

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ МҰНАЙ ХИМИЯСЫ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И НЕФТЕХИМИЯ CHEMICAL TECHNOLOGY AND OILCHEMISTRY

ӘОЖ 561.66.023

Ж.Қ.Қайырбеков¹, Ж.К.Мылтыкбаева², Д.Мұқталы²

¹Жаңа химиялық технологиялар мен материалдар ғылыми-зерттеу институты, Алматы;

²Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы

E-mail: oilcoal@mail.ru

Дизель отынын сутек асқын тотығы қатысында тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру

Мақалада тура айдалған дизель фракциясының (180–320 °С) физика-химиялық қасиеттері анықталған. Дизель отынын сутек асқын тотық қатысында тотықтыру процесі зерттеліп, нәтижесінде өңделген дизель отындарының техникалық қасиеттері өзгергендігі көрсетілген. Сутек асқын тотығымен тотықтыру дизель отыны құрамындағы күкірт мөлшерін 28 %-ға дейін төмендетуге мүмкіндік беретіндігі дәлелденген.

Кілт сөздер: дизель отыны, тотықтыру, күкіртсіздендіру, сутек асқын тотығы, ИҚ-спектр, диметилформамид, экстракция, цетан саны.

Кіріспе

Мотор отындары құрамындағы күкірт мөлшеріне деген талаптардың күшеюіне байланысты көмірсутекті шикізаттарды күкіртті қосылыстардан тазалаудың жаңа жолдары және қолданылып жатқан технологияларды дамытуды қажет етеді. Қазіргі кезде көптеген дамыған елдерде (Еуропа, АҚШ, Жапония) мотор отындарындағы күкірт мөлшері 50 ppm шектеледі [1]. Әдетте, дизель отыны құрамындағы күкірт мөлшерін алюминий тотығына қондырылған Со-Мо немесе Ni-Мо катализатор қатысында, 350–450 °С және сутектің қысымы 3 МПа жағдайында гидрокүкіртсіздендіру көмегімен азайтады. Гидротазалау процесі мұнай өнімдері құрамындағы күкірт мөлшерін тек 0,005 масс.% ғана төмендетеді, одан әрі бұл процесті жүргізу экономикалық жағынан тиімсіз. Осыған байланысты мотор отыны құрамындағы күкірт мөлшерін төмендету әдістерінің басқа жаңа, дәстүрлі емес жолдарын іздеу өзекті мәселелердің бірі. Осындай әдістердің бірі — тотықтырып күкіртсіздендіру. Мұндай әдісте қымбат сутегіні арзанырақ тотықтырғыштарға, мысалы: ауадағы оттегі, сутегі асқын тотығы, әр түрлі органикалық асқын тотықтар [2] және т.б. алмастыру және процесті бөлме температурасы мен атмосфералық қысымда өткізу, процестің жалпы бағасын біршама төмендетуге мүмкіндік береді.

Зерттеу әдістері

Дизель отынының (ДО) физика-химиялық сипаттамаларын талдау аккредитацияланған (№ КЗ.И.02.1572), аттестаттаудан өткізілген (аттестат № 03/14) Жаңа химиялық технологиялар мен ҒЗИ-ның жаңғыш кендер мен оларды өңдеуден алынған өнімдерді кешенді талдау мен зерттеуге арналған сынақ зертханасында жүргізілді.

Дизель отынының лайлану, фильтрлену және кату температуралары ISO-9001 бойынша мұнай өнімдерінің төмен температуралы көрсеткіштерін өлшеуіш ИНПН «КРИСТАЛЛ» аппаратында анықталды.

6356–75 МемСТ бойынша дизель отыны құрамындағы жабық тигельдегі тұтану температурасы АТВ-21 аппаратында өлшенді. Тура айдалған дизель отынының фракциялық құрамы 2177–99 МемСТ бойынша мұнай фракцияларының құрамын айқындауға арналған АРН-ЛАБ-11 аппаратында белгілі болды. Дизель отыны құрамындағы күкірт мөлшерін анықтау Спектроскан S аппаратында 51947–2002 Р МемСТ немесе 4294–98 ASTM сәйкес жүргізілді. Мұнай өнімдерінің көмірсутектік топтық құрамын анықтау газды-хроматографиялық әдісімен «Хроматэк-Кристалл 5000» аппаратында жасалынды. Дизель отыны құрамындағы функционалдық топтар Vertex 70v Фурье ИҚ-спектрометрінде 4000–500 см⁻¹ жиіліктері аралығында анықталды. Дизель отынының жану жылуы автоматтандырылған В08МА «К» модельді калориметрінде табылды.

