



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **101371** (13) **C2**
(51) МПК (2013.01)
C10G 29/00
C10G 32/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2010 15726	(72) Винахідник(и): Контар Олександр Якимович (UA), Валєвахін Геннадій Миколайович (UA), Дохов Олександр Іванович (UA), Галєєв Енвер Рахімжанович (UA), Толстих Олександр Іванович (UA)
(22) Дата подання заявки: 27.12.2010	(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ, пр. Леніна, 14, м. Харків, 61166, Україна (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.03.2013	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 22956 U, 25.04.2007 UA 22957 U, 25.04.2007 RU 2235114 C1, 27.08.2004 RU 2324242 C2, 27.02.2008 RU 2301252 C2, 20.02.2007 US 2009139903 A1, 04.06.2009 US 5055180 A, 08.10.1991 WO 0148119 A1, 05.07.2001 WO 2006096160 A2, 14.09.2006
(41) Публікація відомостей про заяву: 10.07.2012, Бюл.№ 13	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.03.2013, Бюл.№ 6	

(54) СПОСІБ ЗМЕНШЕННЯ ВМІСТУ СІРКИ В РІДКИХ ВУГЛЕВОДНЯХ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО РЕАЛІЗАЦІЇ**(57) Реферат:**

Винахід належить до області знесірчення рідких органічних вуглеводнів природного й синтетичного походження. Пропонований спосіб безперервного знесірчення рідких вуглеводнів включає змішування рідкого вуглеводню і водного розчину карбоксиметилцелюлози, який містить іони із групи: калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь або залізо, для активації процесу використовують електромагнітну енергію НВЧ діапазону, якою вибірково впливають на багатокомпонентне середовище в камері, у вигляді резонатора, обробляють багатокомпонентне середовище в гідродинамічному диспергаторі. Пристрій для безперервного знесірчення рідкого вуглеводню містить пристрій прийому й змішування вихідних компонентів, камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив за допомогою резонатора, у який подають електромагнітну енергію від НВЧ генератора, розподільний пристрій для відокремлення водного й органічного компонентів, гідродинамічний диспергатор. Технічний результат: збільшення ефекту знесірчення.

UA 101371 C2



Винахід належить до області знесірчення рідких органічних вуглеводнів природного й синтетичного походження, які знаходять широке застосування як паливо для теплових установок, двигунів внутрішнього згорання й сировини для виробництва лікарських препаратів і компонентів парфумерної промисловості.

Наявність сірки в паливі приводить до забруднення навколишнього середовища діоксидом сірки, отруєнню каталітичних блоків автомобільних двигунів.

Найбільш відомим способом зменшення концентрації сірки в паливах є гідрознесірчення [1].

Відомий "Спосіб гідроочищення дизельного палива" (Патент РФ №233958 МПК ІЗ 10 G 65/00, опубл. 10.05.2008 р.). Технічним результатом гідрознесірчення по цьому способу є збільшення глибини знесірчення дизельного палива на 3-6 %.

Однак, даний спосіб реалізується при підвищених температурі і тиску та рециркуляції з використанням громіздкого устаткування, що знижує його ефективність.

Інший напрямок по зменшенню вмісту сірки в рідких вуглеводнях орієнтований на використання твердих каталізаторів. Відомий каталітичний спосіб знесірчення, який базується на застосуванні каталізаторів з високою механічною міцністю й термостійкістю, активність яких забезпечується введенням промоторів (Патент РФ №2336126 МПК B01J23/80, B01J37/04, опубл. 20.10.2008 р.). Як промотори, можуть бути використані речовини, що містять активні метали, які повинні бути рівномірно розподілені в активній поверхні каталізатора й можуть багаторазово витримувати регенерацію від адсорбованої сірки.

Однак, виготовлення каталізатора, його регенерація є складними технологічними процесами, а підтримка постійної активності каталізатора вимагає постійного введення нових порцій свіжого каталізатора, що здорожує спосіб у цілому.

Відомий спосіб окисного знесірчення викопних палив за допомогою ультразвуку (патент РФ 2235754 МПК⁷ C10G27/12, 310G32/00, опубл. 10.09.2004 р.).

Недоліком способу, що знижує його ефективність, є те, що тіофени, містяться в рідких вуглеводнях, практично не піддаються окисному впливу.

