МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Альмансури Ахмед Чид Ауда
(Ф.И.О. автора магистерской диссертации)

Тема: *«Разработка способа удаления серы и серосодержащих соеддинений из нефти»*

Утверждена приказом по университету № *336-08* от «*02*» *03* 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

по направлению высшего профессионального образования

18.04.01 – Химическая технология
(шифр, названия направления)

магистерская программа *18.04.01.01 – Химия и технология продуктов*
(шифр, названия программы)

основного органического и нефтехимического синтеза

Руководитель магистерской диссертации *д.т.н., доцент, Брянкин К.В.*
(Ф.И.О. ученая степень, звание)

(подпись, дата)

ТАМБОВ 2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

ЗАВЕДУЮЩИЙ КАФЕДРОЙ

«Химия и химические технологии»

д.т.н., доцент

Рухов А.В.

(Ф.И.О, подпись)

(дата)

ЗАДАНИЕ

на магистерскую диссертацию

студента *Альмансури Ахмед Чид Ауда*

факультета *Магистратуры*

обучающегося по направлению *18.04.01 – Химическая технология*

Магистерская программа (специализация) *18.04.01.01 – Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза*

Тема *«Разработка способа удаления серы и серосодержащих соеддинений из нефти»*

Цель работы: *разработка способа снижениий концентрацию серосодержащтх соединений в нефти*

Руководитель МД

д.т.н., доцент, Брянкин К.В.

(подпись, дата)

Автор МД

Альмансури А.Ч.А.

(подпись, дата)

Аннотация

Магистерская диссертация на тему: «Разработка способа удаления серы и серосодержащих соединений из нефти».

Выполнил – студент гр. МХТ-21 Альмансури Ахмед Чид Ауда .

Руководитель – д.т.н. Брянкин Константин Вячеславович.

Год защиты – 2018.

Объектом исследования является процесс десульфуризации нефти с применением адсорбентов на основе компонентов природного происхождения

Полученные результаты экспериментальных исследований позволили провести сравнительный анализ эффективности различных композиций металлов в наностурктурированной форме в составе фильтра, используемого для очистки нефти от серосрдержащих соединений.

Пояснительная записка магистерской диссертации выполнена на 100 страницах, содержит 15 рисунков, 32 таблиц, 4 приложения
Графическая часть представлена на 2-х листах формата А1.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..……...7
1 Литературно-патентный обзор способов удаления серосодержащих соединений из нефти ……...……8
1.1 Соединения серы, присутствующие в нефти……...8
1.2 Классификация нефтей в зависимости от содержания серы и сернистых соединений ……14
1.2.1 Малосернистая нефть …….…….....14
1.2.2 Сернистая нефть ……15
1.2.3 Высокосернистая и особо высокосернистая нефть ……...15
1.3 Анализ существующих способов удаления серосодержащих соединений из нефти …….……..…..…17
1.3.1 Основы технологических процессов удаления серосодержащих соединений из нефти…….……17
1.3.2 Технологии демеркаптанизации нефти…….....……18
1.3.3 Каталитическая гидроочистка…… ……..30
1.3.4 Безводородные способы обессеривания углеводородного сыр….30
1.3.4.1 Экстракционные методы …….……31
1.4 Методы определения содержащих соединений в нефти…….……..38
1.4.1 Методы, основанные на окислении серы и последующем определением оксидов …….……39
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 ……..…….……..41
2 Разработка способа удаления серы и серосодержащих соединений из нефти …….……42
2.1 Постановка задач экспериментальных исследований процесса снижения серы в нефти …….……42
2.2 Экспериментальные установки для исследования процесса удаления серосодержащих соединений из нефти …….……43
2.2.1 Экспериментальная установка для исследования процесса

десульфуризации нефти ……..…….…43
2.2.2 Установка для изготовления матриц в наноструктурированной форме и активации компонентов фильтра природного происхождения …….……46
2.2.3 Прибор для определения пространственной конфигурации и химического состава матриц ……..……47
2.2.4 Прибор для определения элементного состава структур матриц и компонентов природного происхождения, входящих в состав фильтра ……..……..……..49
2.2.5 Прибор для определения содержания серы в нефти …….…….51
2.3 Методика проведения экспериментальных исследований ……..……..53
2.3.1 Получение матрицы нефти и активация компонентов фильтра….53
2.3.2 Определение элементного состава, поверхности, размера частиц матрицы и компонентов фильтра …….……55
2.3.3 Методика активации матрицы нефти и металлов в наноструктурированной форме, входящих в состав фильтра ……...61
2.3.4 Методика определения индивидуального и группового углеводородного состава и наличия серы в нефти ……..62
2.4 Методика проведения экспериментальных исследований по удалению серосодержащих соединений из нефти с использованием ее матрицы и компонентов природногпроисхождения ……63
2.5 Результаты экспериментальных исследований по удалению серосодержащих соединений из нефти ……..……69
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 …….……72
3 Способ десульфуризации нефти с использованием матриц и фильтра с природными компонентами……...……74
3.1 Механизм адсорбции органических серусодержащих соединений нефти компонентами фильтра ……..74
3.2 Описание эскизной схемы десульфуризации нефти……78
3.3 Материальный баланс процесса десульфуризации нефти …….……80

3.4 Тепловой баланс процесса десульфуризации нефти……....86
3.5 Принципиальная технологическая схема удаления органических соединений серы из нефти……..……..88
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3…….……..93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ …….……...94
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ…….……...96
ПРИЛОЖЕНИЕ 1…….……98
ПРИЛОЖЕНИЕ 2…….……99
ПРИЛОЖЕНИЕ 3…….……...100
ПРИЛОЖЕНИЕ 4 …….…..……100

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие объемы использования нефтяного сырья с целью производства автомобильных топлив на сегодняшний день сопровождаются ограничениями по добыче нефти.

Вследствие чего наблюдается увеличение объемов низкокачественного сырья, содержащего в своем составе высокую массовую долю высококипящих гетероатомных соединений, наличие которых в товарных топливах нежелательно, поскольку снижает их качество вследствие их коррозионной активности, химической агрессивности и токсичности.

С целью снижения серосодержащих соединений в нефти используют процессы абсорбции, экстракции, щелочную обработку.

Данные методы являются технологически сложными, энергозатратными, имеют высокое водопотребление. Очистка сточных вод таких производств технологически сложна, подразумевает образование огромного количества шлама и имеет высокую стоимость.

Весьма перспективным в данных условиях становится метод адсорбционной очистки углеводородов с использованием активных компонентов природного происхождения, содержащих в себе минеральные вещества, имеющие богатый состав и в силу своей доступности – низкую стоимость. Данный метод не требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

Таким образом, разработка новых сорбционных материалов для очистки нефтяного сырья имеет важное научное и практическое значение.

1 ЛИТЕРАТУРНО-ПАТЕНТНЫЙ ОБЗОР СПОСОБОВ УДАЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТИ

1.1. Соединения серы, присутствующие в нефти

Среди гетероатомных соединений, содержащихся в нефти одними из основных являются серосодержащиеся [1]. В процесс термического фракционирования нефти серосодержащиеся компоненты неравномерно распределяются в продуктах ее разложения. При этом, наибольшей концентрации серосодержащих соединений находятся в высококипящих нефтяных фракциях: мазут, печное топливо, дизельное топливо.

К основным серосодержащим соединениям, присутствующим в нефти относятся:

1. сероводород H_2S, который образуется в результате термо-деструкции высоколекуляных серосодержащих соединений.
2. элементарная сера, являющаяся продуктом окисления сероводорода;
3. меркаптаны, общая формула – $R–SH$;
4. сульфиды или тиоэфиры, общая формула – $R–S-R$;
5. дисульфиды и политиоэфиры, общая формула – $R–S...S-R$;
6. тиофен C_4H_4S и его производные;
7. тиофан или тетрагидротиофен C_4H_8S и его производные;
8. бициклические и полициклические серосодержащие соединения;
9. кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфокислоты, которые образуются в процессе очистки нефтяных дистиллятов.

Из сернистых соединений наиболее агрессивными являются сероводород, меркаптаны и свободная сера, которые иначе называют «активной серой» [2].

Элементная сера

Значительное коррозионне воздействие оказывает элементная сера. В свободном виде при нормальнаых условиях молекула серы предстваляет собой виде при нормальнаых условиях молекула серы предстваляет собой
восьмиатомное кольцеобразное соединение типа «корона». Элементной серы составляет 113 ºС.В результате термического воздействия сера вступает в химическое взаимодействие с углеводородами нефти, образуя органические соединения серы. В присутствии серы при температуре 100 ºС осуществляется дегидрирование парафинов. Непредельные соединения, входящие в состав продуктов реакции, обладают высокой реакционной способностью.

Сероводород

Одним из наиболее токсичных серосодержащих соединений, входящих в состав нефти, является сероводород. Специфический запах сероводорода обнаруживается при содержании его в воздухе в концентрации от 0,000001 % об. Структура молекулы сероводорода представляет собой равнобедренный треугольник с атомом серы в его центре. Длина связи $H{-}S$ составляет 1,33 А. Окисление сероводорода легко осуществляется в растворах. При наличии сероводорода вода постепенно мутнеет, что свидетельствует об образовании в ней элементной серы.

Сероводород является активным восстанавливающим агентом. Вводных растворах сероводород дает слабую кислую реакцию. На окислительно-восстановительных свойствах сероводорода основаны аналитические методы определения его содержания в воде и газах и методы его отделения.

Сероводород присутствует в различных концентрациях как в нефти, так и в природном газе и газовых конденсатах.

Меркаптаны

Одной из коррозионно активных серосодержащих углеводородов являются меркаптаны. Общая формула меркаптана *RSH*. Меркаптаны оказывают дезактивирующее действие на катализаторы, применяемые в процессах нефтепереработки, обладают специфическим запахом (нижний определяемый порог концентрации меркаптанов в воздухе 10−7 % масс.). Меркаптаны плохо растворимы в воде, хорошо в органических растворителях. Меркаптаны находятся в различных агрегатных состояниях. Метилмеркапатан, обладающий наименьшей среди меркапатнов температурой кипения, при нормальных условиях газ. Более высокомолекулярные меркаптаны при нормальных условиях – жидкости. Температуры кипения меркаптанов ниже спиртов. По химическому строению меркаптаны аналогичны спиртам или фенолам (другое наименование их тиоспирты или тиофенолы). При этом меркаптаны проявляют более сильные кислотные свойства, чем спирты. [3].

Эмпирическая формула меркаптанов − *R–SH*, где R – углеводородный заместитель всех типов (алкан, циклан, арен, гибридный углеводородный радикал) различного молекулярного веса. Реакционная способность меркаптанов определяется наличием подвижного атома водорода тиогруппы (*–SH*), а также двух неподвижных пар электронов у атома серы. Нормативные численные значения концентрации меркаптанов в атмосферном воздухе представлены в таблице 1.

Таблица 1- Предельно-допустимые концентрации меркаптанов

№	Меркаптаны	$T_{кип}$, ^0C	ПДК р.з., мг/м^3	ПДК м.р., мг/м^3	Порог восприятия запаха, мг/м^3
1	Сероводород	−61	10	$8x10^{-3}$	$1,2x10^{-2}$
2	Метилмеркаптан	+6	0,8	$9x10^{-6}$	$2x10^{-5}$
3	Этилмеркаптан	+36	1,0	$3x10^{-5}$	$2x10^{-6}$
4	Изо-	+60	1,5	$1x10^{-4}$	$2x10^{-4}$

	пропилмеркаптан				
5	Н-бутилмеркаптан	+98	1,5	$5x10^{-5}$	$6x10^{-5}$
6	Изо-бутилмеркаптан	+88	1,5	$5x10^{-5}$	
7	Трет-бутилмеркаптан	+64	1,5	$5x10^{-5}$	

Сульфиды

Сульфиды, общая формула которых – *RSR*, представляют собой аналог простых эфиров *R−O−R*. Сульфиды среди серосодержащих соединений нефти являются наиболее распространенными, их массовая доля составляет от 50 до 80 % от общего содержания серы в нефтяных фракциях. В нефти и ее фракциях присутствуют алифатические, ароматические, насыщенные ароматические, циклические сульфиды, их гибридные разновидности.

Сульфиды склонны к образованию комплексные соединения с солями тяжелых металлов (*Ag, Hg, Cu, Pb, Ti* и др.) по донорно-акцепторному механизму за счет наличия двух неподеленных электронных пар на атоме серы. Кроме того сульфиды образуют комплексные соединения с кислотами, проявляющими сильные протонные свойства, в результате чего образуются кислые сульфаты сульфониевых солей.

По донорно-акцепторному механизму **с**ульфиды образуют комплексы с льюисовскими кислотами ($AlBr_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$ и др.). В данном случае донорно-акцепторная связь аналогична обычной химической, осуществляемой за счет образования пар электронов в поле двух ядер. Данный тип связи является слабым относительно обычной химической.

В присутствии активных окисляющих агентов (H_2O_2, HNO_3, гидроперекиси, надкислоты) сульфиды окисляются до сульфоксидов и сульфонов.

На сегодняшний день весьма популярны исследования каталитического окисления сульфидов с целью получения сульфоксидов молекулярным кислородом [3].

В результате термического воздействия сульфиды, содержащиеся в нефти, разрушаются с разрывом связи $C-S$, в результате чего образуется сложная смесь, включающая в себя как углеводороды так и меркаптаны, сероводород и др.

Реакционная способность углеводородных составляющих сульфидов определяется структурой углеводородного радикала и расположения атома серы.

Полисульфиды

Полисульфиды, общая формула которых $-R-S-(S)n-S-R$, редставляют собой серосодержащие соединения с двумя или более атомами серы. Поскольку полисульфиды являются химическими нестабильными соединениями, то в нефти и ее фракциях они встречаются крайне редко. Температура, при которой с незначительной скоростью осуществляется распад полисульфидов – 70 ^{o}C. Наиболее активное разложение полисульфидов осуществляется в присутствии изопропилбензола с образованием H_2S [4].

Единственный разряд полисульфидов, встречающихся в нефтях, являются (дитиоэфиры). Наиболее устойчивы к термическому разложению – диалкилдисульфиды. В диметилдисульфиде энергия разпрыва связи $S–S$ составляет 73 ккал/моль, а в диэтилдисульфиде – 70 ккал/моль

Наиболее близкой группой серосодержащих углеводородов по химическим свойствам к дисульфидам являются моносульфиды, которые, в свою очередь, гораздо более реакционно способны. В частности восстановление дисульфидов до меркаптанов легко осуществляется водородом.

Тиофены

В различных фракциях нефти в различных концентрациях присутствуют гомологи тиофена: алкилтиофены, арилтиофены, а также изомерные производные

тиофенов.

В связи с высокой стабильностью ароматического кольца тиофеновых соединений весьма затруднительно аналитическое определение их содержания в нефти и нефтепродуктах. Поэтому в процессе определения группового состава сернистых соединений в нефтепродуктах тиофены оказываются в группе остаточной серы.

Карбонилсульфид

Крайне токсичным серосодержащим соединением, присутствующим в нефти является карбонилсульфид (сероокись углерода), химическая формула которого – *COS*. Карбонилсульфид в нормальных условиях находится в газообразном состоянии, легко воспламеняется, не имеет цвета и запаха. Карбонилсульфид кипит при температурет –47,5 ^{o}C. Воздушная смесь карбонилсульфида взрывоопасна в пределах концентраций *COS* в воздухе от 11,9 до 28 % об.

При температуре 300 ^{o}C карбонилсульфид разлагается с образованием окиси углерода и серы.

В присутствии щелочи карбонилсульфид легко вступает в реакцию гидролиза с образованием сероводорода и диоксида углерода:

Карбонилсульфид неустойчив в водных растворах.

Основанная доля карбонилсульфида, содержащегося в нефти, в результате фракционирования накапливается в пропановой фракции [5].

Сероуглерод

Сероуглерод *CS2* $(T_{кип.} = 46{,}2^{o}C,\ d_4^{20} = 1{,}263)$ представляет собой бесцветную жидкость со специфическим запахом. Пары сероуглерода −токсичные, легковоспламеняющиеся.

1.2. Классификация нефтей в зависимости от содержания серы и сернистых соединений

Согласно ГОСТ *Р* 51858−2002 «Нефть» в зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на четыре класса [11]:

1. малосернистая (< 0,6% серы).
2. сернистая (0,61% — 1,8%).
3. высокосернистая (1,81% — 3,5%).
4. особо высокосернистая (> 3,5% серы).

1.2.1. Малосернистая нефть

Малосернистой называют нефти, содержащую не более 0,5 %масс. серы. Содержание серы в реактивной и бензиновой фракциях такой нефти не более 0,1% масс., в дизельной – не более 0,2 %.масс.

Автомобильные топлива, полученные в результате переработки малосернистой нефти, обладают наилучшими защитными свойствами. Топливные фракции, нарабатываемые из малосернистых нефтей, содеражт низкую концентрацию серосодержащих соединений, а кокс, получаемый из остатков вторичной переработки, соответствует требованиям стандарта ГОСТ 22898−78 «Коксы нефтяные малосернистые».

В результате коксования прямогонных остатков нефти Западной Сибири в коксе содержится 2,4 – 2,6 серы и 0,030 – 0,039 ванадия. Кокс с таким содержанием серы не применяют в качестве сырья для анодов.

В тех случаях, когда серосодержащие соединения концентрируются в высококипящих фракциях нефти, содержание серы в топливных дистиллятах не должно превышать установленную для 1−го класса норму, а нефть в таком случае относится к малосернистым. Нефть перестают считать малосернистой в том случае, когда концентрация серосодержащих соединений в топливных дистиллятах превышает установленный норматив.

1.2.2. Сернистая нефть

К сернистым относится нефть, заключающая в своем составе свыше 0,5 % масс. серосодержащих соединений. При этом сернистая нефть имеет собственную классификацию.

В сернистой нефти содержится от 0,51 до 2,0 % серы, при этом бензиновая фракция содержит серы не более 0,10%, реактивно−топливная − не более 0,25%, дизельная - не более 1,0 %. В том случае, нефть относят к высокосернистой.
Фракционный состав сернистой нефти характеризуется высокой массовой долей бензиновой фракции, большое количество сероводорода и серосодержащих углеводородов, имеет относительно низкую температуру вспышки и высокое давление насыщенных паров, что определяет строгие требования к организации его хранения и транспортировки, в частности к перевозке в цистернах с нижним сливом. По этой причине регламент сливо-наливных операций предусматривает специальные меры предосторожности при сливе-наливе сернистой нефти.

В результате выделения в большом количестве сероводорода сернистые нефти относятся к токсичным и коррозионно агрессивным по отношению к технологическому оборудованию и трубопроводам.

Нефть с большим содержанием серы, добываемая в восточных регионах помимо прочего характеризуется большим количеством солей, в результате чего происходит рост затрат на очистку и подготовку такой нефти к переработке. По этой причине с целью защиты оборудования нефтеперерабатывающей установки нефть защелачивают, а нефепродукты обессеривают путем гидроочистки. Технологическое оборудование установко переработки сернистых нефтей выполняют из дорогостоящих легированных сталей.

1.2.3. Высокосернистая и особо высокосернистая нефть

К высокосернистым нефтям относят нефти с массовой долей серы и серосодержащих соединений от 1,8 до 3,5% (масс.).

Особо высокосернистая нефть отличается содержанием серы и серосодержащих соединений свыше 3,5 % .

Высокосернистые нефти для переработки на топливо, как правило, не используют. Для переработки высокосернистой нефти требуются специальные наиболее экономически выгодные технологии, учитывающие особенности их химического состава [12].

Запасы высокосернистой нефти представляют собой значительные объемы, в результате чего разработка новых технологических процессрв их переработки, учитывающих их специфические химические свойства, является актуальной задачей.

Технологическая схема процесса переработки высокосернистой нефти является весьма сложной, что необходимо учитывать на стадиях проектирования и строительства новых нефтеперерабатывающих производств. В процессе первичной переработки такой нефти необходимо предусматривать защиту печей от засоления, а узлы конденсации фракций – от коррозионного разрушения, следует минимизировать количество используемого острого пара.

