

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ

Лихтерова Н.М.¹, Лунин В.В.², Торховский В.Н.¹, Третьяков В.Ф.^{1*}

¹Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, г. Москва

²Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, г. Москва

Повышение спроса на дизельное топливо сопровождается ужесточением требований к его качеству и, в первую очередь, к содержанию серы и аренов. В докладе представлены результаты комплексных исследований по озонированию модельных смесей и различных по содержанию серы и аренов дизельных фракций. Установлено, что электрофильной атаке озона, в первую очередь, подвергаются олефины, тиофены и полициклические арены. Происходит интенсивное осмоление фракции и образование нерастворимых продуктов. Снижение температуры ниже комнатной в значительной степени уменьшает осмоление фракций. Увеличение времени озонирования повышает концентрацию фактических смол.

С начала 90-х годов требования к качеству моторных топлив по содержанию серы начали ужесточаться. В настоящее время по международным стандартам (см. табл. 1, 2) содержание остаточной серы на уровне 350 ppm уже считается избыточным и в ближайшие годы для эксплуатации будут использоваться моторные топлива с содержанием серы не более 50-10 ppm [1 - 2].

Таблица 1

Перспективные требования к автомобильным бензинам [1].

Страна	Массовая доля серы, ppm		Содержание олефинов, % об.	
	2001 г.	после 2002 г.	2001 г.	после 2002 г.
США	500	30 (2006 г.)	25	без изменений
Калифорния	30	15 (2002 г.)	4	без изменений
Западная Европа	150	50 (2005 г.) 10 (2008 г.)	18	решений нет
Япония	100	30-50 (2005 г.)	---	решений нет
Корея	200	130 (2002 г.)	23	23% - при содержании аренов - 30%, 18% - при содержании аренов - 35% (2002г.)

Россия в ближайшие годы перейдет на использование дизельных топлив с содержанием серы не выше 350 ppm, а в перспективе - на еще более глубоко очищенные.

* При проведении экспериментов в работе участвовали: Сазонов Д.С., Васильева Е.С.

Как показал промышленный опыт, российские катализаторы третьего поколения позволяют обеспечить выработку дизельного топлива с содержанием серы не более 350 ppm, но имеющиеся данные свидетельствуют, что они не обеспечивают получение дизельных топлив по стандартам EN-590 (ЕВРО-3 и ЕВРО-4 с содержанием серы не более 50 ppm и 10 ppm соответственно). Достижение качества топлива, соответствующего требованиям EN-590, увеличивает каталитические и эксплуатационные затраты в традиционных технологиях. По этой причине весьма актуальны исследования по разработке процессов альтернативных или дополняющих существующие технологии.

Таблица 2

Требования к качеству дизельного топлива [2].

Регион	США			Европейский союз (EN 590)			Категория IV
	США EPA			Евро- 1	Евро-2	Auto Oil II	
Характеристика							Мировая Хартия Топлив
Ввод в действие	1993	1998	2006	2000	2005	2008*	
Плотность, г/см ³							
минимум	---	---	---	---	0,825	0,825	0,82
максимум	0,876	---	---	0,845	0,845	0,830	0,84
API минимум	30	---	Н/у**	36	36-40	---	37.0
Содержание серы, макс., ppm	500	50	15	350	50	30	5-10
Цетановый индекс	40	---	Н/у	---	---	---	>52
Цетановое число	---	---	Н/у	51	53	54-58	>55
Содержание ароматических углеводородов, макс.:							
общее	35% об.	---	Н/у	---	---	---	15% об.
полициклических	---	---	---	11 % масс.	1-6% масс.	1 -4 % масс.	2% об.
Фракционный состав, °С:							
T ₉₀ макс., °С	338	---	Н/у	---	---	---	320
T ₉₅ макс., °С	366	---	---	360	340-360	340-350	340
T конца кипения, макс., °С	---	---	---	---	---	---	350

*Ожидаемые значения;

**Н/у - не установлена

Наиболее привлекательными являются процессы GT-Desulf и ASR (Advanced Sulfur Removal), разработанные соответственно фирмой «GTC-Technology Corporation» (США) и фирмой «Uni Rure» (Франция) [3, 4]. Оба процесса включают стадию экстракции. При этом в первом случае экстрагируют сернистые соединения и арены, которые далее подвергают гидрогенизации [3]. Во втором процессе гидрогенизат с установок традиционной гидроочистки с содержанием серы 3000 ppm подвергают окислению водным раствором пероксида водорода в присутствии муравьиной кислоты при

температуре 100°C с последующим разделением органической и водной фаз адсорбцией на оксиде алюминия [4].

Авторами данного доклада предложено интенсифицировать процессы гидроочистки за счет специфических реакций озона с соединениями серы, олефиновыми углеводородами и полициклическими аренами. Перевод вышеуказанных компонентов в соединения других классов способствует интенсивному их удалению из состава топлива в процессе гидроочистки или адсорбции [5, 6].

