

УДК 542.943.6

ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

© 2019 г. А. В. Акопян*, Д. А. Плотников, П. Д. Поликарпова,
А. А. Кедало, С. В. Егазьянц, А. В. Анисимов, Э. А. Караханов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: arvchem@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.02.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Исследована возможность применения каталитической системы на основе муравьиной кислоты и соли переходного металла в присутствии пероксида водорода для обессеривания негидроочищенного вакуумного газойля. Подобраны условия эффективного окисления сероорганических соединений и максимального извлечения окисленных соединений из сырья. Показано, что катализаторы на основе солей вольфрама являются наиболее эффективными катализаторами окислительного обессеривания тяжелого сырья. В оптимальных условиях степень обессеривания вакуумного газойля составила 89%.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, пероксид водорода, вакуумный газойль, экстракция.

DOI: 10.1134/S0028242119050010

В современном мире постоянно ужесточаются требования к сырью, поступающему на переработку, а также вводятся экологические стандарты для выпускаемых топлив [1, 2], при этом содержание сероорганических веществ в добываемом сырье непрерывно растет, что ведет к ухудшению его качества. Для снижения выбросов оксидов серы, образующихся в процессе сжигания сернистых соединений, в атмосферу и нейтрализации отравляющего действия серы на катализаторы процессов нефтепереработки необходимо удалять сероорганические соединения из углеводородного сырья [3, 4]. В связи с этим проблема обессеривания как легких, так и тяжелых нефтяных фракций является актуальной.

В настоящее время существует ряд методов, направленных на удаление сероорганических соединений из тяжелых фракций: гидроочистка, биодесульфуризация, экстракционные методы, акватермолиз и окислительное обессеривание [5–9]. Одним из наиболее распространенных процессов является каталитическая гидроочистка, в которой сернистые соединения разрушаются с образованием сероводорода и углеводородной части, которая сохраняется в составе целевых жидких продуктов [10, 11]. При этом использование гидроочистки для обессеривания тяжелых нефтяных фракций сопряжено с большим расходом водорода и жесткими условиями, что ведет к удорожанию процесса [12]. Альтернативными доступны-

ми способами удаления сероорганических соединений из тяжелого нефтяного сырья являются окислительное обессеривание, адсорбция, экстракция и биодесульфуризация [6, 13, 14]. Наиболее эффективный способ безводородного обессеривания тяжелых нефтяных фракций включает в себя окисление сернистых соединений с последующим их извлечением методом экстракции или адсорбции [5, 15]. В качестве окислителей чаще всего используют пероксид водорода, поскольку он является экологичным окислителем [16]. В качестве катализаторов окислительного обессеривания хорошо зарекомендовали себя соли переходных металлов, таких как молибден и вольфрам, т.к. в присутствии пероксида водорода они способны образовывать активные в окислении сернистых соединений пероксокомплексы [17, 18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья в работе был использован вакуумный газойль (ВГ) московского НПЗ с содержанием общей серы 14800 ppm, а также следующие реактивы: $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (ч. д. а., PrimeChemicals-Group), пероксид водорода (37%, PrimeChemicals-Group), $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ (ч. д. а., PrimeChemicals-Group), VOSO_4 (ч. д. а., PrimeChemicalsGroup), муравьиная кислота концентрированная, плотность 1.22 г/см³ (х. ч.), ацетон (ч., Компонент-Реактив), Неонол АФ 9-6 (Нижнекамскнефтехим),