В процессе разделения высокосернистой нефти на установках АВТ вырабатывается большое количество сероводорода, в результате чего наблюдается коррозия технологического оборудования, загрязнение стоков и атмосферного воздуха.

В результате глубокой переработки высокосернистой нефти получают кокс, содержащий до 5 – 8 % масс. серы и золу. В чистом виде данный кокс использованию не подлежит, поэтому необходимо извлекать из него серу.

Большие объемы запасов высокосернистой нефти и необходимость их переработки, а также ужесточение экологических требований повышают ответственность технологических нефтеперерабатывающих узлов и вызывают необходимость увеличения эффективности всех процессов, осуществляемых на нефтеперерабатывающем производстве. В данном случае наиболее перспективными являются процессы получения элементной серы из тяжелых нефтяных остатков.

1.3. Анализ существующих способов удаления серосодержащих соединений из нефти

1.3.1. Основы технологических процессов удаления серосодержащих соединений из нефти

Присутствие серы и органических серусодержащих соединений в нефти является серьезной проблемой нефтепереработки и транспорта нефти. На сегодняшний день в связи с ужесточением нормативных требований к качеству нефтепродуктов, предъявляемых стандартами Евро−5 и Евро-6 данная проблема становится еще более актуальной, поскольку в результате фракционирования нефти по интервалам температур кипения с целью производства товарных моторных топлив сера распределяется в определенном соотношении во всех фракциях нефти. Наибольшее количество серы и органических серусодержащих соединений концентрируется в наиболее высококипящих фракциях нефти [14].

Наиболее опасными вследствие своей высокой коррозионной активности, снижающей потребительские качества товарных нефтепродуктов, являющихся ядами для катализаторов нефтеперерабатывающих процессов, являются сероводород и сероокись углерода, обладающие ярко выраженным неприятным запахом.

Традиционные технологии очистки нефти от серы и серусодержащих соединений основаны на организации контакта серусодержащего нефтяного сырья с растворами аминов или водно − щелочными растворами.

Среди запасов нефти на сегодняшний день преобладает высокосернистая ее разновидность, содержащая разнообразные органические соединения серы. Данная нефть различается как по содержанию серы и ее соединений, так и по углеводородному и фракционному составам. Высокосернистые нефти не отвечают современным требованиям к безопасности хранения и транспортировки нефтяного сырья, а также экологическим характеристикам. В результате чего наиболее актуальным является вопрос разработки и внедрения в производство

современных технологий снижения концентрации в нефти токсичных серы и серусодержащих органических соединений, сероводорода и меркаптанов.

Сероводород и меркаптаны C_1–C_4 – легколетучие вещества, отличаются ярко выраженным резким неприятным запахом и в связи со своей токсичностью и коррозионной активностью требуют удаления их из нефти.

Высоко содержание в нефти меркаптанов, представляющих собой полный гомологический ряд углеводородов, включая высокомолекулярные соединения, имеющие разветвленное строение. С целью извлечения из сернистых нефтей, с целью приведения к нормам условий их хранения и транспортировки, сероводорода и суммы метил-, этилмеркаптанов, применяют технологию их селективного растворения с использованием [14] щелочных растворов или селективное окисление меркаптанов молекулярным кислородом.

Необходимо отметить, что данные методы применимы только для так называемых легких нефтей, что обусловлено их углеводородным составом, поскольку такой разновидности процесса демеркаптанизации подлежат только легкие углеводороды.

Таким образом, метод селективной экстракции мало пригоден для очистки от серы и серусодержащих соединений тяжелых карбоновых нефтей, образующих трудноразделяемые эмульсии с воднощелочными растворами. Очистку от серы такой нефти проводят с использованием нейтрализаторов (скавенджеры), которые добавляют в сырье в небольших количествах. Нейтрализаторы реагируют селективно с меркаптанами и сероводородом. Таким образом, введение на стадии селективной сероочистки нефти водными растворами аминов и щелочей малотоксичных химически активных реагентов, вступающих в химическое взаимодействие с меркаптанами, в результате чего образуются инертные нетоксичные соединения, позволяет осуществлять процесс демеркаптанизации как тяжелой по своему углеводородному и фракционному составу нефти, так и легких нефтей в условиях удаленного промысла, в том случае, когда строительство и ввод в Авторами работы [15] предложен способ сероочистки нефти методом экстракции с использованием селективных

растворителей. эксплуатацию сложных технологических установок связан с высокими затратами.

В качестве растворителей предлагается использовать диметилсульфоксид, ацетонитрил, диметилформамид, ди-метилацетамид. Необходимо отметить, что вследствие высокой растворимости предложенного экстрагента в нефти на фоне ограниченной селективности указанных растворителей возникают сложности при реализации данного метода в промышленных условиях.

Одним из наиболее приоритетных методов очистки нефти от серы и серусодержащих соединений является окислительное обессеривание. Целью данного процесса является снижение содержания в нефти общей серы. На сегодняшний день к данному направлению методик очистки нефти обращено пристальное внимание исследователей всего мира и на его исследование и разработку направлены новейшие достижения в области нефтепереработки.

В качестве примера можно привести разработку компанией«*Uni Pure*» (*США*) процессов серии *ASR*.

В основе данных процессов лежит удаление серы и ее органических соединений из нефти и нефтяных фракций методом селективного оеисления.

Компании «*Lyondell Chemical Co*.» принадлежит разработка способа окислительного обессеривания (процесс *ODS*) светлых дистиллятов нефти с использованием гид-ропероксидного окислителя. Данная технология базируется на изменении полярности серусодержащих соединений с последующим их извлечением традиционными способами (экстракцией или адсорбцией).

1.3.2. Технологии демеркаптанизации нефти

На сегодняшний день наиболее эффективно показавшей себя и освоеннойпромышленностью нефтепереработки является технология удаления сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов из сырой нефти методами жидкофазной окислительной демеркаптанизации сырья серии ДМС, разработанной в ОАО «ВНИИУС». Данная технология основана на прямом

окислении кислородом воздуха входящих в состав нефти низкомолекулярных меркаптанов в щелочной среде в присутствии разработанного во «ВНИИУС» катализатора сероочистки ИВКАЗ [16].

Технология ДМС в промышленном применении в процессах очистки нефти от серы проявила гибкость и имеет возможность ее модифицирования для очистки от серы и серусодержащих органических соединений нефти с разными физико-химическими свойствами, различных объемов нефти, нефти различной степени подготовки, различных вариантов конечных требований к качеству сырья, экономических и технологических возможностей заказчика.

1.3.2.1. Процесс ДМС-1

Впервые реализована технология ДМС в 1993 году на опытно-промышленной установке газопереперерабатывающего завода в Тенгиз. По своим реологическим свойствам нефть Тенгизского месторождения является особо легкой ($d20$ < 830 кг/м^3), малосернистой (S < 0,6 % мас.), содержит в своем составе большое количество наиболее токсичных метил- и этилмеркаптанов

В 1994–1995 г.г. на Тенгизском газоперерабатывающем заводе этом же заводе для дезодорирующей очистки Тенгизской нефти от метил- и этилмеркаптанов спроектирована и построена первая установка промышленной демеркаптанизации сырой нефти (процесс ДМС−1) [4–6], принципиальная технологическая схема которой представлена на рис. 1.

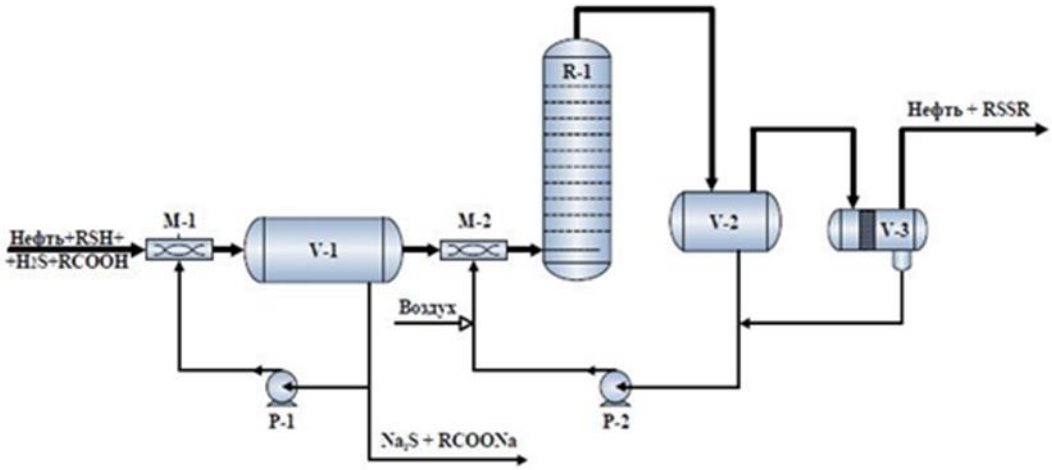


Рисунок1. Принципиальная технолическая схема процесса ДМС−1:
М-1,М-2- смесители, *V-1* –аппарат предварительного защелачивания, *R−1*− реактор,*V-2*- гравитационный отстойник,*V−3*− сепаратор−коалесцер,
P−1,P−2− насосы

В соответствии с приведенной на рисунке 1 технологической схемой стабилизированная нефть, нагретая до температуры 50–60 ºС смешивается в смесительном аппарате поз. *М*−1 с 1 %-ным водным раствором *NaOH*, полученная эмульсия подается в аппарат поз.*V*−1 для осуществления предварительного защелачивания с целью селективного отделения от нефти сероводорода и нафтеновых кислот.

Нефть после отделения от нее сероводорода и нафтеновых кислот нефть поступает в смеситель поз.*М*−2, где осуществляется ее смешение с катализаторным комплексом КТК в массовом соотношении нефть : катализатор равным 20:1, а также смешивается с воздухом, подача которого в смеситель осуществляется при помощи компрессора. Полученная смесь направляется в кубовую часть реактора поз. *R*−1. В состав катализаторного комплекса входит 5–10%-ный водный раствор *NaOH* и 0,005 % мас. катализатора ИВКАЗ. В реакторе осуществляется реакция окисления меркаптанов до дисульфидов при температуре 50–60 ºС.

Расчет потребного для окисления меркаптанов количества воздуха ведется исходя из необходимого стехиометрического соотношения для осуществления реакции. В реакторе обеспечивается давление не ниже 1,2 МПа с целью обеспечения растворения воздуха в нефти. Реакционный блок представляет из себя колонну, снабженную провальными тарелками ситчатого типа. В

пространстве между тарелками колонны за счет высокой скорости течения жидкости через отверстия тарелок осуществляется интенсивное перемешивание нефти и КТК.

Из верхней части колонны реакционная смесь направляется в гравитационный отстойник поз.*V*−2, где осуществляется разделение нефти от каталзатора. Из нижней части отстойника поз. *V*−2 катализаторный комплекс вновь направляется при помощи насоса поз. *P*−2 в реактор *R*−1 через смеситель *M-2*.

Нефть, отделенная от меркаптанов из верхней части гравитационного отстойника поз. *V*−2 поступает в сепаратор поз. *V-3*, где осуществляется отделение от нефти унесенного в капельной фазе катализаторного комплекса. С целью обеспечения оптимального отделения в конструкции сепаратора имеется коалесцирующая насадка, выполненная из тонкой металлической сетки. Из сепаратора поз. *V*−3 нефть поступает н хранение на склад.

В процессе использования щелочного раствора происходит его насыщение сероводородом, что требует его регенерации. Поэтому из емкости предварительного защелачивания поз. *V*−1 щелочной раствор через определенные промежутки времени отводится и направляется на установку утилизации или обезвреживания.

В емкость предварительного защелачивания поз. *V*−1 осуществляется подача свежего раствора щелочи, или отработанный катализаторный комплекс из системы при помощи насоса поз. *P*−2. Замена отработанного раствора щелочи осуществляется с таким расчетом, чтобы в емкости предварительного защелачивания поз. *V*−1 поддерживалась концентрация *NaOH* не более 1 % мас., что обеспечивает оптимальную селективность химических реакций окисления, сопровождающих описанный процесс.

На установке ДМС−1 метил- и этилмеркаптаны удается максимально извлечь, пропилмеркаптаны удаляются примерно на 70 %, бутилмеркаптаны на 20 % (табл.1.2).

Таблица 1.2- Состав сероорганических соединений до и после установки ДМС-1

№п/п	Компонент	Содержание компонента, pp_{mw}	
		До очистки	После очистки
1	Сероводород	1,63	0
2	Метилмеркаптан	157,0	0,26
3	Этилмеркаптан	174,32	1,39
4	Изо−пропилмеркаптан	82,72	23,28
5	Пропил меркаптан	46,46	14,26
6	Трет−бутилмеркаптан	15,82	15,44
7	Втор−бутилмеркаптан	39,4	31,40
8	Диметилсульфид	1,86	1,80
9	Метилэтилсульфид	1,27	1,27
10	Диметилдисульфид	21,47	83,06
11	Метилэтилдисульфид	17,38	122,08
12	Диэтилдисульфид	2,96	96,5
13	Нафтеновые кислоты	0,04	0

По мере реализации установок демеркапатанизации нефти, позволяющих осуществить ДМС процесс, на нефтеперерабатывающих производствах происходит их усовершенствование в результате анализ работы как установки в целом, так и отдельных ее узлов и стадий. В качестве примера можно привести, что в результате усовершенствования технологии процесса удалось исключить из технологической схемы узел предварительного защелачивания нефти, в результате чего массовая доля сероводорода в очищенной нефти сократилась до 20 ppm. Такая концентрации сероводорода практически не оказывает влияние на катализатор. Таким образом, стоки, образующиеся на установках ДМС несодержат в своем составе токсичного сульфида натрия.

1.3.2.2. Процесс ДМС-4

В связи с тем, что в основе процесса окисления меркаптанов нефти лежит прямой контакт воздуха с нефтью, в результате возникает необходимость последующей сепарации воздуха с целью снижения давления насыщенных паров в условиях трубопроводного транспортирования нефти. В условиях глубокой сепарации нефти происходит увеличение потерь легких компонентов нефти, которые сжигают в смеси с отработанным воздухом на факельной установке [17]. В результате чего при переходе на безрезервуарную систему трубопроводного транспортирования демеркаптанизированной нефти появляются проблемы обеспечения требуемого для безопасного ее транспорта давления насыщенных паров, снижения доли сжигаемых на факеле углеводородов в смеси с отработанным технологическим воздухом.

При этом ужесточаются требования по извлечению из нефти от метил-, этилмеркаптанов до конечного их содержания не более 5 ppm и возникает необходимость увеличения производительности установок до 45000 тонн в сутки (15 млн. тонн в год).

Таким образом, была поставлена задача модернизировать схему демеркаптанизации нефти так, чтобы исключить стадию смешения нефти с воздухом.

С целью решения поставленной задачи проведены лабораторные исследования и промышленные испытания, в результате которых разработан процесс ДМС−4, применение которого исключает стадию смешения нефти с воздухом, демеркапатнизация нефти осуществляется посредством двухстадийной экстракции меркаптанов регенерируемым раствором щелочи по схеме перекрестного тока.

Модернизация установки ДМС−1, позволяющая осуществить переводом ее на технологию ДМС−4, повлекла за собой строительство нового блока регенерации отработанного щелочного раствора, а первая и вторая ступени

экстракции спроектированы на базе входящих в состав установки ДМС–1 блоков предварительного защелачивания и окисления меркаптанов.

На рисунке 2 приведена принципиальная технологическая схема процесса ДМС−4.

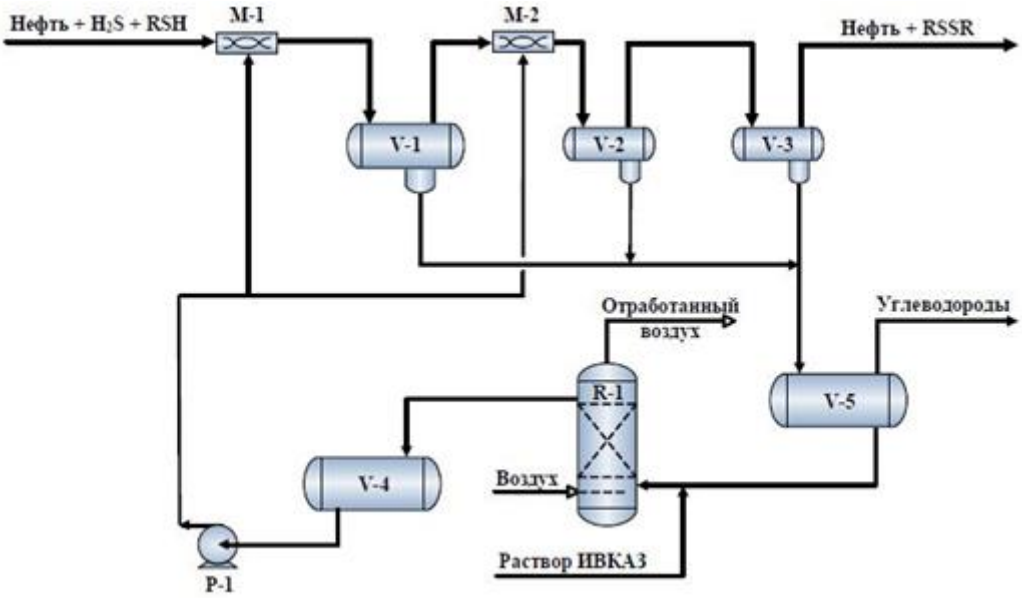


Рисунок-2. Принципиальная технолическая схема процесса ДМС−4:
М−1− смесител 1ступен, *V*−1− сепаратор 1 ступен,*М*−2−смесител 2 ступен, *V*−2, −сепаратор 2 ступен *V*–3– сепаратор - коалесцер, *V*–5–сепаратор, *R*–1–регенератор, *V*−4−уравнительная емкость, *P*−1− насос

Первая ступень очистки нефти осуществляется в смесительном аппарате поз.*М−1* и сепараторе поз *V-1* при температуре 60–65 ºС, где протекает процесс экстрактивного отделения циркулирующим водном раствором щелочи сероводорода и большей доли низкомолекулярных меркаптанов с числом атомов углерода C_1–C_2 и нафтеновых кислот. На второй ступени экстракции в смесителе поз.*М−2* и сепараторе поз.*V−2* проводят доочистку нефти от меркаптанов с числом атомов углерода C_1–C_2. Объемное соотношение нефть:водный раствор щелочи на двух стадиях экстрактивной демеркапатанизаии нефти поддерживается на уровне 20:1, содержание активной щелочи в циркулирующем растворе – на уровне 4–5 % мас.

Демеркаптанизированная нефть, отделенная от щелочного раствора в сепараторе поз.*V−2*, направляется в сепаратор-коалесцер *V−3* для сепарации отделения унесенной в капельной фазе щелочи, после чего поступает в аппараты воздушного охлаждения. После охлаждения до 40–45 ºС нефть с давлением

насыщенных паров, обеспечивающим ее безопасную транспортировку трубопроводным транспортом, поступает на склад для хранения.

Отработанный раствор щелочи с высокой концентрацией сульфидов и меркаптидов натрия, образующихся в результате взаимодействия щелочи с меркаптанами, с первой и второй стадий экстрактивной демеркаптанизации нефти поступает на регенерацию через сепаратор поз. *V−5*, в котором осуществляется выделение из отработанного раствора унесенной в виде капельной фазы нефти. Регенерацию раствора щелочи проводят температуре 50–55 ºС и избыточном давлении порядка 0,4–0,5 МПа в регенерационном аппарате поз. *R−1* за счет окисления кислородом воздуха в присутствии катализатора ИВКАЗ сульфида и меркаптидов натрия.

