DOI: 10.17117/na.2015.12.02.286

<http://ucom.ru/doc/na.2015.12.02.286.pdf>

Поступила (Received): 25.12.2015

Тихомирова О.Б., Лысич Д.В. Влияние гидрообессеривания на изменение химического состава топлива

Tihomirova O.B., Lysich D.V.
**Impact of hydrodesulfurization on change
chemical composition of fuel**

Возрастающие экологические требования и стремление к увеличению ресурса двигателя внутреннего сгорания определили необходимость почти полного удаления серы из нефти за счет включения в технологический цикл производства топлива процесса гидрообессеривания, которое существенно изменяет его низкотемпературные эксплуатационные свойства. Оно связано с возникновением дополнительных молекул n-парафинов, склонных к гелеобразованию. Их количество будет определяться видом серосодержащих соединений в нефти
Ключевые слова: дизельное топливо, восковые взвеси, ультра-низкосернистое дизельное топливо (ULSD), процесс гидрообессеривания, температуры прокачиваемости

Increasing environmental requirements and the desire to increase the resource internal combustion engine identified the need for an almost complete removal of sulfur from petroleum by the inclusion of a technological cycle fuel production process hydrodesulphurization that significantly alters its performance and low-temperature characteristics. It associated with originated additional molecules of n-paraffin, are prone to gelation. Their number will be determined by the type of sulfur compounds in the oil therefore the resulting production of fuel can not be predicted at same process technology
Key words: diesel, wax suspension, ultra-low sulfur diesel (ULSD), process of hydrodesulphurization, temperature of pumpability

Тихомирова Ольга Борисовна

Кандидат технических наук, доцент
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ГСП-41, ул. Минина, 24

Tihomirova Olga Borisovna

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor
Nizhny Novgorod state technical university named
R.E. Alekseyev
Nizhny Novgorod, Minin st., 24

Лысич Дарья Владимировна

Ведущий инженер, аспирант
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
г. Нижний Новгород, ГСП-41, ул. Минина, 24

Lysich Darya Vladimirovna

Lead Engineer, Graduate
Nizhny Novgorod state technical university named
R.E. Alekseyev
Nizhny Novgorod, Minin st., 24

Постоянно возрастающие экологические требования и одновременно применение материалов, покрытий и систем питания двигателей с высокими требованиями к топливу определили технологические подходы к переработке нефти и изготовлению пригодного для эксплуатации топлива. Одним из важных аспектов стало снижение серы.

Удаление сернистых соединений способствует значительному увеличению ресурса двигателей, снижению или полному устранению коррозии аппаратуры при переработке и транспортировке нефтепродуктов, а также увеличению их стабильности к смолообразованию при хранении. Кроме того, применение малосернистых топлив предотвращает загрязнение окружающей среды.

Содержание серы в значительной мере определяет сложность технологической схемы нефтеперерабатывающего предприятия. Чем выше содержание серы в нефти и ее фракциях, тем более производительными должны быть установки гидрообессеривания. В табл.1 приведено содержание серы в некоторых марках нефтей и их остатках.

Содержание серы является важным фактором образования мировых цен на нефть. Нефти с содержанием серы менее 1% по массе образуют наиболее желательную, но в тоже время и наиболее дорогую группу. Нефти с содержанием серы 1,0...1,5 % классифицируются, как среднесернистые, а выше 1,5% – как высокосернистые.

Среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья гидрогенизационные процессы занимают ведущее положение, что обусловлено следующими причинами:

- 1) непрерывным увеличением в общем балансе сернистых и высокосернистых нефтей;
- 2) ужесточением требований, как к охране природы, так и к качеству товарных нефтепродуктов;
- 3) развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов, требующих предварительного гидрооблагораживания сырья (каталитический крекинг, каталитический риформинг);
- 4) необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти.

