

УДК 665.664

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НА ВАНАДИЙ-МОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2017 г. И. С. Томский^{1, *}, М. В. Вишнецкая², П. А. Вахрушин², Л. А. Томская²

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

*E-mail: istomsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.02.2017 г.

Показано, что наиболее приемлемым и простым способом обессеривания моторных топлив является процесс прямого окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха на гетерогенных катализаторах на основе оксидов переходных металлов. Показана принципиальная возможность окисления кислородом воздуха тиофена в модельной смеси с додеканом на ванадий–молибденовых катализаторах, а также окислительного десульфирования реальной прямогонной дизельной фракции (ДФ). Изучена активность ряда образцов катализаторов окислительного десульфирования, определен состав наиболее эффективного катализатора и найдены оптимальные условия проведения процесса.

Ключевые слова: прямогонная дизельная фракция, обессеривание, окисление, молекулярный кислород, оксид ванадия, оксид молибдена, катализатор, додекан, тиофен.

DOI: 10.7868/S0028242117050185

Общемировая тенденция в нефтеперерабатывающей промышленности по улучшению экологических параметров моторных топлив определяет ужесточение требований качества к ним. Одним из таких параметров является содержание серы в прямогонных ДФ. В России более 80% от суммарного объема производства дизельного топлива (ДТ) вырабатывается с содержанием серы до 0.2 мас. %. Согласно международным экологическими стандартами “Евро 3”, “Евро 4” и “Евро 5” содержание серы в ДТ не должно превышать соответственно 0.035, 0.005 и 0.001 мас. % [1].

Для удаления сернистых соединений из ДФ широко используется процесс гидроочистки. Однако, несмотря на высокую эффективность, гидроочистка имеет определенные недостатки, главные из которых – высокая стоимость водорода и проблема утилизации H_2S [2].

Как известно, меркаптаны, сульфиды и дисульфиды удаляются при сравнительно мягких условиях, однако в прямогонной ДФ содержится значительное количество тиофена и его производных, гидрогенизация которых проходит гораздо труднее. По этой причине метод гидроочистки позволяет извлекать до 90% содержащейся в прямогонной ДФ серы при необходимой степени очистки от серы 97–99% [3]. Для достижения такой степени очистки необходимо проведение процесса гидроочистки на новых высоко-

эффективных катализаторах в более жестких условиях [4, 5].

Другим же вариантом снижения содержания серы может быть изучение принципиально новых методов обессеривания прямогонной дизельной фракции. Одним из таких направлений является каталитическое окислительное десульфирование. Теоретической основой этих исследований послужили данные о том, что окислительный потенциал сернистых соединений ниже окислительных потенциалов углеводородов (УВ) [3].

Окислительные способы десульфирования можно разделить на два типа: жидкофазное окисление сероорганических соединений до соответствующих сульфоксидов и сульфонов и окислительная демеркаптанация с превращением меркаптанов в дисульфиды. При этом в качестве окислителей используют пероксид водорода или гидропероксиды УВ. Экстрагенты удаления сульфоксидов и сульфонов – метиловый спирт, моноэфиры этиленгликоля или водный раствор ацетона [3, 6–8]. В качестве катализаторов окисления используют кислоты, способствующие поляризации связи O–O пероксида и ускоряющие реакцию [9, 10]. Однако способы окисления сернистых соединений в присутствии кислот имеют ряд недостатков: коррозия оборудования, образование кислых стоков и потеря катализатора в результате его растворения в органической фазе.

По этой причине был выполнен ряд работ, посвященных применению в качестве катализаторов оксидов металлов переходной валентности [11–13]. Показано, что активность соединений Mo [6] и V [7, 8], сравнима с активностью кислотных катализаторов. Таким образом, наиболее простым и дешевым способом очистки является процесс прямого окисления серосодержащих соединений на гетерогенных катализаторах с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха. Ранее нами были проведены исследования по окислению толуола [14], а затем смеси бензола и тиофена [15] на катализаторах, синтезированных на основе оксидов ванадия и молибдена.