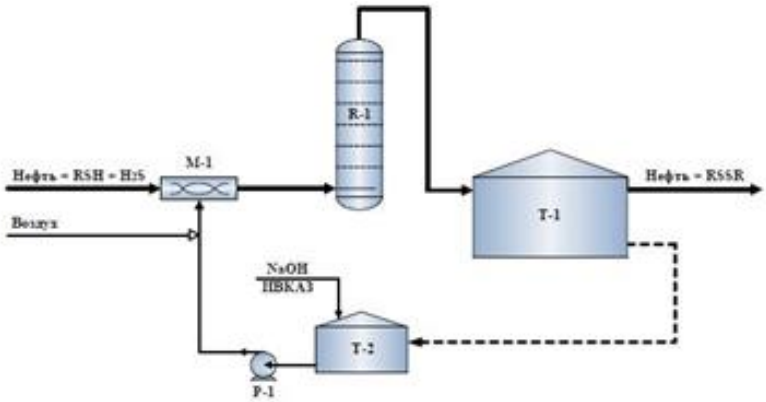
Восстановленный раствор щелочи и продукты реакции восстанволения из регенератора поз. *R−1* подается в уравнивающую емкость поз. *V−4*, после чего при помощи насоса поз. *P−1* вновь поступает на экстрактивную очистку,
где образовавшиеся в результате окисления меркаптидов диалкилдисульфиды растворяются в сырье.

Отработанный воздух, поступающий от системы регенерации и циркуляции щелочного раствора подается на установку утилизации отработанного воздуха. С целью очистки раствора щелочи, поступающего с различных отделений установки демеркаптанизации для полного удаления меркаптидов и диалкилдисульфидов и запаха присутствующих в нефм серосодержащих соединений для дальнейшего использования или утилизации щелочи с установки ДМС−4 запроектирована установка очистки циркулирующего раствора щелочи (ОРЩ). По прохождении циркулирующего раствора щелочи через данную установку он может храниться в открытых емкостях, не причиняя вреда окружающей среде.

Введение в существующие схемы нефтепереработки технологии экстракционной демеркаптанизации ДМС−4 позволяет добиться высокой степени очистки нефти от низкомолекулярных меркаптанов и снизить долю потерьлегких фракций нефти в процессе ее очистки.

1.3.2.3. Процесс ДМС-1М

В результате контакта с щелочными растворами тяжелой нефти и газоконденсатов, содержащих меркаптаны, образуются стойкие эмульсии. С целью удаления меркаптанов из тяжелой нефти и газовых конденсатов разработана модификация процесса ДМС−1, которая носит название ДМС−1М. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС−1М приведена на рисунке 3.



Рисунок−3. Принципиальная технолическая схема процесса ДМС−1М:
М−1−трубчный смеситель,*R−1*− диафрагменный смеситель−реактор, *Т*−1−резрвуар товарной нефти,*Т−2*−емкость расвора ИВКАЗ,*Р*−1 насос

Сущность процесса ДМС−1М заключается в организации контакта демеркаптируемой нефти со стехиометрическим количеством воздуха, предназначенного для окисления содержащихся в нефти сероводорода и меркаптанов с числом атомов углерода C_1–C_2, и водного раствора щелочи, в присутствии катализатора ИВКАЗ, который подают на установку в количестве не более 5 л на тонну очищаемой нефти в результате интенсивного диспергирования сырья, воздуха и водного раствора щелочи в присутствии катализатора в трубчатом смесителе поз. *М*1 и затем в диафрагменном смесителе−реакторе поз.*R−1*.

В результат осуществляется селективное окисление меркаптанов с числом атомов углерода C_1–C_2 с образованием неактивных дисульфидов, а сероводород в

свою очередь окисляется до элементной серы и тиосульфата натрия. Меркаптаны в присутствии элементной серы окисляются до дисульфидов.

Образующаяся эмульсия позволяет повысить эффективность деструктивного окисления меркаптанов и сероводорода, содержащихся в нефти. Вследствие того, что процесс потребляет сравнительно небольшое количество раствора щелочи, то образующаяся в результате эмульсия щелочного раствора с нефтью не является опасной при транспорте, хранении и переработке нефти [17].

Химическая очистка нефти продолжается в трубопроводе и резервуаре очищенной нефти поз.*Т−1*. Большее количество раствора щелочи поступает на отстаивание в отстойник поз.*Т*−1, после чего повторно используется для приготовления катализаторного комплекса в емкости поз. *Т*−2. Раствор катализаторного комплекса из емкости поз.*Т-2* при помощи дозировочного насоса поз. *Р*−1 с постоянной скоростью подается в смесевой аппарат поз. *М*−1. Небольшая часть щелочного раствора остается в нефти и является ингибитором коррозии трубопроводов и оборудования НПЗ.

1.3.2.4. Процесс ДМС-2

ОАО «ВНИИУС» разработан процесс ДМС−2 целью которого является осуществление процесса селективного извлечения из легкой нефти сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов с числом атомов углерода C_1–C_2 без контакта нефти с воздухом. Принципиальная технологическая схема процесса ДМС−2 представлена на рисунке 4.

Сущность процесса ДМС−2 заключается в экстрактивной очистке нефти от меркаптанов с числом атомов углерода C_1–C_2 и сероводорода 10–20 %−ным при использовании водного раствором *NaOH*. Водный раствор щелочи в последствии подвергается регенерацией за счет окисления продуктов экстракции кислородом воздуха в присутствии катализатора.

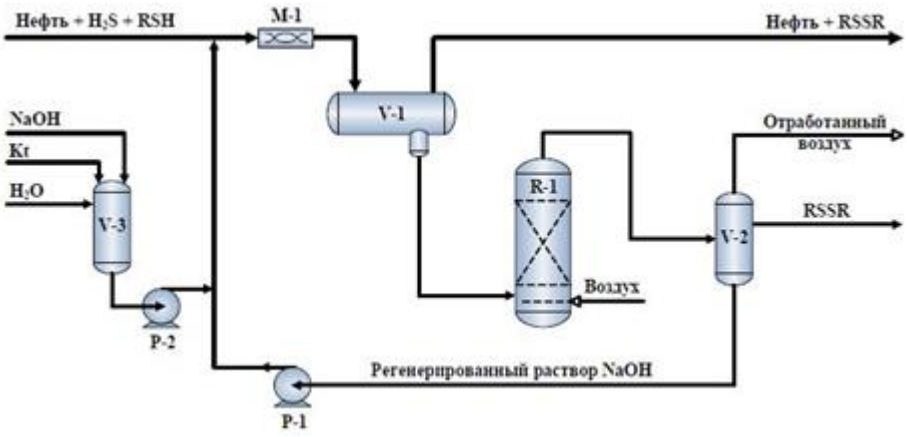


Рисунок-4. Принципиальная технолическая схема процесса ДМС-2:
М-1- смеситель, *V-1*-гравитационный сепратор, *R-1*-регенератор, *V-2*- сепратор воздуха, *V-3*- емкость раствора, *P-1-P-2*-насосы

Экстрактивное выделение из нефти меркаптанов и сероводорода осуществляется в смесительном аппарате поз.*М*−1, в который одновременно подаются сырье, прошедшее стадию стабилизации и водный раствор щелочи. После экстрактивного выделения меркаптанов и сероводорода смесь нефти и водного раствора щелочи направляется в гравитационный сепаратор поз. *V-1*, в котором происходит отделение демеркаптанизированной нефти от водного раствора щелочи. После отделения щелочного раствора нефть из верхней части гравитационного сепаратора поз. *V*−1 подается на хранение на склад.

Водный раствор, содержащий продукты процесса экстракции (сульфиды и меркаптиды натрия) – из нижней части гравитационного отстойника поз. *V*−1 подается в кубовую часть регенерационного аппарата поз. *R*−1. В нижнюю часть регенератора поз.*R*−1 также при помощи компрессора подается технологический воздух. При температуре 50–55 ºС и избыточном давлении порядка 0,4–0,5 МПа с использованием катализатора ИВКАЗ в регенераторе осуществляется регенерация водного раствора щелочи за счет реакций окисления сульфида и меркаптидов натрия кислородом воздуха.

Из верхней части регенератора поз.*R*–1 реакционная смесь подается в сепаратор воздуха поз.*V*–2. Из верхней части сепаратора воздуха поз.*V*–2 отработанный воздух поступает в печь, где происходит его прокаливание. Из кубовой части сепаратора воздуха поз. *V*–2 регенерированный водный раствор

щелочи направляется в смесевой аппарат поз.*М*–1 при помощи насоса поз.*Р*–1. Вместе с водным раствором щелочи в смеситель поз.*М*-1 поступают дисульфиды, которые переходят в нефть.

Технологическая схема процесса предусматривает возможность отделения дисульфидой от регенерированного раствора щелочи.

1.3.3. Каталитическая гидроочистка

Очистка нефти от серосодержащих соединений при помощи водорода в присутствии катализатора основана на осуществлении селективного гидрогенолиза связей углерод-сера *C*−*S*, в результате которого образуется сероводород и углеводороды. Данный процесс позволяет достичь снижения содержания в нефти серосодержащих соединений на 85…97 %.

Реакция гидрогенолиза осуществляется для всех групп органических соединений, содержащих серу:

$$RSH\ ,\ RSR'\ ,\ RSSR\ \underbrace{\quad}_{S}\underbrace{\quad}_{S} \xrightarrow{H_2} R''H + H_2S \tag{1.1}$$

В качестве катализаторов процесса гидродесульфирования органических серосодержащих соединений используются оксиды, сульфиды кобальта, молибдена, вольфрама, никеля и железа, а также их композиции на оксиде алюминия.

Институтом химии нефти СО РАН [3] разработана схема осуществления реакции органических серосодержащих соединений с сульфидированными Al_2O_3-CoO−MoO_3−катализаторами (kat):

$$\begin{gathered} H_2 + S + (kat) \Rightarrow [H_2S...kat] \\ [H_2S...kat] + R_2S \Rightarrow H_2S + 2RH + [kat...S] \\ [kat...S] + H_2 \Rightarrow [H_2S...kat] \end{gathered} \tag{1.2}$$

Каталитическая гидроочистка легких и средних нефтяных дистиллятов продемонстрировала высокую эффективность в промышленном применении. Гораздо более затруднительна каталитическая гидроочистка тяжелых нефтяных

фракций и нефтяных остатков.

Наиболее перспективное направление модернизации установок каталитического гирообессеривания нефтяного сырья заключается в поиске и разработке новых высокоэффективных катализаторов.

В промышленной практике широко распространено применение сорбционных методов извлечения из углеводородного сырья серосодержащих соединений.

В качестве адсорбентов серосодержащих соединений широко применяются силикагели, оксид алюминия, глины.

1.3.4. Безводородные способы обессеривания углеводородного сырья

1.3.4.1. Экстракционные методы

С целью снижение концентрации серосодержащих соединений в нефти в промышленности широко распространено использование процессов экстракционной десульфуризации [14].

Данная технология содержит в своей основе принцип селективной растворимости серосодержащих органических соединений и аренов в среде полярных растворителей.

Результативность процесса экстракционной десульфуризации находится в зависимости от применяемого для ее осуществления растворителя, химического строения, обуславливающего реакционную активность серосодержащих органических соединений и других факторов затрагивающих проблемы экологической безопасности осуществления данного процесса. Технология экстракционной десульфуризации имеет ряд преимуществ, в число которых входят: простота реализации, относительно мягкие термодинамические параметры процесса, возможность регенерации и возврата в технологию экстрагента. Наряду с перечисленными достоинствами технология экстракционной десульфуризации имеет ряд недостатков, к числу которых относятся высокие потери топлива, в результате чего наблюдается снижение

массового выхода целевого продукта. Необходимо также отметить , что извлечение серосодержащих органических соединений в процессе экстракционной дсульфуризации является неполным и требует применения дополнительных стадий очистки нефти.

В качестве растворителей в процессе экстракционной десульфуризации нефти широко используются *N*,*N*–диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил. Авторами работы [14] осуществлено экспериментальное исследование эффективности перечисленных экстрагентов и *N*–метилпирролидона, в результате которого выявлено, что *N*,*N*–диметилформамид обладает высокими растворяющими свойствами по отношению к сероорганическим соединениям, является менее токсичным, а также легче многих других растворителей поддается регенерации и повторному использованию.

Поскольку большая часть применяемых в процессе экстракционной десульфуризации растворителей обладает токсическими свойствами, являются легколетучими, горючими, возникает необходимость поиска более удобных и безопасных в применении экстрагентов. К альтернативным растворителям относят полиэтиленгликоль [19].

Экстракционное равновесие при использовании в качестве растворителя полиэтиленгликоля удается достичь в течение 3 минут. В ряду применяемых растворителей скорость экстракции уменьшается в ряду дибензотиофен>бензотиофен>диметилдибензотиофен.

Увеличение глубины экстракционного извлечения серосодержащих органических соединений из нефти удается получить при многократном использовании полиэтиленгликоля. Концентрация серы и серосодержащих органических соединений в таком случае может быть снижена с 500 до 10 *ppm*, т.е. на98 % за 3 цикла экстрактивной десуьфуризации полиэиленгликолем.

Необходимо отметить, что полиэтиленгликоль по истечении 5 циклов экстрактивной десуьфуризации теряет свои растворяющие свойства за счет накопления в нем растворенных сероорганических соединений и требует регенерации.

Регенерацию экстрагента десульфуризации осуществляют адсорбционным методом. В качестве адсорбента широко используется активированный уголь в соотношении адсорбент: экстрагент 1:50.

Эффективность экстракции дибензтиофена с использованием регенерированного экстрагента составляет 60 %.

В последнее время набирает популярность метод экстракции серосодержащих органических соединений из топлив ионными жидкостями [20]. Высокую эффективность в процессе экстаркционной десульфуризации автомобильных топлив показывают ионные жидкости, содержащие ионы *Cu (I)* и *Ag(I)*. Так, ионные жидкости, полученные в результате взаимодействия 1−бутил−3−метилимидазолийхлорида с сухим тонкодисперсным хлоридом одновалентной меди, демонстрируют эффективное удаления серосодержащих органических соединений из бензина на 23 %. В резульатет использования ионной жидкости состава $[BMIM]BF_4$ концентрация серосодержащих органических соединений в бензине снизилась на 11%.

Выявленная разность в эффективности применяемых в качестве экстрагентов ионных жидкостей связана с тем, что первая представленная ионная жидкость содержит в качестве аниона частицу Cu_2Cl_3, которая обладает высокой устойчивостью к действию влаги и проявляет химическую стабильность против окисления в присутствии кислорода воздуха. Соединения с высокой комплексообразующей способностью, входящие в состав бензинов, ингибируют экстрактивную десульфуризаци ионными жидкостями, в резульатет чего снижается эффективность удаления из бензинов сероорганических соединений.

Поскольку чистые ионные жидкости не дают высокой степени очистки автомобильных топлив от серосодержащих органических соединении, то их используют в композиции с окислителями. Так, например, пероксовольфрамовые и пероксомолибденовые комплексы *[WO(O2)2PhenH2O] и [MoO(O2)Phen]*, (где *phen* – 1,10−фенантролин), иммобилизованные в ионные жидкости (1−мтил−3−бутилимидазолий гексафторфосфат, 1−бутил−3−метилимидазолий, гексафторфосфат, 1-н-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат способны

экстрагировать только дибензотиофен, но не проявляют активности в процессе его окисления.

Ввод в смесь экстаргента в качестве окислителя перекиси водорода формирует каталитическое окисление, в результате чего степень извлечения сероорганических соединений достигает 99 %.

Фенантролиновые комплексы без использования ионной жидкости обеспечивают степень извлечения сероорганических соединений не выше 50 %. Наибольшую эффективность в процессе десульфуризации топлива проявил 1−этил−3−метилимидазолий диэтилфосфат *[EMIM][DEP]*.

Данный экстрагент обладает повышенной способностью растворения сероорганичсеких соединений, при этом мало растворим в топливе, за счет своей инертности, в результате чего, не изменяет фракционный состав и физико−химические свойства целевого продукта.

С целью снижения концентрации серосодержащих органических соединений в бензинах также широко используются ионные жидкости, полученные путем синтеза из различных органических кислот, к которым относятся: муравьиная, уксусная и бензойная и азотистых оснований (анилина, пиперидина и диэтиламина).

В результате трехступенчатой экстракционной очистки бензина, полученного в результате каталитического крекинга указанными ИЖ, удалось достичь снижения концентрации органических соединений серы в нем с 240 до 30 *ppm*, а концентрацию аренов − с 26 до 14 %.

Достоинство применения ионных жидкостей в процессе экстракционной десульфуризации нефтяных топлив заключается в том, что они подвергаются регенерации путем обработки избыточным количеством низкокипящих н-алканов. С целью снижения концентрации серосодержащих органических соединений в дизельном топливе предлагается использовать ионные жидкости, В составе которых в качестве катиона содержится 1-бутилметилимидазолий, а аниона – тетрафторборат, гексафторфосфат, октилсульфат, этилсульфат, этилсульфат и диметилфосфат.

Технология экстрактивной десульфуризации, включающая ступени экстракции сероорганических соединений и регенерации ионной жидкости, позволяет снизить концентрацию серосодержащих соединений в дизельном топливе с 500 до 10 *ppm*.

Ионные жидкости, изготовленные на основе солей металлов, прошли испытание в процессе экстракционной десульфуризации топлив [21]. Так при использовании ионной жидкости состава $[OMIM]Cl{\cdot}_2FeCl_3$ (хлорид октилимидазолия) из топлива модельного состава было удалено 99,4% дибензотиофеновой серы, соотношении объемов ионной жидкости к модельному топливу при этом составляло 1:20.

Эффективность экстрагирующих свойств ионных жидкостей падает в ряду дибензотиофен > бензотиофен>4,6−диметилдибензотиофен. В промышленном применении экстракционная десульфуризации с помощью ионных жидкостей является весьма перспективной.

Так к примеру, по окончании процесса экстракции получаем двухфазную систему, в результате за счет разности плотностей топливная фаза легко отделяется от ионной жидкости. Ионная жидкость, в свою очередь может быть повторно использована после ее регенерации.

1.3.4.2. Адсорбционные методы

Помимо сорбционных методов экстрактивной десульфуризации углеводородных жидкостей в промышленности также применяются адсорбционные методы, основанные на селективном поглощении серосодержащих органических соединений твердыми поглотителями – адсорбентами. Адсорбция имеет несколько разновидностей. В том случае, когда сероорганическое соединение адсорбируется на поверхности адсорбента только за счет физического взаимодействия, речь идет о физической адсорбции.

В тех случаях, когда сероорганическое соединение вступает в химическую реакцию с адсорбентом, говорят о химической адсорбции [17].

В результате контакта сероорганических соединений с поверхностью адсорбента, серосодержащие компоненты сорбируются на его поверхности, на выходе из адсорбционного аппарата получают десульфированное топливо. При этом наблюдается снижение сорбирующей способности адсорбента. Очистка поверхности адсорбента от сернистых соединений осуществляется в результате его регенерации.

В ходе регенерации адсорбента выделяют элементную серу, сероводород, диоксид серы и др. Химический состав полученных серосодержащих соединений зависит от типа и условий проведения процесса регенерации адсорбента.

Эффективность адсорбционной десульфуризации находится в зависимости от свойств сорбента: сорбционной емкости, адсорбционной силы, количества активных центров на поверхности, селективности, устойчивости и регенерируемости [23,24].

Эффективность процесса адсорбционной десульфуризации зависит также от физико-химических свойств разделяемых веществ и размеров их молекул. Размер молекулы вещества определяет возможность и глубину проникновения адсорбируемого вещества в поры адсорбента. Адсорбирующие свойства сорбентов характеризуют такие показатели как являются адсорбционная способность (активность), пористость и размеры пор.

Поскольку процесс десорбции носит эндотермический характер, регенерация адсорбента осуществляется при высоких температурах, а в качестве десорбента используют водяной пар. Повышение эффективности десорбции с ростом температуры обусловлено ускорением активности адсорбированных молекул, в некоторых случаях наблюдается разрыв связи между молекулами адсорбента и адсорбированного вещества.

Выделение адсорбированных компонентов осуществляют также при использовании растворителей с более высокой адсорбирующей способностью, например, с помощью толуола. В данном случае наблюдается получение раствора, содержащего в своем составе серосодержащее органическое соединение [25].