Тура айдалып алынған дизель отынын сутегі асқын тотығы қатысында тотықтыру процесі бөлме температурасында, атмосфералық қысымда екі қабатты шыны реакторда 2 сағ бойында үздіксіз араластыру арқылы жүргізілді, реакция соңында асқын тотық диметилформамид көмегімен экстракция арқылы бөлініп алынды.

Зерттеу нәтижелері мен оларды талдау

Зерттеу нысаны ретінде Павлодар мұнай химия зауытының (ПМХЗ) ЛК6У ЭЛОУ АТ кондырғысынан тура айдалып алынған дизель фракциясы қолданылды. Оның физика-химиялық көрсеткіштері анықталды, нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1 - кесте

ПМХЗ тура айдалған дизель отынының физика-химиялық көрсеткіштері

Көрсеткіштері	Зерттеу әдісі	Дизель отыны
20 °С температурадағы тығыздығы, кг/м ³	3900–85 МемСТ	860,4
Фракциялық құрамы		
Қайнау температурасының басы, °С	2177–99 МемСТ	205
50 % айдалу температурасы, °С		286
90 % айдалу температурасы, °С		346
Лайлану температурасы, °С	ISO 9001	-9,6
Фильтрлену температурасы, °С		-13,4
Қату температурасы, °С		-14
Күкірт мөлшері, масс. %	Р 51947–2002 МемСТ	0,927
Жабық тигельдегі тұтану температурасы, °С	6356–75 МемСТ	87
Күлділігі, %	1401 МемСТ	0,0126
Коксталуы, %	19932 МемСТ	0,0056
Мыс пластинкасында сыналуы	6321 МемСТ	Төзімді
Цетандық индексі	2177–82 МемСТ	47,6
Цетан саны (номограмма бойынша)	27768–88 МемСТ	47,5
Жану жылуы, кДж/кг	21261 МемСТ	45304

Кестеден көрініп тұрғандай, отынның майлағыш қасиеттеріне жауапты және дизель отынының шашырау аймағына жетуі мен оның форсункадан шашырауының негізгі көрсеткіші болып табылатын тығыздық мәні 860,4 кг/м³ тең, ал отынның толық жануын, шашыраудың дұрыстығын, қозғалтқыштан шығатын түтіннің қоюлығын, күйе түзілу дәрежесін көрсететін фракциялық құрамы: қайнау температурасының басы 205 °С, 50 % айдалу температурасы 286 °С және 90 % айдалу температурасы 346 °С тең болды. Отынның қозғалғыштығын жоғалтуын сипаттайтын қату температурасы -14 °С және отында алғашқы парафин кристалдарының түзілуін сипаттайтын лайлану температурасы -9,6 °С тең болды.

Отынның қышқылдығы, жанудан пайда болатын газ шығару жүйесінің жұмысы және коррозияға төзімділігі дизель отынының құрамындағы күкіртті қосылыстардың болуына тәуелді. Дизель отынының басты «экологиялық» көрсеткіші болып табылатын күкірт мөлшері 0,927 масс.%. Отынның қайнау температурасы мен ұшқыштығына тәуелді және оның өрт қауіпсіздігін анықтайтын жабық тигельдегі тұтану температурасы 87 °С. Дизельдің қозғалтқыштардың цилиндр-поршенді бөлшектерінің істен шығуына алып келетін дизель отынының күлділігі 0,0126 %, сонымен қатар ауа қатысынсыз жоғары температурада отынды жандыру кезінде пайда болатын кокстің пайыздық мөлшері 0,0056 % тең. Мыс пластинкасында сынау отынның жоғары температурада коррозияға

әсерін сипаттайды, ал бұл сынау осы дизель отынының коррозияға төзімді екендігін көрсетті. Отынның толық жануы кезінде бөлінетін жылу мөлшері 45304 кДж/кг тең болды.

