

УДК 561.66.023

<sup>2</sup>Ж.К. Каирбеков, <sup>1</sup>Ж.К. Мылтыкбаева\*, <sup>2</sup>Ж.Х. Ташмухамбетова, <sup>1</sup>Д. Мухай<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

\*E-mail: Zhannur.myltykbaeva@kaznu.kz

### Влияние озонолиза на качество дизельного топлива в процессе гидроочистки

Изучено влияние процесса озонолиза в процессе гидрогенизации на снижение содержания серы в дизельном топливе. Предложена новая концепция предварительной обработки дизельного топлива озоном с последующей гидроочисткой на высокодисперсном никель-скелетном катализаторе с целью получения топлив с более высокими показателями качества, удовлетворяющими современным требованиям. Метод позволит снизить содержание серы в дизельном топливе на 46 %, повысить цетановый индекс на 10,5 %. Установлено улучшение фракционного состава дизельного топлива.

**Ключевые слова:** дизельное топливо, озонолиз, гидроочистка, гидрирование, гидрогенизация, сера, цетановое число, технология, катализатор.

Ж.Қ. Қайырбеков, Ж.К. Мылтықбаева, Ж.Х. Ташмұхамбетова, Д. Мұхай

#### Гидротазалау барысында дизель отындардың сапасына озонолиз үдерісінің әсері

Дизель отынның құрамындағы күкірт мөлшерінің азаюына озонолиз үдерісінің әсері зерттелінді. Қазіргі талаптарға сай сапасы биік көрсеткіштермен отындарды алу мақсаты бойынша дизель отындарды озондау және кейінгі никель қаңқалы жоғары дисперсиялық катализаторда гидротазалау жаңа тұжырымдамасы ұсынылған. Әдіс дизель отындағы күкірт мөлшерін 46 %-ға дейін төмендетуге және цетан санын 10,5 %-ға дейін жоғарылатуға мүмкіндік берді. Дизель отынның фракциялық құрамын жақсарту тағайындалды.

**Түйін сөздер:** дизель отындар, озонолиз, гидротазалау, гидрлеу, гидрогендеу, күкірт, цетан саны, технология, катализатор.

Zh.K. Kairbekov, Zh.K. Myltykbaeva, Zh.Kh. Tashmuhambetova, D.Mukai

#### Influence of ozonolysis on quality of diesel fuel at the hydrotreating process

Influence of ozonolysis on decrease of the content of sulfur in diesel fuel at the hydrogenation was studied. The new concept of preliminary processing of diesel fuel by ozone with the subsequent hydrotreating on high-disperse nickel - the skeletal catalyst for receiving of fuels with high rates meeting modern requirements is offered. The method will allow to lower the content of sulfur in diesel fuel up to 46%, to raise a cetane index to 10,5%. The improvement of fractional composition of diesel fuel is established.

**Key words:** diesel fuel, ozonolysis, hydrotreating, hydrogenation, hydrogenation, sulfur, a cetane number, technology, catalyst.

### Введение

Экологическая безопасность автомобильного транспорта является одной из наиболее актуальных проблем нашего времени. Повышение спроса на дизельное топливо сопровождается ужесточением требований к его качеству, в соответствии с которыми остаточное содержание серы в дизельных топливах не долж-

но превышать 50 ppm (Евро-2). В действующих спецификациях США, Западной Европы, Японии содержание общей серы в дизельном топливе допускается на уровне 0,005-0,035 масс. % [1].

Необходимость снижения содержания общей серы с применением традиционной технологии гидроочистки дизтоплив требует увеличения капитальных и эксплуатационных затрат. В связи с новыми, более жесткими требованиями,

предъявляемыми к качеству дизельных топлив, актуальной задачей для нефтеперерабатывающих предприятий становится разработка новых технологий. При этом основную трудность представляет получение дизельных топлив с ультранизким содержанием серы и ароматических углеводородов. Снижение содержания серы в дизельном топливе может быть достигнуто путем гидроочистки, проводимой в более жестких условиях - высоких температуре и давлении.