Авторами работы [26] проведено экспериментальное исследование эффективности сорбентов с различным содержанием нанесенных на цеолит *ZSM-5* и активированный оксид алюминия никеля (*Ni*) и меди (*Cu*).

Активированный оксид алюминия продемонстрировал лучшие адсорбирующие свойства лучше (0,38 мг/г адсорбента), чем цеолит (0,32 мг серы на грамм адсорбента), что обусловлено различием в размерах пор. Молекулы серосодержащих органических соединений, входящих в состав дизельного топлива представляют собой в основном циклические соединения.

В результате экспериментальных исследований обнаружено, что крупные молекулы эффективнее диффундируют через крупные поры оксида алюминия (90Å), по сравнению с цеолитом *ZSM−5*, который имеет меньший размер пор (20Å). Выявлено, что Ni/Al_2O_3 (8−10%) *Ni*) является эффективным адсорбентом, применяемым с целью удаления серосодержащих органических соединений из дизельного топлива по сравнению с адсорбентом Cu/Al_2O_3.

В присутствии H_2O_2, играющей роль окислителя, наблюдается повышение адсорбирующей способности Ni/Al_2O_3, что позволяет достигнуть удаления более 90 % серосодержащих органических соединений.

Химическое взаимодействие серосодержащих соединений, входящих в состав дизельного топлива на поверхности никеля играет, формирует высокую эффективность никельсодержащих адсорбентов в процессах очистки дизельного топлива.

В результате использования активированного оксида алюминия в качестве носителя для *Ni* наблюдается как физическая, так и химическая адсорбция серосодержащих соединений.

1.3.4.3. Биодесульфуризация

Микробиологическая десульфуризация нефти основана на аэробные и анаэробные трансформации серосодержащих органических соединений, в результате чего образуются водорастворимые вещества. Одно из главных условий

осуществления процесса микробной десульфуризации нефти заключается в селективном удалении серы, при этом деструкция углеводородов, не содержащих серу, не наблюдается. Наибольших успехов в изучении данного направления работ на сегодняшний день достигли американские и японские исследователи [18].

На сегодняшний день наиболее широко распространенными методами удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов являются каталитические гидропроцесссы, имеющие ряд недостатков – это экстремальные термодинамические условия, высокая стоимость аппаратурного оформления, не возможность удовлетворить все ужесточающиеся экологические нормы, ограничивающие содержание серы в товарных нефтепродуктах. Таким образом, актуальна разработка новых методов обессеривания нефтяного сырья.

1.4. Методы определения содержащих соединений в нефти

Разработано множество методов определения серы.

Выбор подходящего метода для решения аналитической задачи зависит от природы и состава анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности [7].

Все эти методы можно условно разделить на 3 группы:

1- Методы, основанные на окислении серы и последующем определении оксидов:*ASTM D*129, *D*1266, *D*1551, *D*1552, *D*3120, *D*5453, *D*6920 и их аналоги.

2- Методы, основанные на восстановлении серы до *H*2*S*: *ASTM D*4045, *UOP* 357, *ГОСТ* −.

3- Спектральные методы.

4- основанные на рентгеновском излучении: *ASTM D*−, *D4294*, *D*6334, *D*6443, *D*6445, *D*7039, *D*7212, *D*7220 и их аналоги.

5- атомно-эмиссионные: *ASTM D*4951, *D*5185.

1.4.1. Методы, основанные на окислении серы и последующем определением оксидов

Бомбовый метод. Введен в 1922 году Навеску испытуемого продукта сжигают в калориметрической бомбе, заполненной сжатым кислородом. Получающуюся при сгорании двуокись серы поглощают предварительно залитой в бомбу щелочью, окисляют образовавшиеся сульфиты до сульфатов и затем определяют серу гравиметрически осаждением хлористым барием в виде $BaSO_4$. Метод предназначен для анализа продуктов, которые не сгорают полностью в лампе: смазочных масел с присадками, присадок, консистентных смазок. Применим к нефти, поскольку она обладает низкой летучестью [8].

Нижний предел определяемых содержаний 0,1 % серы. Поскольку максимальная навеска испытуемого образца не может быть больше 1 г (по ГОСТ 3877 не больше 0,8 г), при малом содержании серы могут быть значительные ошибки.

Ламповый метод. Образец сжигают в замкнутой системе, используя лампу с хлопчатобумажным фитилем, в искусственной атмосфере 30 % кислорода и 70 % углекислого газа для предотвращения образования окислов азота, которые вносят положительную погрешность в определение с титриметрическим окончанием.

Образовавшуюся двуокись серы поглощают и окисляют до серной кислоты обработкой перекисью водорода. Раствор продувают воздухом для удаления растворенной двуокиси углерода. Серу определяют в виде сульфата титрованием гидроокисью натрия, либо гравиметрически осаждением в виде $BaSO_4$.

Допускается сжигание образца в воздухе, но при этом окончание метода должно быть гравиметрическим, т.е. более трудоемким. Время сжигания испытуемого продукта в ASTM D1266 не оговаривается. Необходимыми требованиями являются горение образца без образования копоти и полное сгорание всей пробы, так как тяжелые серосодержащие соединения

концентрируются в тяжелых остатках.

Высокотемпературный метод метод называется высокотемпературным, так как он использует сжигание анализируемого образца в керамической трубчатой печи при температуре 1350 – 1482 ºС в потоке кислорода. Используются печи как с индукционным, так и с резистивным нагревом.

Метод предназначен для темных нефтепродуктов, кипящих выше 177 ºС и содержащих не менее 0,06 % серы.

Имеются две разновидности метода: с детектированием иодатным титрованием и с ифракрасным детектированием [9].

При детектировании иодатным титрованием продукты сгорания улавливаются таким же абсорбером, как и в ламповом методе и титруются раствором иодата калия. Титрование ведется «на ходу», иодат добавляют по мере исчезновения голубой окраски приемного раствора, полученной добавлением йода и крахмала. Повторяемость зависит от диапазона, в диапазоне 0−0,5 % она составляет 0,05 %. Воспроизводимость в этом же диапазоне составляет 0,08 % .

Мешающее влияние оказывают хлор в концентрации свыше 1 % и азот свыше 0,1 %.

При инфракрасном детектировании окислы серы детектируют по поглощению ими инфракрасного излучения. Влагу и механические примеси предварительно отделяют. Этот принцип используется в широко известных *CHNS* анализаторах, выпускаемых, например, фирмами *LECO* или *ELTRA*. Количество серы определяют по предварительно выполненной калибровке с применением калибровочных образцов, близких по матричному составу к анализируемым.

Повторяемость зависит от диапазона, в диапазоне 0−0,5 % она составляет 0,04 %. Воспроизводимость в этом же диапазоне 0,13 %.

Азот не мешает определению. Хлор не мешает в концентрациях до 1 %.

Перед анализом систему нужно откалибровать с помощью образца сизвестным содержанием серы, близкого по составу к анализируемому [10].

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

На основе литературно – патентного обзора методов десульфуризации нефти сделаны следующие выводы:

1- Изучены существующие и применяемые в промышленности методы десульфуризации нефти: гидроочистка, демеркаптанизация, биодесульфуризация, экстракция и адсорбция.

2- Для определения содержания серы в нефти были определены методы и приборное обеспечение.

2 РАЗРАБОТКА СПОСОБА УДАЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕИЙЙ ИЗ НЕФТИ

Целью диссертационной работы является разработка способа, позволяющего снизить концентрацию серусодержащих соединений в нефти.

2.1. Постановка задач экспериментальных исследований процесса снижения серы в нефти

Для достижения цели, поставленной в ходе работы над магистерской диссертацией, были сформулированы следующие задачи экспериментальных исследований:

1. Разработать способ снижения содержания серы и серусодержащих соединений в нефти.
2. Разработать и изготовить экспериментальную установку для исследования процесса десульфуризации нефти.
3. Исследовать влияние катализаторов в наноструктурированной форме на снижение содержания серы в нефти.
4. Составить композиции катализаторов в наноструктурированной форме, инициирующих процесс деструкции серусодержащих соединений в нефти.
5. Изготовить матрицы нефти, способствующие деструкции серусодержащих соединений в ней.
6. Исследовать влияние матриц на процесс десульфуризации нефти.
7. Исследовать влияние полученных матриц нефти на углеводородный состав нефти.
8. Определить эффективность разработанного способа деструкции серосодержащих соединений нефти.
9. Оценить эффективность влияния полученных матриц нефти на ее химический состав.
10. Разработать технические решения для промышленной реализации способа снижения концентрации серосодержащих соединений в нефти.

2.2. Экспериментальные установки для исследования процесса удаления серосодержащих соединений из нефти

Для исследования процесса десульфуризации нефти использовали установку, включающую в себя:

1. муфельную печь для получения матричных структур золь-методом;
2. прибор для анализа элементного состава структур матриц и компонентов природного происхождения, входящих в состав фильтра, предлагаемого для удаления из нефти серусодержащих соединений;
3. Установку для проведения процесса десульфуризации нефти;
4. Прибор для оценки влияния матричных структур на процесс десульфуризации нефти.

2.2.1. Экспериментальная установка для исследования процесса десульфуризации нефти

Для проведения экспериментальных исследований по разработке способа, обеспечивающего снижение концентрации серосодержащих соединений в нефти с использованием матриц нефти и компонентов природного происхождения использовались лабораторные установки, представленные на рисунке 2.1 а , б и 2.2.

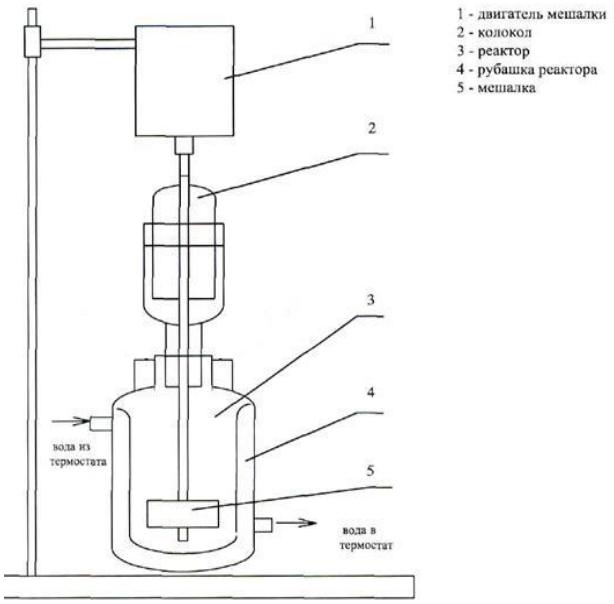


Рисунок 2.1 Установка для определения влияния структуры матриц на процесс десульфуризации нефти

1 — двигатель мешалки, 2 – колокол, 3 – аппарат, 4 — рубашка реактора, 5 — мешалка.

Стеклянный аппарат серии *REAC* использовали для подготовки среды испытания.

Основными узлами аппарата *REAC* являются:

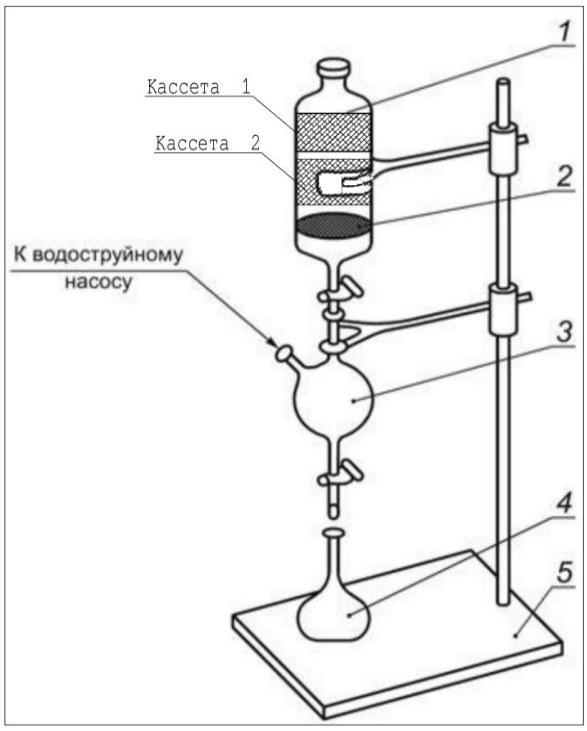
– крышка для емкости из с уплотненным входом для мешалки;

– мешалка *POLYMIX* с трансмиссией и якорной мешалкой;

– телескопический штатив;

– емкость из боросиликатного стекла с рабочим объемом 2 литра, с нагревательной / охлаждающей рубашкой;

1. компактная передвижная рама из нержавеющей стали;
2. активный разгрузочный клапан;
3. частотный преобразователь двигателя мешалки.



1 - фильтрующая делительная воронка, 2 – разделительная сетка фильтра, 3 – приемник, 4 - мерная колба вместимостью 50 см^3, 5 – штатив.

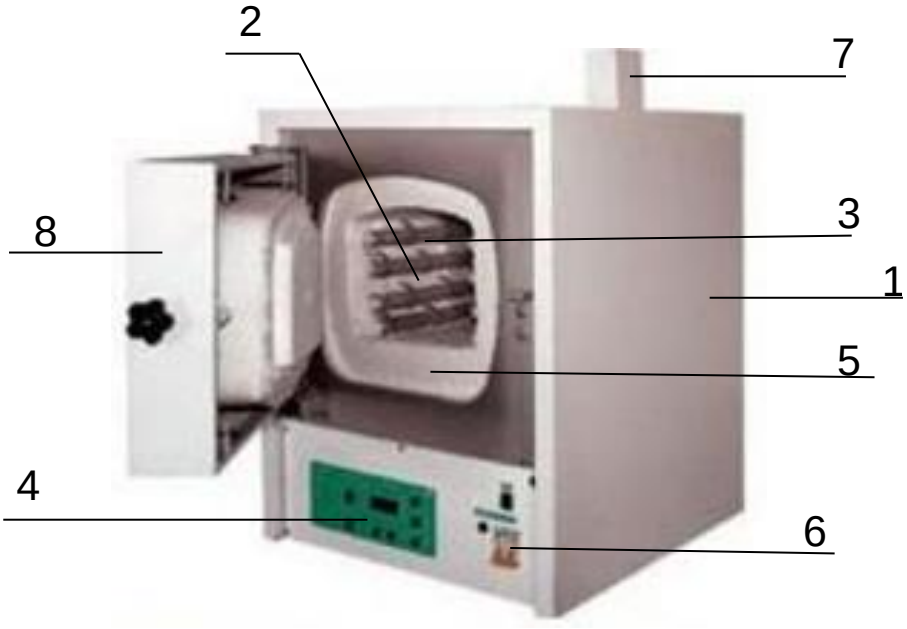
Рисунок 2.2 Установка для исследования процесса десульфуризации нефти

Экспериментальная установка для исследования процесса десульфуризации (снижения концентрации серосодержащих соединений) нефти, представляет собой закрепленную на штативе 5 делительную воронку 1, емкостью 100 мл, со слоем матрицы и компонентами фильтра природного происхождения.

Каждый слой матриц (кассета 1) и компонентов фильтра природного происхождения (кассета 2) разделяли между собой сеткой 2 с размером ячейки 0,04 мм. Разделительная воронка в нижней части оснащена краном для слива фильтрата (обессериванной нефти) в приемник 3. При разряжении, создаваемым водоструйным насосом, фильтрат собирается в приемник 3 и сливается в мерник 4. Разряжение в приемнике обеспечивает более быстрое прохождение нефти через слой насадки. С помощью крана разделительной воронки и водоструйного насоса возможна регулировка времени контакта нефти с матрицами и компонентами природного происхождения, входящими в состав фильтра.

2.2.2. Установка для изготовления матриц в наноструктурированной форме и активации компонентов фильтра природного происхождения

Для изготовления матриц в наноструктурированной форме и термической активации компонентов природных материалов, входящих в состав фильтра, использовали муфельную печь марки *ЭКСП* - 10, предназначенную для выполнения лабораторных аналитических работ, термической и высокотемпературной обработки материалов и металлов в воздушной среде, прокаливания, отпуска и отжига изделий и материалов, плавки и пайки цветных металлов. Печь представлена на рисунке 2.3.



1–корпус; 2 – рабочая камера; 3 – электронагреватели; 4 – блок управления; 5 – теплоизоляция; 6 – выключатель; 7 – вытяжка; 8 – дверка.

Рисунок 2.3 Муфельная печь ЭКСП – 10

Муфельная печь состоит из корпуса 1 и разделена горизонтальной перегородкой на две части. В верхней части муфельной печи расположена рабочая камера 2 с многослойной теплоизоляцией 3 и нагревателями, а в нижней части находится панель управления 4. Рабочая камера 2, имеет высокоэффективную теплоизоляцию 5 из волокнистого материала 5 на основе оксида кремния, дополнительная теплоизоляция выполнена из плит базальта.

Электронагреватели 3 спирального типа расположены вдоль боковых стенок рабочей камеры и рассчитаны на рабочую температуру до +1100 °С. Панель управления электропечи 4 состоит микропроцессорного блока управления температурой, выключателя 6, расположенных в нижней части передней панели печи. Контроль и регулирование температуры осуществляется электронным регулятором, на который подается информация о температуре в рабочей камере со встроенной термопары. Печь обеспечивает быстрый нагрев (до 40 минут) и малое энергопотребление [18].

2.2.3. Прибор для определения пространственной конфигурации и химического состава матриц

Определение структуры матриц, пространственной конфигурации, удельной поверхности и гранулометрического состава ее частиц проводили на металлографическом инвертированном микроскопе *Axiovert*40 MAT, представленном на рисунке 2.4.

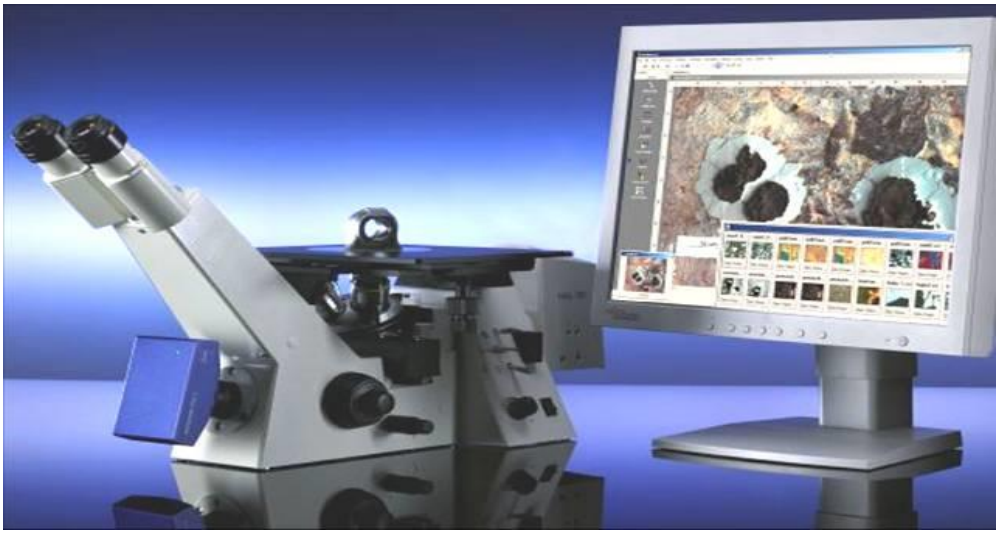


Рисунок 2.4 (а) Общий вид металлографического микроскопа *Axiovert 40* MAT

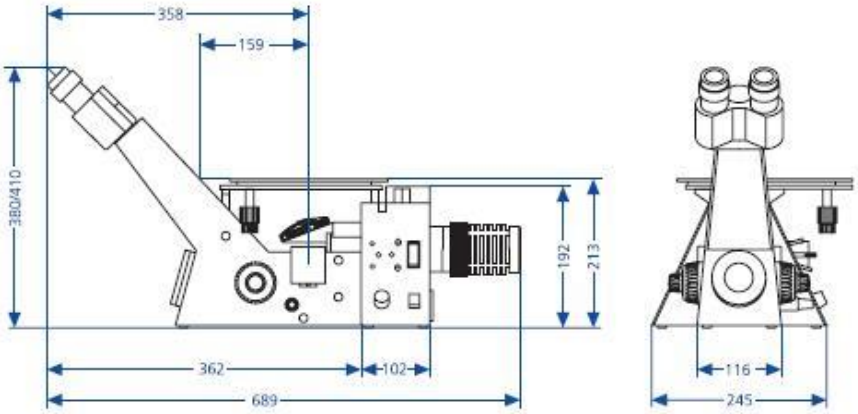


Рисунок 2.4 (б) Общий вид металлографического микроскопа *Axiovert 40* MAT

Для определения физико-химических характеристик используемых в исследовательской работе материалов применяли инвертированный металлографический микроскоп отраженного света марки *Carl Zeiss Axiovert* 40 *MAT* (пр–во Германия).