Талдау нәтижелері көрсеткендей, дизель отыны экологиялық талаптарға сай емес. Осыған орай, мұнай өңдеу кезінде күкірттен арылудың жаңа, дәстүрлі емес әдістерін қарастыру өзекті мәселелердің бірі болып отыр. Осындай әдістердің тағы біреуі — тотықтырып күкіртсіздендіру процесі. Тотықтырып десульфуризация процесін бөлме температурасында және атмосфералық қысымда жүргізуге болады, бұл процесс құндылығының төмендеуіне алып келеді. Бұл процесте күкіртті қосылыстар сульфондар мен сульфоксидтерге дейін тотығады және оларды мұнай отындарының негізгі бөлігін құрайтын көмірсутектердің қасиеттерінен айтарлықтай ерекше болғандықтан, қарапайым әдіспен бөліп алуға болады. Сонымен қатар қымбат сутекті арзанырақ тотықтырғыштарға, яғни, ауадағы оттегі, сутегі асқын тотығы, әр түрлі органикалық асқын тотықтарға және т.б. алмастыру арқылы үнемдеуге алып келеді [3].

Қазіргі таңда мұнай фракцияларындағы күкіртті қосылыстардан арылуда қолданатын және кең тараған тотықтырғыштардың бірі — сутегі асқын тотығы. Бұл жұмыста дизель отынын асқын тотықпен тотықтыру арқылы күкірт мөлшерін төмендету мүмкіндігі қарастырылды. Сондықтан да дизель отынын сутегі асқын тотығымен өңделгеннен кейін отынның физика-химиялық қасиеттері зерттелді, бастапқы және өңделген дизель отындарының нәтижелері 2-кестеде берілген.

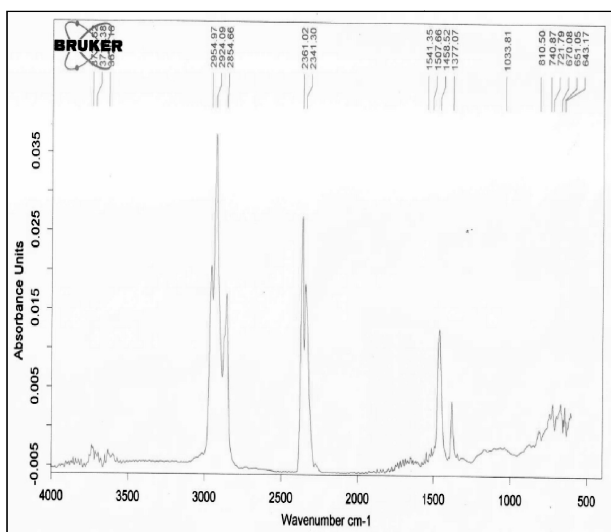
2 - кесте

ПМХЗ тура айдалған бастапқы және сутегі асқын тотығымен өңделген дизель отынының физика-химиялық көрсеткіштері ($T_{\text{бөлме}}$, $P_{\text{атм}}$)

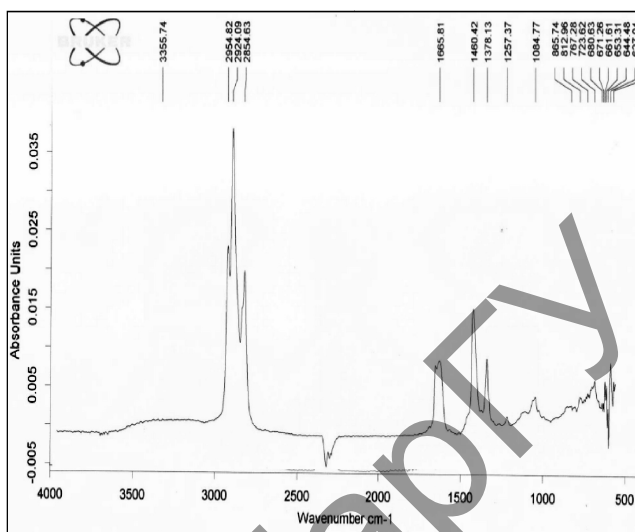
Көрсеткіштері	Бастапқы ДО	Өңделген ДО
20 °С температурадағы тығыздығы, кг/м ³	860,4	859
Фракциялық құрамы		
Қайнау температурасының басы, °С	205	144,7
50 % айдалу температурасы, °С	286	282
90 % айдалу температурасы, °С	346	339
Лайлану температурасы, °С	-9,6	-9,1
Фильтрлену температурасы, °С	-13,4	-10,4
Қату температурасы, °С	-14	-13,6
Күкірт мөлшері, масс. %	0,927	0,668
Цетандық индексі	47,6	47,38
Цетан саны (номограмма бойынша)	47,5	47,5

