



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61680 (13) U
(51) МПК (2011.01)
C10G 27/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОКСИДАЦІЙНОГО ЗНЕСІРЧУВАННЯ ДИЗЕЛЬНИХ ФРАКЦІЙ

1

2

(21) u201100087

(22) 04.01.2011

(24) 25.07.2011

(46) 25.07.2011, Бюл.№ 14, 2011 р.

(72) ПИШ'ЄВ СЕРГІЙ ВІКТОРОВИЧ, БРАТИЧАК
МИХАЙЛО МИКОЛАЙОВИЧ, ЛАЗОРКО ОЛЕК-
САНДР ІВАНОВИЧ(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА
ПОЛІТЕХНІКА"

(57) Спосіб оксидативного знесірчування дизельних фракцій, що включає їх окиснення і вилучення продуктів окиснення, який **відрізняється** тим, що окиснюють повітрям прямогонні або гідроочищені дизельні фракції в реакторі барботажного типу у присутності води за співвідношення вода:дизельна фракція - 0,06-0,14 м³/м³, температури - 178-220 °С протягом 9-30 хв., вилучають спочатку тверді продукти окиснення фільтруванням, а після цього рідкі - ректифікацією та/або адсорбцією.

Корисна модель належить до нафтопереробної промисловості та може застосовуватися для одержання дизельних палив внаслідок оксидативного знесірчування прямогонних або гідроочищених дизельних фракцій.

Відомий спосіб оксидативного знесірчування дизельних фракцій, що включає їх окиснення і вилучення продуктів окиснення. Процес здійснюють у пінно-емульсійному середовищі, яке створюється внаслідок подачі повітря, при 100 °С протягом 60 хв. Для вилучення рідких продуктів окиснення використовують силікагель [Шарипов А.Х. Удаление серы из гидроочищенного дизельного топлива / Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. // ХТТМ. - 2005. - №3. - С.42-44].

Але при здійсненні цього способу необхідно використовувати дорогий окисник - пероксид водню та каталізатори - оцтову та/або сірчану кислоти. Окрім того, процес призначений для знесірчування гідроочищених дизельних фракцій і відсутня інформація про його застосування для знесірчування прямогонних дизельних фракцій.

В основу корисної моделі поставлено задачу створити спосіб оксидативного знесірчування дизельних фракцій, в якому нові умови проведення процесу дозволять одержувати дизельні палива з вмістом сірки, менше 0,2 % мас. (при використанні прямогонних дизельних фракцій), та дизельні палива з вмістом сірки, менше 0,005 % мас. (при використанні гідроочищених дизельних фракцій), без застосування каталізаторів та дорогих реагентів.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі оксидативного знесірчування дизельних

фракцій, що включає їх окиснення і вилучення продуктів окиснення, згідно з корисною моделлю, окиснюють повітрям прямогонні або гідроочищені дизельні фракції в реакторі барботажного типу у присутності води за співвідношення вода:дизельна фракція - 0,06-0,14 м³/м³, температури - 178-220 °С протягом 9-30 хв., вилучають спочатку тверді продукти окиснення фільтруванням, а після цього рідкі - ректифікацією та/або адсорбцією.

Окиснення без каталізаторів та дорогих окисників вимагає використання підвищених температур, що, своєю чергою, скорочує його тривалість. За вказаних вище умов проходить окиснення сірчистих сполук прямогонних або гідроочищених дизельних фракцій з отриманням сульфонів та сульфоксидів. При цьому відбувається також окиснення вуглеводневого середовища. Тому в процесі застосовується вода, присутність якої зменшує загальний ступінь окиснення вуглеводневого середовища, як за рахунок зміни хімізму процесу, так і за рахунок того, що утворені за присутності води феноли та третинні спирти навіть у невеликих кількостях проявляють себе як інгібітори окиснення вуглеводневого середовища. Продукти окиснення сірчистих сполук мають більші температури кипіння та полярності, ніж відповідні їм вихідні компоненти прямогонних або гідроочищених дизельних фракцій. Це дозволяє вилучати їх з рідкої фази оксидату ректифікацією та/або адсорбцією. Оскільки в ході процесу утворюються незначні кількості твердої фази (продукти реакцій окиснення та ущільнення, в основному, сірчистих сполук), то її перед ректифікацією чи адсорбцією необхідно вилучати з оксидату фільтруванням.

(13) U
(11) 61680
(19) UA

Для одержання товарних дизельних палив використовували три зразки прямогонних дизельних фракцій та один - гідроочищеної дизельної фрак-

ції, вміст сірки, % мас., у яких наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Вміст сірки у вихідних дизельних фракціях, % мас.