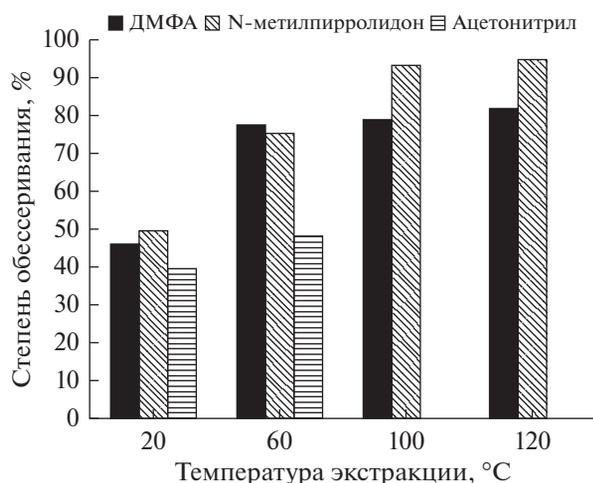


Рис. 1. Влияние природы экстрагента и температуры экстракции на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 20 : 1$; $\text{HCOOH} : \text{S} = 10 : 1$ (мольн.); всего 6 ч, в том числе: 1 ч – 40°C, 5 ч – 60°C.

тетрабутиламмония бромид (ТБАБ, SigmaAldrich), диметилформамид (х. ч., Компонент-Реактив), ацетонитрил (х. ч., Компонент-Реактив), N-метилпирролидон (х. ч., Компонент-Реактив), вода дистиллированная (ГОСТ 6709).

Определение содержания общей серы в углеводородных фракциях проводили на рентгено-флуоресцентном анализаторе серы СПЕКТРОСКАН SL с относительной погрешностью 3% в диапазоне определяемых концентраций от 7 ppm до 5000 ppm по ASTM D 4294-10 [19]. Принцип действия прибора основан на методе рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектроскопии, являющемся арбитражным методом определения массовой доли серы в дизельном топливе и допустимым методом определения массовой доли серы в неэтилированном бензине.

Приготовление каталитической смеси. В 1.3 мл дистиллированной воды растворяли 0.0018 моль соли переходного металла ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, VO_2SO_4), смесь перемешивали в течение 5 мин, добавляли 6.5 мл муравьиной кислоты и перемешивали еще 3 мин. Затем к полученному раствору добавляли 0.2 г неонла АФ 9-6 и 0.1 г ТБАБ и продолжали перемешивание в течение 20 мин.

Обессеривание вакуумного газойля. В реактор, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл вакуумного газойля, необходимое количество 37%-ного пероксида водорода и приготовленной каталитической смеси, исходя из мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ от 2 : 1 до 10 : 1 и $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ и 10 : 1. Реакцию проводили при 40–80°C в течение 2–12 ч. После окончания окисления реакционную смесь промывали 20 мл дистиллированной воды для удаления остатков каталитической окислительной системы. Далее

окисленный вакуумный газойль экстрагировали 20-ю мл полярного растворителя (диметилформамид, N-метилпирролидон, ацетонитрил) при температуре 20–120°C. Очищенный от сернистых соединений вакуумный газойль анализировали на содержание серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования использовали негидроочищенный вакуумный газойль с исходным содержанием серы 14800 ppm.

Поскольку вакуумный газойль является тяжелым сырьем и содержит большое количество ароматических соединений, затрудняющих процесс адсорбции, окисленные сернистые соединения извлекали методом экстракции полярным растворителем. В качестве экстрагентов окисленных сернистых соединений чаще всего используют диэтиленгликоль, этанол, диметилформамид, ацетонитрил, N-метилпирролидон, фурфурол [20]. В связи с тем, что тяжелым нефтяным фракциям свойственна высокая вязкость при комнатной температуре и существует необходимость проводить экстракцию при повышенной температуре, были выбраны экстрагенты с высокой температурой кипения: ДМФА – 153°C, N-метилпирролидон – 202°C, ацетонитрил – 82°C.

Влияние природы экстрагента и температуры экстракции. Влияние природы экстрагента и температуры экстракции на степень обессеривания проводили на образце вакуумного газойля, окисленного в избытке каталитической окислительной системы. Для полного протекания реакции окисление проводили при высоком избытке пероксида водорода и муравьиной кислоты при ступенчатом нагреве (1 ч – 40°C, 5 ч – 60°C). Результаты приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, максимальное извлечение сернистых соединений происходит при температуре экстракции, равной 120°C. При этом наилучшие результаты в ходе экстракции получены для N-метилпирролидона. В связи с этим в дальнейшей работе в качестве экстрагента был выбран N-метилпирролидон.

