

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

К.А.Баклашкина

Научные руководители: доцент, к.т.н. М.А. Самборская, инженер К.Б.Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ksenija.baklashkina@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF TECHNOLOGIES DESULFURIZATION DIESEL

Baklashkina K.A.

Scientific advisers: Associate Professor, Ph.D. M.A. Samborskaya, engineer K.B.Krivtsova

National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: ksenija.baklashkina@gmail.com

Abstract. *In this paper, a comparison was made of hydrotreating and oxidative desulfurization processes, as methods for the desulfurization of diesel fuel. Efficiency assessment was made on the basis of analysis of changes in the composition of the fuel and the calculation of indicators of economic efficiency.*

Введение. Потребление дизельного топлива за последние четыре года уверенно растет, так на территории Российской Федерации с 2015 по 2017 год количество потребляемого дизельного топлива возросло на 10%. При этом качество топлива не всегда удовлетворяет требованиям для экспорта в страны Европы [1]. Для того чтобы экспортировать топливо, повысить эффективность работы двигателей и способствовать сохранению экологического состояния окружающей среды необходимо повысить качество продукции. Самым крупнотоннажным процессом для подготовки дизельного топлива является процесс гидроочистки. Это каталитический процесс, в котором происходит удаление серо- и азотсодержащих соединений. Эти соединения отравляют окружающую среду, способствуют коррозии металлических частей двигателей внутреннего сгорания и отравляют катализаторы, поэтому их присутствие в товарном топливе должно быть ограничено. Гидроочистка – это дорогой технологический процесс. Установки гидроочистки были модернизированы для достижения экологических требований с содержанием серы менее 10 ppm за счет добавления большого количества катализатора и уменьшения рабочего цикла. Потребление водорода увеличивается с утяжелением состава прямогонного дизельного топлива. Технология окислительного обессеривания предполагает отказ от водорода и снижение капитальных затрат, она является перспективной альтернативой традиционной технологии гидродесульфуризации. Данная технология может применяться как инновационный метод обессеривания, как альтернативная модернизация установок гидроочистки, и как средство снижения эксплуатационных расходов при низком давлении. Данный метод основан на окислении серо- и азотсодержащих соединений из нефтепродуктов. Перспективность метода обусловлена как высоким уровнем десульфуризации, так и практической ценностью для использования, образующихся сульфоксидов и сульфонов. Наибольшей популярностью в качестве окислительного агента пользуется пероксид водорода, так как он является дешевым, не загрязняющим окружающую среду и коммерчески

доступным. Преимущество окислительного обессеривания по сравнению с гидроочисткой заключается в том, что трудно десульфируемые дибензтиофены легко окисляются при атмосферном давлении и температуре не выше 70 °С до образования сульфонов.

Цель: выполнить сравнительный анализ эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива и процесса окислительного обессеривания.

Экспериментальная часть. В качестве образцов для исследования были выбраны 3 прямогонные дизельные фракции с содержанием серы общей в образце №1 – 1,730 % масс., №2 – 0,243 % масс., №3 – 0,074 % масс. Образцы окислялись смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода с последующей адсорбционной очисткой. Затем исходные образцы были направлены на десульфариацию на каталитической лабораторной установке при условиях, соответствующих промышленным условиям проведения процесса гидроочистки, на катализаторе ГКД-202. Далее для исходных и обессеренных образцов было определено содержание общей серы и общего азота, содержание групп сернистых соединений методом ГЖХ, групповой углеводородный состав методом ЖАХ.

Результаты. Наибольшая степень извлечения наблюдается для образца №1. Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что процесс окислительного обессеривания целесообразнее проводить для средне- и высокосернистой дизельной фракции, так как наблюдается высокая степень конверсии серосодержащих соединений. При проведении процесса гидроочистки для всех образцов наблюдается высокая степень десульфариации. Изменение содержание серы отражено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание серы (% мас.)

