негативные последствия:

- существенное ухудшение детонационной стойкости;
- увеличение смолообразования;
- ухудшение диспергируемости с присадками, повышающими октановое число;
- снижение уровня стабильности;
- повышение образования нагаров;
- увеличение скорости процесса коррозии, приводящей к износу двигателя;
- значительное уменьшение активности каталитических нейтрализаторов, увеличение скорости отравления катализаторов и, как следствие, сокращение сроков эксплуатации;
- увеличение уровня токсичности выхлопных газов.

Поскольку при очистке нефти и продуктов ее переработки образуется большое количество выделенной серы, встает вопрос о ее практическом применении. В настоящее время наиболее перспективно выглядят следующие области использования нефтяной серы [3]:

- строительная сфера (связующие компоненты строительных смесей и гидрофобизаторы);
- сельское и лесное хозяйство (акарициды и фунгициды);
- нефтяная промышленность (противоизносные и противозадирные присадки к маслам);
- химическая область (герметики, добавки к полимерным композитам, эмульсолы и т.п.)

Преимущественно сера и ее соединения в нефти-сырце и в нефтепродуктах присутствуют в следующих формах [4]: элементарная сера, сероводород, меркаптановые соединения, сульфиды, дисульфиды, тиофен и его гомологи, сернистые высокомолекулярные соединения, сложные соединения серы с азотом, кислородом и другими химическими элементами. Сернистые соединения в различных видах нефти могут превышать значение 10 %, хотя обычно данный показатель не превышает 6 %. Сернистые соединения и элементарная сера присутствуют в углеводородном сырье в растворенном состоянии. При этом доля меркаптановых соединений в общем количестве серы и ее производных составляет порядка 15 %. Меркаптаны в основном сосредоточены в бензиновых нефтяных фракциях. Также для бензиновых, керосиновых и лигроиновых дистиллятов характерно наличие сульфидов. Дисульфиды в основном концентрируются в керосиногазойлевых фракциях.

Все перечисленные сернистые соединения присутствуют в нефти-сырце, а в процессе термического переработки попадают в состав ароматических углеводородов гетероциклического строения.

Меркаптановые соединения относятся к одним из самых нежелательных примесей конечных нефтепродуктов, поскольку обладают высокой коррозионной активностью, вызывают смолообразование в бензинах, полученных методом крекинга, а также обладают крайне неприятным запахом. Согласно государственным стандартам содержание меркаптановых сернистых соединений в дизельных видах топлива не должно превышать значение 0,01, а в реактивных топливах – не больше 0,005 %. Такие соединения как сульфиды и дисульфиды можно отнести к нейтральным по своим химическим свойствам, поэтому их доля в общем объеме сернистых соединений, остающихся в бензиновых, керосиновых и дизельных видах моторного топлива, варьируется в диапазоне 50 – 80 %.

Самыми стабильными из всех химических соединений неуглеводородной группы, входящими в состав нефтепродуктов являются тиофены. В реактивном топливе их содержание может достигать 0,08 %, при этом никак не влияя на термическую стабильность данного топлива.

Удаление примесей из нефти позволяет существенно повысить ее качество. В то же время, производство серосодержащих продуктов может стать высокоприбыльным. Высокотехнологичные нефтепродукты пользуются большим спросом, они востребованы и успешно реализуются.

Эксперимент, результаты и обсуждение

На практике обессеривание или десульфуризация проводится преимущественно методами разрушения или извлечения соединений серы и примесей органического происхождения [4]. При этом экстрактивный метод десульфуризации является наиболее распространенным для извлечения серосодержащих продуктов.

Экстрактивный метод – технологически достаточно сложный процесс. Чем «тяжелее» нефть, тем сложнее и дороже процесс каталитической гидроочистки. Удаление серы из сырой нефти происходит при введении катализаторов, адсорбентов или микроорганизмов. Процесс каталитической гидроочистки предполагает избирательный вывод сернистых соединений путем присоединения водорода к сере. Затем сероводород удаляется из очищенной нефти, улавливается и снова преобразуется в водород и серу.

Метод биологической очистки считается методом «мягкого» селективного обессеривания – биосульфуризации и предполагает удаление соединений серы без деструкции других компонентов нефти. Плесневые грибы *Stachybotrys* способны удалять до 76 % сернистых соединений.

Технологически приемлемым для промышленности считается метод очистки нефти с окислением сераорганических соединений гидропироксидами, который позволяет делать очистку от сернистых соединений, подлежащих последующей переработке.

В качестве альтернативы предлагается адсорбционный способ десульфуризации нефти и ее продуктов, где в качестве сорбентов фильтра используется многокомпонентная контактная масса в виде гранул с эквивалентным диаметром 3...5 мм [5]. Контактная масса состоит из пористого носителя, активного вещества и его активатора.

