

УДК 66.067.85.621.193.94

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ И АДсорбЦИОННОЙ ОЧИСТКИ
ОЗОНИРОВАННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯЛ.А.Мурсалова¹, Э.А.Гусейнова¹, К.Ю.Аджамов²¹Научно-исследовательский институт «Геотехнологические проблемы нефти,
газа и химия»,

AZ 1010, Баку, ул. Д.Алиевой, 227

²Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности,
AZ 1010, Баку, ул. Д.Алиевой, 227;e-mail elvira_huseynova@mail.ru, lamiya.mursalova@mail.ru

В статье представлены результаты сравнительного анализа термической и адсорбционной очистки озонированного вакуумного газойля. Показано, что в отличие от термической очистки (в ходе которой на фоне общего осмоления образца было установлено уменьшение исключительно относительного содержания серосодержащих соединений до 0,84%), в ходе адсорбционной очистки наряду с падением уровня содержания серосодержащих соединений (до 0.58%) было также отмечено уменьшение содержания азотсодержащих и смолисто-асфальтовых соединений: до 0.1% и 0.51% соответственно. С учетом полученных результатов высказано предположение, что комбинация процессов озонолиза и последующей адсорбционной очистки сырья каталитического крекинга будет способствовать увеличению рабочего цикла катализатора и повышению качества получаемого топлива.

Ключевые слова: термическая очистка, адсорбционная очистка, бентонитовая глина, вакуумный газойль, озонолиз.

Многочисленные исследования свидетельствуют о необходимости контроля содержания нежелательных компонентов в составе сырья каталитического крекинга [1-5]. Так, присутствие сернистых соединений приводит к интенсивной коррозии используемой аппаратуры, снижает активность катализаторов и часто является основной причиной несоответствия полученной товарной продукции современным международным стандартам.

Влияние азотистых соединений, долгое время считающихся относительно инертными и безвредными, существенным образом сказывается на снижении выхода газа и бензиновой фракции, а также увеличении степени закоксованности катализатора (в 1.5-2 раза).

Также нельзя не отметить важность защиты катализатора от воздействия металлов, содержащихся в составе сырья крекинга. Этот фактор, также как и предыдущий, особенно сильно влияет на

активность и избирательность катализаторов крекинга.

В отличие от вышеотмеченных групп нежелательных компонентов, повышенное содержание серы в сырье каталитического крекинга оказывает, кроме всего прочего, также отрицательное влияние на качество получаемой продукции и диктует необходимость ввода дополнительных процессов облагораживания товарной продукции, неизбежно усложняя технологическую структуру НПЗ [6-8]. В этой связи все более актуальным становится поиск альтернативных методов облагораживания нефтяных дистиллятов, среди которых особое развитие получили окислительные технологии [9-12]. В то же время их применение сопряжено с рядом особенностей, таких как необходимость совместного использования окислителей и различных катализаторов, растворителей, а также сложностью последующего удаления

продуктов окисления многократной экстракцией или адсорбцией.

Полученные ранее результаты [13-16] свидетельствуют о перспективности применения озонлиза для облагораживания сырья каталитического крекинга. Однако осуществление данного процесса осложняется наличием осадка, который в соответствии с вышерассмотренными

результатами ИК-спектра [15], являются продуктами присоединения озона к гетероатомным и полициклическим ареновым соединениям, а также смолам. Задача настоящего исследования заключалась в проведении сравнительного анализа термической и адсорбционной очистки озонированного вакуумного газойля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований был выбран вакуумный газойль (н.к.270-к.к.500°C), как наиболее типичное сырье установок каталитического крекинга. На основе анализа приведенных в литературе методов синтеза озона [7] был выбран озонатор, в котором образование озона происходит с использованием барьерного разряда, как наиболее приемлемый в лабораторных условиях.

Исследования процесса озонирования вакуумного газойля проводились на экспериментальной установке проточного типа. Для обеспечения оптимальных условий был выбран реактор барботажного типа.

Схема установки для изучения термического воздействия на озонированный вакуумный газойль подробно приведена в работе [16].