Цель настоящей работы – исследование процесса каталитического окисления тиофена в смеси с додеканом (модельная смесь прямогонной ДФ) и поиск оптимального режима окислительного десульфирования прямогонной дизельной фракции на примере этой смеси на смешанных и индивидуальных оксидах ванадия и молибдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента по окислению модельной смеси были взяты образцы оксидов V, Mo и их смеси, которые готовили термическим разложением соответствующих солей NH_4VO_3 и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_6\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 400°C в течение 5 ч. Смесь оксидов разных соотношений $(1-x)\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{MoO}_3$ получали соосаждением из насыщенного водного раствора метаванадата и метамолибдата аммония, взятых в необходимом соотношении с последующим прокаливанием при интервале температур $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. В результате получали смешанные оксиды, содержащие $0.75\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.25\text{MoO}_3$, $0.60\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.40\text{MoO}_3$, $0.40\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.60\text{MoO}_3$, $0.25\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.75\text{MoO}_3$. Полученные материалы прессовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию с диаметром частиц $0.25\text{--}0.5$ мм [15, 16].

Окисление смеси додекана с тиофеном (98 и 2 мол. %) проводили на лабораторной установке с изотермическим реактором проточного типа (ра-

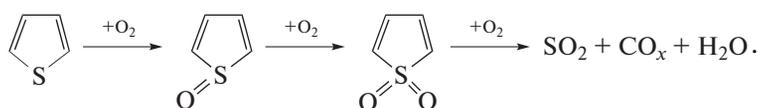
бочий объем 3 см^3) со стационарным слоем катализатора в интервале $250\text{--}350^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении и объемной скорости подачи смеси $1\text{--}3\text{ ч}^{-1}$. Образцы массой 0.25 г помещали в реактор в смеси с измельченным кварцем (1.5 г). Соотношение смесь : воздух = $1 : 5$ и $1 : 1$; общая скорость подачи воздуха $25\text{--}300\text{ мл/мин}$.

Каталитический эксперимент состоял из следующих этапов: 1) после загрузки катализатора в реактор производили нагрев до температуры $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в токе воздуха со скоростью $10\text{--}15^\circ\text{C/мин}$; 2) спустя 1 ч после достижения необходимой температуры, производили подачу смеси в течение $30\text{--}40$ мин. На выходе из реактора продукты улавливали в ловушки. Полноту улавливания продуктов окисления определяли расчетом углеродного баланса в потоках до и после реактора. Поскольку при неизменных условиях эксперимента падение активности и селективности катализаторов во времени не наблюдалось, регенерацию катализаторов не проводили.

Продукты окисления количественно и качественно определяли хроматографически. Жидкие продукты анализировали на хроматографе “Кристалл 5000.2” (ПИД, 50-м капиллярная колонка с фазой FFAP; ПФД, 25-м капиллярная колонка с фазой ZB-5) в режиме нагрева $150\text{--}220^\circ\text{C}$ со скоростью 25°C/мин , а газообразные продукты – на хроматографе “Кристаллюкс 4000М” (катарометр, 5-м набивная колонка с активированным углем) в изотермическом режиме. Количественный анализ кислот проводили последовательным растворением полученных продуктов сначала в ацетоне, а затем в воде с последующим титрованием 0.1 М спиртовым раствором NaOH на титраторе АТП-02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе гетерогенного каталитического окислительного десульфирования происходит парциальное окисление тиофена с образованием соответственных сульфоксидов, а также глубокое окисление с образованием диоксида серы, оксидов углерода и воды:



Кроме окисления тиофена имеет место побочный процесс окисления додекана с образованием

органических кислот, и процесс глубокого окисления с образованием оксидов углерода и воды:



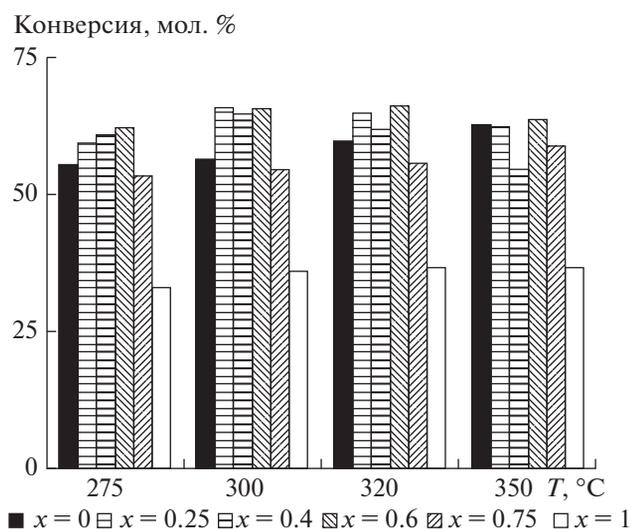


Рис. 1. Зависимость конверсии тиофена от температуры на $(1-x)V_2O_5 \cdot xMoO_3$ ($W_c = 1 \text{ ч}^{-1}$, сырье : $O_2 = 1 : 2$).