Влияние природы переходного металла и температуры реакции. Реакция окисления сероорганических соединений вакуумного газойля пероксидом водорода проходит на границе водной и углеводородной фаз, что создает диффузионные ограничения при протекании реакции. Для снижения диффузионных ограничений в реакционную смесь добавляють межфазный переносчик, для улучшения эмульгирования водной фазы – поверхностно-активные вещества (ПАВ). В предположенной работе в качестве ПАВ был использован неонл АФ 9-6 и бромид тетрабутиламмония – в качестве межфазного переносчика. Известно, что кислая среда спо-

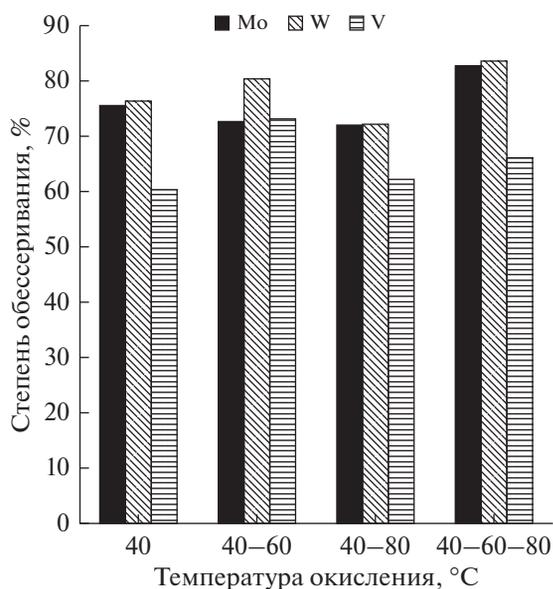


Рис. 2. Влияние природы переходного металла и температуры реакции на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4 : 1$; $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ (мольн.), 6 ч.

способствует окислению сернистых соединений [14], поэтому в качестве кислотного агента была выбрана муравьиная кислота, зарекомендовавшая себя в окислении легких нефтяных фракций [13].

Исследование влияния температуры на степень обессеривания ВГ проводили с использованием в качестве катализатора солей переходных металлов, способных образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода (молибден, вольфрам, ванадий). Температурный режим варьировали в интервале 40–80°C. При этом использовали программируемый нагрев реакции (1 ч проводили окисление при 40°C, далее нагревали до заданной температуры). Использование постепенного нагрева реакционной смеси обусловлено тем, что в присутствии переходных металлов возможно разложение пероксида водорода при высокой температуре. При 40°C происходит окисление легких сернистых соединений и частично расходуется пероксид водорода, дальнейшее поднятие температуры способствует окислению трудноокисляемых сероорганических соединений. Из полученных результатов, представленных на рис. 2, видно, что наиболее эффективным катализатором является вольфрамат аммония в температурном режиме 40–60–80°C (1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C).

Влияние времени проведения реакции. Время окисления варьировали в интервале 2–12 ч. Полученные результаты представлены на рис. 3. Согласно полученным данным, за 6 ч проходит максимальное окисление сернистых соединений, присутствующих в вакуумном газойле. Дальнейшее