Кесте мәліметтерінен дизель отынын сутегі асқын тотығымен өңдеу физика-химиялық қасиеттерінің ішінде фракциялық құрамы мен күкірт мөлшерінің өзгеруіне әсер етті, атап айтқанда, фракциялардың қайнауының басталуын сипаттайтын «бірінші тамшы температурасы» 205 °С-тан 144,7 °С төмендеді. Ал отынның қозғалтқышта жану процесін сипаттайтын 50 % және 90 % айдалу температураларының мәні, сәйкесінше, 282 °С және 339 °С ие болды.

Күкірт мөлшерінің көп болуы дизель қозғалтқышы бөліктерінің коррозиясына әкеледі және дизель қозғалтқышына жиі жөндеу жұмыстарын жүргізуге мәжбүрлейді. Алынған дизель отынын сутегі асқын тотығында тотықтыру күкірт мөлшерінің бастапқы 0,927 масс. %-дан 0,668 масс. % азаюына алып келді, яғни 28 % төмендеді. Бұл тотықтыру процесінің дизель құрамындағы «экологиялық» көрсеткіші — күкірт мөлшерінің азаюына ықпал ететінін дәлелдейді. Сондықтан дизель фракцияларын инфрақызыл (ИК) спектроскопия әдісімен зерттеу оның құрамындағы функционалдық топтар туралы қосымша мағлұмат алуға мүмкіндік береді. Сондықтан зерттеуге алынған және тотықтыру процесінен өткен дизель фракциялары ИК-спектроскопия әдісімен талданады. Алынған нәтижелер 1 және 2-суреттерде келтірілген.



1-сурет. Бастапқы ДО ИҚ-спектрлері



2-сурет. Өңделген ДО ИҚ-спектрлері

ИҚ-спектр мәліметтеріне сәйкес бастапқы ДО алкан топтарының жоғары қарқынды жұтылу жолақтары $2954,9 \text{ см}^{-1}$ және орташа интенсивті жұтылу жолақтары $2854,7 \text{ см}^{-1}$ жиілік аралықтарында байқалған. Сондай-ақ ИҚ-спектрден арен топтарына тән $1541,4 \text{ см}^{-1}$ жиілік аралықтарында күшті, орташа және әлсіз интенсивті жұтылу жолақтары көрінген. Метилбензол мен алкилхлорид топтарының орташа интенсивті жұтылу жолақтары $1377,1$ мен $643,2\text{--}810,5 \text{ см}^{-1}$ аймақтарында байқалады және спирт топтарына тән интенсивтілігі орташа және әлсіз жұтылу жолақтары $1033,8 \text{ см}^{-1}$ көрінген. Ал өңделген ДО екіншілік аминдерге тән орташа интенсивті ($3357,7 \text{ см}^{-1}$) және күрделі эфирлердің интенсивтілігі күшті ($1257,4 \text{ см}^{-1}$) жұтылу жолақтары пайда болған. Сондай-ақ карбонильді қосылыстар, қышқылдар және олардың туындыларына тән өте жоғары интенсивті жұтылу жолақтары $1665,8 \text{ см}^{-1}$ аймағында көрінгендігін әдеби мәліметтермен түсіндіруге болады [4].

Сонымен қатар бастапқы және сутегі асқын тотығымен өңделген дизель отындарының жекелеме көмірсутектік құрамы газды-хроматографиялық анализ арқылы зерттелді (3-кесте).

3 - кесте

ПМХЗ тура айдалып алынған және сутегі асқын тотығымен өңделген дизель отындарының көмірсутектік-топтық құрамы

