

УДК 542.943.6

СНИЖЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В СЛАНЦЕВОЙ НЕФТИ МЕТОДОМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

© 2016 г. А. В. Акопян, Ю. С. Кардашева, Е. А. Есева, Д. А. Плотников, А. В. Вутолкина,
С. В. Кардашев, Э. В. Рахманов, А. В. Анисимов, Э. А. Караханов

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

E-mail: sulfur45@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2016 г.

Исследовано окислительное обессеривание сланцевой нефти, полученной путем термической экстракции органического вещества из сланцевой породы, с использованием окислительной каталитической системы, состоящей из пероксида водорода, соли молибдена и кислот различной природы. Показано, что использование данного метода в сочетании с экстракционным извлечением продуктов окисления сероорганических соединений позволяет удалять до 94% общей серы из синтетической нефти.

Ключевые слова: обессеривание, пероксид водорода, сланцевая нефть.

DOI: 10.7868/S0028242116050221

Уменьшение запасов традиционных нефтей делает необходимым поиск новых источников углеводородов, среди которых важное место занимают горючие сланцы; их ресурсы сопоставимы с запасами традиционной нефти, поэтому разработка технологии переработки сланцев в синтетическую нефть является актуальной задачей [1, 2]. Важным звеном данной переработки является очистка получаемой синтетической нефти от негативно влияющих на многие процессы нефтепереработки сернистых соединений. Среди различных методов удаления сернистых соединений альтернативой гидроочистки является метод окислительного обессеривания, позволяющий проводить процесс в мягких условиях [3]. В данной работе проводилось окислительное обессеривание полученной из горючего сланца синтетической нефти пероксидом водорода в присутствии каталитических систем, состоящих из солей переходных металлов и кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для очистки от серы использовали образец синтетической нефти, полученной термической экстракцией органического вещества из сланцевой породы в сверхкритических условиях толуолом по методике, описанной в работе [4]. В качестве объекта исследования был взят горючий сланец из месторождения поселка “Сланцы-2” Ленинградской области. Необходимые реагенты приобретались из коммерческих источников:

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а), пероксид водорода 50%, муравьиная кислота концентрированная марки х. ч. (Лабтех), метансульфокислота концентрированная марки х. ч., трифторуксусная кислота марки х. ч. (Aldrich Chemical Company), серная кислота концентрированная марки х. ч. (Сигма Тек), фосфорная кислота марки х. ч. (Лабтех), уксусная кислота марки х. ч. (Реахим).

Приготовление модельной смеси проводилось растворением сланцевой нефти в гидроочищенном прямогонном бензине (фракция 40–160°C) в соотношении сланцевая нефть : бензин 1 : 10 по массе при тщательном перемешивании в течение суток. Содержание серы в полученном образце составляло 1375 ppm.

Проведение окислительного обессеривания. Процесс окислительного обессеривания осуществляли в присутствии окислительной каталитической системы, состоящей из молибдата натрия, органической или минеральной кислоты и 50%-ого водного раствора пероксида водорода. Окислительную смесь готовили, добавляя к рассчитанному количеству пероксида водорода навеску молибдата натрия и кислоту в мольном соотношении реагентов молибден : сера от 1 : 1000 до 1 : 50, кислота : сера = 1 : 1, пероксид водорода : сера = 6 : 1. К 6 мл смеси сланцевой нефти, растворенной в гидроочищенном прямогонном бензине, добавляли рассчитанное количество окислительной каталитической системы и интенсивно перемешивали при 20–60°C в течение 10–360 мин.

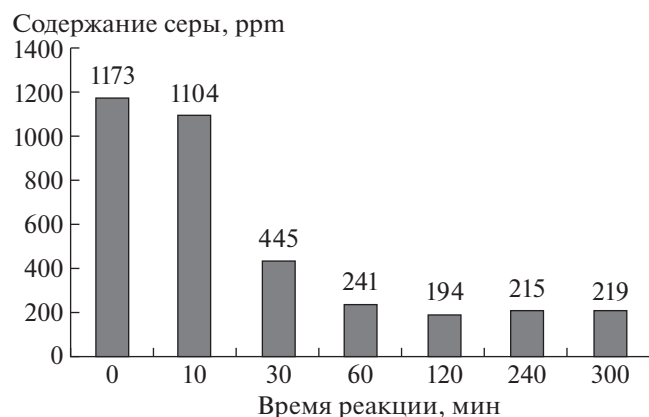


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания серы от времени реакции. Условия: 20°C, мольное соотношение $\text{Mo} : \text{S} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 100 : 600 : 100$. Исходное содержание серы: 1375 ppm.