Адсорбционная очистка проводилась с применением бентонитовой глины, которая характеризовалась следующими показателями:

удельная поверхность – 150-200 м²/г;
плотность – 1.45 г/см³;
адсорбционная емкость – 0.12-0.13 г/см³.

Отношение количества вакуумного газойля к адсорбенту составляло 6:1, скорость подачи сырья – 0.4 см³/мин. Перед

началом эксперимента адсорбент в течение 5 часов прокаливался в муфельном шкафу при 250°C. Скорость прохождения раствора составляла 0.3 мл/мин, процесс проводили при температуре 50°C. В ходе предварительных экспериментов было установлено, что данная температура является оптимальной, при которой снижение вязкости становится достаточным для проникновения компонентов в поры адсорбента.

Для определения группового состава полученных продуктов использовали хроматографический метод на двух адсорбционных колонках (стекло пирекс) с применением силикагеля марки ШМС (для отделения парафино-нафтеновых углеводородов от ароматических) и окиси алюминия (для разделения ароматики). Общая длина колонки составляла 150 см при диаметре 1.5 мм, что при соотношении $l/d = 100$ и анализируемой смеси/адсорбент = 20 : 1, позволяло обеспечить эффективное разделение указанных групп компонентов. Исходили из литературных данных [17], согласно которым адсорбционная ёмкость силикагеля ШМС по отношению к смолистым соединениям составляла 22 мг на 1 гр адсорбента. Размер гранул составлял 0,5 мм, зернение 60-120 меш.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рисунке 1 приведена характеристика (групповой углеводородный состав и содержание гетероатомных

соединений) исходного и озонированного вакуумного газойля.

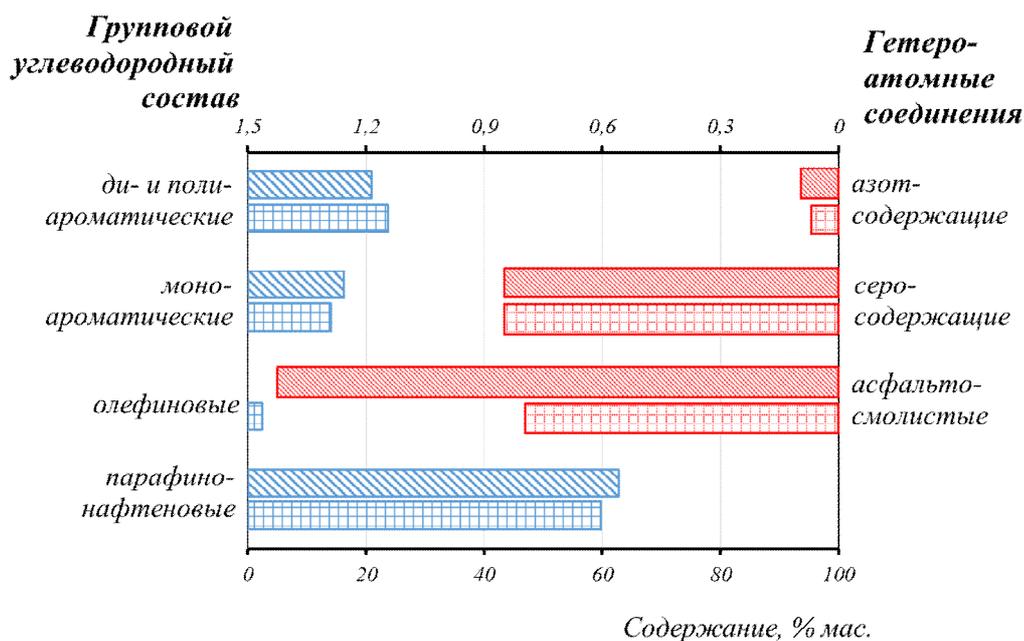


Рис. 1. Характеристика группового состава исходного  и озонированного  вакуумного газойля.