Найбільш близьким по сукупності ознак до способу, що заявляється, є спосіб ультразвукового знесірчення викопних палив у присутності діалкілових ефірів (Патент РФ №2287551 МПК C10G29/22, C10G32/00 (2006.01, опубл. 20.11.2006 р.). Спосіб включає змішування рідкого викопного палива, водного середовища й діалкілового ефіру з утворенням багатокомпонентного реакційного середовища, яке пропускають через ультразвукову камеру, де на суміш впливають ультразвуком, а середовище, що виходить з ультразвукової камери, відстоюють із метою поділу на водну й органічну компоненти. Після цього органічний компонент являє собою знесірчене паливо, яке відокремлюють від водного компонента за допомогою простої декантатії. Застосування ультразвуку як активатора середовища приводить до прискорення обмінних процесів, але має обмеження по глибині процесу очищення.

Недоліком способу є те, що для підвищення його ефективності необхідно попередньо нагрівати паливо, водну рідину або те й інше перед введенням цих компонентів в ультразвукову камеру. Крім того, енергія ультразвукового випромінювання витрачається на всю масу оброблюваного багатокомпонентного середовища. Все це вимагає додаткових витрат.

Технічною задачею пропонованого способу є збільшення ефекту впливу на знесірчення вуглеводні за рахунок різної трансформації електромагнітної енергії НВЧ діапазону в рідких вуглеводнях, що містять сірку, у воді й карбоксиметилцелюлозі (КМЦ).

Ця задача вирішується таким чином. В способі безперервного знесірчення рідких вуглеводнів, що включає змішування рідкого вуглеводню і водного середовища, пропущення багатокомпонентного реакційного середовища через камеру в безперервному потоковому режимі, на виході з камери самовільне розшарування багатокомпонентного реакційного середовища на водну й органічну фази, відповідно до винаходу здійснюють змішування рідкого вуглеводню й водного розчину карбоксиметилцелюлози, та іони із групи калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь або залізо, для активації процесу використовують електромагнітну енергію НВЧ діапазону, якою вибірково впливають на багатокомпонентне середовище в камері, у вигляді резонатора, інтенсифікують процес масообміну між сполуками рідкого вуглеводню що містять сірку, й водного розчину, що містить карбоксиметилцелюлозу та іони із групи калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь або залізо, обробкою багатокомпонентного середовища в гідродинамічному диспергаторі.

Розглянемо більш докладно пропонований спосіб.

Рідкі вуглеводні інтенсивно перемішують у ємності з водним розчином, що містить КМЦ та іони одного або декількох елементів з групи натрій, калій, кальцій, цинк, мідь, залізо.

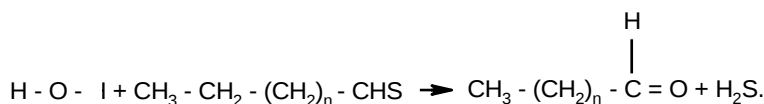
Концентрація використовуваного в даному винаході водного розчину, що містить КМЦ та іони з групи калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь або залізо, може варіюватися й не є

критичною. Як показав експеримент, найкращі результати будуть досягнуті при використанні водних розчинів з концентрацією в межах від 1:40 до 1:5, причому кращою є концентрація 1:10.

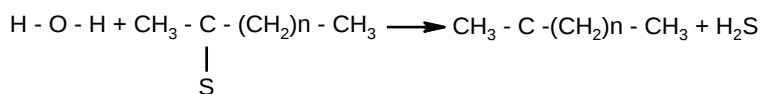
Кількість КМЦ у водному розчині, який містить іони із групи калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь або залізо, що додається до рідкого вуглеводню, повинна бути приблизно вдвічі більше теоретично необхідної кількості для зв'язування сірки в названому рідкому вуглеводні.

Кількість використовуваної в реакційній суміші КМЦ може варіюватися й не є критичним. Як показав експеримент, найкращі результати будуть отримані при відношенні маси КМЦ до маси рідкого вуглеводню в межах від 0,1 до 0,025, причому відношення 0,05 є кращим.