В связи с этим становится актуальным поиск альтернативных технологий переработки дизтоплив, которые в значительной степени позволили бы снизить расходы на их гидроочистку. Указанная цель может быть достигнута как подбором нового, более эффективного катализатора, так и путем применения технологии предварительного озонирования топлив.

С этой целью было проведено исследование влияния предварительного озонолиза дизтоплива, полученного прямой перегонкой нефти месторождения «Жанажол», на показатели его качества в процессе последующей гидроочистки.

### Эксперимент

В качестве объекта исследования была взята дизельная фракция прямой перегонки нефти месторождения «Жанажол».

В качестве катализатора процесса гидроочистки был использован Ni-скелетный катализатор. Ранее в лаборатории «Комплексной переработки угля» НИИ НХТ и М при КазНУ имени аль-Фараби была показана эффективность Ni-скелетного катализатора для повышения качества моторных топлив, полученных из угля и нефти [2]. Поэтому, в целях улучшения качества дизельного топлива был исследован этот катализатор.

Процесс гидрирования дизельного топлива проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в стеклянном термостатируемом реакторе типа «утка», соединенном с потенциометрическим устройством. Кинетический режим обеспечивали интенсивным перемешиванием (300 - 400 качаний в минуту), количество жидкости в реакторе объемом 180 см<sup>3</sup> не превышало 40 см<sup>3</sup>. Скорость реакции гидрирования рассчитывали по изменению объема водорода, в термостатируемой стеклянной бюретке, соединенной с реактором.

С целью установления углеводородного состава исходного дизельного топлива прямой перегонки нефти месторождения Жанажол, а также продуктов его озонирования и гидрирования образцы были исследованы методом ИКС на ИК-спектрометре Spectrum-65 фирмы PERKIN ELMER Фурье при частотах 4000 - 450 см<sup>-1</sup>. Кристаллические образцы были приготовлены в виде таблеток с бромидом калия.

Процесс озонирования дизельных фракций прямой перегонки проводили на озонаторе ЕУИА 941.711.001 № 143-94 в интервале времени 30-90 минут, варьируя скорости подачи озонно-воздушной смеси 0,125 л/мин; 0,250 л/мин; 0,5 л/мин.

Определение фракционного состава дизельного топлива проводили на аппарате АРН-ЛАБ-02, предназначенном для определения состава нефтяных фракций, согласно ГОСТ 2177-99, ISO 3405, ASTM D 86.

Определение цетанового индекса дизельного топлива проводили расчетным путем согласно ГОСТ 27768-88, основанном на плотности жидкости и температуре кипения 50 %-ой фракции по ГОСТ 2177-82.

Определение температур помутнения, застывания и предельного застывания дизельного топлива проводили на аппарате ИНПН «КРИСТАЛЛ» согласно стандарту ISO 9001.

Определение плотности дизельного топлива проводили с помощью пикнометра при 20 °С. Йодное число определяли по стандартной методике. Определение серы в составе дизельного топлива производили по ГОСТ Р 51947-2002, ASTM D 4294-98 на аппарате Спектроскан S.

Определение сравнительных отклонений результатов анализа производили согласно ГОСТ. За результат анализа брали среднее арифметическое значение, рассчитанное до нормативной точности двух параллельных опытов при уровне проверенной вероятности между двумя параллельно проведенными опытами 95 %, что не превышало значений, указанных в государственном стандарте.

### Результаты и обсуждение

В ходе проведения процессов озонолиза и последующей гидроочистки были определены

основные физико-химические показатели и углеводородный состав дизтоплива, полученного из нефти месторождения «Жанажол».

Данные по определению физико-химических свойств исходного и гидрированного дизельного топлива из нефти месторождения «Жанажол» приведены в таблице 1.

Цетановый индекс, показывающий качество исходного дизельного топлива составил - 51,9. Показатель, характеризующий полное сгорание дизельного топлива, 50 %-й и 90 %-й возгонки 220 °С и 270 °С. Температуры, определяющие классификацию дизеля, время кристаллизации парафинов в дизеле и характеризующие эксплу-

атационную продолжительность – температуры помутнения, фильтрации и застывания дизельного топлива составили -30,3; -36,1; -42,2, соответственно. Плотность дизельного топлива составила 0,801 кг/м<sup>3</sup>. Содержание серы в исследуемом дизтопливе составило 0,1000.

