

УДК 542.943.6

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ОЛЕФИНОВ

© 2015 г. А. В. Акопян, Е. В. Иванов, П. Д. Поликарпова, А. В. Тараканова, Э. В. Рахманов, О. В. Полякова, А. В. Анисимов, В. А. Винокуров, Э. А. Караханов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет

E-mail: anis@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 29.12.2014 г.

Исследовано влияние олефинов на окислительное обессеривание модельных смесей и бензина каталитического крекинга. На модельных смесях и широкой фракции бензина каталитического крекинга установлено, что наличие олефинов в топливе тормозит процесс окислительного обессеривания вследствие протекания побочных реакций окисления непредельных соединений. Показано, что для окислительного обессеривания в данных условиях предпочтительнее использовать нейтральные катализаторы на основе солей переходных металлов по сравнению с катализаторами, имеющими кислую природу.

Ключевые слова: обессеривание, пероксид водорода, бензин, каталитический крекинг, пероксокомплексы, переходные металлы.

DOI: 10.7868/S0028242115050020

Очистка нефтяных фракций от избыточного количества серы — одна из важнейших составляющих получения высококачественных моторных топлив. Использование процесса гидроочистки для удаления сернистых соединений из бензина каталитического крекинга не всегда оправдано из-за наличия в нем большого количества олефинов, что приводит к их гидрированию и снижению октанового числа [1]. Олефиновые углеводороды могут образовываться не только в процессе каталитического крекинга, но и при пиролизе сланцевой нефти, что также может вызывать определенные сложности при обессеривании этой нефтяной фракции. Одним из путей решения проблемы обессеривания бензинов с повышенным содержанием олефинов может быть предварительное снижение содержания общей серы безводородными методами [2, 3], например, с использованием окислительного обессеривания [4] без применения кислотных катализаторов. Это позволит проводить дальнейшую гидроочистку в более мягких условиях, без заметной потери октанового числа.

Цель данной работы — изучение влияния олефинов на процесс окислительного обессеривания бензина каталитического крекинга с последующим снижением содержания общей серы до значений порядка 500 ppmw.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — модельные смеси бензотиофена и метилфенилсульфида в смеси алкана и алкена, а также образец бензина каталитического крекинга с общим содержанием серы 2500 ppmw и содержанием олефинов 20%.

Метилфенилсульфид (МФС), бензотиофен (БТ), циклогексен, *n*-октан, дибутиловый эфир, 37%-ный раствор пероксида водорода, *N,N*-диметилформамид, 88%-ная муравьиная кислота, соли металлов: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 , KNbO_3 , $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ПАВ — дакамид (соль диэтаноламина и смеси жирных кислот C12 — C14) были взяты из коммерческого источника.

Модельные смеси были приготовлены в виде 1%-го раствора МФС или БТ в *n*-октане с добавлением 20% (по объему) циклогексена или дибутилового эфира, для которых предварительно определялось содержание общей серы.

В качестве образца топлива использовали широкую бензиновую фракцию каталитического крекинга вакуумного газойля с общим содержанием серы 2500 ppmw, содержанием олефинов 20% и температурным интервалом кипения 40–210°C.

Окисление модельных смесей пероксидом водорода. В термостатированный реактор помещали 3.95 мл *n*-октана, 0.05 мл МФС, 1 мл циклогексена (или дибутилового эфира), 0.25 мл 37% H_2O_2 , 2.6 мг $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или 1.8 мг $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 1 каплю дакамида (0.016 г) и перемешивали при 40°C в

течение 3 ч. По окончании реакции смесь отмывали водой (3×1 мл) и обрабатывали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Анализировали методом ГЖХ.

Окисление бензиновой фракции пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов. В термостатированный реактор добавляли 20 мл бензиновой фракции, навеску катализатора из расчета $\text{Me} : \text{S} = 0.1 : 1$ либо $0.01 : 1$ (мол. %), рассчитанное количество 37%-ного H_2O_2 в соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4 : 1$ либо $8 : 1$ (мол. %) и 0.016 г ПАВ (дакарид). Смесь перемешивали в течение 1–12 ч при температуре от 20 до 60°C , затем промывали водой ($20 \text{ мл} \times 2$), далее N,N -диметилформамидом ($10 \text{ мл} \times 2$) и снова водой ($10 \text{ мл} \times 2$) для удаления остатков ДМФА в топливе. Далее образец анализировали на содержание общей серы.

Аналитическая часть. Состав продуктов реакции и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом ГЖХ на хроматографе “Кристалл-2000 М” с ПИД, колонка – стеклянный капилляр, $l = 30 \text{ м}$, $d = 0.32 \text{ мм}$, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100 до 150°C , газ-носитель – азот.