Процес активізації реакції відділення сірки здійснюють впливом електромагнітної енергії НВЧ діапазону на багатокомпонентне реакційне середовище в погодженому резонаторі. Ефект впливу на вуглеводні, що знесірчуються, обумовлюється різною трансформацією електромагнітної енергії НВЧ діапазону в даному багатокомпонентному середовищі в силу різних діелектричних властивостей компонентів, що входять у його сполуку: найбільшу діелектричну проникність має вода, а діелектрична проникність вуглеводних сполук, молекули яких містять сірку, у два й більше рази більше, ніж тих, які сірку не містять [2]. Під дією електромагнітної енергії НВЧ відбувається перехід молекул води, КМЦ і молекул, що містять сірку, у збуджений стан з інтенсивністю, що залежить від діелектричної проникності цих речовин: діелектрична проникність води приблизно дорівнює 80, діелектрична проникність КМЦ становить приблизно 30, а вуглеводнів з сіркою - приблизно 6...15. У першу чергу з молекулами води й КМЦ будуть реагувати молекули рідких вуглеводнів, що містять сірку й мають лінійну структуру, за схемою



Це приводить до утворення як продукт реакції альдегіду й сірководню. По другому механізму реакція може бути представлена іншою схемою



з утворенням кетону й сірководню.

Наявність у водному розчині КМЦ, іонів калію, цинку, кальцію, алюмінію буде сприяти цій реакції, оскільки сульфіді, що утворюються, типу K_2S , ZnS , CaS , Al_2S_3 відрізняються високою стабільністю й досить добре розчинні у воді [3].

Однак, у рідких вуглеводнях, крім тіосполук з лінійною структурою, існують вуглеводні із циклічною структурою, у яких атом сірки з'єднаний із двома атомами вуглецю. До таких вуглеводнів належить тіоциклобутан, тіоциклопентан і більш складні циклічні сполуки. Циклічні сполуки такі, як дібензотіофен, 4 - метилдібензотіофен, 3 - меилдібензотіофен, 2 - метилдібензотіофен, 4, 9 - диметилдібензотіофен, 2, 9 - диметилдібензотіофен, 4, 6 - диметилдібензотіофен, 1, 4, 9 - триметилдібензотіофен, 2, 7, 9 - триметилдібензотіофен, відрізняються підвищеною стійкістю до процесу гідроочищення.

Вплив електромагнітної енергії НВЧ діапазону на рідкі вуглеводні, які містять в молекулах певну кількість атомів сірки, буде приводити до більшої трансформації електромагнітної енергії в тепло в молекулах з більшою діелектричною проникливістю, тобто в молекулах, що містять сірку. Ці молекули будуть відрізнятися від навколишніх молекул більшим запасом енергії, атом сірки перейде в збуджений стан, що визначає його підвищену реакційну здатність. Додавання до рідких вуглеводнів хімічних реагентів, здатних вступати в хімічну реакцію зі збудженим атомом сірки, приводить до утворення стійких сполук. Для організації процесу хемосорбції доцільно використовувати такі речовини, які теж здатні активно поглинати електромагнітну енергію НВЧ і можуть бути рівномірно розподілені в повному об'ємі рідких вуглеводнів, що прискорить хімічну реакцію й забезпечить більшу ефективність процесу.

Час перебування багатокомпонентного середовища в резонаторній камері буде залежати від типу оброблюваного рідкого вуглеводню, потужності НВЧ випромінювання, що надходить у погоджений резонатор.

Ініційований у НВЧ резонаторі процес триває в гідродинамічному диспергаторі, де відбувається емульгування рідких вуглеводнів з водою, а желеподібна КМЦ переводиться в колоїдний стан. Це приводить до різкого збільшення нової поверхні, що утвориться, і, отже, до

інтенсифікації обмінних процесів. Підвищена температура дисперсно-емульгованої системи (не менш 50 °С) і інтенсивне перемішування в диспергаторі сприяють обмінним процесам між тіофенами і КМЦ іонами групи: калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, залізо.

У результаті такої реакції утворюються дифеніли, а сірка віддаляється з водяним розчином у вигляді солей (сульфідів) металів калію, натрію, кальцію, цинку, алюмінію, міді, заліза.

Таким чином, пропонований спосіб по зменшенню концентрації сірки в рідких вуглеводнях відрізняється тим, що для поглинання сірки, використовують карбоксиметилцелюлозу, розчинену у воді з іонами калію, кальцію, цинку, міді, заліза, натрію в кількості, що забезпечує поглинання, приблизно, дворазового змісту сірки в рідких вуглеводнях (нафтопродуктах), а процес активізації реакції відділення сірки здійснюють виборчим впливом електромагнітної енергії НВЧ діапазону на вуглеводні, молекули яких містять сірку, КМЦ і воду. Електромагнітна енергія НВЧ діапазону, потрапляючи в об'єм з рідким вуглеводнем, що містить у зваженому стані КМЦ і воду, трансформується в тепло, що приводить до активізації хімічної реакції взаємодії поглинаючого компонента із сіркою рідкого вуглеводню. Гідродинамічна обробка інтенсифікує обмінні процеси.