№ образца	Исходное содержание	После окислительного обессеривания	После гидроочистки
1	1,730	0,200	0,1932
2	0,243	0,035	0,0701
3	0,074	0,051	0,0127

Результаты определения группового углеводородного состава представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения группового состава дизельных фракций

Образец ДТ	Содержание, % мас.			
	Насыщенные УВ*	Моноароматические УВ*	Биароматические УВ*	Полиароматические УВ*
№1	84,94	1,28	3,18	10,60
№ 1 после ОО**	87,94	1,05	1,41	9,60
№1 после ГО***	86,52	1,18	1,40	10,12
№2	55,26	5,18	2,13	37,43
№ 2 после ОО**	59,43	3,94	1,95	34,69
№2 после ГО***	64,20	3,28	1,99	30,67
№3	54,23	8,11	5,82	31,85
№ 3 после ОО**	61,04	3,45	4,54	30,98
№ 3 после ГО***	61,74	6,45	4,49	27,32

*УВ-углеводороды, **ОО- окислительное обессеривание, ГО***- гидроочистка

В таблице 2 представлены результаты определения группового состава дизельного топлива. Для всех образцов наблюдается тенденция увеличения содержания насыщенных углеводородов на 3-5 % масс. и снижение общего числа ароматических углеводородов. В процессе протекания окислительного обессеривания идут реакции деструктуризации полиароматических соединений и гидрирования углеводородов, в связи с этим возрастает количество насыщенных углеводородов.

Наибольший прирост насыщенных углеводородов в ходе окислительного обессеривания наблюдается для образца №3, а при проведении гидроочистки для образца №2. Количество моноароматических углеводородов снижается сильнее в образце № 3 в ходе окислительного обессеривания и в образце №2 при проведении гидроочистки. Содержание биароматических углеводородов снижается сильнее в образце №1 при окислении и при гидрировании. Наиболее сильное снижение полиароматических углеводородов происходит в ходе окислительного обессеривания и гидроочистки для образца №2.

Полученные результаты показывают эффективность окислительного обессеривания, особенно в сочетании с традиционным процессом гидроочистки дизельного топлива, поэтому был выполнен сравнительный анализ экономических показателей обоих процессов [2]. Были рассчитаны: интегральный экономический эффект, индекс прибыльности и срок окупаемости установок. Срок окупаемости новой установки гидроочистки в среднем составит 5,8 лет [3], а блока окислительного обессеривания менее 1 года. Интегральный экономический эффект блока окислительного обессеривания выше примерно на 67 млн долл США, чем установки гидроочистки. Индекс прибыльности установки гидроочистки составляет 2,3, а блока окислительного обессеривания 1,79.

Заключение. Процесс окислительного обессеривания позволяет удалять до 86 % масс. серосодержащих соединений, а процесс гидроочистки до 88 % масс. В ходе окислительного обессеривания и гидроочистки количество насыщенных углеводородов в среднем возрастает на 3–5 % масс., а содержание ароматических углеводородов снижается. Процесс окислительного обессеривания протекает при более «мягких» условиях, чем гидроочистка. Окислительное обессеривание целесообразнее проводить для высокосернистых дизельных фракций, так же этот процесс можно совмещать с блоком гидроочистки для достижения экологических требований по содержанию серы для фракций со средним и высоким содержанием серы, так как бензотеофеновые и дибензотеофеновые группы соединений вступают в реакции окисления проще, чем в реакции гидрирования. Так же, стоит отметить, что блок окислительного обессеривания окупается менее чем за год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – Введ. 2015-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 16 с.
2. Баклашкина К.А., Самборская М.А., Дукарт С.А. Сравнительный анализ способов повышения эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива// Вестник науки Сибири.- 2018.- №4.- С. 147- 157.
3. Манолов Д.Д. Экономическая эффективность современных технологий производства дизельного топлива класса Евро-5 и их реализация в Республике Болгария: Автореф. дис. ... канд. экон. наук. – Минск, 2013. – 190 с.