Носитель предлагается изготавливать путем формования и спекания трехкомпонентной смеси песка, земли и глины (в равном объемном соотношении) при температуре 1000 °С. Структура (рис. 1) и свойства применяемых компонентов позволяют создать гранулы, обладающие следующими характеристиками:

- предохранение активного вещества (катализатора) от рекристаллизации;
- хорошо развитая активная поверхность и высокое значение селективности действия катализатора;
- достаточно высокая огнеупорность и термостойкость;
- механическая прочность;
- оптимальный радиус пор.

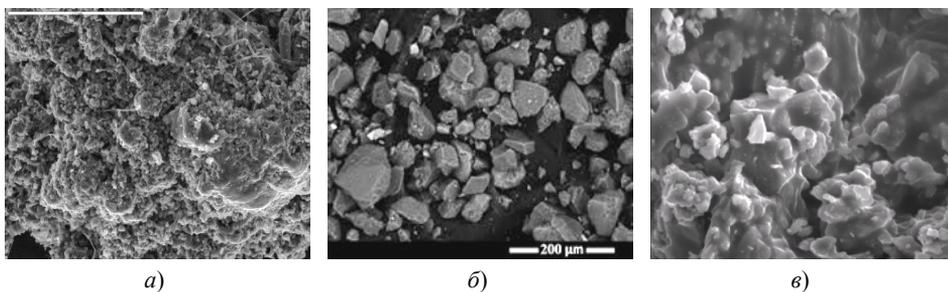


Рис. 1. Изображение под микроскопом образцов:

а – земли; *б* – песка; *в* – глины

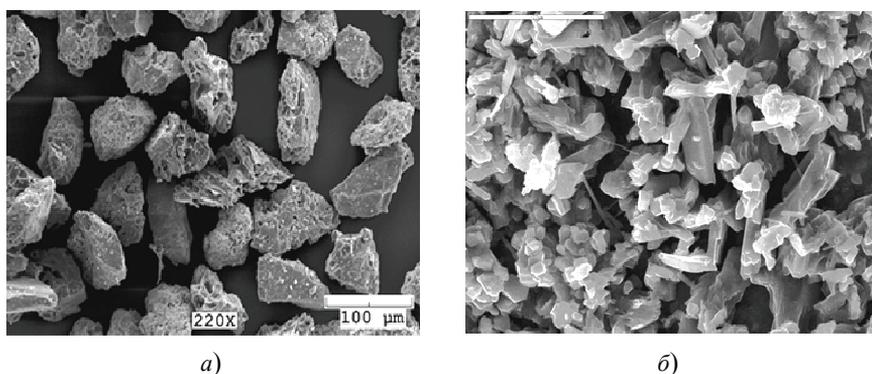


Рис. 2. Изображение под микроскопом частиц металлов (а) и поверхности гранул контактной массы (б)

Обнаружено, что активными элементами для реализации процесса сорбции серосодержащих компонентов нефтепродуктов являются следующие металлы: никель, кобальт, медь, железо, вольфрам [6].

В качестве источников металлов применялись коллоидные растворы, содержащие коллоидные частицы, включающие металл в следующем соотношении, %: никель Ni – до 16,5, кобальт Co – до 10,2, медь Cu – до 7,6, железо Fe – до 13,2, вольфрам W – до 4,6. При этом металлы находились в наноструктурированном виде (рис. 2, а).

Активатором активных металлов служил хлорид натрия. Пористую основу носителя пропитывали раствором, содержащим активные компоненты катализатора и активатора. Формирование контактной массы осуществлялось путем многократного повторения цикла «пропитка – сушка». На финишном этапе контактная масса подвергалась прокаливанию при температуре 500 °С в течение 50 мин. В результате получены гранулы с развитой поверхностью игольчатой формы (рис. 2, б).

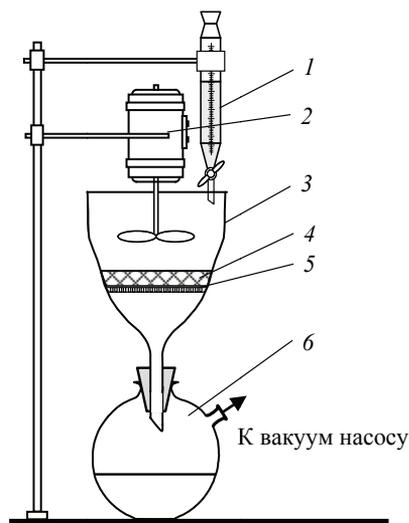


Рис. 3. Схема экспериментальной установки для исследования процесса десульфуризации адсорбционным способом в присутствии твердых катализаторов

Апробация разработанного способа десульфуризации была осуществлена в лабораторных условиях и использованием экспериментальной установки, представленной на рис. 3.