Из приведенных на рис.1 данных видно, что основной групповой состав исходного и озонированного вакуумного газойля остался неизменным, но вместе с тем изменилось соотношение компонентов: основными углеводородами являются парафино-нафтеновые (от 59.7 до 62.8%); ароматические углеводороды составляют 37.2-38.8%, среди которых преобладают содержащие два и более ароматических цикла. Это свидетельствует о том, что в ходе озонирования состав ароматических углеводородов резко усложняется: если у исходного вакуумного газойля разница в содержании моно- и полициклических ароматических углеводородов составляет около 4%, то в составе озонированной фракции она увеличивается вдвое. Вероятно, это связано с ростом реакционной способности ароматических соединений в реакциях электрофильного присоединения при переходе от моно- к би- и выше циклическим структурам.

Согласно литературным данным, все типы насыщенных углеводородов (алканов, нафтенов, алкилароматических), которые идентифицированы в ходе настоящего исследования в сырье каталитического крекинга, в присутствии озона вступают с

ним как в реакции электрофильного присоединения, так и окисления по радикально-цепному механизму. Высокое содержание соединений с двумя и более числом ароматических колец и алкильных заместителей в молекуле, характеризующихся высокой константой скорости окисления, приводят к повышению вклада реакции конденсации и накоплению смолисто-асфальтеновых соединений. Последнее является нежелательным, вследствие увеличения коксообразования на поверхности катализатора и существенного ухудшения технико-экономических показателей процесса каталитического крекинга в целом.

Таким образом, полученные результаты указывают на необходимость проведения очистки озонированного вакуумного газойля от нежелательных компонентов (полиароматических и смолисто-асфальтеновых соединений). С этой целью был проведен сравнительный анализ термической и адсорбционной очистки озонированного вакуумного газойля

При подборе адсорбента для определения оптимальных условий удаления полярных продуктов из состава озонированного вакуумного газойля,

приходилось учитывать роль 3-х факторов: влияния структуры, природы твердой поверхности, природы растворителя. В итоге был выбран гидрофильный адсорбент – природная бентонитовая глина на основе монтмориллонита (Азербайджанская Республика, Нахичевань, месторождение Джанабаб), которая согласно правилу А.П.Рибиндера, характеризуется плохо смачиваемой неполярной углеводородной

фазой поверхностью, что создает оптимальные условия для адсорбции растворенных в ней полярных соединений. Отсутствие асфальтенов также является благоприятным фактором, так как последние, обладая значительно большими, чем смолы, размерами, склонны перекрывать поры и препятствовать адсорбции последних.

Таблица. Сравнительный групповой углеводородный состав озонированного вакуумного газойля

Групповой углеводородный состав, % мас.		Озонированный газойль, подвергнутый очистке	
		термической	адсорбционной
парафино-нафтеновые		55	60.6
олефиновые		4.51	4.10
ароматические			
	моно-	6.4	12.8
	би-	21.3	17.2
	три- и поли-	12.79	5.3

Сравнение группового углеводородного состава озонированного вакуумного газойля, подвергнутого термической и адсорбционной очистке (табл.), показывает, что в процессе адсорбционной очистки в большей степени удаляются три- и полициклические ароматические соединения, а также непредельные. Уменьшение суммарного количества ароматических углеводородов приводит к увеличению доли насыщенных компонентов (содержание парафино-нафтеновых углеводородов возрастает на 5.6%).

Сопоставительный анализ (гистограмма на рис.2) показал, что, несмотря на простоту применения и технологическую привлекательность, термическая деструкция позволяет снизить исключительно только относительное содержание серы в составе озонированного вакуумного газойля (до 0.84%), тогда как после проведения адсорбционной очистки остаточное содержание серосодержащих соединений снизилось до 0.58% (т.е. до определенного уровня удаляются одинаковые группы сернистых соединений,

а более устойчивые к термическому воздействию полярные окисленные серосодержащие соединения выделяются из нефтяной фракции под воздействием адсорбционных сил). Необходимо отметить, что наряду с незначительным уменьшением содержания серы под воздействием температуры было отмечено осмоление образца, что также свидетельствовало о нецелесообразности проведения данного процесса в качестве подготовительного для сырья каталитического крекинга. В отличие от термической, в ходе адсорбционной очистки было отмечено значительное уменьшение содержания азотсодержащих и смолисто-асфальтеновых соединений: до 0.1% и 0.51% соответственно.