Хроматомасс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе Pegasus 4D фирмы LECO в режиме электронного удара с энергией ионизирующего излучения 70 эВ. Газохроматографическое разделение проводили на силиконовой капиллярной колонке Rxi-5Sil MS, $l = 30 \text{ м}$ и внутренним диаметром 0.25 мм в режиме программирования

температуры от 50°C (2 мин) до 280°C (5 мин) со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Сканируемые массы 29–500 Дальтон.

Определение содержания серы в углеводородных фракциях до и после обессеривания проводили на анализаторе Multi EA 3100 с флуоресцентным детектором HORIBA AP5A-360 A, температура сжигания пробы 1050°C , скорость потока $\text{Ar} - 200 \text{ мл}/\text{мин}$, $\text{O}_2 - 200 \text{ мл}/\text{мин}$, масса пробы – 3 мг, время анализа 20 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным хроматомасс-спектрометрического анализа (ХМС) в бензиновой фракции каталитического крекинга 40–185С присутствуют следующие сернистые соединения: метилтиофен, алкилтиофены, диметилтиофен, бензотиофен, метил-, диметил- и этил-бензотиофены, диметилдисульфид.

Учитывая состав сернистых соединений бензина каталитического крекинга, на первом этапе работы было исследовано окисление модельных смесей МФС или БТ (в виде растворов в *n*-октане) водным раствором пероксида водорода в присутствии соединений переходных металлов – Mo , W , а также муравьиной кислоты. Во всех случаях продуктами окисления являлись соответствующие сульфоны с небольшим содержанием сульфоксида [5]; реакции окисления МФС и БТ представлены ниже:

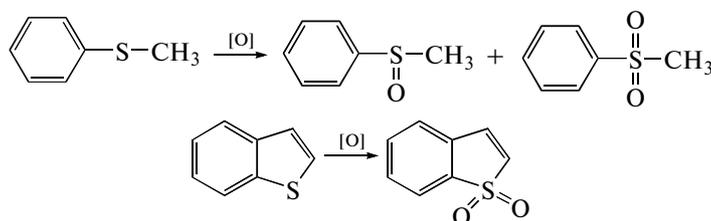


Схема реакций окисления модельных метилфенилсульфида и бензотиофена.

Для формирования окислительной системы использовали молибдат и вольфрамат натрия, в которых металл находится в высшей степени окисления. В раствор добавляли циклогексен в количестве, соответствующем содержанию олефинов в бензине каталитического крекинга (20%), либо дибутиловый эфир, моделируя таким образом процесс превращения олефинов в простые эфиры. Выбор эфира был обусловлен тем, что наиболее простым путем избавления бензина каталитического крекинга от олефинов может быть их алкилирование метанолом, как это имеет место при получении эфирных антидетонационных добавок – метил-*трет*-бутилового эфира и его гомологов. Данные по оценке влияния олефина и эфира приведены ниже в табл. 1 и 2.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что во всех случаях присутствие олефина тормозит окисление сульфида, присутствие же эфира повышает степень обессеривания модельной смеси.

Так как в бензин каталитического крекинга могут входить бензо- и дибензотиофены, в следующих опытах в качестве серосодержащего органического соединения как компонент модельной смеси был использован БТ.

Как показывают результаты опытов, приведенные в табл. 1 и 2, в случае БТ процесс обессеривания идет намного хуже, чем в случае МФС в присутствии олефина. Эффект торможения обессеривания в присутствии циклогексена для модельной смеси с БТ, также явно прослеживается.

Таблица 1. Остаточное содержание серы (ppmw) в модельных смесях, содержащих метилфенилсульфид, после окисления (40°C, 3 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : Me = 1 : 5 : 0.1 или S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 5 : 5; ПАВ–дакарид, содержание серы в модельной смеси до окисления 1770 ppmw)

Состав смеси	Катализатор		
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	HCOOH
Метилфенилсульфид + <i>n</i> -октан	86	6	8
Метилфенилсульфид + <i>n</i> -октан + циклогексен	655	68	1100
Метилфенилсульфид + <i>n</i> -октан + дибутиловый эфир	24	5	35

Таблица 2. Остаточное содержание серы (ppmw) в модельных смесях, содержащих бензотиофен, после окисления (40°C, 3 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : Me = 1 : 5 : 0.1 или S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 5 : 5, ПАВ–дакарид, содержание серы в модельной смеси до окисления 1880 ppmw)

Компонент смеси	Катализатор		
	Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	HCOOH
Метилфенилсульфид + <i>n</i> -октан	975	830	640
Метилфенилсульфид + <i>n</i> -октан + циклогексен	1075	930	1600
Метилфенилсульфид + <i>n</i> -октан + дибутиловый эфир	845	755	660

Как и в предыдущих опытах с МФС, а также и при использовании БТ большую активность в процессе окисления проявляют вольфрамовый катализатор и муравьиная кислота в присутствии дибутилового эфира.