Отличительной характеристикой данного прибора является многофункциональность. Микроскоп соответствует новейшим требованиям современного уровня материаловедческих исследований.

Использованный в экспериментальных исследованиях инвертированный металлографический микроскоп отраженного света *Carl Zeiss Axiovert* 40 *MAT* включает в себя:

1. Высококачественную оптику, скорректированную на бесконечность, с цветовой коррекцией: окуляры *W-PL 10x*, объективы *5x/*10*x/*20*x/*50*x/*100*x*. Позволяет проводить исследования современными методами контрастирования в отраженном свете: светлое поле, дифференциально-интерференционный контраст, поляризация, флуоресценция.
2. Максимальное линейное поле зрения 23 мм.
3. Механический предметный координатный столик 300 х 300 мм.
4. Револьверное устройство на 5 объективов.
5. Коаксиальный механизм грубой/точной фокусировки, с двух сторон.
6. Освещение 6*В* 30 *Вт;* 12*В* 100 *Вт* – галогенная лампа с регулировкоинтенсивности света; стабилизированный блок питания.

7. Широкая возможность для документирования полученных изображений с помощью цифрового фотоаппарата или цифровой видеокамеры для дальнейшего хранения и обработки на компьютере.
8. Наличие программ обработки для количественного структурного и фазового анализа *(ImageExpert Pro* 3*, ImageExpert Gauge, ImageExpert Sample* 2*).*

2.2.4. Прибор для определения элементного состава структур матриц и компонентов природного происхождения, входящих в состав фильтра

Элементный состав изготовленных в процессе экспериментального исследования структур матриц определяли рентгенофлуоресцентным методом в рентгенофлуоресцентном спектрометре *EDX*3600*B.* Вешний вид спектрометрического комплекса представлен на рисунке 2.5.

1 – измерительный блок ; 2 –система обработки данных.

Измерительный блок состоит из рентгеновской трубки, коллиматоров и детектора.

Рисунок 2.5 Спектрометр рентгенофлуоресцентный

Методика проведения измерений

Образец исследуемого материала помещали в пробозагрузочное устройство и облучали рентгеновской трубкой. В результате облучения вещества рентгеновским излучением в исследуемом веществе возникает вторичное флуоресцентное излучение, спектр которого характеризует элементы, присутствующие в составе вещества, причем интенсивность характеристических линий позволяет судить о концентрации элемента в составе исследуемого образца.

Для определения элементного состава вещества использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр, посредством которого осуществляли рентгенофлуоресцентного анализа (далее по тексту – РФА).

В основе метода РФА – получение и анализ спектра, полученного после возбуждения характеристического рентгеновского излучения, возникающего при переходе атома из возбужденного в основное состояние по Закону Мозли. Согласно данной теории, атом элемента испускает фотоны со строго определённой энергией, измерение которой дает определение элементного состава. О количественном содержании элемента в исследуемом образце позволяет судить интенсивность излучения.

К особенностям спектрометра относятся:

1. Возможность осуществления полного элементного анализа различных материалов (металлов, агрегатных веществ), определения толщины напыления и *RoHS*.
2. Наличие встроенного *SNE* (*signal noise enhancer*), что позволяет улучшить обработку сигнала в 25 раз.
3. Автоматическое изменение конфигурации коллиматоров и фильтров при анализе различных образцов.
4. Входящий в состав комплекса электроохлаждаемый *UHRD* детектор..
5. Управление процессом анализа осуществляется в автоматическом режиме встроенным программным обеспечением [22].

В состав спектрометра входят:

1. Усилитель сигнал/шум *(SNE).*
2. Улучшенная оптическая система.
3. Электроохлаждаемый детектор *UHRD.*
4. Встроенная цифровая камера.
5. Автоматизированная смена фильтров.
6. Мобильная платформа.
7. Повышенная чувствительность к металлам.

Данный метод использует рентген низкой энергии, который дает хорошие результаты возбуждения легких элементов таких, как *Si, S, Na* и *Mg*.

2.2.5. Прибор для определения содержания серы в нефти

Определение концентрации серы и серосодержащих соединений в нефти проводили на рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефти и нефтепродуктах спектроскан S исполнение SL. Внешний вид прибора представлен на рисунке 2.6.

Рисунок 2.6 Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор серы в нефти и нефтепродуктах спектроскан S (исполнение *SL*)

Анализатор предназначен для измерения массовой доли серы по ГОСТ *ISO* 20884 и ГОСТ Р 53203-2008 в диапазоне от 3 до 500 мг/кг (*ppm*) в жидких

гомогенных углеводородах: дизельное топливо, бензин, керосин и любые дистиллятные нефтепродукты.

Сущность метода заключается в том, что анализируемая проба облучается маломощной рентгеновской трубкой. При этом с поверхности пробы исходит вторичное излучение, спектральный состав которого адекватно отражает элементный состав образца. С помощью пропорционального счетчика и селективного фильтра анализатор выделяет из вторичного излучения аналитическую линию серы и автоматически пересчитывает ее интенсивность в массовую долю серы в пробе.

Анализатор состоит из единого блока, выполненного в настольном исполнении, на котором размещена панель управления, состоящая - из индикатора включения в сеть, индикатора включения рентгеновской трубки, дисплея, клавиатуры, пробозагрузочного устройства (ПУ) и встроенного принтера, а так же блока вакуумного насоса, устройства бесперебойного питания и фонаря-индикатора.

Уникальное боковое расположение кюветы с пробой в ПУ. Исключена необходимость в дополнительном защитном слое пленки (ПЭТ) между детектором и пробой.

Измерения проводятся только с одним слоем плёнки 3 мкм на кювете Ж32 мм, $V = 8$ см³.

Исключена возможность попадания пробы внутрь анализатора вследствие прорыва пленки. Боковое расположение пробы исключает пролив образца на трубку. Кюветное отделение легко моется.

Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности (мг/кг) диапазоне измерений от 3 до 60 мг/кг – это $1{,}24+0{,}05855X$, в диапазоне свыше 60 до 500 мг/кг – это $3{,}2+ 0{,}0525X$, где X – результат измерений массовой доли серы. При соблюдении следующих условий: температура окружающего воздуха (20±10) °С, допускаемое колебание температуры за время испытаний ±2 °С; атмосферное давление от 84 до 107 кПа, относительная влажность воздуха до 80%, отсутствие механических воздействий и магнитных полей (кроме зеленого).

Предел повторяемости единичных измерений (P= 0,95) в диапазоне измерений от 3 до 60 мг/кг – 0,9+0,0384X, в диапазоне свыше 60 до 500 мг/кг – 4,0 где X – результат измерений массовой доли серы.

Время выхода анализатора в рабочий режим 1 час.

В анализаторе в составе излучателя используется трубка рентгеновская с боковым выходом рентгеновского излучения, с вынесенным анодом, с мишенями из палладия или хрома, мощностью 160 Вт.

Мощность эквивалентной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,1 м от поверхности анализатора не превышает 1 мк3в/ч.

2.3. Методика проведения экспериментальных исследований

Экспериментальное исследование процесса удаления серосодержащих соединений из нефти включало в себя разработку методик следующих процессов:

1. Изготовление матриц.
2. Анализ поверхности, гранулометрического и элементного составов матриц нефти и компонентов природного происхождения, входящих в состав фильтра.
3. Активация компонентов слоев фильтра.
4. Процесс десульфуризации нефти.
5. Определение углеводородного состава и концентрации серусодержащих соединений в нефти.

2.3.1. Получение матрицы нефти и активация компонентов фильтра

Матрица нефти была изготовлена на основе элементного состава пепла нефти, полученного путем сжигания нефти в муфельной печи, представленной на рисунке 2.3. Печь предварительно раскаляли до рабочей температуры (600 ºС) в течение 50 минут. Для активации металлов в наноструктурированной форме, заключающейся в удалении оксидной пленки с их поверхности, металлы по слоем

угля помещали в муфельную печь, разогретую до рабочей температуры (300 ºС) на 15 минут.

В качестве основы для создания матрицы использовали пепел нефти. Нефть пережигали семь раз с добавлением свежей нефти в муфельной печи при температуре 600 ºС до получения пепла. Масса свежей нефти в каждом последующем сжигании превосходила массу в предыдущем сжигании на 10 % (см. табл. 2.1). Для получения усредненного значения массы пепла получаемого из определенного количества нефти процесс сжигания вели трижды.

Таблица 2.1– Расчет количества нефти, использованной для изготовления матрицы

Количество сжиганий	Количество свежей нефти (грамм)			
1	3,02	3,15	3,01	3,05
2	3,32	3,47	3,31	3,36
3	3,65	3,81	3,64	3,69
4	4,02	4,19	4,01	4,06
5	4,42	4,61	4,41	4,47
6	4,86	5,07	4,85	4,91
7	5,35	5,58	5,33	5,40
Всего	28,65	29,88	28,56	28,94

Матрицу нефти, входящую в состав фильтра обновляли после каждого цикла фильтрации. Для этого брали определенное количество фильтрата и на его основе изготавливали матрицу по методике, приведенной выше.

Массу нефти, потребную на изготовление матрицы, рассчитывали таким образом, чтобы на последнем сжигании ее она превышала 15 грамм. Перед сжиганием нефть с целью усреднения фракционного состава перемешивали в течение 3 минут, после чего навеску помещали в тигель. Сжигание проводили в тигле закрытом крышкой на 95 % для исключения уноса пепельной структуры. Нефть сжигали до прекращения дымообразования, после чего выдерживали в

печи еще 2 минуты. Затем тигель с пепельной структурой охлаждали 2 минуты и добавляли в него свежую нефть. Таким образом проводили 7 сжиганий нефти. По окончании 7-ми циклов сжигания тигель с полученной пепельной структурой нефти охлаждали 5 минут до температуры 25 ºС и взвешивали.

Активировали следующие компоненты природного происхождения, входящие в состав фильтра: земля, песок, глина. Активация элементов фильтра проводилась следующим образом.

Брали предварительно измельченный в ступке компонент фильтра и просеивали на вибростенде. Для экспериментального исследования отбирали фракцию с размерами частиц от 10 до 100 мкм. Навеску отобранных компонентов массой 2 г поочередно помещали в металлическом тигле в предварительно разогретую до рабочей температуры (600 ºС) муфельную печь. Компоненты фильтра прокаливали 5 минут, после чего тигель охлаждали и взвешивали, для определения потерь влаги. Масса испарившейся воды по результатам эксперимента составляла в среднем 0,20 грамм.

Матрица нефти и активные компоненты природного происхождения в дальнейшем анализировали на элементный и гранулометрический составы и пространственную конфигурацию частиц по методике РФА, описание которой приведено выше.

2.3.2. Определение элементного состава, поверхности, размера частиц матрицы и компонентов фильтра

Анализ элементного состава матриц и компонентов фильтра природного происхождения проводили по методике РФА при помощи рентгенофлуоресцентном спектрометре *EDX*3600*B*, внешний вид которого представлен на рисунке 2.5. Определение поверхности и гранулометрического состава компонентов фильтра осуществляли при помощи микроскопа *Axiovert 40 MAT*, представленного на рисунках 2.4 а, б.

Рентгенофлуоресцентному анализу подвергали следющие компоненты фильтра: матрица нефти, пепел земли, пепел песка, пепел глины, компорзиция металлов в ннаноструктурированной форме, тонкодисперсный оксид железа *(Fe_2O_3).*

Методика проведения анализа элементного состава заключалась в следующем. Матрицу нефти измельчали до получения частиц размером от 10 до 100 мкм. Полученные частицы прессовали с получением таблеток. Для упрочнения таблетированной формы добавляли кукурузный крахмал. Крахмал высушивали в муфельной печи при температуре 50 °С, после чего просеивали через сито. Матрицу нефти в количестве перемешивали с крахмалом в количестве пропорции 1/4 в ступке в течение 1 – 2 мин. Полученную смесь помещали в металлические чашки и прессовали. Исследуемый образец помещали в прободержатель спектрометра. Анализ образцов выполнялся автоматически в течении 5 минут по заданной программе. Программа позволяла определять как наличие элементов, так и характеристики любого из элементов выборочно.

Методика структурного анализа

Металлографический микроскоп отличается от биологического или петрографического типом используемого освещения. Поскольку металлы непрозрачны для видимого света, их невозможно исследовать на просвет, для исследования их структуры используют отражение. Микроскопическое исследование осуществляли согласно методике контрастирования по светлому полю.

Образцы матриц и компонентов природного происхождения, входящих в состав фильтра, навесками массой 0,10 грамм измельчали в ступке для усреднения гранулометрического состава частиц, после чего просеивали на вибростенде. Фракцию с размером частиц от 10 до 100 мкм помещали на предметное стекло, которое устанавливали перпендикулярно оптической оси микроскопа. На поверхность образца через объектив падает свет от источника

излучения. При помощи конденсора и осветителя свет фокусируется в пучок, параллельный оптической оси микроскопа. Объектив принимает световые лучи, отражающиеся перпендикулярно от поверхности образца. Те лучи, которые отражаются от неровностей поверхности, не попадают в поле объектива. Следовательно, изображение поверхности, образованное при помощи окуляра, будет представлять собой большую светлую область, пересеченную темными линиями или усеянную темными точками, которые соответствуют границам разного рода неровностям поверхности. Данная методика исследования позволяет фиксировать цветные изображения составляющих.

В микроскопе объектив дает действительное увеличенное изображение объекта. Окуляр дополнительно увеличивает это изображение на сетчатке *Image Expert*^{tm} *Sample* 2глаза или экране монитора.

При определении увеличивающей способности микроскопа делали различие между применением прибора для визуального и фотографического наблюдения. Металлографический микроскоп отраженного света *Carl Zeiss Axiovert* 40 *MAT* подключен в компьютеру и с помощью програмного обеспечения "" изображение с заданным увеличением проецируется на мониторе. Программа "*Image Expert*^{tm} *Sample* 2 " предполагает нанесение на изображение сетки, что позволяет определить размер частиц.

В ходе рентгенофлуоресцентного и структурного анализа было установлено присутствие в матрице нефти и компанентах природного происхождения, входящих в состав фильтра элементов, представленных таблицах 2.2 – 2.7. Результаты структурного анализа представлены на рисунках 2.7 – 2.11.

Таблица 2.2- Качественные и количественный составы матрицы нефти

Нефть					
Элемент	Количество (%)				
Ni	15,23	17,51	15,08	14,93	16,75
V	18,56	17,96	18,37	18,19	20,42

Mn	11,23	12,91	11,12	11,01	12,35
Cr	8,14	7,98	8,06	7,98	8,95
Co	7,53	7,16	7,45	7,38	8,28
Cu	9,24	10,63	9,15	9,06	10,16
Fe	7,15	8,22	7,08	7,01	7,87
W	6,23	5,26	6,17	6,11	6,85
S2	25,16	28,93	24,49	23,18	26,59

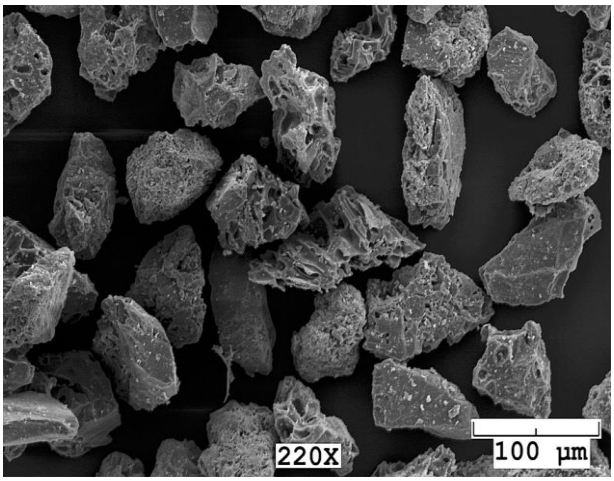


Рисунок 2.7– Микрофотография матрицы нефти

Таблица 2.7– Состав пепельной структуры земли

Земля					
Элемент	Количество (%)				
O_2	13,19	30,14	30,12	30,15	25,9
Si	15,16	15,12	15,12	15,14	15,13
Fe	32,07	32,11	32,07	32,07	32,08
Ni	1,82	1,79	1,82	1,76	1,8
Ca	1,54	1,51	1,54	1,56	1,54
S2	2,89	2,89	2,92	2,94	2,91

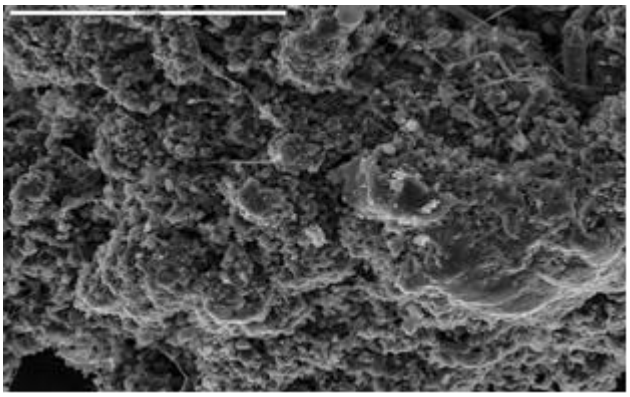


Рисунок 2.8 – Микрофотография пепельной структуры земли

Таблица 2.8 – Состав пепельной структуры песка

Песок					
Химические соединения	Количество (%)				
1	2	3	4	5	6
SiO_2	69,37	69,39	69,41	69,42	69,40
Fe_2O_3	6,81	6,84	6,82	6,79	6,82
Al_2O_3	7,05	7,09	7,04	7,03	7,05
MgO	0.24	0.24	0.24	0.27	0.25
CaO	1,76	1,76	1,78	1,83	1,79
SO_2	0,09	0,11	0,11	0,09	0,1

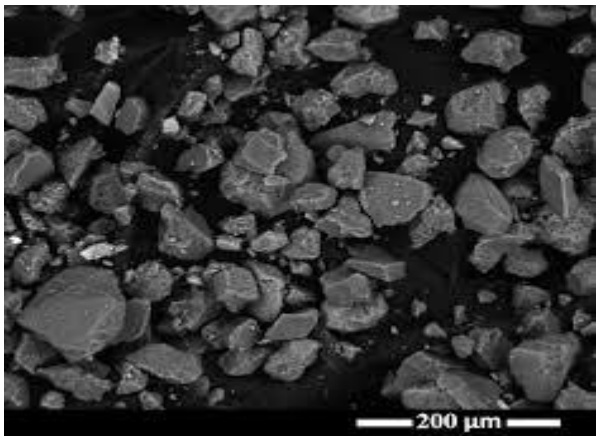


Рисунок 2.9 –Микрофотография пепельной структуры песка

Таблица 2.9 – Состав пепельной структуры глины

Глина					
Химические соединения	Количество (%)				
SiO_2	54,57	54,61	54,63	54,62	54,61
Fe_2O_3	6,29	6,27	6,32	6,31	6,3
Al_2O_3	15,19	15,21	15,25	15,23	15,22
MgO	3,13	3,14	3,14	3,16	3,14
CaO	5,36	5,37	5,37	5,34	5,36
KO_2	5,89	5,91	5,93	5,89	5,91

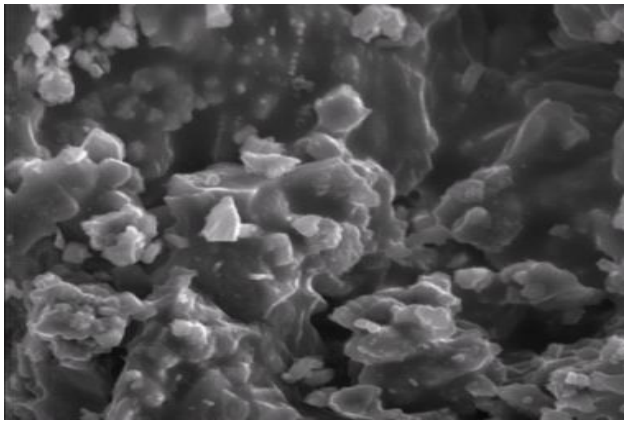


Рисунок 2.10– Микрофотография пепельной структуры глины

Таблица 2.10 – Элементный состав оксида железа

Оксид железа					
Элементы	Количество (%)				
Fe	49,25	49,21	49,21	49,24	49,23
O_2	49,17	49,09	49,16	49,11	49,13

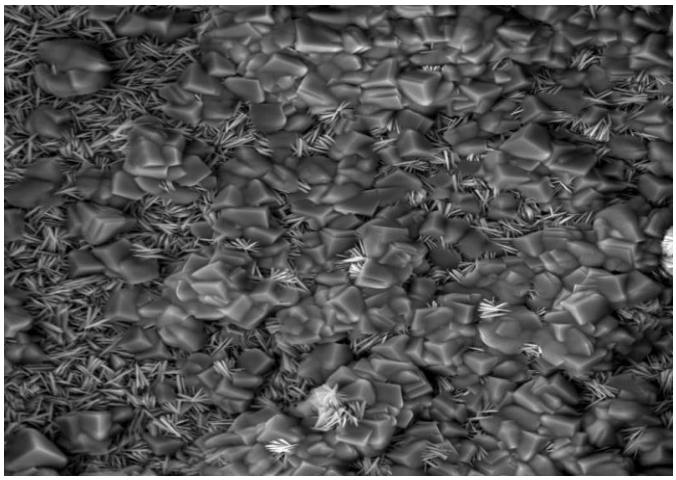


Рисунок 2.11 –Микрофотография оксида железа

На основе полученных данных по элементному составу компонентов природного происхождения, входящих в состав фильтра, и матрицы нефти составляли кассеты фильтра.