В ходе экспериментов, представленных в этих работах, отмечалось интенсивное изменение окраски озонированных фракций, их помутнение и выпадение осадков (в случае озонлиза гидроочищенных фракций).

В данном докладе рассматриваются результаты влияния условий озонирования на процессы смоло- и осадкообразования. Методики проведения процесса озонлиза топливных фракций описаны в работе [6]. В ходе опытов варьировали температуру процесса от 30°C до минус 9°C и глубину озонирования (удельный расход озона, г/кг) дизельных фракций. Для продуктов озонирования без проведения термолиза или щелочного гидролиза определяли кинематическую вязкость при 20°C, плотность, цветность в единицах ЦНТ, фактические смолы. Кроме того, образовавшиеся осадки и профильтрованные образцы дизельных фракций исследовали с помощью ИК-спектроскопии на спектрометре SPE CORD M-80.

В табл. 3 приведены физико-химические характеристики исследованных фракций.

Таблица 3

Физико-химические характеристики дизельных фракций.

Показатели	Прямогонная МНПЗ	Гидроочищенная ВНИИ НП
Плотность при 20°C, кг/м ³	846	837
Массовая доля серы, %	0,960	0,08
Температура застывания, °C	минус 10	минус 13
Кислотность, мг КОН/100 см ³	3,08	0,370
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	5,11	4,91
Фактические смолы, мг на 100 см ³ топлива	34	5,4

Поскольку прямогонные дизельные фракции интенсивно окрашены присутствующими в них смолами, не сразу было выявлено появление продуктов нерастворимых в углеводородах. Впервые авторы обратили на это внимание в ходе опытов по озонированию гидроочищенных фракций. При озонировании гидроочищенной фракции с остаточным содержанием серы 800 ppm и азота 700 ppm было установлено, что при глубине озонирования 0,27 – 0,30 г/кг наблюдается помутнение образцов.

Для выяснения природы нерастворимых продуктов озонирования компонентов гидроочищенной фракции был проведен опыт при температуре в реакторе 17°C и удельном расходе озона 1 г/кг. Далее полученный образец фильтровали на мембранном фильтре «Владипор». Осадок на фильтре тщательно промывали изооктаном и доводили до постоянного веса. Выход осадка составил 0,047 % масс. на исходную фракцию. Нерастворимые в углеводородах продукты озонолиза полностью растворялись в полярном растворителе – метаноле при добавлении его либо непосредственно к озонированной дизельной фракции, либо на фильтр с осадком. По своему элементному составу выделенный осадок соответствовал осадкам, образующимся в ходе жидкофазного окисления товарных дизельных топлив марки Л-0,2 при температуре 180°C. Содержание элементов в осадке составило: углерод – 67,80%; водород – 7,60%; кислород – 20,50%; азот – 1,55%. Полученные данные подтверждают известное положение о том, что независимо от концентрации в исходном топливе гетероатомные соединения окисляются в первую очередь и способствуют образованию нерастворимых продуктов.

ИК-спектры осадка, выделенного из озонированной гидроочищенной фракции, характеризовались интенсивными полосами поглощения в области 1717 см⁻¹ (карбонильная группа, озониды), в области 1120 см⁻¹ (сульфоны), 2926 – 2850 см⁻¹ (валентные и деформационные колебания связей С-Н в алкильных заместителях). Кроме того, в ИК-спектрах наблюдались полосы поглощения с максимумами в областях 1639 см⁻¹ (валентные колебания С-С связей в несопряженных алкенах), 1458 см⁻¹ (валентные колебания кратных связей С-С в аренах), 1167 см⁻¹ (сульфонамиды), 755 см⁻¹ (полизамещенные бензолы), 615 см⁻¹ (возможное присутствие N-процесса озонолиза при комнатной температуре в прямогонных и гидроочищенных фракциях наблюдалось изменение окраски от светло-желтой до оранжевой (гидроочищенная фракция) и от соломенно-желтой до оранжево-коричневой (прямогонная фракция)

В первых работах по обессериванию нефтяных фракций озоном, относящимся к 30-м годам прошлого столетия, отмечалось, что снижение температуры озонирования приводит к торможению процесса смолообразования [7]. Опыты по исследованию влияния температуры и удельного расхода озона на процесс смолообразования проводили с использованием в качестве сырья прямогонной дизельной фракции (см. табл. 3). Удельный расход озона варьировали в интервале 2 – 8 г/кг, температуру от 20°C до минус 9°C. В табл. 4 представлены данные по влиянию температуры на вязкость и содержание фактических смол в озонированной прямогонной дизельной фракции (удельный расход озона 6 г/кг)

Таблица 4

Влияние температуры на процесс смолообразования при озонолизе дизельной фракции

Показатель	Температура озонолиза, °С			
	Исходное значение	20	0	минус 9
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	5,33	5,73	5,46	5,64
Содержание фактических смол, мг/100 см ³	34	384	153	240
Плотность при 20°С, кг/м ³	843	847	846	848
Цвет в единицах ЦНТ	1,0	3,5	2,5	2,5

В табл. 5 приведены данные о влиянии удельного расхода озона на процесс смолообразования при температуре 20°С.