После гидрирования исходного дизтоплива отмечено снижение содержания серы до 0,0240, увеличение цетанового числа до 52,6; незначительное увеличение температур 50 %-ной и 90 %-ной возгонки фракций, повышение температуры начала кипения, снижение температур помутнения, фильтрации и застывания, содержания олефинов.

**Таблица 1** – Качественные показатели исходного и гидрированного прямоперегонного дизельного топлива (ДТ) месторождения «Жанажол»

Показатели	Исходное ДТ	Гидрированное ДТ
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	0,801	0,803
Йодное число	28,8	28,0
Цетановый индекс	51,9	52,6
Показатель преломления, $n_D$	1,446	1,445
Температура помутнения, °С	-30,3	-30,5
Температура фильтрации, °С	-36,1	-36,2
Температура застывания, °С	-42,2	-42,7
Количество серы	0,1000	0,0240
Объем поглощенного водорода, $\frac{\sum V_{O_2}}{2}$ , см <sup>3</sup>	-	58,99
Начало кипения	147	166
Температура 50%-ной возгонки, °С	220	225
Температура 90%-ной возгонки, °С	270	273

Как следует из данных спектрального анализа исследуемые дизтоплива неравнозначны по своему углеводородному составу. ИК-спектры дизельного топлива, полученного прямой перегонкой нефти месторождения «Жанажол», характеризуются полосами поглощения в области частот 3000-2800 см<sup>-1</sup> (алканы), 1460,29 см<sup>-1</sup> (арены), 1377,63 см<sup>-1</sup> (метилбензолы), 722,55 см<sup>-1</sup> (цис-диены).

Интенсивность полос поглощения алканов в ИК-спектрах дизельных фракций, после их гидрирования, отмечена в области частот поглощений 2955,93; 2956,06; 2956,04; 2955,96 см<sup>-1</sup>. А полосы поглощения средней интенсивности видны в области частот поглощений 2855,07; 2855,11; 2855,05; 2855,10 см<sup>-1</sup>. Также в ИК-спектрах можно увидеть полосы поглощения высокой, средней и слабой интенсивности, соответствующие ареновым группам в области частот 1460,29;

1460,10; 1460,22; 1460,16  $\text{см}^{-1}$ . Обнаружены полосы поглощения метилбензола при 1377,63; 1377,68; 1377,65; 1377,6  $\text{см}^{-1}$ ; цис-диеновые группы, встречающиеся в составе дизельного топлива, обнаружены в области частот 722,55; 722,63; 722,47; 722,56  $\text{см}^{-1}$ .

Как известно озонирование является одним из нетрадиционных методов удаления серы из нефтяных фракций и основано на присоединении озона к серасодержащим соединениям и полициклическим аренам, находящимся в составе дизельных фракций [3,4]. Реакция озона с

органическими соединениями проходит быстро и с низкой энергией активации при температуре близкой к комнатной, поэтому в работе проведено исследование процесса удаления серы из дизельного топлива озono-воздушной смесью при комнатной температуре и атмосферном давлении с выделением серасодержащих соединений.

Данные по озонолу и последующему гидрированию дизтоплива из нефти месторождения Жанажол приведены в таблице 2.

**Таблица 2** – Качественные показатели озонированного с последующим гидрированием прямоперегонного дизельного топлива (ДТ) месторождения «Жанажол»

