

УДК 542.943.6

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СВЕТЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЗОНА

© 2017 г. А. В. Акопян\*, Д. А. Григорьев, П. Д. Поликарпова,  
Е. А. Есева, В. В. Литвинова, А. В. Анисимов

Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

\*E-mail: sulfur45@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2017 г.

Создана каталитическая система для окислительного обессеривания, представляющая собой соль переходного металла с органическим лигандом, способная формировать под действием озона активный окислительный комплекс и далее окислять присутствующие в топливе серосодержащие соединения с последующей адсорбцией продуктов окисления на силикагеле. При этом предотвращается прямой контакт озона с топливом, что делает процесс более безопасным. Изучено влияние условий реакции и озонирования на процесс обессеривания. Содержание общей серы снижено до значения 180 ppm для прямогонной бензиновой фракции и до 900 ppm для дизельной фракции.

**Ключевые слова:** окислительное обессеривание, озон, каталитическое озонирование.

**DOI:** 10.7868/S0028242117050021

Очистка нефтяных фракций от избыточного количества серы — одна из важнейших составляющих получения высококачественных моторных топлив. Одним из наиболее эффективных и относительно недорогих методов удаления серы из бензинового и дизельного топлива (ДТ) является окислительное обессеривание с использованием пероксида водорода [1]. Пероксид водорода в качестве окислителя позволяет эффективно снижать содержание серы в различных типах углеводородного сырья [2], но при высоких содержаниях серы (более 5000 ppm) его использование связано со значительными эксплуатационными затратами, напрямую зависящими от количества удаляемой общей серы. В связи с этим перспективным направлением является использование других окислителей, в частности, озона, преимущества которого — низкая стоимость и возможность получения непосредственно на НПЗ. Поскольку прямое озонирование топлива сопряжено с образованием взрывоопасных смесей, решением этой проблемы может быть исключение непосредственного контакта озона с топливом с использованием солей различных переходных металлов в качестве катализаторов озонирования топлива, что позволяет не только улучшить окислительную способность озона, но и избежать контакта озона с углеводородной средой [3].

В данной работе были испытаны каталитические системы на основе солей переходных металлов, способных окисляться под действием озона или генерировать свободные радикалы, и позво-

ляющих эффективно окислять сернистые соединения не допуская прямого озонирования топлива.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Окислительному обессериванию подвергались: прямогонная бензиновая фракция (БФ, нефтя) (40–180°C) “Аксайского НПЗ” с общим содержанием серы — 703 ppm; дизельная фракция ДФ (180–350°C) “Аксайского НПЗ” с общим содержанием серы — 3010 ppm.

Необходимые реагенты класса ч. д. а. приобретались из коммерческих источников:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$ , глюконат натрия, этилендиаминди-ацетат динатрия фирмы “Союзреактивсбыт”;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у фирмы “Reanal”, толуол, этилбензол, кумол, 1-метилнафталин, додекан; реагенты класса х. ч.:  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  фирмы Aldrich Chemical Company; серная кислота концентрированная, плотность 1.83 г/см<sup>3</sup> фирмы “Сигма Тек”, фосфорная кислота, плотность 1.86 г/см<sup>3</sup>, гексадекан фирмы “Компонент-реактив”.

*Приготовление окислительной смеси.* В химический стакан помещали 0.25 моль/л сухой соли металла, 0.75 моль/л соответствующего лиганда и 20 мл воды. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин до полного растворения соли металла. Полученный раствор подвергали озонированию в течение 1–2 ч на озонаторе

фирмы Ozoner GL-3188 мощностью 200 мг/ч с концентрацией озона  $34.7 \times 10^{-6}$  моль/л.

**Обессеривание прямогонной бензиновой фракции (нафты).** В термостатированный реактор помещали 20 мл БФ, навеску окислителя из расчета БФ : водный раствор окислительной смеси = 1 : 1 (по объему). Перемешивание вели в течение 2 ч при 50°C, затем смесь оставляли на 15 мин до появления четкой границы раздела фаз. Водную фазу отделяли и регенерировали озоном для дальнейшего окисления новой порции топлива. Фазу, содержащую окисленное топливо, промывали водой (по 15 мл 2 раза) и пропускали через колонку с 2 г адсорбента (силикагель марки АСКГ).

Очищенное сырье анализировали на содержание общей серы на приборе “Спектроскан SL”. Диапазон определения концентраций серы от 7 до 50000 ppm. Для калибровки прибора использовали государственные стандартные образцы (ГСО) с содержанием серы 10, 50, 1000, 50000 ppm фирмы “НефтьСтандарт”.