Проведение адсорбционной очистки при условии последующего выделения полярных кислородсодержащих смолистых и высокомолекулярных ароматических соединений позволит, основываясь на их поверхностно-активных свойствах, использовать их в дальнейшем в нефтехимической промышленности.

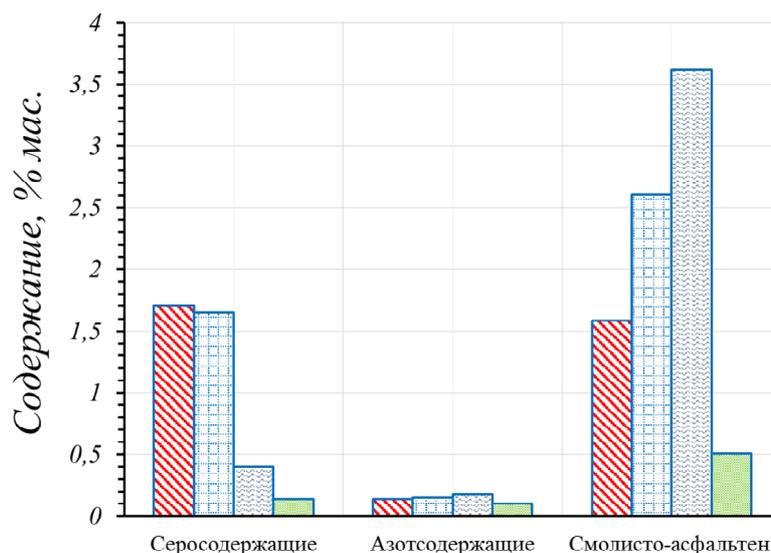


Рис.2. Распределение гетероатомных соединений в составе вакуумного газойля:

 - исходного;
  - озонированного;
  - озонированного, подвергнутого термической деструкции;
  - озонированного, подвергнутого адсорбционной очистке.

Таким образом, установлена перспективность некаталитического облагораживания сырья каталитического крекинга, включающая озонирование с последующей адсорбционной очисткой.

Комбинация этих процессов способствует существенно интенсифицировать последующий процесс каталитического крекинга.

ЛИТЕРАТУРА

- Пармон, В.Н., Носков А.С. Инновационный потенциал каталитических технологий // Катализ в промышленности. 2007, № 4, с. 3-18.
- Бабаев М.И., Михалев М.С. Процесс каталитического крекинга остаточного сырья. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006, № 9, с.19-21.
- Соляр Б.З., Аладышева Э.З., Галиев Р.Г., Хавкин В.А. Каталитический крекинг остаточного нефтяного сырья. // Технологии нефти и газа. 2009, №1, с.3-11.
- Белявский О.Г., Фербер А.А., Леошкевич Э.А., Доронин В.П. Опыт использования различных видов сырья на установках каталитического крекинга. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2000, №11, с.37-42.
- Масагутов Р.М., Берг Г.А. Методы очистки сырья каталитического крекинга - Москва, ЦНИИТЭ нефтехим, 1966. 100 с.
- Орочко, Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д.И. Орочко, А.Д. Сулимов, Л.Н. Осипов. М.: Химия, 1971. 325 с.
- Смирнов В.К., Теляшев Э.Г., Ирисова К.Н. и др. Гидрооблагораживание дистиллятов вторичного происхождения. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009, №6, с.6-11.
- Алиев Р.Р. Катализаторы и процессы переработки нефти. М.: 2010, 398 с.