Таблица 1. Классификация нефти по содержанию серы

Марка нефти, страны происхождения	Содержание серы в нефти	Содержание серы в атмо- сферном остатке
Экофикс, Норвегия	0,1	0,3
Фортис, Великобритания	0,3	0,6
Эс-сидер, Ливия	0,5	0,9
Аляскинская, США	1,0	1,5
Западно-сибирская, Россия	1,5	2,6
Истмус, Мексика	1,6	3,0
Кувейтская, Кувейт	2,5	3,8
Аравийская легкая, Саудовская Аравия	3,0	4,5

Рост автомобильного парка привел к увеличению добычи высокосернистой нефти и связанную с этим необходимость удаления серы. Высокие экологические требования привели к форсированию сооружений на нефтеперерабатывающих предприятиях установок гидроочистки требуемой производительности. Системы гидроочистки занимают во всем мире первое место среди процессов вторичной переработки.

Гидроочистка моторных топлив – один из наиболее распространенных процессов нефтепереработки, так как с его помощью достигается улучшение качества топлив и появляется возможность регулировать на заводах соотношение вырабатываемых количеств различных моторных топлив. Особенно значение гидроочистки возросло с увеличением добычи сернистых и высокосернистых нефтей и ужесточением требований к содержанию гетероэлементов. Важнейшей функцией гидроочистки является удаление серосодержащих компонентов (процесс гидродесульфации) путем реакции с водородом в присутствии подходящего катализатора с образованием сероводорода. Сероводород выводится из газа путем промывки растворителем (например, амином) и затем в установке Клауса преобразуется в элементарную серу.

Содержание серы в бензинах, направляемых после гидроочистки на риформинг, составляет $1,2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-6} \%$, в гидроочищенном реактивном топливе – 0,002–0,005 %, в дизельном топливе – 0,02...0,2 %. В отличие от других гидрогенизационных процессов гидроочистку осуществляют в сравнительно мягких условиях, поэтому превращение затрагивает, в основном, неуглеводородные компоненты. Все серосодержащие соединения подвергаются гидрогенолизу до сероводорода и соответствующих углеводородов:

Для гидрогенолиза сернистых соединений характерны следующие реакции 1...6:

меркаптаны

сульфиды

дисульфиды

тиофаны (моноциклические сульфиды)

бициклические сульфиды

тиофены

Первичным является разрыв связи C-S и присоединение водорода к образовавшимся осколкам молекулы. Эти реакции протекают, практически не затрагивая связи C-C, то есть без заметной деструкции сырья.

Устойчивость сернистых соединений возрастает в ряду: меркаптаны – дисульфиды– сульфиды– тиофаны – тиофены. Внутри групп сернистых соединений скорость обессеривания уменьшается с увеличением молекулярной массы. Сернистые соединения взаимодействуют с металлическими и оксиднометаллическими катализаторами, переводя их в сульфидную форму. В зависимости от состава катализатора это приводит к его активированию или вызывает отравление и дезактивацию.

Гидроочистка бензина обычно приводит к снижению октанового числа вследствие насыщения двойных олефиновых связей. Этот недостаток исключен в процессе *S-Zorb* компании *Philips Petroleum*. Бензин контактирует с псевдооживленным слоем адсорбента в присутствии водорода. Сера на адсорбенте окисляется до SO_2 , который можно подвергнуть в установке Клауса реакции с H_2S из другого источника или восстановить до H_2S . Процесс Клауса – наиболее распространенный метод извлечения серы, являющийся незаменимым инструментом на большинстве нефтеперерабатывающих предприятий, вырабатывающих газы с содержанием H_2S . Процесс основан на частичном сжигании H_2S до SO_2 , который потом, взаимодействуя с H_2S , приводит к образованию элементарной серы (реакции 7, 8):

Равновесие реакции ограничивает глубину извлечения серы величиной 94...95%. Отходящий газ установки Клауса (содержащий серные газы) обычно дожигают в печи с образованием SO_2 . Выход серы можно довести до 99,5 % применяя процесс раздельной переработки. Например, процесс *SCOT (Shell Clauss Off-gas Treating)*, в котором SO_2 каталитически преобразуется в H_2S , H_2S абсорбируется растворителем диэтаноламином, циркулирующим между процессом и установкой Клауса. После адсорбции сероводорода аминосодержащим растворителем происходит циркуляция кислого газа со стадии десорбции растворителя на установку Клауса до окисления сероводорода в серу.