На втором этапе работы проводили обессеривание образца бензина каталитического крекинга с использованием солей переходных металлов. В качестве солей были выбраны молибдат и вольфрамат натрия (Na₂MoO₄ · 2H₂O и Na₂WO₄ · 2H₂O), ниобат калия KNbO₃, метаванадат натрия NaVO₃, а также ванадил сульфат VOSO₄ · H₂O; ПАВ – дакаримид (соль диэтаноламина и смеси жирных кислот C12 – C14). Известно, что данные металлы способны в растворе с H₂O₂ образовывать пероксосоединения, являющиеся сильными окислителями [6].

На начальном этапе исследовали влияние продолжительности окисления на глубину протекания обессеривания бензина каталитического крекинга, изменяя продолжительность опыта (табл. 3).

Представленные в табл. 3 данные показывают, что наилучший результат по обессериванию достигается за 12 ч с использованием в качестве катализатора Na₂MoO₄ · 2H₂O. При этом во всех случаях наблюдается прямая зависимость глубины протекания окисления от времени реакции – с ростом последнего остаточное содержание серы уменьшается. Следует отметить, что основная часть сернистых соединений окисляется за первые 6 ч, увеличение же времени реакции до 12 ч приводит к снижению содержания общей серы не более, чем на 100 ppm. Это может быть объяснено содер-

жанием в бензине конденсированных сероорганических соединений, труднее поддающиеся окислению (бензотиофен и его производные и т.д.) [7–9].

На процесс окислительного обессеривания бензиновой фракции каталитического крекинга существенно влияет и температура. Для определения ее роли с приведенными в табл. 3 катализаторами проводили опыты при 20 и 60°C. Для всех типов катализаторов окисление сернистых соединений глубже протекает при 20, чем при 60°C. Наиболее эффективно окисление происходит при 20°C с катализатором Na₂MoO₄ · 2H₂O. Лучшие показатели обессеривания при 20°C могут быть связаны с тем, что при более высокой температуре окисление проходит менее селективно, т.к. возрастают скорости побочных реакций и окислитель непроизводительно расходуется на процесс окисления олефинов до эпоксидов и спиртов.

Увеличение количества добавляемого пероксида водорода в 2 раза по сравнению с дозировками, данными в табл. 3 практически не влияет на глубину обессеривания. Результаты по влиянию количества добавляемого окислителя также могут быть объяснены тем, что с увеличением количества взятого пероксида водорода увеличиваются скорости протекания побочных реакций, что приводит, по-видимому, к более значительному вкладу окисления олефинов по сравнению с окислением сернистых соединений.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.”, мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051,

Таблица 3. Окисление бензиновой фракции каталитического крекинга пероксидом водорода при разной продолжительности опыта (20°C, мольное соотношение S : H₂O₂ : Me = 1 : 4 : 0.1, исходное содержание серы 2500 ppmw)

Катализатор	Количество катализатора, мг	Время реакции, ч	Остаточное содержание серы, ppm
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	30	1	1050
		3	755
		6	710
		12	650
Na ₂ WO ₄ · H ₂ O	41	1	990
		3	925
		6	770
		12	670
NaVO ₃	20	1	1035
		3	920
		6	810
		12	730
KNbO ₃	23	1	960
		3	830
		6	770
		12	715
VO ₂ SO ₄ · H ₂ O	23	1	980
		3	950
		6	870
		12	840

уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аладышева Э.З. // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 3. С. 34.
2. Matsuzawa S., Tanaka J., Sato S., Takashi I. // J. Photochem. Photobiol. A. 2002. V. 149. P. 183.
3. Wan M., Yen T. // Appl. Catal. A. 2007. V. 319. P. 237.
4. Yazu K., Makino M., Ukegawa K. // Chem. Letters. 2004. V. 33. P. 1306.
5. Тараканова А.В., Баишев М.Х., Рахманов Э.В., Кардашев С.В., Анисимов А.В. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 7. С. 388.
6. Анисимов А.В., Федорова Е.В., Леснугин А.З., Сенявин В.М., Асланов Л.А., Рыбаков В.Б., Тараканова А.В. // Catal. Today. 2003. V. 78. P. 319.
7. Al-Shahrani F., Xiao T., Liewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M.L. // Appl. Catal. B: Environmental. 2007. V. 73. № 3. P. 311.
8. Collins F.M., Lucy A.R., Sharp C. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 117. P. 397.
9. Wang D., Qian E.W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 253. № 1. P. 91.
10. García-Gutiérrez J.L. et al. // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 334. P. 366.