9. 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.
10. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции. // Известия Томского политехнического университета. 2011, т. 319, № 3, с.116-120.
11. Guoxian Yu, Shangxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid. // Energy&Fuels. 2005. V. 19. No. 6. pp. 447-452.
12. Omid Etemadi, Teh Fu Yen. Selective Adsorption in Ultrasound Assisted Oxidative Desulfurization Process for Fuel Cell Reformer Applications. // Energy&Fuels. 2007. V. 21. № 4. pp. 2250-2257.
13. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Салаев М.Р., Аджамов К.Ю. Каталитический крекинг озонированного сырья. // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2014 года, Самара, 2014, т.2, с.321.
14. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Салаев М.Р., Аджамов К.Ю. Влияние озонирования на элементный состав вакуумного газойля. // XI Всероссийская научно-техническая конференция "Актуальные проблемы развития НГК России", 2016 г. в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016, с.152.
15. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. Инфракрасные спектры озонированного вакуумного газойля. // Материалы республиканской научно-практической конференции по нефтехимическому синтезу, посвященной 100-летию академика С.Д.Мехтиева, Баку, 2014, Том II, с.75-80.
16. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. и др. Об озонировании и крекинге вакуумного газойля. // "Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya" ETİ Elmi əsərləri, 2016, с.124-135.

REFERENCES

1. Parmon, V.N., Noskov A.S. Innovative potential of catalytic technologies. *Kataliz v promyshlennosti - Catalysis in Industry*. 2007, № 4, pp. 3-18. (In Russian).
2. Babaev M.I., Mihalev M.S. Process of catalytic cracking of residual stock. *Neftpererabotka i neftechimiya – Oil Processing and Petrochemistry*. 2006, no. 9, pp.19-21. (In Russian).
3. Soljar B.Z., Aladysheva Je.Z., Galiev R.G., Havkin V.A. Catalytic cracking of residual oil stock. *Tehnologii nefti i gaza - Oil and Gas Technologies* 2009, no.1, pp.3-11. (In Russian).
4. Beljanskij O.G., Ferber A.A., Leoshkevich Je.A., Doronin V.P. Experience in the use of various types of stock on catalytic cracking plants. *Neftpererabotka i neftechimiya – Oil Processing and Petrochemistry*. 2000, no.11, pp.37-42. (In Russian).
5. Masagutov R.M., Berg G.A. *Metody ochistki syr'ja kataliticheskogo krekinga* [Methods of catalytic cracking stock treatment]. Moscow. 1966, 100 p.
6. Orochko D.I. *Gidrogenizacionnyye processy v neftepererabotke* [Hydrogenation processes in refining]. Moscow: Himiya Publ., 1971, 325 p.
7. Smirnov V.K., Teljashev Je.G., Irisova K.N. i dr. Hydro-ennoblement of secondary origin distillates. *Neftpererabotka i neftechimiya – Oil Processing and Petrochemistry*. 2009, no.6, pp.6-11. (In Russian).
8. Aliev R.R. *Katalizatory i processy pererabotki nefti*. [Catalysts and petroleum refining processes]. Moscow. 2010, 398 p.

9. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon stock. *Rossiiskij himicheskiy zhurnal- Russian Chemical Journal*. 2008, vol. LII, no. 4, pp.32-40. (In Russian).
10. Krivcova K.B., Krivcov E.B., Golovko A.K. Removal of sulphides from diesel fraction of by means of oxidation and extraction combination. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2011, vol. 319, no.3, pp.116-120. (In Russian).
11. Guoxian Yu, Shangxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid. *Energy&Fuels*. 2005, vol. 19, No. 6, pp. 447-452.
12. Omid Etemadi, Teh Fu Yen. Selective Adsorption in UltrasoundAssisted Oxidative Desulfurization Process for Fuel Cell Reformer Applications. *Energy&Fuels*. 2007, vol. 21, no. 4, pp. 2250-2257.
13. Mursalova L.A., Gusejnova Je.A., Salaev M.R., Adzhamov K.Ju. Catalytic cracking of ozonized stock. *II Russian Congress ob Catalysis «ROSKATALIZ»*. 2014. Samara, 2014, vol.2, p.321.
14. Mursalova L.A., Gusejnova Je.A., Salaev M.R., Adzhamov K.Ju. Impact of ozonization of elemental composition of vacuum gasoil. *XI All-Russian scientific conference*. Moscow. 2016, p.152.
15. Mursalova L.A., Gusejnova Je.A., Adzhamov K.Ju. Infra-red spectra of ozonized vacuum gasoil. *Materials of scientific-practical conference on petrochemical synthesis devoted to the 100-anniversary of Acad. S.D. Mehtiyev*, Baku, 2014, Vol. II, pp.75-80. (In Azerbaijan).
16. Mursalova L.A., Gusejnova Je.A., Adzhamov K.Ju. On ozonization and cracking of vacuum gasoil. *Scientific works of Chemistry and Geotechnological Problems of Oil and Gas» Scientific Research Institute*. 2016, pp.124-135. (In Azerbaijan).