Показатели	Гидрированное ДТ после озонолу								
	0,125 л/мин			0,25 л/мин			0,5 л/мин		
	30 мин	60 мин	90 мин	30 мин	60 мин	90 мин	30 мин	60 мин	90 мин
Плотность при 20°C, $\text{кг/м}^3$	0,798	0,797	0,799	0,800	0,800	0,799	0,799	0,798	0,798
Йодное число	26,4	21,2	24,2	23,8	23,0	23,2	24,4	22,0	22,2
Цетановый индекс	54,6	55,05	54,9	54,5	54,8	54,9	54,9	55,01	55,02
Показатель преломления, $n_D$	1,445	1,448	1,446	1,445	1,445	1,446	1,445	1,446	1,447
Температура помутнения, °C	-27,0	-33,9	-29,2	-30,2	-28,2	-28,2	-28,2	-29,1	-28,2
Температура фильтрации, °C	-34,7	-36,5	-36,1	-35,7	-34,9	-35,9	-35,7	-35,3	-35,9
Температура застывания, °C	-40,7	-43,4	-41,4	-41,9	-42,0	-41,1	-41,0	-41,4	-42,4
Количество серы	0,0080	0,0040	0,007	0,019	0,020	0,019	0,016	0,019	0,022
Объем поглощенного водорода, $\frac{\sum V_0}{2} \text{ см}^3$	59,55	70,4	69,0	60,2	63,9	66,0	63,88	66,5	67,3
Начало кипения	167	175	174	160	166	169	170	169	171
Температура 50%-ной возгонки, °C	235	248	248	236	235	238	232	235	239
Температура 90%-ной возгонки, °C	273	281	280	274	276	279	278	280	281

Исходя из табличных данных, можно отметить изменение всех физико-химических показателей дизельного топлива. Выявлено возрастание цетанового индекса по сравнению с исходным и гидрированным дизтопливом (таблица 1) в предварительно озонированных и гидрированных фракциях дизтоплива (таблица 2). Причем, по мере повышения скорости подачи

смеси озон-воздух цетановый индекс увеличился в ряду:  $54,5 < 54,6 < 54,8 < 54,9 < 55,01 < 55,02 < 55,05$ . Отмечено заметное снижение показателя плотности:  $0,803 > 0,801 > 0,800 > 0,799 > 0,798 > 0,797$  (таблицы 1–2). Соответственно, если йодное число в исходном дизельном топливе было 28,8, то после гидрирования стало 28,0, а после озонирования и последующего ги-

дирования снизилось еще до 26,4 (0,125 л/мин, 30 мин) > 22,0 (0,5 л/мин, 60 мин) > 26,4 (0,125 л/мин, 30 мин). По мере увеличения объемной скорости подачи озono-воздушной смеси повысился поглощенный объем общего водорода. Если при прямом гидрировании поглощенный объем общего водорода составил 58,99, то при гидрировании после озонирования он повысился до 59,55 (0,125 л/мин, 30 мин); 63,88 (0,5 л/мин, 30 мин) и 70,4 (0,125 л/мин, 60 мин). Отмечено улучшение фракционного состава дизельного топлива в зависимости от изменения цетанового числа.

Наблюдалось повышение «температуры первой капли», характеризующее начало кипения фракций в процессе озонирования, °C: 147 > 160 > 166 > 167 > 169 > 170 > 171 > 174 > 175.

Сравнение результатов спектрального анализа исходного дизельного топлива, после гидрирования и озонирования с последующим гидрированием показало отклонение полос поглощения, соответствующих алифатическим углеводородам состава  $\text{C}_n\text{H}_x$ . Это можно объяснить изменением физико-химических показателей озонированных с последующим гидрированием дизельных топлив (таблица 3).

**Таблица 3** – Результаты ИКС-анализа углеводородного состава исходного, гидрированного и озонированного с последующим гидрированием дизельного топлива месторождения «Жанажол»

Углеводороды соответственно их частотам поглощения	ДТ исходное	ДТ – гидрированное, озонированное с последующим гидрированием		
		гидрированное	оз./гидрированное ( $\nu_{\text{оз.}} = 0,125 \text{ л/мин}$ , $\tau_{\text{оз.}} = 60 \text{ мин}$ )	оз./гидрированное ( $\nu_{\text{оз.}} = 0,5 \text{ л/мин}$ , $\tau_{\text{оз.}} = 30 \text{ мин}$ )
$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{ас}}$ , алканы	2955,93	2956,06	2956,04	2955,96
$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$ , алканы	2855,07	2855,11	2855,05	2855,10
$\nu \text{ C-C(аром.)}$ , арены	1460,29	1460,10	1460,22	1460,16
$\delta_{\text{CH}_2}^{\text{с}}$ , метилбензолы	1377,63	1377,68	1377,65	1377,63
$\delta = \text{CH}$ , <i>цис</i> -диены	722,55	722,63	722,47	722,56