Для здійснення способу необхідний новий пристрій.

Прототипом для нього служить пристрій для здійснення способу (патент РФ №2287551 МПК І310G29/22, 310G32/00, опубл. 20.11.2006).

На кресленні зображена блок-схема пристрою для реалізації пропонованого способу.

У таблиці 1 приведена зміна концентрації сірки в дизельному паливі після обробки у НВЧ поле при постійній концентрації КМЦ і змінному об'ємі розчину.

Основні елементи (пристрій прийому й змішування вихідних компонентів 1, камера 2, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш, генератор 3 зовнішнього впливу на багатокомпонентну реакційну суміш, розподільний пристрій 5 (для відокремлення водного й органічного компонентів), що входять у схему пропонованого пристрою, виконують операції, викладені в зазначеному прототипі. Крім того, для підвищення ефективності способу в прототипі рекомендують попередньо нагрівати паливо, водну рідину або те й інше перед введенням цих компонентів у камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш (ультразвукову камеру), тобто припускають наявність у складі пристрою одного або двох нагрівачів.

Відмінність пропонованого пристрою полягає в наступному:

- камера, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш, є погодженим резонатором, у який подають електромагнітну енергію НВЧ діапазону, таким чином, як зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш використовують не ультразвукове, а електромагнітний вплив НВЧ діапазону;

- як генератор зовнішнього впливу на багатокомпонентну реакційну суміш використовують генератор НВЧ;

- у пристрій включений додатково гідродинамічний диспергатор.

При використанні для зовнішнього впливу на багатокомпонентну реакційну суміш електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону попереднє нагрівання рідкого вуглеводню або водного середовища перед введенням їх у резонаторну камеру з метою підвищення ефективності процесу здійснювати, як це пропонується в прототипі, не потрібно. Вода й КМЦ, що мають досить великі діелектричні проникності, перебуваючи в резонаторній камері, інтенсивно поглинають електромагнітну енергію СВЧ діапазону, швидко нагріваються. У зв'язку із цим відпадає необхідність у додаткових нагрівальних пристроях.

Пропонований пристрій вирішує задачу збільшення ефекту впливу на знесірчення вуглеводнів за рахунок виборчої трансформації електромагнітної енергії НВЧ діапазону в тепло в рідких вуглеводнях, що містять сірку, у воді й КМЦ.

Ця задача вирішена таким чином.

У пристрій для безперервного знесірчення рідкого вуглеводню, що містить пристрій прийому й змішування вихідних компонентів, камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш, генератор впливу, розподільний пристрій для відокремлення водного й органічного компонентів, згідно з винаходом. додатково уведений гідродинамічний диспергатор, вхід якого з'єднаний з виходом камери, а вихід гідродинамічного диспергатора з'єднаний із входом розподільного пристрою, причому як камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш, використовують резонатор, у який подають електромагнітну енергію від НВЧ генератора.

Пристрій для безперервного знесірчення рідкого вуглеводню (Фіг. 1), містить пристрій прийому й змішування вихідних компонентів 1 із двома вхідними патрубками, камеру (резонатор) 2, генератор НВЧ 3, гідродинамічний диспергатор 4, розподільний пристрій 5. Вихід

пристрою прийому й змішування вихідних компонентів 1 з'єднаний із входом камери 2. Камера 2 електрично з'єднана з НВЧ генератором 3. Вихід камери 2 з'єднаний із входом гідродинамічного диспергатора 3, а вихід останнього - із входом розподільного пристрою 5, що має два вихідних патрубки.

5 Пристрій працює таким чином.