Реакционную смесь, содержащую окисленную сланцевую нефть, сначала промывали водой (6 мл × 2) для удаления окислительной системы, затем водным раствором *N,N*-диметилформамида (ДМФА), содержащим 10 мас. % воды (6 мл × 2) для удаления продуктов окисления сероорганических соединений. После этого промывали водой (6 мл × 1) для удаления остатков экстрагента. Остаточное содержание серы в полученном образце измеряли на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы АСЭ-2 с относительной погрешностью не более 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для снижения вязкости, затрудняющей процесс обессеривания в мягких условиях, синтети-

Таблица 1. Зависимость остаточного содержания серы от температуры реакции. Условия: время реакции – 2 ч. Мольное соотношение: $\text{Mo} : \text{S} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 100 : 600 : 100$. Исходное содержание серы: 1375 ppm

Температура реакции, °C	Остаточное содержание серы, ppm
20	194
40	209
60	138
80	140

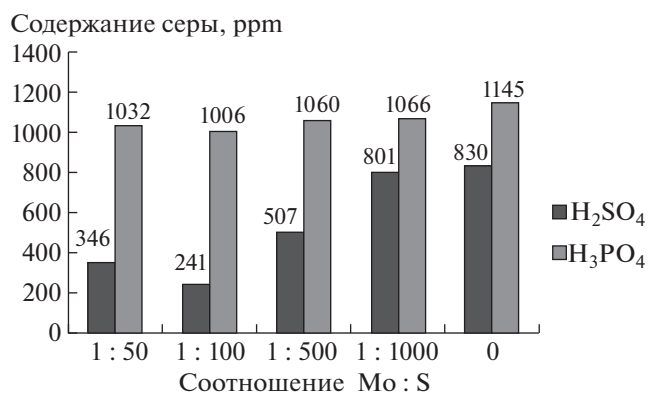


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания серы от количества добавляемого молибдена. Условия: время реакции – 1 ч, 20°C. Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 6 : 1 : 1 : 1$.

ческую нефть использовали в виде 10 мас. % раствора в прямогонной гидроочищенной бензиновой фракции, содержание серы в приготовленной таким образом исходной смеси составляло 1375 ppm. В качестве катализатора использовали молибдат натрия, показавший хорошие результаты при окислении сернистых соединений в светлых нефтяных фракциях [5], в сочетании с органическими или неорганическими кислотами. Удаление продуктов окисления сернистых соединений проводили методом экстракции обводненным *N,N*-диметилформамидом (ДМФА).

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют, что основное количество сернистых соединений окисляется за первые 2 ч. В дальнейшем скорость реакции резко замедляется, что может являться следствием следующих факторов: уменьшение концентрации пероксида водорода и накопление в углеводородной фракции наиболее трудно окисляемых сернистых соединений, для окисления которых требуются более жесткие условия.

Согласно полученным данным по влиянию температуры на процесс обессеривания (табл. 1), наилучшие результаты достигаются при температуре 60°C, так как при повышении температуры возрастает скорость окисления сернистых соединений, в том числе трудноокисляемых производных дибензотиофена. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к улучшению показателей обессеривания, что является следствием роста вклада процесса разложения пероксида водорода.

Исследование влияния количества добавляемого молибдата натрия на остаточное содержание серы проводили в присутствии серной и фос-

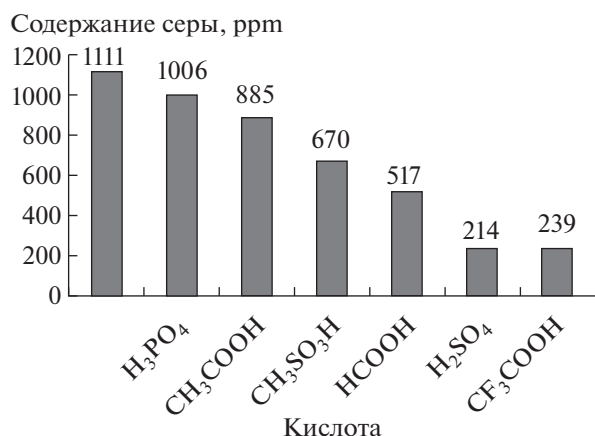


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания серы от природы кислоты. Условия: время реакции – 1 ч, 20°C. Мольное соотношение Mo : S : H₂O₂ : кислота = 1 : 100 : 600 : 100.