Как следует из результатов исследований, по мере повышения скорости подачи озono-воздушной смеси процесс озонирования происходит более глубоко, что приводит к заметному изменению физико-химических свойств дизельных фракций. При озонировании дизельного топлива в интервале, испытываемых скоростей, максимальное количество водорода поглощено при скорости 0,125 л/мин и времени 60 мин. Дизельное топливо, озонированное при этих условиях показало более высокие качественные результаты по сравнению с гидрированным дизтопливом без предварительного озонирования.

Отмечено возрастание цетанового индекса от 51,90 до 55,05; снижение показателя преломления. После озонирования гидрированного ди-

зельного топлива существенно снизились температуры застывания, помутнения и фильтрации. В зависимости от условий озонирования отмечено существенное изменение йодных чисел дизельных топлив и их плотности.

### Заключение

Таким образом, предварительная обработка дизельного топлива озонированием позволяет проводить процесс его гидрирования более глубоко. В результате обработки дизельного топлива озono-воздушной смесью достигается снижение количества серы по сравнению с первоначальным на 46 %.

На основании проведенных исследований предложен новый способ обработки дизельного

топлива при низком давлении озонированием с последующей гидроочисткой на высокодисперсном никель-скелетном катализаторе с целью по-

лучения дизельного топлива с более высокими показателями качества, удовлетворяющими требованиям Евростандартов.

### Литература

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. Деароматизация прямогонных дизельных дистиллятов при умеренном давлении водорода // Химия и технология топлив и масел, – 1996. – № 6. – С. 13- 14.
2. Айты Қ., Суймбаева С.М., Каирбеков Ж.К., Мылтыкбаева Ж.К. Модифицирленген никель қаңқалы катализаторында бензин фракциясын гидротазалау // Мир науки – Алматы, 2010. –107 с.
3. Мұқталы Д., Сарсенова А., Қайырбеков Ж.Қ., Мылтыкбаева Ж.К. Жанажол мұнайынан алынған дизель отынына озонның әсерін зерттеу. // Молодежь и инновации в области химии. КБТУ. – Алматы, 2011. – 81с.
4. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Сазонов Д.С., Самойленко С.А. Изменение группового углеводородного состава легкого газойля каталитического крекинга под действием озона // Доклад на 30-ом семинаре: Озон и другие экологически чистые окислители/ Наука и технологии. – Москва, 2008. – С. 125-127.

### References

1. Kamynskiy E.F., Havkin V.A., Kurganov V.M. Dearomatization of once-run diesel distillate by moderate pressure of hydrogen. [Dearomatyzatsiya pryamogonnykh dizelnykh distillyatov pri umerennom davlenii vodoroda]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel – Chemistry and technology of fuels and oils*, 1996, no 6. P.13-14.
2. Ayity K., Suimbaeva S.M., Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K. The hydrotreating of petrol's fractions modified from nicel-constructional catalysts. [Modifitsirlengen nikel kankaly katalytsatorynda benzyn fraktsiyasyn gydrotazalau]. *Mir nauki Conf., Almaty*, 19-22 April, 2010. P.107.
3. Mukhtaly D., Sarsenova A., Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K. The analysis impact of ozonization to diesel fuel received of oil Zhanazhol. [Zhanazhol munainan alyngan dizel otyynyna ozonnyn aseryn zertteu] *Molodezh I innovatsii v oblasti chimii, KBTU, Almaty*, 17-18 March, 2011. – P.81.
4. Likhterova N.M., Lunin V.V., Sazonov D.S., Samoylenko S.A. Change group of hydrocarbon solution light catalytic cracing unter action of ozone. [Izmenenie gruppovogo uglevodorodnogo sostava legkogo gazoylya katalyticheskogo kreringa pod deystviem ozona]. *Report of the 30 seminar Ozon and other pollution-free oxidants. Sience and technology. Moscow*, 2008. – P. 125-127.