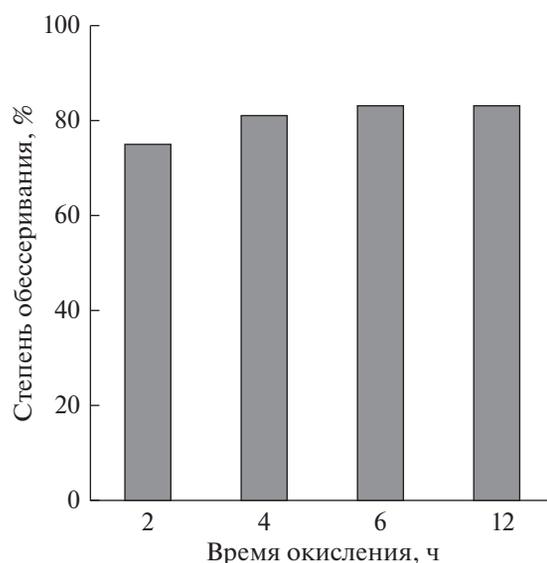


Рис. 3. Влияние времени проведения окисления на степень обессеривания вакуумного газойля на катализаторе $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Условия: $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 4 : 1$; $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ (мольн.), всего 6 ч, в том числе: 1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C.

окисление не приводит к увеличению степени обессеривания.

Влияние количества окислителя. Исследование влияния количества пероксида водорода на степень обессеривания проводили в интервале мольных соотношений $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ от 2 : 1 до 10 : 1. Избы-

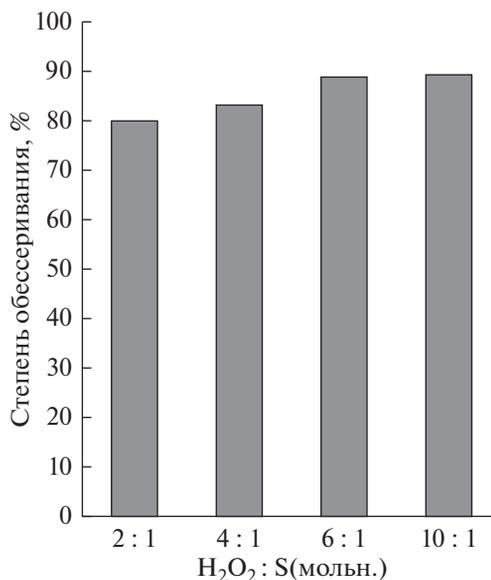


Рис. 4. Влияние количества пероксида водорода на степень обессеривания вакуумного газойля на катализаторе $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$. Условия: $\text{HCOOH} : \text{S} = 1 : 1$ (мольн.), всего 6 ч, в том числе: 1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C.

Таблица 1. Физико-химические показатели вакуумного газойля

Вакуумный газойль	Плотность, г/см ³	Вязкость кинематическая, сСт	Содержание серы, мас. %	Фракционный состав			
				НК, °С	10%, °С	50%, °С	КК, °С
До окисления	0.904	7.1	1.48	346	390	442	532
После окисления	0.910	7.2	0.13	342	387	440	536

ток добавляемого окислителя необходим в связи с тем, что возможно частичное разложение пероксида водорода в ходе реакции.

Как видно из рис. 4, увеличение избытка пероксида водорода по отношению к сере от 6 : 1 до 10 : 1 не ведет к значительному улучшению степени обессеривания. С целью минимизации расхода пероксида водорода в дальнейшей работе был использован шестикратный избыток окислителя.

Влияние количества каталитической смеси на основе муравьиной кислоты и вольфрамата аммония. Исследование влияния количества катализатора на степень обессеривания ВГ проводили в интервале массовых соотношений катализатор : сере от 1.5 до 5.5 мас. %. Как видно из рис. 5, уменьшение количества муравьиной кислоты незначительно сказывается на степени обессеривания вакуумного газойля.

Для анализа влияния окисления на физико-химические характеристики вакуумного газойля была проведена вакуумная дистилляция и измерены такие показатели, как плотность и кинематическая вязкость. Результаты приведены в табл. 1.