**Обессеривание дизельной фракции.** В термостатированный реактор помещали 10 мл прямогонной ДФ, навеску окислительной смеси из расчета ДФ : водный раствор окислительной смеси = 1 : 2 (по объему). Перемешивали в течение 2–4 ч при 50–80°C, далее смесь оставляли на 15 мин до появления четкой границы раздела фаз. Водную фазу отделяли и регенерировали озоном для окисления новой порции топлива. Фазу, содержащую окисленное топливо, промывали водой (по 10 мл 2 раза) и пропускали через пипетку Мора, заполненную 2 г адсорбента (силикагель марки АСКГ). Очищенный образец топлива анализировали на содержание общей серы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование солей переходных металлов позволяет улучшить окислительную способность озона в реакциях окисления некоторых органических соединений за счет дополнительного образования свободных радикалов, генерируемых озоном [4–6]. На схеме 1 представлены возможные пути взаимодействия озона с водным раствором соли переходного металла:



Схема 1. Возможные пути взаимодействия озона с водным раствором соли переходного металла.

Наибольший интерес для проведения обессеривания, в основе которого лежит окисление сернистых соединений до сульфоксидов и сульфонов, представляет реализация направления с образованием свободных радикалов и вовлечение их в окислительный процесс по радикальному механизму.

Окислительное обессеривание с участием озона было проведено по схеме 2, которая исключала непосредственный контакт топлива и озона:

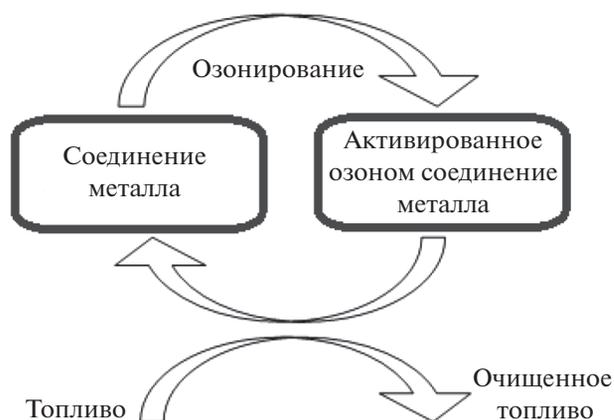


Схема 2. Схема окислительного обессеривания без непосредственного контакта топлива и озона.

Для определения металлов, наиболее эффективных в окислительном обессеривании, была проведена серия экспериментов по окислению прямогонной БФ с предварительным озонированием растворов их солей в течение 30 мин. Результаты представлены в табл. 1.

При использовании солей переходных металлов в качестве катализатора без каких-либо добавок органических лигандов реакции окисления сероорганических соединений не наблюдались. Это связано с отсутствием стабилизации образующихся гидроксильных радикалов, что приводит к гибели радикалов до их контакта с сероорганическими соединениями. Добавление органического лиганда (глюконата натрия и ЭДТА) к водному раствору соли металла резко повышает окислительную активность системы, и наблюдается значительное снижение общей серы в топливе (табл. 2).

Для всех соединений металлов более предпочтительным лигандом является глюконат натрия. Возможно, это обусловлено тем, что ЭДТА образует более прочные комплексы за счет значительного хелатного эффекта благодаря наличию четырех карбоксильных групп, что сказывается на доступности иона металла для взаимодействия с молекулами озона.

Наилучшие результаты по снижению содержания серы дают катализаторы на основе солей меди, кобальта и марганца, что согласуется с литературными данными об увеличении окислитель-

**Таблица 1.** Сравнение активности солей металлов при окислении сернистых соединений в прямогонной БФ ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ; время реакции 2 ч; объем окислительной смеси – 20 мл; концентрация соли металла – 0.25 моль/л; исходное содержание серы в нефти – 703 ppm, предварительное озонирование 30 мин)

Катализатор	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения серы, %
$\text{CuSO}_4$	489	30.1
$\text{FeSO}_4$	510	27.1
$\text{MnSO}_4$	502	28.3
$\text{CoCl}_2$	487	30.4
$\text{VO}_2\text{SO}_4$	501	28.4
$\text{FeCl}_3$	488	30.2
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	487	30.4
Холостой опыт (адсорбция без окисления)	515	26.7

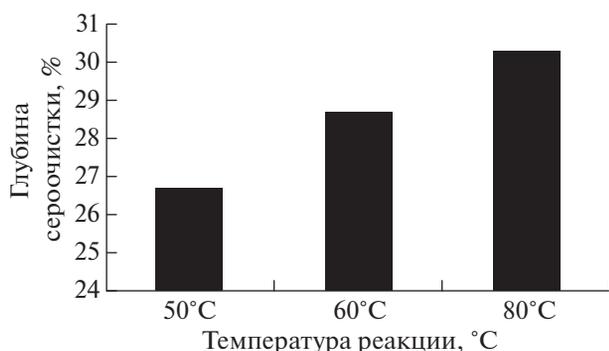
**Таблица 2.** Роль лигандов в окислительном обессеривании прямогонной бензиновой фракции (температура реакции  $50^{\circ}\text{C}$ ; время реакции 2 ч; объем окислительной смеси – 20 мл; концентрация соли металла – 0.25 моль/л; исходное содержание серы – 703 ppm, предварительное озонирование 30 мин)

