



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

(19) KZ (13) B (11) 34095

(51) C10G 45/00 (2006.01)

C10G 45/24 (2006.01)

C10G 49/00 (2006.01)

МИНИСТЕРСТВО ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21) 2018/0640.1

(22) 14.09.2018

(45) 20.03.2020, бюл. №11

(72) Бойко Галина Ильясовна; Сармурзина Раушан Гайсиевна; Карабадин Узакбай Сулейменович; Тиесов Данияр Суиншликович; Любченко Нина Павловна; Набидоллаев Серикболсын Есмагзмович; Бойко Елена Анатольевна

(73) Некоммерческое акционерное общество "Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева"

(56) ЕА 201791207 А1, 29.07.2017

В.А.Проскурякова, А.Е.Драбкина. Химия нефти и газа. 1981. Стр.301-303

RU 2575120 С2, 10.02.2016

RU 2561725 С2, 10.09.2015

(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СЕРЫ ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

(57) Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к способам удаления серы из нефтяного сырья, например, гудрона. Способ включает контактирование указанного сырья с алюминий-содержащим реагентом, в качестве которого

используют алюминиевый сплав. Указанное сырье предварительно нагревают, смешивают с органическим растворителем и добавляют воду. Алюминиевый сплав вводят в водный слой, затем полученную смесь перемешивают и отделяют соли цветных металлов фильтрованием. Согласно изобретению алюминиевый сплав содержит компоненты в следующем соотношении, (мас.%): индия 0,1 - 5, галлия 0,1 - 5, олова от 0,1 - 5, остальное алюминий. Нефтяное сырье нагревают до температуры 60°C. Массовое соотношение нефтяное сырье: растворитель составляет от 1:1 до 1:4. Массовое соотношение нефтяное сырье: вода составляет 1:1, при этом вода имеет температуру 70-100°C. Алюминиевый сплав, вводят в нефтяное сырье при их массовом соотношении 1:100, соответственно. Лучшие результаты по извлечению цветных металлов на адсорбенте, который является продуктом гидролиза алюминиевого сплава, получают при использовании в качестве растворителей гептана и бензола и температуре 80°C. Степень удаления серы достигает 64,9%.

(19) KZ (13) B (11) 34095

Изобретение относится к области нефтедобывающей промышленности, в частности, к способам удаления серы из нефтяного сырья (тяжелых нефтей, битумов, гудронов и других продуктов переработки нефти).

Известно, что нефть и нефтепродукты могут содержать значительное количество серы, которые осложняют процессы их транспортировки и переработки. Очистка нефти и нефтепродуктов от серы возможна с реализацией различных вариантов экстракционного процесса. Широко применяется гидроочистка - процесс химической конверсии серы в серосодержащих соединениях в сероводород на катализаторах в среде водорода при высоких давлениях и температуре. Применяются технологии каталитического обессеривания, сочетающие окисление серосодержащих соединений с последующей адсорбцией.

Известен способ очистки нефти, нефтепродуктов и газоконденсата (патент РФ №2087520, публ. 21.09.1994 г.) путем обработки их при температуре 0-90°C смесью азотной кислоты и соединений, выбранных из ряда: моноэтаноламин, диметилбензиламин, гексаметилендиамин, диметилформамид, карбамид, диоксан и этиленгликоль. Соотношение азотной кислоты и соединений (образующих с ней соли), выбранных из вышеуказанного ряда, варьируют в пределах: 1:(0,5-2,0) Азотную кислоту используют в количестве (0,05-1,0) моль на 1 моль меркаптановой серы. В качестве недостатков данного способа следует отметить: безвозвратные потери дорогой азотной кислоты (восстанавливается до азота и воды); низкие скорости демеркаптанации (от 10 минут до нескольких суток - 7-10). Способ позволяет очищать нефтепродукты только с низким содержанием серы (от 0,4 до 1,0%).

Известен способ выделения серы из тяжелой нефти и нефтяного сырья (пат. РФ № 2394874, публ. 26.09.2017), в котором осуществляют контактирование нефтепродуктов с осажденной медью на железной загрузке, отделение загрузки и последующее растворение выделенных соединений серы в растворителе. Способ реализуют в потоке нефти или нефтепродуктов, подаваемого «снизу-вверх», и потока железной загрузки с осажденной медью, подаваемого «сверху-вниз». Образующуюся динамическую гетерогенную систему «жидкость-твердое» обрабатывают ультразвуком с частотой 10-25 кГц и мощностью 1-3 кВт. Технический результат - возможность переработки нефти с высоким содержанием серы (S более 5%), до содержания серы в очищенном продукте - 0,005%. Однако способ сложен в аппаратном оформлении.