2.3.3. Методика активации матрицы нефти и металлов в наноструктурированной форме, входящих в состав фильтра

В ходе проведенного рентгенфлуоресцентного анализа были определены элементы и химические соединения, входящие в состав матрицы нефти и компонентов фильтра.

В элементный состав матрицы нефти были введены следующие металлы в наноструктурированной форме *Ni, V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, W.*

В матрицу массой 1,5 грамма добавили 0,5 грамма металлов в наноструктурированной форме *(Ni, V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, W).* Полученную смесь поместили в тигель и прокаливали в муфельной печи на 10 минут. По окончании термо-обработки тигель остужали в течение 5 минут и взвешивали полученную матрицу. Масса матрицы составляла 2 грамма.

В ходе проведенных экспериментальных исследований по определению элементного состава было принято решение о введении дополнительного слоя фильтра, состоящего из следующих металлов в наноструктурированной форме: *Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al.* Активацию элементов фильтра проводили путем их

прокаливания в муфельной печи при температуре 300 ºС.

2.3.4. Методика определения индивидуального и группового углеводородного состава и наличия серы в нефти

Определение концентрации серы и серосодержащих соединений в нефти проводили на рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефти и нефтепродуктах спектроскан *S* исполнение *SL*. Внешний вид измерительного комплекса представлен на рисунке 2.6.

Для установки образцов в анализатор используются специальные вентилируемые кюветы, позволяющие избежать погрешность анализа, вызванного тепловым расширением нефтепродуктов во время измерения.

Количество кювет – две, для проведения параллельного испытания. Кюветы протирали ацетоном, просушивали и накрывали плёнкой, не допуская её загрязнения. Плёнку закрепляли с помощью обсадного кольца.

Испытуемый образец перед анализом тщательно перемешивали встряхиванием в течение 5 минут. Пробу наливали в стаканчик, поворачивали собранную кювету боком таким образом, чтобы отверстие в кювете, в которое вставлялась пробка, располагалось сверху.

С помощью пипетки через отверстие кювету заполняли пробой, примерно, на три четверти диаметра. Минимальное количество анализируемой пробы 5см^3, максимальное 7 см^3.

Кювету закрывали пробкой в положение «Открыто». В правильно заполненной кювете содержится небольшое количество воздуха.

После прогрева прибора и достижения необходимого уровня вакуума, а также выхода рентгеновской трубки выйдет в рабочий режим, приступали к подготовке анализатора для проведения измерения. Все операции для подготовки анализатора к измерению и проведению самих измерений отображались на встроенном дисплее.

Подготовленные кюветы помещали в ПУ. Контрольный образец (КО–D3)

устанавливали в гнездо №1 , а два образца анализируемой пробы в гнездо №2 и №3 ПУ. После проверки правильности установки образцов запускали процесс измерения.

Измерение контрольного образца и анализируемых проб производилось автоматически в течение 9 минут.

По окончании измерений результаты анализа отображались на цифровом дисплее.

2.4. Методика проведения экспериментальных исследований по удалению серосодержащих соединений из нефти с использованием ее матрицы и компонентов природного происхождения

Экспериментальные исследования проводили следующим образом:

1. Определяли влияние структуры матрицы нефти и каждого компонента фильтра на состав серосодержащих соединений в нефти;
2. Влияние температуры процесса на адсорбцию серосодержащих соединений.
3. Определяли влияние времени контакта нефти с компонентами фильтра на содержание серы в фильтрате.
4. Определяли влияние емкости фильтра и количества его компонентов на концентрацию серосодержащих соединений в фильтрате.
5. Определяли влияние матриц дизельного топлива и компонентов фильтров на изменение индивидуального и группового углеводородного состава.

Проведение экспериментальных исследований по оценке влияния структуры нефти и каждого природного компонента фильтра на удаление серосодержащих соединений сводилось к следующему. В аппарат рисунок 2.1 наливали 200 грамм дизельного топлива, затем вводили 2 грамма структуры матрицы дизельного топлива, земли, песка, глины, тонкодисперсного оксида железа и металла в наноструктурированной форме и включали мешалку. Нефть с каждым компонентом перемешивали в течение 15 минут при температурах 25 и

35 ºС. Поддержание температуры обеспечивалось подачей теплоносителя (тосол) от теплообменника в рубашку аппарата. После каждой серии экспериментальных исследований образцы нефти отправляли на анализ с целью определения концентрации серосодержащих веществ в ее составе. Влияние структуры матрицы нефти, компонентов фильтра и температуры ведения процесса на удаление серосодержащих соединений, представлено в таблице 2.11.

Таблица 2.11– Влияние структуры матрицы нефти, компонентов фильтра и температуры процесса на концентрацию серосодержащих соединений в нефти

Компоненты	Концентрация серы в нефти (мг/кг)					
	Начальная концентрация серы в исходной нефти 1950 мг/кг					
Т(ºС)	25 ºС			35 ºС		
1	2	3	4	5	6	7
Матрица нефти	786,98	791,25	780,25	635,45	641,28	625,33
Земля	899,87	854,13	873,52	832,25	841,63	840,54
Песок	1028,36	1046,56	1035,28	1010,14	1013,27	1015,64
Глина	1125,36	1157,37	1132,24	1104,49	1107,48	1100,55
Оксид железа	1367,13	1352,24	1358,47	1300,16	1302,59	1303,58
Металлы в наноструктуре форме (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*)	726,31	732,19	721,59	714,36	715,64	710,39

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что увеличение температуры фильтруемой нефти на 10 ^{0}С позволяет повысить эффективность процесса адсорбции серосодержащих соединений из нефти в процессе фильтрации. Данный эффект объясняется повышением текучести нефти за счет снижения ее вязкости при нагревании, а следовательно увеличения поверхности контакта нефти с компонентами фильтра.

Экспериментальные исследования по удалению серосодержащих соединений путем фильтрации подогретой нефти через слои фильтра проводили следующим образом. Предварительно приготовленные компоненты (матрица нефти, земля, глина, песок, оксид железа, металлы в наноструктурированной форме) массой 2 грамма каждый насыпали в делительную воронку. Слои фильтра разделяли сеткой. Фильтр состоял из двух кассет. В первой кассете содержалась матрица нефти, во второй – компоненты природного происхождения. Слои фильтра собирали в следующей последовательности (сверху вниз).

Первая кассета

1. Матрица нефти

Вторая кассета

2. Земля

3. Глина

4. Песок

5. Оксид железа

6. Металлы в наноструктурированной форме (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*).

Масса фильтра составила 12 грамм. Затем через слои фильтровали разогретую нефть в количестве 500 грамм. После каждого цикла очистки брали некоторое количество нефти и на ее основе изготавливали матрицу. Полученную структуру матрицы насыпали верхним слоем в фильтр и снова фильтровали нефть. Часть структуры матрицы отбирали для изготовления нового фильтра. Нефть фильтровали 7 раз, с целью определения емкости и поглощающей способности фильтра. После каждого цикла фильтрования образцы нефти анализировали для определения концентрации серосодержащих соединений (Приложение 1). Влияние структуры засыпки фильтра на концентрацию серосодержащих соединений, представлена в таблице 2.12.

Таблица2.12– Влияние структуры засыпки фильтра на концентрацию серосодержащих соединений

Число циклов фильтрации	Концентрация серы и серосодержащих соединений в нефти (мг/кг)	
	Начальная концентрация серы в исходной нефти 1950 (мг/кг)	
1	1856,12	2069,574
2	1159,48	1292,82
3	958,34	1068,549
4	756,59	843,5979
5	691,24	770,7326
6	589,13	656,88
7	523,36	583,5464

Анализ данных экспериментальных исследований показал, что многократный цикл фильтрации нефти с использованием фильтра, содержащего в своем составе структуру матрицы, полученной из нефти, прошедшей предыдущий цикл фильтрации, позволяет снизить содержание серосодержащих соединений в 3,6 раза. Регенерацию слоев фильтра проводили прокаливанием их компонентов в муфельной печи при температуре 300 ºС. Фильтр после прокалки собирали заново, используя полученные ранее структуры матриц после каждого цикла фильтрации.

Слои фильтра располагали в следующей последовательности (слои в фильтре представлены сверху вниз)

Первая кассета

1. Матрицы дизельного топлива с первого по восьмой цикл фильтрования

Вторая кассета

2. Земля
3. Глина
4. Песок
5. Оксид железа

6. Металлы в наноструктурированной форме (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*).

Результаты экспериментальных исследований по определению способности удаления соединений серы фильтром после регенерации при использовании матриц нефти от первого до седьмого циклов фильтрования представлены в таблице 2.13.

Таблица 2.13- Эффективность фильтра в процессе удаления серосодержащих соединений из нефти после регенерации

Число циклов фильтрации	Концентрация серы и серосодержащих соединений в нефти (мг/кг)		
	Начальная концентрация серы и серосодержащих соединений в исходной нефти1950 (мг/кг)		
1	523,36	526,15	521,64
2	524,69	525,14	521,31

Результаты анализа образцов нефти на содержание серы представлен в (приложении 2).

После регенерации фильтр работал аналогично первоначальному состоянию. Использование совокупности структур матриц (первый — седьмой циклы) снизили содержание серы в 3,6 раз.

На следующем этапе экспериментальных исследований определяли влияние времени контакта нефти с компонентами фильтра. Экспериментальные проводили на установке, изображенной на рисунке 2.2. Предварительно нагретую нефть в количестве 500 грамм фильтровали через компоненты фильтра в самотечном режиме, и при искусственной организации перепада давления между наружной поверхностью фильтра и приемником фильтрата. Время фильтрации при свободном истечении жидкости составило 67 минут, во втором случае - 35 минут. Результаты экспериментальных исследований по определению влияния времени контакта нефти с компонентами фильтра на изменение концентрации в ней серосодержащих соединений представлены в таблице 2.14.

Таблица 2.14– Влияние времени контакта с компонентами фильтра на концентрацию серосодержащих соединений в нефти

	Концентрация серы в нефти (мг/кг)					
Число циклов фильтрации	Начальная концентрация серы в исходной нефти 1950 (мг/кг)					
Время	67 мин			35 мин		
1	524,15	526,94	522,42	524,15	526,94	522,42
2	412,52	415,32	410,79	412,52	415,32	410,79

Анализ результатов экспериментальных исследований по определению влияния времени контакта с компонентами фильтра на концентрацию серосодержащих соединений в нефти показал отсутствие данной зависимости.

Экспериментальные исследования по определению емкости фильтра вели на установке, представленной на рисунке 2.2. Количество каждого компонента в фильтре уменьшили на 0.5 грамм. Общая масса фильтра составила 8,5 грамм. В экспериментальных исследованиях использовали модель фильтра со структурами матриц нефти от первого до седьмого циклов фильтрации. Затем через слой компонентов природного происхождения фильтровали нефть в количестве 500 грамм. Влияние количества каждого компонента фильтра на концентрацию серосодержащих соединений в фильтрате представлены в таблице 2.15.

Таблица 2.15– Влияние количества каждого компонента фильтра на удаление серосодержащих соединений

	Концентрация серы в нефти (мг/кг)					
Число циклов фильтр-и	Начальная концентрация серы в исходной нефти 1950 мг/кг					
Масса	2 грамм			1,5 грамм		
1	524,15	526,94	522,42	526,93	529,73	525,19
2	412,52	415,32	410,79	414,71	417,52	412,97

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что уменьшение массы компонентов фильтра на 0,5 грамма привело к увеличению концентрации серосодержащих соединений в нефти на 5 мг/кг в среднем, что соответствует незначительному увеличению концентрации на 0,26 % от общей концентрации. Изменение масса каждого компонента фильтра не оказывает влияния на концентрацию серосодержащих соединений в фильтрате. При этом время фильтрования нефти через слои фильтра сокращается на 10 минут (с 67 до 57).

2.5. Результаты экспериментальных исследований по удалению серосодержащих соединений из нефти

Влияние структур матриц и компонентов природного происхождения в составе фильтра на снижение концентрации серосодержащих соединений в нефти представлены в таблице 2.16. Результаты проведенных серий экспериментальных исследований показали их хорошую сходимость по результатам содержания серы. В таблице представлены усредненные значения концентраций серосодержащих соединений по всем сериям экспериментальных исследований.

Таблица2.16–Влияние структур матриц и компонентов фильтра на концентрацию серосодержащих соединений в нефти

Компоненты	Число циклов фильтрации	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг	Снижение серосодержащих соединений (ΔC, %)
	Первый (35 ºС)		
Матрица нефти	1	626,96	69,1
Земля	1	896,14	54,6
Песок	1	1028,36	46,9

Глина	1	1196,15	41,3
Fe_2O_3	1	1324,28	35,2
Металлы (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*)	1	710,14	63,1
	Первый, второй этап (25 ºС)		
Матрица нефти	1	658,97	69,2
Земля	1	886,34	55,3
Песок	1	1129,36	48,4
Глина	1	1185,66	41,3
Fe_2O_3	1	1321,44	32,6
Металлы (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*)	1	710,15	66,4
	Третий этап (1-ая модель фильтра)		
Первая модель фильтра. Слои фильтра: 1. Структура матрицы нефти (готовили и добавляли верхним слоем после каждого цикла фильтрации) + металлы в наноструктр. форме (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*) 2. Земля 3. Глина 4. Песок 5. Fe_2O_3 6. Металлы в наноструктр.форме (*Ni, V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, W*)	1	1120,4	43,5
	2	724,3	64,3
	3	552,4	73,2
	4	428,9	79,5
	5	283,4	86,4
	6	191,5	35,7
	7	146,7	93,1
	Третий этап (2-ая модель фильтра)		
Модель фильтра 1 с	1	532,6	72,7

использованием структур матриц нефти 1-7 циклов	2	415,7	85,6
	Четвертый этап (фильтрация 67 минут, вторая модель фильтра)		
Фильтрование самотеком, время цикла 67 минут	1	531,1	72,9
	2	410,3	86,1
	Четвертый этап (пролив 35 минут, вторая модель фильтра при перепаде давления)		
Принудительное фильтрование, время цикла 35 минут	1	538,4	72,6
	2	419,6	84,4
	Пятый этап (модель фильтра 2, масса 12 г)		
Масса компонента в фильтре в кассетах 12 г	1	537,6	72,7
	2	420,3	86,0
	Пятый этап (модель фильтра 2, масса 8,5 г)		
Масса компонента в фильтре в кассетах 8,5 г	1	541,1	72,1
	2	435,3	85,4

Из анализа результатов экспериментальных исследований было установлено, что структуры матриц нефти и компоненты фильтра природного происхождения снижают содержание серы на 72 %. Из анализа данных экспериментальных исследований было установлено, что увеличение температуры процесса с 25 до 35 ºС повышает эффективность удаления серосодержащих соединений из нефти методом фильтрации. Результаты экспериментальных исследований показали, что изменение времени фильтрования (контакта нефти со структурой матриц и компонентами фильтра) не влияет на удаление серосодержащих соединений. Уменьшение массы компонентов фильтра привело к увеличению концентрации серосодержащих соединений на 10,3 кг/мг. Изменение массы каждого компонентов фильтра не оказывает влияния на снижение концентрации серосодержащих соединений в

нефти. При этом время фильтрования нефти через слои фильтра сокращается на 10 минут. Экспериментальные исследования подтвердили возможность регенерации компонентов фильтра и его многократное использование.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Предложен адсорбционный метод десульфуризации нефти с использованием матриц нефти и компонентов природного происхождения

2. Разработаны и изготовлены экспериментальные установки для исследования процесса десульфуризации нефти с использованием структур матриц нефти и компонентов фильтра природного происхождения.

3. Разработаны методики исследования процесса десульфуризации нефти с использованием матриц нефти и компонентов фильтра природного происхождения.

4. Разработаны методы получения матриц нефти и активации компонентов фильтра природного происхождения.

5. Проведен анализ элементного состава матриц и компонентов фильтра природного происхождения их структуры.

6. Определено влияние элементов матриц нефти и каждого компонента фильтра на концентрацию серусодержащих соединений в нефти, которая при введении матрицы нефти и каждого компонента фильтра снизилась от 1,95 до 0,59 % (масс.).

7. Исследовано влияние температуры процесса фильтрации нефти на удаление серосодержащих соединений. Повышение температуры на 10 ºС позволило повысить эффективность адсорбции серосодержащих соединений из нефти на 12,3%.

8. Первая модификация кассет фильтра, состоящая из структур матриц нефти и компонентов фильтра природного происхождения показала снижение концентрации серосодержащих соединений от 1,95 % до 0,58 % с первого по седьмой цикл фильтрации.

9. Экспериментальное исследование по регенерации компонентов фильтра показали, возможность его многократного использования.

10. Вторая модификация фильтра, состоящая из матриц нефти (с использованием матриц шести циклов фильтрации) и компонентов фильтра природного происхождения показала снижение концентрации серосодержащих соединений в нефти от 1,95 до 1,4 % (масс.) за два цикла фильтрации.

11. Исследовано влияние времени контакта нефти с компонентами фильтра. Сокращение времени контакта нефти с 67 до 57 минут не оказало существенного влияния на снижение в фильтрате концентрации серосодержащих соединений.

12. Исследовано влияние массы компонентов фильтра на удаление серосодержащих соединений. Снижение массы фильтра на 0,55 грамма привело к увеличению концентрации серосодержащих соединений на 15,6 мг/кг. Таким образом, масса компонентов фильтра не оказывает существенного влияния на концентрацию в фильтрате серосодержащих соединений. При этом время фильтрации нефти через слои фильтра сокращается на 10 минут (с 67 до 57 минут).

13. Изготовлены матрицы нефти и предложены компоненты природного происхождения, обеспечивающие снижение концентрации серосодержащих компонентов в нефти на 68 % (масс.).