Таблица 5

Влияние удельного расхода озона на процесс смолообразования

Показатели	Удельный расход озона, г/кг				
	0	2	4	6	8
Плотность при 20°С, кг/м ³	843	845	846	847	847
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	5,33	5,47	5,55	5,73	5,75
Содержание фактических смол, мг/100 см ³	34	152	191	384	420
Цвет в единицах ЦНТ	1,0	3,0	3,5	3,5	3,5

Как следует из приведенных данных, температура влияет на скорость накопления смол неоднозначно. Максимальное содержание фактических смол зафиксирована при 20°С, минимальное - при 0°С. Аналогично изменяется и кинематическая вязкость образцов, которая косвенно связана с концентрацией смол в продукте. Чем выше концентрация смол, тем больше значение вязкости образцов. Увеличение глубины озонирования при одной и той же температуре (20°С) способствует монотонному росту значений показателей, приведенных в табл. 5. В ходе опытов по озонолизу прямогонной фракции при минус 9°С и удельном расходе более 6 г/кг было обнаружено выпадение белых кристаллоподобных осадков на фильтре Шотта, расположенном в реакторе для барботажа озоновоздушной смеси. Последние были сняты с фильтра ацетоном, в котором они не растворимы. После фильтрации через мембранный фильтр «Владипор» и тщательной промывки ацетоном, полученные осадки исследовали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры этих осадков свидетельствуют о том что это н-парафиновые углеводороды (см. рис. 1).

ИК-спектры осадков, выпавших в среде прямоугольной дизельной фракции при ее озонировании при удельном расходе озона более 6 г/кг и разных температурах, идентичны спектрам осадков из гидроочищенной фракции.

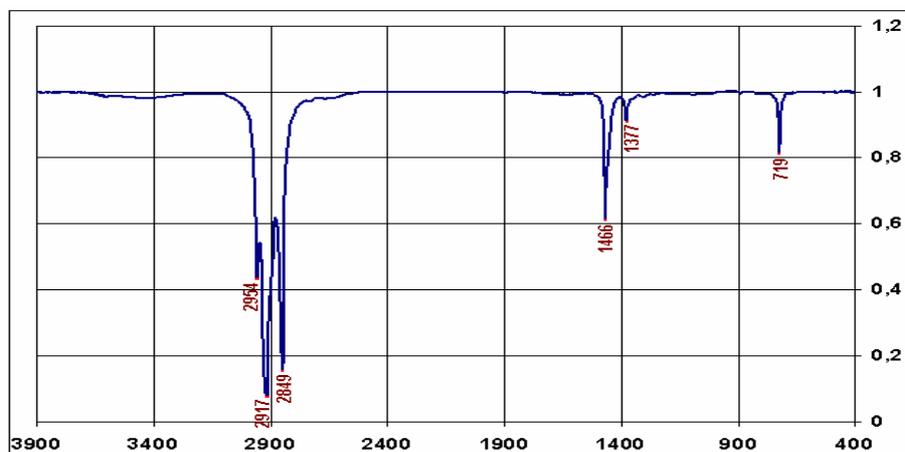


Рисунок 1 – ИК-спектр осадка

Детальный анализ всех ИК-спектров позволяет предположить, что при температурах ниже минус 9°C в системе образуется смесь трех видов осадков разной природы: продукты глубокого окисления смол и гетероатомных соединений, озониды ароматических структур, высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения. Кроме того, в исследованиях по влиянию температуры на процесс озонлиза установлено интенсивное пенообразование в ходе всего процесса, проводимого при 20°C. При этом уровень пены превышает уровень жидкой фазы в реакторе в три раза. Снижение температуры до 0°C уменьшает процесс пенообразования незначительно, а при температуре минус 9°C процесс пенообразования полностью подавляется. Эти наблюдения необходимо учитывать при разработке технологии озонлиза топливных фракций.

Литература

1. Gorshteyn A. "Meeting the Low Sulphur Mogas Challenge", 1st Pussian Refining Technology conference, 25-27 september, 2001, Marriott Crand Hotel, Moscow, Russia.
2. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В., Современные дизельные топлива и присадки к ним, М.: из-во «Техника», 2002, 63 с.
3. Джозеф Джентри, Тофик Ханмамедов, Рэнди Райт Унтчерли, ХТТМ, 2002, № 3, с. 11-13.
4. Robert E. Levy, Oxidative desulfuriation is an attractive option for producing ULS products. Excerpt from presentation at ERTS 7th Annual Meeting, November, 2002, Paris, France, 12 p.

5. Лунин В.В., Французов В.К., Лихтерова Н.М., Нефтехимия, 2002, т. 42, № 3, с. 195 – 202.
6. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н., Французов В.К., Кириллова О.И., Нефтехимия, 2005, т. 45, № 1, с. 1 - 11.
7. Кирсанов А., Суслина В., Прикладная химия, 1935, В. VIII, № 2, с. 277