Процесс десульфуризации осуществлялся следующим образом. Предварительно подготовленную контактную массу помещали в фильтровальную воронку ВФ-1 2108 3 для формирования на фильтровальной перегородке 5 слоя 4 толщиной 30 мм. Через дозатор 1 вводили 200 мл сырой нефти, включали привод лабораторной пропеллерной мешалки 2 и при 60 об/мин осуществляли перемешивание жидкой фазы над слоем катализатора. Для увеличения движущей силы процесса фильтрования через слой катализатора в колбе Бунзена 6 создавали разрежение. Процесс вели до тех пор, пока вся загруженная нефть не окажется в колбе Бунзена. Качественный анализ полученных проб очищенной нефти проводился в лаборатории ООО «Тамбов-Терминал», г. Тамбов.

Выводы

Анализ полученных результатов по экспериментальному исследованию процесса десульфуризации адсорбционным способом в присутствии твердых катализаторов позволяет сделать следующие выводы:

1) подтверждена эффективность способа удаления серы и серосодержащих примесей из нефти при использовании в качестве сорбентов многокомпонентной контактной массы (удаляется до 67 % примесей);

2) предложены состав и структура многокомпонентной контактной массы: пористый носитель (получаемый путем формования и спекания трехкомпонентной смеси песка, земли и глины), катализатор (металлы никель, кобальт, медь, железо, вольфрам) и активатор (хлорид натрия);

3) подтверждена высокая селективность сорбента в отношении серы и серосодержащих примесей;

4) полученная контактная масса в форме гранул шарообразной формы с эквивалентным диаметром 3...5 мм характеризуется развитой активной поверхностью, термостойкостью и механической прочностью;

5) слой из контактной массы создает незначительное гидравлическое сопротивление при его прохождении нефтью.

Список литературы

1. Харлампиди, Х. Э. Сероорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х. Э. Харлампиди // Соровский образовательный журнал. Химия. – 2000. – Т. 6, № 7. – С. 42 – 46.

2. Солодова, Н. Л. Гидроочистка топлив: учеб. пособие / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева. – Казань : Изд-во Казанского гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.

3. Эллис, К. В. Химия углеводородов нефти и их производственных: учеб. пособие: в 2-х ч. – Ч. 2 / К. В. Эллис. – М. : ОНТИ, 1937. – 250 с.

4. Большаков, Г.Ф. Восстановление и контроль качества нефтепродуктов / Г. Ф. Большаков. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л. : Недра, 1982. – 350 с.

5. Балобаева, Н. Н. Исследование влияния термической обработки обводненной прямогонной бензиновой фракции в присутствии цеолитов на снижение содержания воды в бензине / Н. Н. Балобаева, А. И. Леонтьева, М. Ю. Субочева // Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири. Сибресурс 2016 : сб. материалов XVI междунар. науч.-практ. конф., 23 – 24 ноября 2016 г., Кемерово. – Кемерово, 2016. – С. 114.

6. Леонтьева, А. И. Исследование свойств и активности катализаторов в наноструктурированной форме и технологические особенности их применения в процессе атмосферно-вакуумной перегонки нефти / А. И. Леонтьева, В. С. Орехов, Н. Н. Балобаева // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 5 (106). – С. 3 – 6.

Development of Composite Absorbers for the Process of Adsorption Desulfurization of Oil and its Refining Products

A. I. Leontyeva, K. V. Bryankin, A. V. Rukhov, N. N. Balabayeva

*Department of Chemistry and Chemical Technologies,
TSTU, Tambov, Russia; nach_umu@nnn.tstu.ru*

Keywords: adsorption desulfurization; activator; catalyst; contact mass; petroleum products; oil desulfurization; straight-run gasoline; selectivity; sulfur; sulfur chemical compounds.

Abstract: The effect of sulfur and sulfur-containing impurities on the formation of the qualitative characteristics of petroleum products is described. A brief comparative description of various methods for desulphurisation of petroleum and petroleum products is given. An alternative method of desulfurization is proposed; it is based on the adsorption process, where a multi-component contact mass is used as sorbents. The composition and structure of a multicomponent contact mass are proposed: a porous carrier (obtained by molding and sintering a three-component mixture of sand, earth and clay), a catalyst (metals nickel, cobalt, copper, iron, tungsten) and an activator (sodium chloride). The results of experimental studies of the desulfurization process by the adsorption method in the presence of solid catalysts are presented. The proposed method of desulphurization makes it possible to remove from oil and oil products up to 67% of sulfur and sulfur-containing impurities.