3 СПОСОБ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТРИЦ И ФИЛЬТРА С ПРИРОДНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

3.1. Механизм адсорбции органических серусодержащих соединений нефти компонентами фильтра

Органические соединения серы входят в состав сырой нефти. При термическом воздействии в процессе фракционирования и деструкции нефти сера и ее соединения переходят в нефтепродукты в различных соотношениях.

Основными органическими соединениями серы, входящими в состав нефти, являются:

– сероводород H_2S.

– меркаптаны *R-SH*.

– сульфиды R_1-*S*-R_2.

– дисульфиды и полисульфиды *R-S…S-R*.

– тиофен C_4H_4S и его производные.

– тиофан C_4H_8S и его производные.

Длины связи *S-H и S-C* данных соединений, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1– Длины связей *S-H и S-C* представленных соединений.

Название	Формула	Длина связи S-H (ангстрем Å)	Длина связи S-C (ангстрем Å)
Сероводород	H_2S	1,33	-
Меркаптаны	R-SH	1,33	1,82
Сульфиды или тиоэфиры	R_1-S-R_2		1,8
Дисульфиды и полисульфиды	R-S…S-R		1,75
Тиофен			1,74

Тиофан			1,8

Основные металлы, входящие в состав компонентов фильтра: *Ni, Fe, Cu, Co, Zn, Si, Al,W, Ca, Mg, K, Pb, Cr*. Все металлы при комнатной температуре образуют оксиды. Длины связей Ме-О представлены в таблице 3.2 [21].

Таблица 3.2 –Длины связей *Me–O*

Оксиды металлов	Тип кристаллической решетки	Длины связей Ме-О (Å)
NiO	Триклинная	2,95
Fe_2O_3	объемно-центрированная кубическая	2,87
Cu_2O	объемно-центрированная кубическая	2,13
Co_2O_3	гексагональная плотноупакованная	1,98 и 2,32
ZnO	гексагональная плотноупакованная	1,8 и 2,04
SiO_2	Триклинная	1,78
Al_2O_3	Триклинная	1,96
WO_3	Моноклинная	1,82 и 1,98
CaO	кубическая гранецентрированная	2,63
MgO	кубическая гранецентрированная	2,06
PbO	тетрагональная примитивная	2,3
Cr_2O_3	гексагональная плотноупакованная	2,18 и 2,47

Основываясь на принципе геометрического соответствия приняты следующие диапазоны длин связи *Me-O* возможных сорбентов (расчет по валентному уголу и радиусу Ван-дер-Ваальса). (таблице 3.3).

Таблица 3.3– Диапазоны длин связи *Me–O* возможных сорбентов.

Название	Связь	Длинна связи (Å)	Диапазон длины связи Ме-О сорбентов (Å)

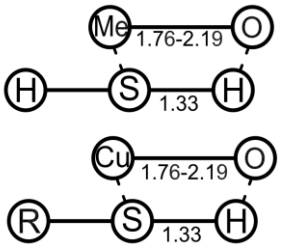
Сероводород	S-H	1,33	1,76 ÷ 2,19
Меркаптаны	S-H и S-C	1,33 1,82	1,76 ÷ 2.19 2,41 ÷ 3,02
Сульфиды или тиоэфиры	S-C	1,8	2,4 ÷ 3,0
Дисульфиды и политиоэфиры	S-C	1,75	2,3 ÷ 2,93
Тиофен	S-C	1,74	2,28 ÷ 2,89
Тиофан	S-C	1,8	2,4 ÷ 3,0

Возможность сорбции органических соединений серы на поверхность компонентов фильтра оксидами металлов определялась по геометрическому принципу [22].

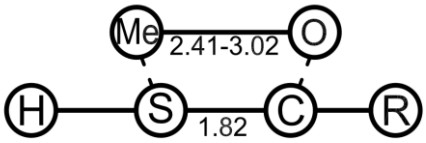
Согласно принципу геометрического соответствия твердое тело может быть адсорбентом, если расположение активных мест на его поверхности находится в геометрическом соответствии с расположением атомов в молекулах реагирующих веществ. Кроме того, расстояние между атомами в мультиплете должно соответствовать расстоянию (длине химической связи) между атомами в реагирующих молекулах, образующих на поверхности катализатора мультиплетный комплекс.

Механизм сорбции органических соединений серы компонентами фильтра (оксидами металлов) из нефти: (Приложение 4).

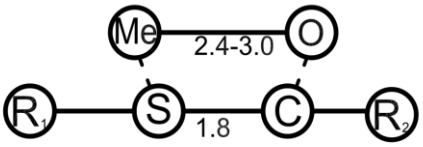
1. Сорбция сероводорода и меркаптанов по *S–H* связи оксидами металлов *(Cu, Si, Al, W, Mg, Cr, Zn, Co)*



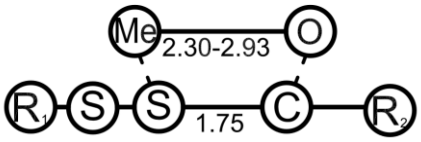
2. Сорбция меркаптанов по *S-C* связи оксидами металлов (*Ni, Fe, Ca, Cr*)



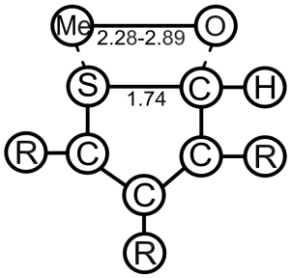
3. Сорбция сульфидов по *S-C* связи оксидами металлов (*Ni, Fe, Ca, Cr*)



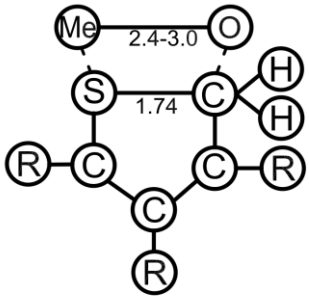
4. Сорбция дисульфидов по *S-C* связи оксидами металлов *(Ni, Fe, Ca, Cr, Co)*



5. Сорбция тиофенов по *S-C* связи оксидами металлов (*Fe, Ca, Pb, Co, Cr*)



6. Сорбция тиофанов по *S-C* связи оксидами металлов (*Fe, Ca, Cr, Ni*)



Математически фильтрацию нефти через гидрофобный адсорбент минерального происхождения можно описать при помощи закона Дарси.

Нефть является неидеальной многокомпонентной жидкостью, и для нее закон Дарси представлен в следующем виде:

$$\mathbf{Q = k \cdot F \cdot \frac{\Delta P}{L \cdot \mu}},$$

где Q – объемная скорость нефти, м^3/час; k – коэффициент проницаемости фильтрующего материала, м^2; F – площадь фильтрующего материала, м^2 $F=\pi d^2/4$; L – высота фильтра, м; ΔP – перепад давления, Па; μ – вязкость нефти, Па·с.

Коэффициент проницаемости характеризуется следующим соотношением:

$$k_{пр} = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot F} = \frac{\frac{м^3}{с} \cdot Па \cdot с \cdot м}{Па \cdot м^2} = [м^2],$$

Физический смысл размерности коэффициента проницаемости заключается в численной величине площади сечения каналов пористой среды, по которым происходит фильтрация.

Используемая в качестве компонента фильтра глина с точки зрения порового строения имеет массивную пакетную упаковку, за счет чего является хорошо проницаемой средой относительно процесса фильтрации. Песок, входящий в состав используемого в экспериментальных исследованиях фильтра, также имеет численно большой коэффициент проницаемости.

В условиях линейной фильтрации нефти через фильтр, имеющий несколько слоев различного состава, обладающих различной проницаемостью, коэффициент проницаемости пласта рассчитывается следующим образом:

$$k_{ср} = \frac{L_{общ}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{L_i}{k_i}},$$

где L_i – длина i-го слоя; k_i – проницаемость i-го слоя.

3.2. Описание эскизной схемы десульфуризации нефти

Процессу десульфуризации нефти предшествует ее электрохимическая очистка, осуществляемая на блоке ЭЛОУ. Электрохимическое обессоливание нефти обеспечивает ее более качественную десульфуризацию за счет удаления из нее неорганических компонентов, оказывающих неблагоприятное воздействие на компоненты фильтра.

Эскизная схема очистки нефти от серосодержащих соединений представлена в Приложении 5.

Использованная в экспериментальном исследовании нефть имеет плотность 842 кг/м^3, содержит 14% мас. Сернокислых и 10%мас.селикагелевых смол, на основании чего принимаем одноступенчатую схему ее очистки. Число потоков принимаем исходя из годовой производительности 6 млн. тонн.

$$G = \frac{6 \times 10^9}{340 \times 24} = 735294\,^{кг}/_{ч}$$

Рассчитываем объемную производительность по сырью

$$W = \frac{G}{\rho} = \frac{735294}{846{,}2} = 872{,}6\,^{м^3}/_{ч}$$

На основании рассчитанной объемной производительность определяем число электродегидраторов на каждой ступени.

$$n = \frac{W}{W_{эдг}} = \frac{872{,}6}{450} = 1{,}9 \sim 2$$

n - число электродегидраторов

$W_{эдг}$ – мощность электродегидратора *W*эдг=450 м^3/ч

Нагрев нефти на современных установках ЭЛОУ-АВТ осуществляется в 2–4 потока исходя из производительности установки по сырью.

Температура и давление в электродегидраторе выбирается исходя из практических данных *T*=140°С *P*=1,6 МПа.

Нефтяное сырье, после обезвоживания и обессоливания поступает в теплообменник, где охлаждается до 50–70 °С, после чего подается в верхнюю часть вакуумного фильтра, оборудованного рубашкой подогрева. В процессе фильтрации ведется поддержание в автоматическом температуры внутри фильтра путем регулированной подачи горячей воды в рубашку при помощи отсечной арматуры. Температуру внутри фильтра поддерживают на уровне 40-45 ^{0}С для обеспечения оптимальных реологических свойств фильтруемой нефти, во избежание ее застывания на поверхности зернистого фильтра в результате кристаллизации парафинов, содержащихся в ее составе.

Часть легких углеводородов, входящих в состав нефти при температуре 40-45 ^{0}С в момент регенерации фильтрующей насадки испаряется и через верхний штуцер фильтра направляется на конденсацию в систему захолаживания.

Нагретая нефть из верхней части фильтра стекает на поверхность зернистого фильтра, содержащего в своем составе оксид алюминия, оксиды фосфора и бора, а также оксиды металлов в наноструктурированной форме: *Ni, Co, Fe, Cu, W, Si, Ca, Mg, Zn, Pb, Cr, Al* в наноструктурированной форме. (две кассеты: 1 - структуры матриц нефти, вторая — структура, содержащая металлы в наноструктурированной форме, земля, песок, глина, оксид железа). В результате чего происходит процесс избирательной адрбции серосодержащих молекул. Прошедшая первую. Стадию фильтрации нефть поступает в теплообменник, где нагревается до температуры 40 ^{0}С. Подогретая нефть поступает во второй фильтр, зернистый материал которого имеет тот же состав, что и у первого. Фильтры взаимозаменяемые, регенерация фильтрующего материала осуществляется поочередно.

3.3. Материальный баланс процесса десульфуризации нефти

На основании представленных в главе 2 результатов экспериментальных исследований, используя приведенный механизм адсорбции и разработанную технологическую схему, необходимо выполнить материальный расчет процесса десульфуризации нефти.

Расчет ведем на 3000 тонн в год по сырой обессоленной нефти. Число рабочих дней в году принимаем равным 340.

Материальный баланс блока электрохимической очистки приведен в таблице 3.4

Таблиц 3.4– Материальный баланс блока ЭЛОУ

Статья баланса	% мас.	Тыс. т/год
Взято: Нефть сырая	100	3030
Итого	100	3030
Получено:		

Нефть обезвоженная и обезсоленная	100	3000
Вода	0,5	15
Потери	0,5	15
Итого	100	3030

Расчет фильтра

Процесс фильтрации осуществляется в периодическом режиме. В данном случае на одном фильтре осуществляется ряд последовательных стадий: фильтрование, промывка осадка, вспомогательные операции. Каждая из этих стадий занимает определенное время, а их сумма определяет продолжительность всего цикла фильтрации. Проведем расчет цикла фильтрации.

$$T = \tau_{ф} + \tau_{пр} + \tau_{вс} \qquad (3.1)$$

где:

T – общее время цикла фильтрования, с;

$\tau_{ф}$ – время на проведение фильтрования, с;

$\tau_{пр}$ – время на проведение промывки осадка, с;

$\tau_{вс}$ – время на проведение вспомогательных операций, с.

Время фильтрации определим по формуле:

$$\tau_{ф} = [(r \cdot V_{ос} \cdot q^2)/(2 \cdot \Delta p)] + [R_{фп} \cdot q)/\Delta p] \qquad (3.2)$$

где:

r – удельное сопротивление слоя фильтра, м$^{-2}$;

$V_{ос}$– объем осадка, приходящийся на единицу объема фильтрата;

q – удельная производительность фильтра, м^3/м^2;

Δp – перепад давления при фильтрации, Па;

$R_{фп}$ – гидравлическое сопротивление слоя фильтра, м$^{-1}$.

Δр принимаем равным избыточному давлению азота, создаваемого над зеркалом подаваемой в рабочую часть фильтра нефти – 0,5 бар = 500 кПа

$V_{ос}$ – принимаем равным объему фильтрующего материала = 0,5 м^3

Гидравлическое сопротивление фильтра складывается из сопротивления зернистого слоя Dp_1и прироста сопротивления Dp_2 за счет накопления адсорбированного материала:

$$\Delta p_{ф} = \Delta p_1 + \Delta p_2 \tag{3.3}$$

Сопротивление зернистого слоя при ламинарном режиме фильтрования, обычном для зернистых фильтров, с учетом адсорбированного материала, оставшейся в нем после регенерации, может быть определено по формуле

$$\Delta p_{ф} = 13.13(1-\varepsilon_n) w_{ф}^2 \rho_г H_{сл} / \varepsilon_n^3 d_{экв} \tag{3.4}$$

где$\varepsilon_п$ — пористость, доли единицы.

$\Delta p_ф$ = 500 Па

Прирост сопротивления за счет накопления адсорбированного материала вычислим по формуле

$$\Delta p_2 = 19{,}7 \cdot 10^{-6} w_{ф} z_1 t_{ф} \eta / d_{экв}^2 d_m^{0,5} \tag{3.5}$$

гдеz_1 — начальная запыленность газа, кг/м^3.

Из уравнения 3.2 выразим удельную производительность фильтра и получим:

$$q = \sqrt{([R_{фп}/(r \cdot V_{ос})]^2 + [(2 \cdot \Delta p)/(r \cdot V_{ос})] \cdot \tau_ф} - [R_{фп}/(r \cdot V_{ос})] \tag{3.6}$$

Время прожига фильтра рассчитаем по следующей формуле:

$$\tau_{пр} = [Q_{пв} \cdot V_{ос} \cdot q \cdot (r_{пр} \cdot V_{ос} \cdot q + R_{фп})] / \Delta p_{пр} \tag{3.7}$$

где:

$Q_{пв}$ – расход горячего газа, отнесенный к единице объема осадка;

$\Delta p_{пр}$ – перепад давления при прожиге, Па.

Проведем расчет вспомогательных операций, исходя из условия максимальной производительности фильтра:

$$\tau_{вс} = \tau_ф + \tau_{пр} \tag{3.8}$$

Если пренебречь, гидравлическим сопротивлением фильтровальной перегородки, то продолжительность фильтрации и очистки фильтра можно определить по формуле:

$$\tau_ф + \tau_{пр} = (r \cdot V_{ос} \cdot q^2)/(2 \cdot \Delta p) + Q_{пв} \cdot [(r_{пр} \cdot V_{ос}^2 \cdot q^2)/\Delta p_{пр}] \tag{3.9}$$

Площадь фильтра связана со временем цикла фильтрации следующей формулой:

$$F = (Q_ф \cdot T)/q \quad (3.10)$$

где:

F – площадь фильтрации, м²;

$Q_ф$ – производительность фильтра по фильтрату, м³/с.

Рассчитаем фактическую максимальную удельную производительность фильтра:

$$q_{опт} = \sqrt{[\tau_{вс} \cdot 2 \cdot \Delta p] / [r \cdot V_{ос} \cdot (1 + 2 \cdot Q_{пв} \cdot V_{ос} \cdot [(\mu_{пр} \cdot \Delta p)/(\mu_ф \cdot \Delta p_{пр})])]} \quad (3.11)$$

где:

$\mu_ф$ – динамическая вязкость фильтрата, Па·с;

$\mu_{пр}$ – динамическая вязкость промывной жидкости, Па·с.

$Q_{опт}$ = 380 кг/час

Материальные потоки процесса десульфуризации нефти, регенерации фильтра и очистки дымовых газов приведены в таблицах 3.5 – 3.8.

Таблица 3.5 – Сорбционная очистка нефти приход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну		Сод. S-соед на тонну	
			%масс.	кг/час	%масс.	кг/час
1	нефть	32-550	50	367,65	1,8	6,62
2	Сорбент		50	367,65	-	-
	Итого		**100**	**735,3**	**1,8**	**6,62**

Расход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну		Сод. S-соед на тонну	
			%масс.	кг/час	%масс.	кг/час
1	нефть	32-550	47,5	358,46	-	-
2	Сорбент		50	367,65	-	
3	Нефть, обогащенная сероорганическими компонентами		2,5	9,19	1,8	6,62
	Итого		100	735,3	1,8	6,62

Таблица 3.6 Регенерация сорбирующего фильтра приход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну		Сод. S-соед на тонну	
			%масс.	кг/час	%масс.	кг/час
1	Сорбент	-	97,5	367,65	-	-
2	Нефть, обогащенная сероорганическими компонентами	32-550	-	-	2,5	9,19
	Итого		100	370,15		
3	Водород		20	73,53		
	Итого		120	443,68		

Расход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну	
-	-	-	%масс.	кг/час
1	Сорбент		97,5	323,88
2	Нефть		0,5	1,85
3	Водород		20	74,03
4	Сероводород		0,07	0,26
5	Серосод. соед.		0,13	0,48
	Итого		120	370,15

Таблица 3.7 – Печь дымовых газов приход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну	
			%масс.	кг/час
1	Кислород		56,04	39,79
2	Азот		210,82	149,68

3	Сероводород		10,217	7,25
4	Серосод. соед		2,66	1,89
5	Водород		1,98	1,41
	Итого		**281,72**	**200,02**

Расход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну	
			%масс.	кг/час
1	Кислород (O_2)		28,02	19,89
2	Азот (N_2)		210,82	149,68
3	Вода (H_2O)		25,99	18,45
4	Сера (S_2)		9,62	6,83
5	Угл. газ (CO_2)		5,63	3,99
6	SO_2		1,64	1,16
	Итого		**281,72**	**200,02**

Таблица 3.8 - Очистка отработанных дымовых газов

Приход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну	
			%масс.	кг/час
1	Кислород (O_2)		28,02	19,89
2	Азот (N_2)		210,82	149,68
3	Вода (H_2O)		25,99	18,45
4	Сера (S_2)		9,62	6,83
5	Угл. газ (CO_2)		5,63	3,99
6	SO_2		1,64	1,16
7	Сорбент		50	50
	Итого		**331,72**	**250,02**

Расход

№	Фракция	tн.к-tк.к (˚С)	Сод.фракции на тонну	
			%масс.	кг/час
1	Кислород (O_2)		28,02	19,89
2	Азот (N_2)		210,82	149,68
3	Вода (H_2O)		25,99	18,45
4	Угл. газ (CO_2)		5,63	3,99
5	SO_2		1,64	1,16
6	Сорбент		50	50
7	Сера (S_2)		9,62	6,83
	Итого		**331,72**	**250,02**

3.4. Тепловой баланс процесса десульфуризации нефти

Насадочная колонна не обладает теплообменными устройствами и контролировать температуру и контроль температуры в ней не предусмотрен.

Тогда целью теплового баланса будет расчет температуры потока, выходящего из адсорбционной колонны.

Примем удельную теплоемкость и углеводородом и сероорганических соединений как типичную для органических веществ 1-2 кДж/(кг · К) [23].