Топ	Бастапқы ДО, масс. %	Өңделген ДО, масс. %	Топ	Бастапқы ДО, масс. %	Өңделген ДО, масс. %
C ₃	–	0,0001	C ₁₈	9,6623	9,7075
C ₄	0,0006	0,0004	C ₁₉	8,5273	8,6207
C ₅	2,3192	0,3320	C ₂₀	6,1617	6,1036
C ₆	–	0,0196	C ₂₁	5,5924	5,5015
C ₇	0,0802	0,0674	C ₂₂	2,9790	2,9673
C ₈	0,1700	1,1064	C ₂₃	2,1548	2,2849
C ₉	0,3051	0,3202	C ₂₄	1,5995	1,5070
C ₁₀	0,6476	0,7066	C ₂₅	0,8151	0,8299
C ₁₁	1,5702	1,5775	C ₂₆	0,3518	0,4034
C ₁₂	4,3946	4,4945	C ₂₇	0,0894	0,1237
C ₁₃	8,2284	9,6120	C ₂₈	0,0098	0,0135
C ₁₄	12,5541	12,6975	C ₂₉	0,0051	0,0015
C ₁₅	11,9675	11,0866	C ₃₀	0,0003	0,0004
C ₁₆	9,7329	9,7489	C ₃₁	0,0007	0,0008
C ₁₇	10,0808	10,1647			

Кестеден көрінгендей, ПМХЗ тура айдалған дизель фракциясының құрамы тотықтырудан кейін өзгеріске ұшыраған. Алынған дизель құрамында C_5 көмірсутектері 2,3192 %-дан 0,3320 %-ға және C_{15} көмірсутектері 11,9675 %-дан 11,0866 %-ға кеміген. Осының әсерінен C_{10} көмірсутектері 0,6476 %-дан 0,7066 %-ға және C_{13} көмірсутектері 8,2284 %-дан 9,6120 %-ға артқан. Сутегі асқын тотығымен тотықтырылған ДО бастапқы дизель құрамында кездеспеген C_3 және C_6 көмірсутектері пайда болды. Сонымен қорыта келгенде айтарымыз, дизель отынын сутегі асқын тотығымен өңдеу арқылы оның фракциялық құрамын жеңілдетіп, күкірт мөлшерін 28 %-ға төмендетуге мүмкіндік береді.

Жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және ғылым министрлігінің қаржылық қолдауымен № 0115РК00870 «Тотықтыру және қайта қалпына келтіру үрдістері негізінде жоғары сапалы моторлы отын алудың әдістері» жобасы негізінде жүзеге асты, № 374 келісім-шарт, 12.02.2015 ж.

Әдебиеттер тізімі

- 1 Анисимов А.В., Тараканов А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. LII, № 4. — С. 30.
- 2 Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Изв. Томск. политехн. ун-та. — 2011. — Т. 319, № 3.
- 3 Кривцов Е.Б. Превращения сернистых соединений и ароматических углеводородов дизельных фракций нефтей в процессах окислительного обессеривания: автореф. — Томск, 2011. — С. 3.
- 4 Рахманов Э.В., Тараканов А.В. Окислительное обессеривание нефтяных фракций различного структурно-группового состава. — М., 2013. — С. 2, 3.

Ж.К.Каирбеков, Ж.К.Мылтыкбаева, Д.Мукталы

Окислительное обессеривание дизельного топлива в присутствии пероксида водорода

В статье определены физико-химические характеристики прямогонного (180–320 °С) дизельного топлива. Изучен процесс окисления дизельного топлива с пероксидом водорода, в результате показано, что происходит изменение технических характеристик обработанного дизельного топлива. Установлено, что окисление перекисью водорода позволяет снижать содержание серы в дизельном топливе на 28 %.

Zh.K.Kairbekov, Zh.K.Myltykbaeva, D.Muktaly

Oxidative desulfurization of diesel fuel in the presence of hydrogen peroxide

Physicochemical characteristics of the straight-run (180–320 °C) diesel fuels are showed in the paper. The oxidation of diesel fuel with hydrogen peroxide was investigated, the results demonstrate changing technical characteristics of processed diesel fuel. It is proven that the oxidation with hydrogen peroxide allows to lower the content of sulphur in diesel fuel up to 28 %.

References

- 1 Anisimov A.V., Tarakanov A.V. *Russian Chem. J.*, 2008, 52, 4, p. 30.
- 2 Krivtsova K.B., Krivtsov E.B., Golovko A.K. *News of Tomsk polytechn. Univ.*, 2011, 319, 3.
- 3 Krivtsov E.B. *Transformations of sulfur compounds and aromatic fractions of diesel oil in the process of oxidative desulfurization*: Dis. thesis, Tomsk, 2011, p. 3.
- 4 Rakhmanov E.V., Tarakanov A.V. *Oxidative desulfurization of petroleum fractions of various structural-group composition*, Moscow, 2013, p. 2–3.