Соль	Остаточное содержание серы, ppm		
	без добавления лиганда	лиганд – глюконат натрия	лиганд – ЭДТА
$\text{CuSO}_4$	489	180	334
$\text{FeSO}_4$	510	240	355
$\text{MnSO}_4$	502	190	469
$\text{CoCl}_2$	487	230	347
$\text{VO}_2\text{SO}_4$	501	256	Нет данных
$\text{FeCl}_3$	488	375	Нет данных
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	487	352	Нет данных

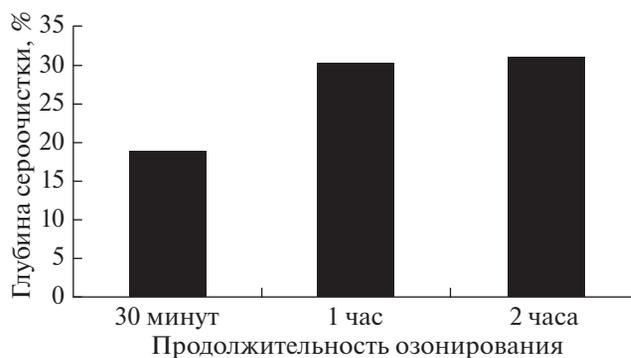
ной способности озона в присутствии ионов этих металлов [5].

При увеличении концентрации металла в растворе степень удаления сернистых соединений

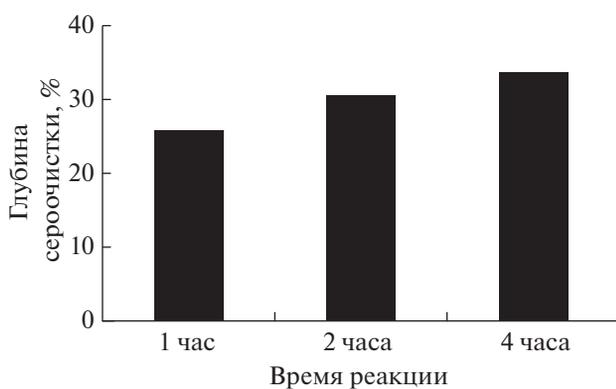
изменяется незначительно. Увеличение концентрации металла хоть и приводит к увеличению концентрации образующихся гидроксильных радикалов, но до вовлечения в реакцию с серосо-



**Рис. 1.** Результаты окислительного обессеривания ДФ (продолжительность озонирования 30 мин, время реакции 2 ч; объем окислительной смеси 20 мл; концентрация соли металла 0.25 моль/л; лиганд – глюконат натрия; исходное содержание серы – 3010 ppm).



**Рис. 2.** Результаты окислительного обессеривания дизельной фракции (время реакции 2 ч; температура реакции  $80^{\circ}\text{C}$ ; объем окислительной смеси 20 мл; концентрация соли металла 0.25 моль/л; лиганд – глюконат натрия; исходное содержание серы – 3010 ppm).



**Рис. 3.** Результаты окислительного обессеривания дизельной фракции (продолжительность озонирования – 1 ч, температура реакции 80°C, исходное содержание серы – 3010 ppm).

держащими соединениями топлива доживает лишь часть из них.

При окислении дизельного топлива в качестве окислительной смеси использовали водный раствор сульфата меди с глюконатом натрия в качестве лиганда, хорошо зарекомендовавшего себя при окислении прямогонной бензиновой фракции (рис. 1). Повышение температуры увеличивает степень удаления общей серы, поскольку растет скорость реакций окисления сернистых соединений.

Для изучения влияния количества пропущенного озона через водный раствор соли металла, продолжительность озонирования была увеличе-

на до 2 ч. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Оптимальная продолжительность озонирования – 1 ч, т.к. за это время происходит полное насыщение катализатора озоном.

Исследование кинетики реакции (рис. 3) показало, что увеличение времени реакции при одной и той же продолжительности озонирования (1 ч) не приводит к росту конверсии сероорганических соединений, т.е. большая их часть и окислителя взаимодействует за два часа.

Таким образом, установлена возможность окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций с использованием озона в качестве окислителя без непосредственного контакта окислителя с топливом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akopyan A.V., Ivanov E.V., Polikarpova P.D., Tarakanova A.V., Rakhmanov E.V., Polyakova O.V., Anisimov A.V., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A.* // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 7. P. 571
2. *Asghar M., Mohammad A.S., Mohammad A.N.* // *Chinese J. of Chem. Engineering*. 2009. V. 17. № 5. P. 869.
3. *Petre A., Carbajo J., Rosal R.* // *Chem. Engineering J.* 2013. V. 225. P. 164
4. *Turkay O., Inan H., Dimoglo A.* // *Separation and Purification Technology*. 2014. V. 134. P. 110.
5. *Kasprzyk-Hordern B., Ziótek M.* // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003. V. 46. P. 639.
6. *Pirgalioglu S., Ozbelge T.* // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 363. P. 157.