Практически полное удаление серы, требуемое во многих странах (например, Германия остаточное содержание не более 10 мг/кг), можно добиться лишь на дополнительном этапе высокотемпературного сжигания. При этом содержание серы в бензине меньше 10 мг/кг, а потери октанового числа минимальны.

На рис. 1 приведено сравнение данных об удалении серы из переработанной нефти и суммарной пропускной способности по сырой нефти для западногерманских нефтеперерабатывающих заводов.

Рис. 1. Сравнение данных об удалении серы из переработанной нефти и суммарной пропускной способности по сырой нефти для западногерманских нефтеперерабатывающих заводов

Количество извлеченной серы возросло до 3,7 т на 1000 т сырой нефти. Это привело к значительному снижению суммарных выбросов SO₂, т. к. большая часть десульфированных углеводородов используется как топливо.

Некоторые процессы, такие как процесс гидрообессеривания компании Shell, в целях обеспечения непрерывного восстановления активности катализатора и избежании частых остановок установки, осуществляются в псевдоожиженном слое (реакторы с противоположно движущимися катализаторами). Цель процессов мягкой гидроочистки – получить остатки с низким содержанием серы, которые можно подвергнуть дальнейшей каталитической переработки. Основным потребителем таких процессов является Япония, где низкое содержание серы предписано законом.

Однако использование процесса гидрокрекинга остатков применяется лишь на нескольких заводах, что объясняется высокими капитальными затратами на установку и большими расходами водорода.

Стремление к созданию совершенного и чистого топлива в тоже время приводит к некоторым непредсказуемым изменениям эксплуатационных свойств топлив. Выше уже отмечалось, что применение простой системы гидроочистки приводит к снижению октанового числа ввиду изменения молекулярной структуры топлива.

Иначе воздействует технология обессеривания нефти на дизельное топливо. Анализ работы двигателей на ультранизкосернистом дизельном топливе (ULSD (S-15)) показал, что низкотемпературные характеристики этого топлива резко отличаются от топлива с высоким содержанием серы (HSD (S-5000)) и топлива с низким содержанием серы (LSD (S-500)). В результате каталитического крекинга и гидродесульфуризации удаляются некоторые компоненты воска, изменяется размер и форма затравочных кристаллов воска в топливе, снижается содержание ароматических соединений в топливе, удаляется значительное количество смазывающих молекул, и снижается способность рассеивать статическое электричество в 100 раз.

Негативные явления в основном затрагивают эксплуатацию этого топлива в холодных климатических условиях, которые связаны с интенсивным гелеобразованием, и, ранее не наблюдаемое, выпадение взвеси воска, а также с кристаллизацией воды при более высоких температурах.

Воск – парафин является естественной и важной частью дизельного топлива. Этот воск обеспечивает несколько полезных характеристик, включая высокую теплоту сгорания, смазывающую, стабильность и вязкость.

В HSD и LSD восковые характеристики были относительно хорошо изучены и согласованы. Например "правило большого пальца", которое используется для снижения температуры прокачиваемости CFPP (*Cold filter plugging point*). Чтобы снизить температуру, примерно, на 2,7°C добавляется керосин (90% – дизельного топлива, 10% – керосин). При этом пропорциональность сохраняется. Так 50% смеси улучшает CFPP, примерно, на 13°.

Проблема при эксплуатации топлива ULSD заключается в том, что оно будет превращаться в гель при более высокой температуре, чем в LSD и HSD. Прибегать к способу понижения температуры за счет добавления керосина в этом

случае невозможно. А использовать обычный керосин для холодной погоды просто недопустимо. Этот вид топлива считается с высоким содержанием серы и его использование может вызвать повышение содержания серы в конечном продукте выше нормативного (15 ppm). Поэтому переработчики были вынуждены создать керосин для ULSD специально предназначенный для добавления к зимнему топливу.

Есть целый ряд проблем, связанных с этой новой добавкой. Во-первых, в настоящее время его производство обходится очень дорого. Стоимость может составлять на 30..100\$ больше стоимости обычного керосина, во-вторых, он не доступен во многих областях, и в-третьих, эта новая добавка к ULSD не так эффективна в снижении температуры помутнения (CP) и CFPP (точки гелеобразования) топлива. Например, 10-процентная смесь снизит CFPP только на 1 ... 1,6° C., а это означает, что 50% смесь улучшит CFPP только на 5,5 °C.