Известен также метод очистки нефтепродуктов (керосиновой и дизельной фракций) от серосодержащих соединений (патент РФ №2171826; публ. 09.08.2000 г.) посредством адсорбции в центробежном поле (во вращающемся барабане). Массовое соотношение «адсорбент: нефтепродукт» поддерживают в пределах (1,5-2,0):1. Число оборотов вращения ротора барабана 2000-2500 об./мин. Время вращения 30-40 минут. В качестве

адсорбента используют: силикагель, марки АСК или окись алюминия, марки К-6. Недостатками данного способа являются: применимость только для нефтепродуктов с относительно низким значением исходного содержания серы в нефтепродуктах (не более 2,0%); длительность сорбции и высокая стоимость сорбентов; сложное аппаратное оформление.

Известен также способ получения малосернистого дизельного топлива (патент РФ №2005765, публ. 15.01.1994 г.) путем гидроочистки дизельных фракций при повышенной температуре в присутствии алюмокобальтомолибденового катализатора. При этом используют слой катализатора с диаметром гранул 3,2-4,0 мм в смеси с элементарной серой. Гидроочистку проводят дополнительно в присутствии последовательно расположенных слоев окисного цеолитсодержащего катализатора с диаметром гранул 2,0-3,2 мм и окисного алюмокобальтомолибденового катализатора, взятых в массовом соотношении 1:1,3-8,0 и предварительно активированных в среде водородосодержащего газа при 350-400°C. Недостатками данного способа являются: использование дорогостоящих компонентов в качестве катализатора; сложность и дороговизна процесса гранулирования - активации в среде водородосодержащего газа при 350-400°C и выдерживания требуемого соотношения во время всего техпроцесса.

Описан способ очистки углеводородного сырья от серы и/или сернистых соединений, который включает их окисление при контактировании углеводородного сырья с рабочим реагентом, разделение смеси, полученной в результате контактирования углеводородного сырья с рабочим реагентом с получением очищенного углеводородного сырья (патент РФ 2325427 публ.27.05.2008). Причем перед окислением углеводородное сырье обрабатывают отрицательным электромагнитным полем, а после окисления, где в качестве рабочего агента применяют кислород, в поток углеводородного сырья подают с активным перемешиванием водородосодержащий реагент в объемной пропорции к углеводородному сырью, не превышающей 1:50. Далее поток этой смеси диспергируют и отстаивают перед разделением и дополнительным отбором выделившихся газа и осадка. Недостатком способа является сложность технологии очистки углеводородного сырья от серы и сернистых соединений.

Известен электрохимический способ очистки нефти (пат. РФ №2462501, публ. 27.09.2012), в котором сырая нефть поступает в первый электролизер для демееталлизации исходной нефти, затем обрабатываемая нефть подается во второй электролизер для извлечения серы, при этом обработку сырой нефти в потоке проводят электрохимически на переменном асимметричном токе. Недостатком способа является его двустадийность и недостаточная эффективность очистки нефтепродуктов.

Наиболее близким способом по технической сути к заявляемому, является способ удаления серы из нефтяного сырья, в котором нагретый гудрон направляют в реактор, имеющий две секции, каждая номинальным объемом 0,5 л. (Нефть и газ, 2017.3(99) с. 108-117) Реактор заполнен цеолитным химадсорбентом, представляющим собой алюмосиликат, содержащий нанопорошок редких металлов. Во второй реактор добавляют наноуглеродный материал для доизвлечения сернистых соединений. Нанопорошок с субмикронным зерном получают методом золь-гель синтеза. Температура в реакторе составляет 220-380°C, давление 01-05Мпа. Продолжительность обработки составляет 2-4 часа. Способ характеризуется степенью извлечения серы 45,2-51,6%.

Однако способ, принятый за прототип, имеет недостатки, обусловленные сложностью его осуществления - при повышенном давлении, температуре и применении специально синтезированного катализатора.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка простого в реализации способа удаления серы из нефтяного сырья с высокой эффективностью.

Техническим результатом является упрощение способа удаления серы из тяжелого нефтяного сырья и снижение его энергоемкости.