Рідкі вуглеводні, що містять сірку, через один із вхідних патрубків подають у пристрій прийому й змішування вихідних компонентів 1. У цей же пристрій по другому патрубку подають реактив, що реагує із сіркою рідких вуглеводнів. У заявленому винаході роль реактиву виконує водяний розчин КМЦ та іонів калію, кальцію, цинку, алюмінію, міді й заліза. Після перемішування вихідних компонентів багатокомпонентну реакційну суміш подають у камеру (резонатор) 2, з'єднаний з генератором НВЧ 3. Після заповнення камери на 0,5 об'єму вмикають подачу НВЧ енергії в камеру, що приводить до розігріву суміші рідкого вуглеводню й реактиву, що поглинає сірку. Потім суміш у розігрітому стані подають у гідродинамічний диспергатор 4, що забезпечує інтенсивне перемішування компонентів, що прискорює проходження реакції заміщення. Після гідродинамічного диспергатора 3 рідкі вуглеводні й реактив із приєднаною сіркою надходять у розподільний пристрій для відокремлення органічної і водної компонент. Два вихідних патрубки розподільного пристрою служать для зливу відокремлених продуктів: верхній патрубок - для зливу знесірчених рідких вуглеводнів, нижній патрубок - для зливу суміші, що складається з надлишку водного розчину КМЦ розчинених сульфідів металів.

20 Зменшення кількості сірки в рідких вуглеводнях може бути проілюстровано результатами, наведеними в таблиці 1. У всіх експериментах кількість сірки у вихідному дизельному паливі становило 0,3 %, а кількість дизельного палива - 1000 мл.

Джерела інформації:

1. Ганз С.Н. Очищення промислових газів. - Дніпропетровськ: Промінь.-1977. - С 34.
- 25 2. Ахадов Я.Ю. Діелектричні властивості чистих рідин. Довідник. - М: Изд. Стандартів.-1972. - С 412.
3. Н.Л. Глинка. Общая химия. Издание двадцать первое стереотипное. - Л.: "Химия".-1980. - С. 719. *

Таблица 1

Спосіб зменшення змісту сірки у рідких вуглеводнях і пристрій для його реалізації

Кількість розчину КМЦ, мл	Зміст сірки в дизельному паливі, %	Час впливу НВЧ, хв.
-	0,3	0
100	0,246	1,2
200	0,190	2,4
300	0,137	3,6
400	0,107	4,8
500	0,090	6,0
300*)	0,280	0

*)- без впливу НВЧ потужності.

30

Рівень НВЧ потужності у всіх експериментах залишався однаковим і становив 1 кВт.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 35 1. Спосіб безперервного знесірчення рідких вуглеводнів, що включає змішування рідкого вуглеводню і водного середовища, пропущення багатокомпонентного реакційного середовища через камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш у безперервному потоковому режимі на виході з камери, самовільне розшарування багатокомпонентного реакційного середовища на водну й органічну фази, який **відрізняється**
- 40 тим, що здійснюють змішування рідкого вуглеводню і водного розчину карбоксиметилцелюлози, який містить іони із групи: калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь або залізо, для активації процесу використовують електромагнітну енергію НВЧ діапазону, якою вибірково впливають на багатокомпонентне середовище в камері, у вигляді резонатора, інтенсифікують процес масообміну між сполуками рідкого вуглеводню, що містять сірку, й водного розчину карбоксиметилцелюлози, що містить іони із групи: калій, натрій, кальцій, цинк, алюміній, мідь
- 45 або залізо обробкою багатокомпонентного середовища в гідродинамічному диспергаторі.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на стадії змішування використовують водний розчин карбоксиметилцелюлози з концентрацією в межах від 1:40 до 1:5.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що кількість карбоксиметилцелюлози у водному розчині, що додається до рідкого вуглеводню, повинна бути приблизно вдвічі більше теоретично необхідної кількості для зв'язування сірки в названому рідкому вуглеводні.

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що відношення маси карбоксиметилцелюлози до маси названого рідкого вуглеводню має бути у межах від 0,1 до 0,025.

5. Пристрій для безперервного знесірчення рідкого вуглеводню, що містить пристрій прийому й змішування вихідних компонентів, камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш, генератор впливу, розподільний пристрій для відокремлення водного й органічного компонентів, який **відрізняється** тим, що додатково уведений гідродинамічний диспергатор, вхід якого з'єднаний з виходом камери, а вихід гідродинамічного диспергатора з'єднаний із входом розподільного пристрою, причому як камеру, у якій здійснюють зовнішній вплив на багатокомпонентну реакційну суміш, використовують резонатор, у який подають електромагнітну енергію від НВЧ генератора.



Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601