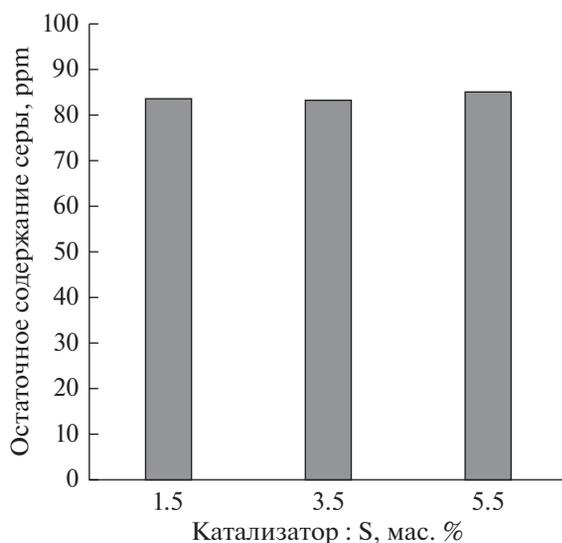


Рис. 5. Влияние количества катализатора на степень обессеривания вакуумного газойля. Условия: H₂O₂ : S = 6 : 1 (мольн.), 1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C; катализатор – (NH₄)₂WO₄.

Как видно из табл. 1, окисление вакуумного газойля не сказывается отрицательно на его физико-химических показателях, что свидетельствует о возможности применения данного метода для обессеривания тяжелых фракций.

Таким образом, в результате проделанной работы были подобраны оптимальные условия окислительного обессеривания вакуумного газойля: общее время реакции – 6 ч, 1 ч – 40°C, 1 ч – 60°C, 4 ч – 80°C, (NH₄)₂WO₄, H₂O₂ : S = 6 : 1 (мольн.) и HCOOH : S = 1 : 2 (мольн.), экстрагент N-метилпирролидон при температуре экстракции 100°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства высшего образования и науки РФ в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг.” мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0173 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RF-MEFI60717X0173.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Технический регламент № 609 “О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ”.
2. Рудякова Е.В. // Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. университета, 2013. 56 с.
3. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // Журн. Рос. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. LII. № 4. С. 32.
4. Dunleavy J.K. // Platinum Metals Review. 2006. V. 50. P. 110.
5. Javadli R., de Klerk A. // Appl. Petrochem. Res. 2012. № 1. P. 3.
6. Babich I.V., Moulijn J.A. // Fuel. 2003. V. 82. P. 607.
7. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.C., Perez-Prezas P., Fierro J.L.G. // Chem. Technology and Biotechnology. 2010. V. 86. № 7. P. 879.
8. Eber J., Wasserscheid P., Jess A. // Green Chem. 2004. V. 6. P. 316.
9. Li Y., Li Q., Wang X., Yu L., Yang J. // Petroleum Science. 2018. V. 15. P. 613.
10. Nadeina K.A., Klimov O.V. // Catalysis Today. 2016. V. 271. P. 4.
11. Rodriguez E., Felix G., Ancheyta J., Trejo F. // Fuel. 2018. V. 225. P. 118.

12. *Xiaoliang M., Lu S., Chunshan S.* // *Catalysis Today*. 2002. V. 77. P. 107–116.
13. *Акопян А.В., Иванов Е.В., Поликарпова П.Д., Тараканова А.В., Ракманов Е.В., Полякова О.В., Анисимов А.В., Винокуров В.А., Караханов Э.А.* // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 7. P. 571.
14. *Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А.* // *Журн. прикладн. химии*. 2018. Т. 91. № 4. С. 457.
15. *Jiang Z., Lü H., Zhang Y., Li C.* // *Chinese J. of Catalysis*. 2011. V. 32. № 5. P. 707.
16. *Zeelani G.G., Ashrafi A., Dhakad A., Gupta G., Pal S.L.* // *International Research J. of Engineering and Technology*. 2015. V. 3. № 5. P. 331.
17. *Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A.* // *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 2011. V. 53. № 3. P. 199.
18. *Kadijani J.A., Narimani E.* // *Petroleum & Coal*. 2014. V. 56. № 1. P. 116.
19. ASTM D 4294-10. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
20. *Ali M.F., Al-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddiqui M.N.* // *Fuel*. 2006. V. 85. № 85. P. 1354.