Широка прямогонна дизельна фракція, відібрана на ВАТ „НПК-Галичина” (ШПДФ1)	Широка прямогонна дизельна фракція, відібрана на ВАТ „Нафтохімік Прикарпаття” (ШПДФ2)	Широка прямогонна дизельна фракція, відібрана на ВАТ „Нафтохімік Прикарпаття” (ШПДФ3)	Гідроочищена дизельна фракція, відібраний на ВАТ "Укртатнафта»
0,25	0,35	0,67	0,055

Вміст загальної сірки у прямогонних та гідроочищених дизельних фракціях та отриманих дизельних паливах визначали методом спалювання в лампі за стандартною методикою (ГОСТ 19121-73).

Приклад 1

ШПДФ1 ректифікацією розділяли на вузькі фракції 160-320 °С (вміст сірки - 0,16 % мас.) та > 320 °С (вміст сірки - 0,67 % мас.). Окиснення фр. > 320 °С, отриманої з ШПДФ1, проводили повітрям за температури 220 °С, тривалості процесу - 30 хв. Після окиснення відстоюванням вилучали водну фазу та фільтруванням - тверді продукти окиснення. З отриманої рідкої фази оксидату ректифікацією вилучали рідкі продукти окиснення. Отримано знесірчену фракцію з вмістом сірки 0,31 % мас., яку змішували з вузькою фракцією 160-320 °С і отримували дизельне паливо, вміст сірки у якому становив 0,18 % мас., і відповідав вимогам до дизельних палив марки Л - 0,2-40 (ДСТУ 3868-99).

Приклад 2

Піддавали знесірчуванню ШПДФ2. Окиснення та розділення продуктів здійснювали за методикою, описаною у прикладі 1. Отримували дизельне паливо, вміст сірки у якому становив 0,20 % мас. і відповідав вимогам до дизельних палив марки Л - 0,2-40 (ДСТУ 3868-99). Умови реалізації і одержані результати наведено у табл. 2.

Приклад 3

ШПДФ3 ректифікацією розділяли на вузькі фракції 160-280 °С (вміст сірки - 0,32 % мас.) та 280-350 °С (вміст сірки - 0,87 % мас.). Окиснення

обох фракцій, відділення води та вилучення твердих продуктів окиснення здійснювали за методикою, описаною у прикладі 1. Для вилучення рідких продуктів окиснення з рідкої фази оксидату, отриманого при використанні фр. 165-280 °С, застосували адсорбцію; фр. 280-350 °С - адсорбцію та двократну ректифікацію (послідовність: ректифікація-адсорбція-ректифікація). Адсорбент - силікагель. Силікагель попередньо промивали водою, а потім сушили при 150 °С впродовж 12 год. Співвідношення силікагель:рідка фаза оксидату становило 1:1. Для десорбції знесірченого палива використовували бензол, рідких продуктів окиснення - спиртобензол. Після змішування знесірчених фракцій 160-280 °С та 280-350 °С отримували дизельне паливо, вміст сірки у якому становив 0,14 % мас. і відповідав вимогам до дизельних палив марки Л - 0,2-40 (ДСТУ 3868-99). Умови реалізації і одержані результати наведено у табл. 2.

Приклад 4

Піддавали знесірчуванню гідроочищену дизельну фракцію. Окиснення, відділення води та вилучення твердих продуктів окиснення здійснювали за методикою, описаною у прикладі 1. Вилучення рідких продуктів окиснення здійснювали адсорбцією, яку проводили за методикою, описаною у прикладі 3. Отримували дизельне паливо, вміст сірки у якому становив 0,003 % мас. і відповідав вимогам до дизельних палив виду ІІ (ДСТУ 4840:2007). Умови реалізації і одержані результати наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Умови реалізації окисаційного знесірчування та отримані результати

№ прикладу	Сировина, що піддавалася знесірчуванню	Температура, °С	Тривалість, хв.	Об'ємне співвідношення вода:дизельна фракція, м ³ /м ³	Вміст загальної сірки у знесірченому продукті, % мас.
1	Фр. > 320 °С, отримана з ШПДФ1	220	30	0,10	0,31
2	ШПДФ2	220	30	0,10	0,20
3	Фр. 160-280 °С, отримана з ШПДФ3	194	28	0,14	0,07
	Фр. 280-350 °С, отримана з ШПДФ3	178	9	0,06	0,25
4	Гідроочищена дизельна фракція	180	30	0,10	0,003