форной кислот. Полученные результаты приведены на рис. 2.

Сравнение действия этих двух кислот показывает, что в присутствии H₂SO₄ достигаются лучшие результаты по сравнению с H₃PO₄, что обусловлено склонностью серной кислоты к образованию сильной надкислоты, являющейся эффективным окислителем сернистых соединений [6]. Важно отметить, что использование кислот в качестве единственного катализатора приводит к худшим результатам по сравнению с комбинированной каталитической системой, содержащей молибдат натрия и кислоту. При этом роль пероксиокомплекса молибдена, образующегося *in situ*, может заключаться как в прямом окислении сернистых соединений, так и в качестве

Таблица 2. Зависимость остаточного содержания серы от количества добавляемой кислоты. Условия: время реакции – 1 ч, комнатная температура. Мольное соотношение: Mo : S : H₂O₂ : кислота = 1 : 100 : 600 : 100. Исходное содержание серы: 1375 ppm

Мольное соотношение кислота : сера	Остаточное содержание серы, ppm	
	H ₂ SO ₄	CF ₃ COOH
1 : 5	973	496
1 : 1	241	239
5 : 1	192	149

катализатора в реакции образования надкислоты. При этом оптимальное мольное соотношение молибден : сера составляет 1 : 100. Дальнейшее увеличение количества добавляемого молибдена до мольного соотношения молибден : сера 1 : 50 ведет к увеличению остаточного содержания серы, что может быть связано с повышением скорости разложения пероксида водорода.

Сравнение данных по проведению обессеривания в присутствии различных кислот, добавляемых к окислительной каталитической системе, показывает, что наилучшие результаты достигаются в присутствии кислот, склонных к образованию надкислот в присутствии пероксида водорода (рис. 3).

Среди использованных кислот наилучшие результаты показали муравьиная, серная и трифторуксусная кислоты, в присутствии последней содержание серы в обессеренной нефти снизилось почти в 6 раз.

Варьирование количества добавляемой кислоты проводили на примере серной и трифторуксусной кислот (табл. 2).

Уменьшение количества добавляемой кислоты негативно отражается на получаемых результатах для обеих кислот. При этом увеличение количества добавляемой кислоты (табл. 2) не приводит к существенному уменьшению остаточного содержания серы, что, вероятно, связано с увеличением скоростей протекания побочных реакций и нецелевым расходом окислителя.

Максимальная степень удаления сернистых соединений была достигнута с использованием окислительной каталитической системы, состоящей из молибдата натрия, трифторуксусной кислоты и пероксида водорода в мольном соотношении Mo : S : H₂O₂ : CF₃COOH = 1 : 100 : 600 : 100. Реакцию проводили в течение двух часов при температуре 60°C. При этом остаточное содержание серы в нефти составило 89 ppm (степень удаления серы составляет 94%).

Таким образом, метод окислительного обессеривания пероксидом водорода в присутствии молибдата натрия и кислот различной силы в комбинации с экстракцией продуктов окисления ДМФА позволяет удалять до 94% общей серы из синтетической сланцевой нефти.

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, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olukcu N., Yanik J., Saglam M., et al.* // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2002. V. 64. № 1. P. 29.
2. *Lewan M.D., Spiro B., Illich H., Raiswell R., Mackenzie A.S., Durand B., Manning D.A.C., Comet P.A., Berner R.A., De Leeuw J.W.* // 1985. V. 315. P. 123.
3. *Рахманов Э.В., Баранова С.В., Ван Цзысяо, Тараканова А.В., Кардашев С.В., Акопян А.В., Наранов Е.Р., Ощепков М.С., Анисимов А.В.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 318.
4. *Кардашев С.В., Лысенко С.В., Егазарьянц С.В., Тараканова А.В., Незнанов В.Е., Анисимов А.В., Карханов Э.А.* // Химия и технология топлив и масел. 2015. Т. 6. С. 3.
5. *Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин А.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49.
6. *Farouq S. Mjalli, Omar U. Ahmed, Talal Al-Wahaibi, Yahya Al-Wahaibi and Inas M. AlNashef* // Rev. Chem. Eng. 2014. V. 30(4). P. 337.