Тепловой эффект адсорбции по связи SH в расчете на 1 моль равен 4,5 кДж [24]. Средняя молекулярная масса сероорганических соединений 306 г/моль, тогда тепловой эффект на 1 кг адсорбата:

кДж/кг

Тепловой баланс может быть представлен следующим равенством:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 \quad (1)$$

где:

Q_1 – тепло потока, поступающего в аппарат, кВт;

Q_2 – тепло, выделяющееся при адсорбции, кВт;

Q_3 – потери тепла в окружающую среду, кВт;

Q_4 – тепло с выходящими потоками, кВт.

Считаем температуру адсорбированных компонентов равной температуре выходящего потока, тогда:

$$Q_4 = Q_1 + Q_2 - Q_3 \quad (2)$$

Теплоты приносимые с исходными реагентами и уносимые с продуктами считаются по зависимостям:

$$Q_i = G_i . c_i . t_i \quad (3)$$

Потери тепла в окружающую среду найдем по формуле:

$$Q3 = \alpha \cdot (t_{ст} - t_{возд}) \cdot F \quad (4)$$

где:

$t_{ст}$ – температура стенки аппарата, 65˚С;

$t_{возд}$ – температура окружающей среды, 18˚С;

α – коэффициент теплоотдачи от стенки аппарата в окружающую среду, кВт / (м^2 К);

F – площадь поверхности аппарата (условно возьмем цилиндр высотой 50 м и диаметром 5 м, площадь 824,25 м^2, объем 981,75 м^3.

Коэффициент теплоотдачи рассчитывается по формуле [25]:

$$\alpha = (9{,}3 + 0{,}058\ t_{ст}) \cdot 0{,}001 = 0{,}013 \text{ кВт / (м}^2 \text{ К)} \quad (5)$$

Адсорбируется поток 8,12 кг/с, тогда тепло, выделяющееся приводится адсорбции:

$$Q2 = \Delta H \cdot G2 \quad (6)$$

Расчет осуществлялся в табличном процессоре *LibreOffice Calc* и приведен в Приложении 7.

Итоговый результат, температура на выходе из колонны:

$$t_{прод} = 62.45\ ^{\circ}\text{C} \quad (7)$$

Что находится в допустимом технологическом диапазоне и, следовательно, не требуется дополнительный нагрев/охлаждение потока.

3.5.Принципиальная технологическая схема удаления органических соединений серы из нефти

Для реализации предложенного способа утилизации серосодержащих соединений из дизельного топлива разработана технологическая схема, которая состоит из следующих стадий, представленных на рисунке 3.4 (Приложение 6)

Блок перегонки нефти на двухколонных установках АВТ

Установки АВТ (атмосферно-вакуумные трубчатки) предназначены для первичной переработки нефти методом многократного (двух- и трехкратного) испарения. Переработка нефти на АВТ с многократным (чаще всего — трехкратным) испарением заключается в том, что сначала нефть нагревают до температуры, позволяющей отогнать из нее фракцию легкого бензина. Далее полуотбензиненную нефть нагревают до более высокой температуры и отгоняют фракции тяжелого бензина, реактивного и дизельного топлива, выкипающие до температур 350 – 360 °С. Остаток от перегонки (мазут) подвергается перегонке под вакуумом с получением масляных фракций или вакуумного газойля (сырье установок каталитического или гидрокрекинга).

Нефть, после обезвоживания и обессоливания на установке ЭЛОУ (электрообессоливающая установка) насосом поз.1 подается по трубопроводам в теплообменник поз.2, где нагревается до 220 – 230 °С. После подогрева нефть подается в тарельчатую ректификационную колонну поз.3 (колонна состоит из 31 тарелки, 13 тарелок в нижней части и 18 в верхней), где отбирается легкая фракция бензина и газ. Не испарившийся остаток стекает в нижнюю часть колонны по тарелкам. Для поддерживания необходимого теплового режима низа колонны поз.3 в нижнюю ее часть подается из печи поз.6 полуотбензиненная нефть. Поток паров из колонны поз.3 смешивается с потоком паров, отпаренных из полуотбензиненной нефти, и направляется в качестве орошения в верхнюю часть колонны поз.3

На каждой тарелке за счет контакта стекающей с верха колонны флегмы холодного орошения с восходящим потоком паров происходит тепло- и массообмен. В результате этого удаляется примерно половина бензиновой фракции с концом кипения 110 – 120 °С, которая конденсируется и охлаждается до 40 – 45 °С в конденсаторе-холодильнике поз.4 и после смешения с более тяжелой бензиновой фракцией из колонны поз.7 направляется на стабилизацию (удаление растворенного газа) и далее — на вторичную перегонку.

Насосом поз.5 горячая полуотбензиненная нефть из колонны поз.3 подается в трубчатую печь поз.6, где нагревается до 400 °С и поступает в основную ректификационную колонну поз.7. После прохождения всех тарелок в нижней части колонны поз.7 образуется мазут с 4 – 6 % легкокипящих фракций. Практически это фракции с температурой кипения ниже 360 °С.

Подаваемый в низ колонны перегретый водяной пар производит отпаривание легкокипящих компонентов из мазута. С верха колонны уходят пары воды и бензина с температурой конца кипения не выше 190 – 200 °С. Орошение производится путем возврата части, охлажденного и сконденсированного в холодильнике-конденсаторе поз.9 верхнего продукта колонны поз.7. Тем самым поддерживается определенная температура паров, уходящих с верхней тарелки, и качество бензиновой фракции. С нижележащих тарелок концентрационной части колонны отбираются боковые потоки других нефтепродуктов в жидком виде. Верхний боковой погон — это керосиновая фракция, ниже — легкая дизельная фракция, еще ниже — более тяжелая дизельная фракция.

Осуществляют циркуляционное орошение. Циркуляционное орошение организуют путем отбора части флегмы с тарелки и охлаждением ее в теплообменнике нефтью, которая тем самым нагревается перед поступлением в колонну поз.3. Охлажденная до требуемой температуры флегма поступает на тарелку выше той, с которой она отбиралась на охлаждение. Количество циркуляционных орошений может быть до трех.

Основная часть отбираемой с тарелки флегмы является целевым продуктом и подается в отпарную колонну поз.11 для предотвращения наложения

фракций. Например, в керосиновой фракции может содержаться некоторое количество тяжелой бензиновой фракции. В отпарной колонне (стриппинге), поток керосиновой фракции стекает по тарелкам в низ стриппинга и встречается с потоком поднимающихся паров. Из верхней части стриппинга отпаренные пары бензиновой фракции подаются в колонну поз.7 между тарелкой отбора продукта и выше расположенной тарелкой. При этом качество керосина (по фракционному составу и др. показателям) улучшается. Для каждой боковой фракции имеется свой стриппинг. Их общее число, как правило, два — три.

Полученные топлива после разделения направляются на охлаждение в холодильники поз.10, 12, 13, 14.

Керосиновая фракция из холодильника поз.12 подается на склад хранения готовой продукции.

Мазут из ректификационной колонны поз.1 проходя через холодильник поз.10 также поступает на отгрузку потребителю.

Блок удаления серосодержащих соединений из легкого и тяжелого дизельного топлива

Легкая дизельная фракция с температурой кипения 210 – 300 ˚С проходит через холодильник поз.13, где охлаждается до температуры 15 – 20 ˚С. Затем она насосом поз. 16 перекачивается в верхнюю часть блока сорбционных колонн поз. 18 а, б, где с помощью специального распределительного устройства легкое дизельное топливо распыляется над поверхностью насадки. Далее стекая вниз из фракции дизельного топлива с температурой кипения 210 – 300 ˚С сорбируются серосодержащие соединения на поверхности насадки изготовленной из композиции гамма-оксида алюминия, оксидов неметалла: фосфора или бора, а также содержит на поверхности оксид металла: *Ni, Co, Fe, Cu, W, Si, Ca, Mg, Zn, Pb, Cr, Al* в наноструктурированной форме. (две кассеты: 1- структуры матриц дизельного топлива, вторая — структура, содержащая металлы в наноструктурированной форме, земля, песок, глина оксид железа). Метод получения носителя - катализатора представлен в патенте № 2569682 «Состав и

способ приготовления носителя и катализатора глубокой гидроочистки углеводородного сырья» [20].

В результате чего происходит процесс избирательной сорбции серосодержащих молекул. После прохождения адсорбера поз. 18 а, легкое дизельное топливо поступает в адсорбер поз. 18 б имеющий тоже самое наполнение, где происходит его доочистка от серосодержащих соединений. Адсорбер поз.18 а, б и 18 в, г работают в сменном режиме во время регенерации. После прохождения легкого дизельного топлива, через адсорберы поз.18 в, г оно отводится в емкость готовой продукции.

Тяжелая дизельная фракция с температурой кипения 280 - 350 ˚С проходит через холодильник поз.14, где охлаждается до температуры 15 - 20 ˚С. Затем она насосом поз. 15 перекачивается в верхнюю часть блока сорбционных колонн поз. 17 а, б, где с помощью специального распределительного устройства тяжелое дизельное топливо распыляется над поверхностью насадки. Далее стекая вниз из фракции дизельного топлива с температурой кипения 280 - 350 ˚С сорбируются серосодержащие соединения на поверхности насадки изготовленной из композиции гамма-оксида алюминия, оксидов неметалла: фосфора или бора, а также содержит на поверхности оксид металла: *Ni, Co, Fe, Cu, W, Si, Ca, Mg, K, Zn, Pb, Cr, Al* в наноструктурированной форме. (две кассеты: 1- структуры матриц дизельного топлива, вторая — структура, содержащая металлы в наноструктурированной форме, земля, песок, глина оксид железа).

При прохождении через адсорбент серосодержащие соединения задерживаются непосредственно на его поверхности. При этом сорбирующий потенциал адсорбента монотонно убывает. Удаление серосодержащих 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.

По достижению максимальной емкости сорбента, который определяется по фактическому наличию серосодержащих соединений выше 50 ppm в легком и

тяжелом дизельном топливе осуществляют процесс регенерации сорберов, который проводится следующим образом:

По окончанию процесса сорбции и достижению высокой концентрации серосодержащих соединений на выходе из адсорберов поз.17 в, г и 18 в, г закрывают кран подачи дизельного топлива и отвода его в товарную емкость и открывают кран подачи водорода и отвода его в систему улавливания серосодержащих соединений и восстановления углеводородов. В результате взаимодействия смеси углеводородов сорбированных с поверхности насадки реакторов поз. 17, 18 с водородом, происходит разрыв связи углерод - сера, с последующим восстановлением полученных соединений водородом. Углеводородные соединения отводятся в колонну поз. 19, где происходит разделение смеси на углеводороды принадлежащие дизельной фракции, легкие и тяжелые углеводородные фракции содержащие серу. Фракции, принадлежащие к дизельному топливу отводятся с 9 тарелки колонны поз. 19 (тяжелое дизельное топливо) и с 18 тарелки колонны (легкое дизельное топливо). Верх колонны поз. 19 орошается сконденсировавшимся с 25 тарелки легким дизельным топливом, с 36 тарелки происходит орошение сконденсировавшимися легкими углеводородами содержащими серу, которые конденсируются при температуре 35 ˚С.

В печи поз.23 готовится газ с температурой 650 ˚С, который получается в результате сгорания попутного газа в токе воздуха. Далее топочные газы подаются по трубопроводу в распределительное устройство и проходя через сорбционные колонны поз. 17 а,в 17 б, г и поз. 18 а, в 18 б, г отдувают с поверхности насадки серу и невосстановленные серосодержащие соединения. Далее отработанные топочные газы подаются на установку улавливания поз. 20, где из газов выделяют серосодержащие компоненты, а отработанные и очищенные газы сбрасываются в атмосферу.

Не сконденсировавшиеся серосодержащие соединения и часть сконденсировавшихся отправляется на сжигание в печь поз. 23.

ВЫВОДЫ ПО ГЛОВЕ 3

1. На основании экспериментальных исследований процесса снижения серосодержащих соединений в автомобильных топливах разработан механизм сорбции органических соединений серы оксидами металлов, входящие в состав матриц дизельного топлива и компонентов фильтра природного происхождения.

2. Предложена эскизная технологическая схема очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений.

3. На основании механизма сорбции и эскизной схемы очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений проведены расчеты материального и теплового балансов производства.

4. Разработана принципиальная технологическая схема очистки дизельного топлива от серосодержащих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен способ адсорбционной десульфуризации нефти с использованием в качестве сорбентов матрицы нефти и компонентов природного фильтра, содержащих оксиды металлов *Ni, Co, Fe, Cu, W, Si, Ca, Mg, Zn, Pb, Cr, Al* в наноструктурированной форме.

2. Очистка нефти от серы достигается адсорбционным воздействием матриц нефти и компонентов природного происхождения при многократной фильтрации нефти.

3. Анализ элементного состава матриц и компонентов фильтра природного происхождения и их структуры осуществляли при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра *EDX* 3600 и инвертированного микроскопа *Axiovert* 40 *MAT*

4. Содержание серы в нефти определяли рентгенофлуоресцентным методом при помощи спектрометра Спектроскан.

5. Предложены методы и изготовлены экспериментальные установки для получения матриц нефти и активации компонентов фильтра природного происхождения.

6. Определено влияние матрицы нефти и компонентов фильтра на десульфуризацию нефти, собран фильтр, позволяющий снизить концентрацию сернистых соединений на 72 %.

7. Исследовано влияние температуры, времени контакта и количества компонентов фильтра на десульфуризацию нефти, определены основные термодинамические параметры процесса десульфуризации.

8. Выявлена возможность регенерации и повторного использования матричных структур и компонентов природного фильтра.

9. На основании экспериментальных исследований изготовлены матрицы нефти и компоненты природного происхождения, влияющие на процесс удаления серосодержащих компонентов в нефти на 72 %.

10. Предложен механизм сорбции компонентов фильтра и матрицей органических соединений серы в нефти (принцип геометрического соответствия).

11. Предложены принципиальная и эскизная технологическая схемы десульфуризации нефти с применением структур матриц нефти.

12. Проведены расчеты материального и теплового балансов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
2. Сокова Н.А., Иванова Л.В. Химия нефти и газа с основами органической химии: Учебное пособие. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 180 с.
3. Химия нефти: Учебное пособие/ Под ред. проф. В.Н.Кошелева. – М.: МАКС-Пресс, 2009. – 100 с.
4. Сваровская Н.А. Химия нефти и газа: Учебное пособие. – М.: ТПУ г. Томск, 2003. – 111 с.
5. Варфаламеев Д.Ф., Хамаев В.Х. Химия нефти и газа: Учебное пособие. – Уфа: УГТНУ, 1977. – 61 с.
6. Волкова К.В. Успенская М.В. Глазачева Е.Н. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум: Учебное пособие. - СПб: Университет ИТМО, 2015. – 89 с.

7. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов, 2016, №1, 3, 4, 5, 2008.

8. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов // Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, М., 1962.

9. Фомин Г.С., Фомина О.Н. Энциклопедия международных стандартов // М., «Протектор», 2006.

10. Гоганов А.Д., Королев В.В., Котович И.В. и др. Измерение массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах // Мир измерений, декабрь 2004.

11. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. введен 2002 – 01 – 08. – Министерство энергетики Российской Федерации, Москва: Изд-во стандартов, 2002. – 3 с.

12. Жадановский Н.Б. Опыт работы и совершенствования процессов производства моторных топлив, Москва :ЦНИИТЭнефтехим, 1972 .- 85, с.

13. Анисимов А. В., Тараканова А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья, Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 4, с. 32 – 40

14. Мазгаров А.М., Набиев А.И. Технология очистки сырой нефти и газоконденсатов от сероводорода и меркаптанов / А.М. Мазгаров, А.И.Набиев. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 38 с.

15. Малюгин Р.В. Деметаллизация и обессеривание сырой нефти в потоке // Сборник трудов XX международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии», г. Томск, 2014., с. 23-24.

16. Харлампиди Х. Э. сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Казанский государственный технологический университет, Соросовский образовательный журнал, том 6, №7, 2000.

17. А. Ю. Копылов, А. М. Мазгаров, А. Ф. Вильданов, И. Ш. Хуснутдинов Экстракционные технологии подготовки сернистого и тяжелого нефтяного сырья // Химия и технология нефти и газа, 2010, № 3(68), с. – 3-9.

18. Вильданов А.Ф., Аслямов И.Р., И.К. Хрущева и др. Окислительно-каталитический процесс ДМС-1МА для очистки тяжелых нефтей от сероводорода и меркаптанов // Нефтяное хозяйство, 2012, №

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица А– Экспериментальное исследование содержания серы в нефти после фильтрации при температуре 25 ºС

Компоненты	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг				
№п/п	1	2	3	4	5
Матрица нефти	658,97	659,14	657,36	659,24	658,97
Земля	886,34	887,53	886,99	884,36	886,82
Песок	1129,36	1130,58	1128,32	1129,15	1127,98
Глина	1185,66	1187,12	1184,96	1183,58	1180,36
Fe_2O_3	1321,44	1325,64	1320,15	1322,06	1319,86
Металлы (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*)	710,15	709,28	708,36	712,34	710,3

Таблица Б– Экспериментальное исследование содержания серы в нефти после фильтрации при температуре 35 ºС

Компоненты	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг				
№п/п	1	2	3	4	5
Матрица нефти	626,96	625,96	627,13	625,98	626,43
Земля	896,14	896,28	897,14	895,23	895,95
Песок	1028,36	1027,98	1028,96	1029,13	1027,96
Глина	1196,15	1196,23	1197,24	1195,97	1196,21
Fe_2O_3	1324,28	1324,69	1323,98	1325,10	1324,58
Металлы (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*)	710,14	710,26	709,96	711,03	710,05

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица В– Концентрация серы в нефти в зависимости от числа проливов через фильтр

Компоненты	Число циклов	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг				
№п/п		1	2	3	4	5
Первая модель фильтра. Слои фильтра: 1. Структура матрицы нефти (готовили и добавляли верхним слоем после каждого цикла фильтрации) + металлы в наноструктурной форме (*Fe, Co Cu, Ni, Zn, Si, Al, W*) 2. Земля 3. Глина 4. Песок 5. Fe_2O_3 6. Металлы в наноструктурной форме (*Ni, V, Mn, Cr, Co, Cu, Fe, W*)	1	1120,4	1121,16	1119,63	1121,05	1120,3
	2	724,3	723,9	724,5	725,1	723,8
	3	552,4	553,1	551,9	552,2	552,3
	4	428,9	429,1	428,7	427,9	428,6
	5	283,4	283,5	284,1	282,8	283,2
	6	191,5	191,4	190,9	192,3	194,2
	7	146,7	146,6	145,9	146,3	146,5

Таблица Г– Концентрация серы в нефти в зависимости от числа проливов через фильтр

Компоненты	Число циклов	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг				
№п/п		1	2	3	4	5

Модель фильтра 1 с использованием структур матриц нефти 1-7 циклов	1	532,6	533,2	532,4	532,1	531,8
	2	415,7	415,5	414,8	415,3	416,2

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица Д– Концентрация серы в нефти в зависимости от времени фильтрации

Компоненты	Число циклов	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг				
№п/п		1	2	3	4	5
Фильтрование самотеком, время цикла 67 минут	1	531,1	532,1	531,2	530,7	531,3
	2	410,3	410,2	410,5	409,7	409,6
Принудительное фильтрование, время цикла 35 минут	1	538,4	538,5	538,4	537,5	538,7
	2	419,6	419,4	419,5	418,7	420,1

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Таблица Е– Концентрация серы в нефти в зависимости от времени фильтрации

Компоненты	Число циклов	Концентрация серы в нефти (мг/кг) Начальная - 1950 мг/кг				
№п/п		1	2	3	4	5
Масса компонента в фильтре в кассетах 12 г	1	537,6	537,2	538,1	537,5	537,6
	2	420,3	421,1	420,4	420,1	419,8
Масса компонента в фильтре в кассетах 8,5 г	1	541,1	541,2	540,1	541,3	540,9
	2	435,3	435,2	435,4	434,7	435,1