COMPARATIVE ANALYSIS OF THERMAL AND ADSORPTION TREATMENT OF OZONIZED VACUUM GAS OIL

L.A.Mursalova¹, E.A.Guseynova¹, K.Yu.Adjamov²

¹«Chemistry and Geotechnological Problems of Oil and Gas» Scientific Research Institute, ASUOI,

227, D.Aliyeva av., AZ1010, Baku, Azerbaijan Republic

²Azerbaijan State University of Oil and Industry (ASUOI),

227, D.Aliyeva av., AZ1010, Baku, Azerbaijan Republic

e-mail: elvira_huseynova@mail.ru, lamiya.mursalova@mail.ru

The article presents the results of comparative analysis of thermal and adsorption treatment of ozonized vacuum gas oil. It showed that unlike thermal treatment (decrease in the relative content of solely sulfur compounds to 0.84% was found in terms of general resinification of the sample) during the adsorption treatment along with the fall of levels of sulfur-containing compounds (to 0.58%) there has been revealed a decrease in the content of nitrogen-containing resinous-asphaltene compounds: up to 0.1% and 0.51% respectively. In view of these results obtained, it was supposed that the combination of processes of ozonolysis and subsequent adsorption treatment of catalytic treatment of cracking will increase the duty cycle and improve the quality of fuels produced.

Keywords: thermal treatment, adsorption treatment, bentonite clay, vacuum gas oil, ozonolysis.

OZONLAŞDIRILMIŞ VAKUUM QAZOYLUNUN TERMİKİ VƏ ADSORBSIYA ÜSULU İLƏ TƏMİZLƏNMƏSİNİN MÜQAYİSƏLİ ANALİZİ

L.A.Mürsəlova¹, E.Ə.Hüseynova¹, K.Y.Əcəmov²

¹*«Neftin, qazın geotexnoloji problemləri və kimya» Elmi Tədqiqat İnstitutu, ADNSU, 227, D.Əliyeva küç., AZ1010, Bakı, Azərbaycan Respublikası*

²*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti (ADNSU), 227, D.Əliyeva küç., AZ1010, Bakı, Azərbaycan Respublikası*

e-mail : elvira_huseynova@mail.ru; lamiya.mursalova@mail.ru

Məqalədə ozonlaşdırılmış vakuum qazoylunun termiki və adsorbsiya üsulu təmizlənməsinin müqayisəli analizinin nəticələri təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, termiki təmizləmədən (hansının ki, ümumi qətranlaşmış nümunənin fonunda 0.84%-ə qədər kükürd tərkibli birləşmələrin miqdarının azalması müəyyən olunmuşdur) fərqli olaraq, adsorbsiyalı təmizlənmə üsulunda kükürd tərkibli birləşmələrin miqdarının azalması ilə (0.58%-ə qədər) yanaşı, həm də, azotərkibli və qətran-asfalt maddələrinin miqdarı da uyğun olaraq, 0.1% və 0.51%-ə qədər azalmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, ozonlaşma və ozonlaşdırılmış xammalın sonrakı adsorbsiya üsulu ilə təmizlənməsi proseslərinin kombinasiyası katalitik krekinq prosesinin intensivləşməsinə imkan yaradır. Yüksəkmolekullu birləşmələrin və kükürdtərkibli komponentlərin miqdarlarının azalması katalizatorun işləmə dövrünün və yüksək keyfiyyətli məhsulların alınmasına səbəb olmuşdur.

Açar sözlər: termiki təmizlənmə, adsorbsiya təmizlənməsi, bentonit gili, vakuum qazoylu, ozonoliz.

Поступила в редакцию 21.06.2016.