References

1. Kharlampidi Kh.E. [Organo-sulfur compounds of petroleum, methods of purification and modification], *Sorovskiy obrazovatel'nyy zhurnal. Khimiya* [Sorovskiy Educational Journal. Chemistry], 2000, vol. 6, no. 7, pp. 42-46. (In Russ.)
2. Solodova N.L., Terent'yeva N.A. *Gidroochistka topliv* [Hydrofining of Fuels], Kazan': Izdatel'stvo Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta, 2008, 103 p. (In Russ.)
3. Elilis K.V. *Khimiya uglevodorodov nefii i ikh proizvodstvennykh* [Chemistry of Petroleum Hydrocarbons and Their Production], Moscow: ONTI, 1937, 250 p. (In Russ.)
4. Bol'shakov G.F. *Vosstanovleniye i kontrol' kachestva nefteproduktov* [Recovery and quality control of petroleum products], Leningrad: Nedra, 1982, 350 p. (In Russ.)
5. Balobayeva N.N., Leont'yeva A.I., Subocheva M.Yu. *Prirodnyye i intellektual'nyye resursy Sibiri. Sibresurs 2016: sbornik materialov XVI mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Natural and Intellectual Resources of Siberia. Sibresurs 2016: a Collection of Materials of the XVI International Scientific and Practical Conference], 23 – 24 November 2016, Kemerovo, Kemerovo, 2016, p. 114. (In Russ.)
6. Leont'yeva A.I., Orekhov V.S., Balobayeva N.N. [Study of the Properties and Activity of Catalysts in a Nanostructured Form and the Technological Features of their Application in the Process of Atmospheric Vacuum Distillation of Oil], *Tekhnologii nefii i gaza* [Technologies of Oil and Gas], 2016, no. 5 (106), pp. 3-6 (In Russ., abstract in Eng.)

Entwicklung von Verbundabsorbern für den Prozess der Adsorptionsentschwefelung von Öl und seinen Raffinationsprodukten

Zusammenfassung: Es sind die Auswirkungen von Schwefel und schwefelhaltigen Verunreinigungen auf die Bildung der qualitativen Eigenschaften von Erdöl erzeugnissen beschrieben. Eine kurze vergleichende Charakteristik verschiedener Verfahren zur Entschwefelung von Erdöl und Erdölprodukten ist gegeben. Es ist ein alternatives Entschwefelungsverfahren vorgeschlagen, das auf dem Adsorptionsverfahren basiert, bei dem eine Mehrkomponenten-Kontaktmasse als Sorptionsmittel verwendet wird. Es sind die Zusammensetzung und Struktur einer Mehrkomponenten-Kontaktmasse vorgeschlagen: ein poröser Träger (der durch Formen

und Sintern einer Dreikomponentenmischung aus Sand, Erde und Ton erhalten wird), ein Katalysator (Metalle Nickel, Kobalt, Kupfer, Eisen, Wolfram) und ein Aktivator (Natriumchlorid). Die Ergebnisse experimenteller Untersuchungen des Entschwefelungsverfahrens nach dem Adsorptionsverfahren in Gegenwart fester Katalysatoren sind vorgestellt. Das vorgeschlagene Entschwefelungsverfahren ermöglicht die Entfernung aus Öl und Ölprodukten bis zu 67 % Schwefel und schwefelhaltigen Verunreinigungen.

Développement d'absorbants composites pour le processus d'adsorption du pétrole de désulfuration et des produits de son traitement

Resume: Est décrit l'effet du soufre et des impuretés contenant du soufre sur la formation des caractéristiques qualitatives des produits pétroliers. Est donnée une brève description comparative de différentes méthodes de la désulfuration du pétrole et des produits pétroliers. Est proposée une méthode alternative de la désulfuration basée sur le processus de l'adsorption, où la masse de contact multicomposante est utilisée comme sorbant. Sont proposées la composition et la structure de la masse de contact des multicomposants: un support poreux (obtenu par moulage et spécification d'un mélange à trois composants – sable, terre et argile), un catalyseur (métaux – nickel, cobalt, cuivre, fer, tungstène) et un activateur (chlorure de sodium). Sont présentés les résultats des études expérimentales du processus de la désulfuration par la méthode de l'adsorption en présence des catalyseurs solides. La méthode proposée de désulfuration permet de retirer du pétrole et des produits pétroliers jusqu'à 67 % du soufre et des impuretés contenant du soufre.

Авторы: *Леонтьева Альбина Ивановна* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»; *Брянкин Константин Вячеславович* – доктор технических наук, профессор, доцент кафедры «Химия и химические технологии»; *Рухов Артём Викторович* – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии»; *Балабаева Нина Николаевна* – аспирант кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Промтов Максим Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.