Технический результат достигается способом удаления серы из нефтяного сырья, включающий контактирование указанного сырья с алюминий-содержащим реагентом. Согласно изобретению в качестве алюминий-содержащего реагента используют алюминиевый сплав, указанное сырье предварительно нагревают, смешивают с органическим растворителем и добавляют воду, причем алюминиевый сплав вводят в водный слой, затем полученную смесь перемешивают и отделяют образовавшийся серосодержащий осадок фильтрованием. Согласно изобретению алюминиевый сплав содержит компоненты в следующем соотношении, (мас.%): индия 0,1-5, галлия 0,1-5, олова от 0,1-5, остальное алюминий. Тяжелое нефтяное сырье нагревают до температуры 60°C. Массовое соотношение нефтяное сырье: растворитель составляет от 1:1 до 1:4. Массовое соотношение нефтяное сырье: вода составляет 1:1. Воду добавляют с температурой 70-100°C. Алюминиевый сплав, вводят в нефтяное сырье при их массовом соотношении 1:100, соответственно. Смесь перемешивают в течение 0,5-3-х часов.

Новизну способа удаления серы из нефтяного сырья определяет использование алюминиевого сплава, который содержит (мас%) индия 0,1-5,0, галлия 0,1-5,0, олова 0,1-5,0, алюминий - остальное. Получение сплава описано в А.С. СССР №535364. Сплав используют в виде порошка, который стабилен на воздухе.

Способ удаления серы из тяжелого нефтяного сырья включает контактирование компонентов, при котором происходит взаимодействие указанного алюминиевого сплава с водой и гудроном в среде

растворителей. Процесс сопровождается значительным термогазохимическим эффектом. Алюминиевый сплав взаимодействует с водной фазой с выделением водорода и тепла. В результате выделения атомарного водорода в реакционной смеси происходит ряд химических взаимодействий, в результате которых происходит гидрокрекинг нефтяного сырья. Алюминиевый сплав, гидролизует под действием воды с образованием гидрокисей и солей, которые являются адсорбентом для серы и ионов цветных металлов. Образующиеся твердый осадок содержит различные соли и серу, который отделяют фильтрованием.

Удаление серы из нефтяного сырья осуществляли на образцах гудрона и мазута ТОО «ПНХЗ», а также гудрона и мазута ТОО «АНПЗ».

Сведения, подтверждающие возможность осуществления способа. Пример 1.

Анализ гудронов и мазутов на содержание серы и металлов до и после обработки осуществляют рентгенофлуоресцентным методом на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios FAST параллельного типа с дисперсией по длине волны для экспресс-анализа химического состава проб от В до U. По результатам анализа в составе гудрона содержатся следующие элементы: S, Ca, V, Na, Ni, Zn, Fe, Cr. Состав гудрона Павлодарского нефтеперерабатывающего завода (ТОО «ПНХЗ») приведен в таблице 1.

Процесс обессеривания контролировали также химическим методом в соответствии с методикой ГОСТ 1437-56, описанной также в источниках: Рыбак Б.М. анализ нефти и нефтепродуктов М., ГНТИ нефтяной и горнотопливной литературы, 1962, с.413-414; Беянин Б.В. Эрих В.И. Технический анализ нефтепродуктов и газа, учебное пособие для техникумов, 4-е изд. Л.Химия, 1979 стр.224.

Удаление серы из нефтяного сырья осуществляют следующим образом. Гудрон в количестве 100г подогревают до температуры 60°C, растворяют в 200г бензола. Затем добавляют 100г воды при 70°C. В образовавшийся нижний водный слой вводят 1 г алюминиевого сплава и перемешивают в течение 1 часа. Полученную смесь отфильтровывают, растворитель отгоняют. Очищенный гудрон содержит следующие элементы в количествах, представленных в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что после обработки гудрона алюминиевым сплавом уменьшилось содержание серы и металлов. Так, содержание в гудроне серы уменьшилось с 2,642% до 1,716%. Степень обессеривания гудрона, определенная как отношение количества удаленной серы (%) к исходному содержанию, составляет 35%.

Примеры 2-8 осуществляли в соответствии с примером 1 при значениях параметров способа, приведенных в таблице 3.

Содержание серы в исходном гудроне в опыте №1 составляло 2,642%, в опыте №2 и 3-1,03%.

Аналогичные исследования проведены на гудроне ТОО «Атырауского нефтеперерабатывающего завода» (ТОО «АНПЗ»), а

также на мазуте ТОО «ПНХЗ». Во всех опытах температуру поддерживают 80°C в течение часа, скорость перемешивания составляет 400 об/мин.

Лучшие результаты по извлечению серы из гудронов на адсорбенте, который является продуктом гидролиза алюминиевого сплава, получают при использовании в качестве растворителей уайтспирит, бензола и гептана (таблицы 3 и таблицы 4) и температуре 80°C.

Степень обессеривания гудрона достигает значений 21-51% в зависимости от состава исходного гудрона и используемого растворителя. Увеличение содержания сплава на основе алюминия несколько увеличивает степень обессеривания гудронов, но снижает общую экономическую эффективность процесса.