Объяснением этого процесса может служить возникновение дополнительных молекул н-парафинов при проведении процесса гидрообессеривания. При восстановлении меркаптанов образуются дополнительные н-парафины (реакция 1). При низких температурах может образоваться такое количество кристаллов н-парафинов, что топливо превращается в желеобразную массу, которая закупоривает не только фильтр, но и всю систему топливоподачи. Выделяющаяся из топлива твердая фаза представляет собой высокоплавкие углеводороды.

Выявлено, что даже небольшое количество нормальных парафиновых углеводородов (до 3% массы) заметно влияет на повышение температуры помутнения топлива. При дальнейшем увеличении концентрации парафинов рост температуры помутнения не столь значителен. Содержание парафинов в топливе до 1% практически не сказывается на величине температуры застывания. Такого количества парафинов недостаточно для образования в топливе связанной кристаллической структуры. В этом случае наблюдается типичное «вязкостное» застывание топлива. При возникновении в топливе в результате процесса гидрообессеривания н-парафинов до 10-15 % температура застывания топлива резко повышается, а при дальнейшем увеличении концентрации парафинов рост ее становится менее значительным. Их количество будет определяться исходным сырьем, т.е. видом серосодержащих соединений в нефти. Величина температур застывания и помутнения и разность между ними в основном зависит от общего содержания парафинов, а также от их состава и растворимости в топливе. В табл.2 приведены температуры начала кристаллизации и застывания дизельных топлив различного химического состава. Как видно из данных таблицы, разность между значениями этих показателей колеблется в очень широких пределах.

Учитывая все эти факторы, а именно, постоянно меняющийся состав исходного сырья, в котором могут наблюдаться значительные колебания серосодержащих присадок, количество исходных н-парафинов, а также количество, которое образовывается при гидродесульфации, мы неизбежно будем получать топливо с различными низкотемпературными свойствами при сохранении установленного технологического процесса.

**Таблица 2. Температуры начала кристаллизации и застывания
дизельных топлив различного химического состава**

Дизельное топливо	Температура, 0С			Содержание, % масс.		
	Начало кристаллизации	Застывание	Разность	серы	Ароматических углеводородов	Н-парафиновых углеводородов
Из грозненской нефти	-2	-6	4	--	14.0	45.0
Из ишимбайской нефти	0	-5	5	2.05	34.0	35.0
Из краснокамской нефти	-5	-14	9	1.0	21.3	30.0
Из сураханской нефти	4	-7	11	--	15.0	25.0
Новокуйбышевского НПЗ	-4	-19	15	1.25	36.6	48.5
Рязанского НПЗ (обр. 1)	-5	-13	8	1.1.	37.1	34.0
То же (обр. 2)	-2	-15	13	0.1	28.0	35.0

А это приводит к тому, что топливо с ультранизким содержанием серы, полученное в результате разрушительного химического воздействия будет кристаллизироваться и нарушать работоспособность системы питания двигателя уже при достаточно высоких температурах, что недопустимо в условиях зимней эксплуатации или районах Крайнего Севера.

Список используемых источников:

1. Гнатюк И.И., Платонова Н.В., Пучковская Г.А., Котельникова Е.Н., Филатов С.К., Баран Я., Дрозд М. Полиморфные превращения н-парафинов C₂₆H₅₄ и C₂₈H₅₈ как типичных представителей ротационных веществ // Журнал структурной химии. 2007. № 4. С. 705-716.
2. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Гидроочистка топлив. Казань: Казанский государственный технологический университет. 2008. С. 63.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. М.: Изд-во Юрайт, 2011. 886 с.
4. Элверс Б. Топливо. Производство, применение, свойства: справочник. СПб.: Изд-во Профессия, 2012. 413 с.

© 2015, Тихомирова О.Б., Лысич Д.В.
Влияние гидрообессеривания на изменение
химического состава топлива

© 2015, Tihomirova O.B., Lysich D.V.
Impact of hydrodesulfurization on change chemical
composition of fuel