В таблицах 5 и 6 представлены результаты по удалению серы из мазутов и шламов ТОО «АНПХ» и мазута ТОО «ПНХЗ».

Как следует из результатов таблиц 5 и 6 лучшим растворителем для обессеривания мазутов в присутствии алюминиевого сплава является уайтспирит, при котором степень обессеривания

составляет 41-65%. Обработки нефтяного шлама уайтспиритом и алюминиевым сплавом по предлагаемому способу позволяет достичь его обессеривания до 98%.

Таким образом, предлагаемый способ удаления серы из тяжелого нефтяного сырья, а именно, гудрона, мазута, нефтяного шлама, с применением активированных сплавов алюминия, который содержит (масс%) индия 0,1-5,0, галлия 0,1-5,0, олова 0,1-5,0, является более экономичным по сравнению со способом по прототипу. Способ не требует высоких температур и специального оборудования. Кроме того, предлагаемый способ осуществляется более чем в два раза быстрее. Адсорбент, образующийся при гидролизе алюминиевого сплава, концентрирует серу, эффективно очищает нефтяное сырье. Обработанное тяжелое нефтяное сырье содержит незначительное содержание серы и металлов, что позволяет его использовать для дальнейшей переработки в целевой продукт.

Таблица 1

Содержание элементов, %								
V	Ni	Na	Si	Ca	Cr	Fe	S	O
0,1811	0,1034	0,012	0,004	0,053	0,008	0,019	2,642	31,075

Таблица 2

Содержание элементов, %								
V	Ni	Na	Si	Ca	Cr	Fe	S	O
0,017	0,008	0,02	0,012	0,047	-	0,012	1,716	27,757

Таблица 3

№ оп	Масса гудрона, г	Масса, Растворитель, г		Объём воды, мл	Масса AL-сплав, г	Содержание серы в гудроне после обработки, %	Степень обессеривания, %
1	25	Бензол	50	25	0,25	1,716	35,0
2	25	Уайтспирит	100	25	0,25	0,80	22,4
3	25	Уайтспирит	25	25	0,25	0,81	21,4

Таблица 4

№ оп	Масса гудрона, г	Растворитель, Масса, г		Объём воды, мл	Масса AL-сплав, г	Содержание серы в гудроне после обработки, %	Степень обессеривания, %
1	25	Гептан	25	25	0,25	0,34	27,6
2	25	Толуол	25	25	0,25	0,29	38,3
3	25	Уайтспирит	25	25	0,25	0,23	51,1

Таблица 5

№ оп	Масса мазута, г	Растворитель, Масса, г		Объём воды, мл	Масса AL-сплав, г	Содержание серы в мазуте после обработки, %	Степень обессеривания, %
1	25	Толуол	25	25	0,25	0,30	37,5
2	25	Уайтспирит	25	25	0,25	0,17	64,6
	Масса шлама, г	Растворитель	Масса, г	Объём воды	Масса AL-сплав	Содержание серы в мазуте после	Степень обессеривания, %

						обработки сплавам	
3	25	Уайтспирит	25	25	0,25	0,008	98,1

Таблица 6

№ оп	Масса мазута, г	Растворитель, Масса, г		Объём воды, мл	Масса AL-сплав, г	Содержание серы в мазуте после обработки, %	Степень обессеривания, %
1	25	Толуол	25	25	0,25	0,74	27,4
2	25	Растворитель 646	25	25	0,25	0,76	25,5 !
3	25	Уайтспирит	25	25	0,25	0,60	41,2

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ удаления серы из нефтяного сырья, включающий контактирование указанного сырья с алюминийсодержащим реагентом, *отличающийся* тем, что в качестве алюминийсодержащего реагента используют алюминиевый сплав, нефтяное сырье предварительно нагревают, смешивают с органическим растворителем и добавляют воду, причем алюминиевый сплав вводят в водный слой, затем полученную смесь перемешивают и отделяют образовавшийся серосодержащий осадок фильтрованием.

2. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что алюминиевый сплав содержит компоненты в следующем соотношении, (мас.%): индия 0,1-5, галлия 0,1-5, олова от 0,1-5, остальное алюминий.

3. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что нефтяное сырье нагревают до температуры 60°C.

4. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что массовое соотношение нефтяное сырье: растворитель составляет от 1:1 до 1:4.

5. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что массовое соотношение нефтяное сырье: вода составляет 1:1.

6. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что воду добавляют с температурой 70-100°C

7. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что алюминиевый сплав, вводят в нефтяное сырье при их массовом соотношении 1:100, соответственно.

8. Способ по п.1, *отличающийся* тем, что смесь перемешивают в течение 0,5-3-х часов.