На рис. 1 и 2 представлена конверсия тиофена и додекана в зависимости от температуры на разных катализаторах. Конверсия тиофена и додекана увеличивается с ростом температуры; однако конверсия тиофена при одинаковой температуре намного выше конверсии додекана (что можно объяснить более низким окислительным потенциалом сернистых соединений, чем углеводородов) и имеет максимум при температуре 300–325°C на катализаторах $0.75V_2O_5 \cdot 0.25MoO_3$, $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$, и $0.6V_2O_5 \cdot 0.4MoO_3$.

Для определения оптимальной температуры окислительного десульфирования смеси необходимо подобрать такие условия процесса, при которых будет достигаться максимальная конверсия тиофена при невысокой (<1 мол. %) конверсии додекана. В соответствии с этими требованиями для каждого из катализаторов была выбрана своя оптимальная температура окислительного обессеривания. Для катализаторов V_2O_5 , $0.75V_2O_5 \cdot 0.25MoO_3$ и $0.6V_2O_5 \cdot 0.4MoO_3$ оптимальной температурой окислительного десульфирования можно считать 275°C. При этой температуре конверсия тиофена равна соответственно 55.1, 69.2 и 60.5, а конверсия додекана – 0.8, 1 и 0.7 мол. %. Для катализаторов $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$, $0.25V_2O_5 \cdot 0.75MoO_3$ и MoO_3 оптимальной температурой окислительного десульфирования можно считать 300°C; при этой температуре конверсия тиофена равна соответственно 65.4, 54.5 и 36, а конверсия додекана – 0.5, 0.7 и 0.4 мол. %.

Поскольку продукты парциального окисления – сульфиды и сульфоны являются ценным химическим сырьем, а выделение SO_2 связано с трудно-

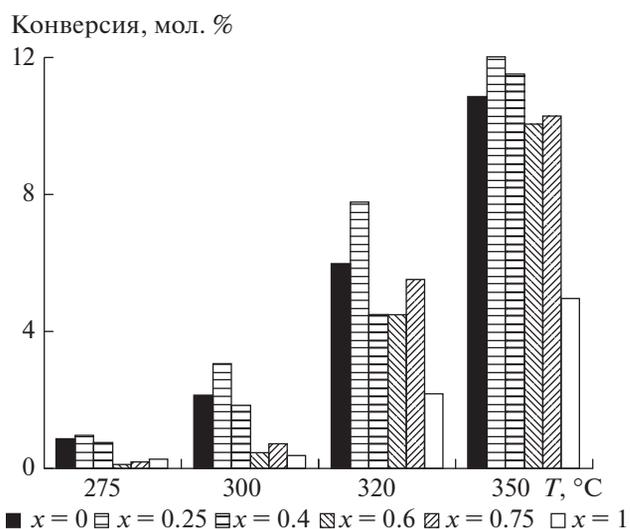


Рис. 2. Зависимость конверсии додекана от температуры на $(1-x)V_2O_5 \cdot xMoO_3$ ($W_c = 1 \text{ ч}^{-1}$, сырье : $O_2 = 1 : 2$).

стями его последующей утилизации, более желательно в продуктах окисления иметь сульфоксиды и сульфоны. На рис. 3 представлены продукты окисления тиофена и зависимость их выхода от температуры.

На рис. 4 показана конверсия тиофена на окислительных катализаторах при оптимальной температуре и разной объемной скорости подачи. С увеличением скорости подачи конверсия тиофена понижается, что связано с уменьшением времени контакта сырья с катализатором. Уменьшение времени контакта ниже 1 ч^{-1} также нежелательно по причине роста конверсии додекана, а также

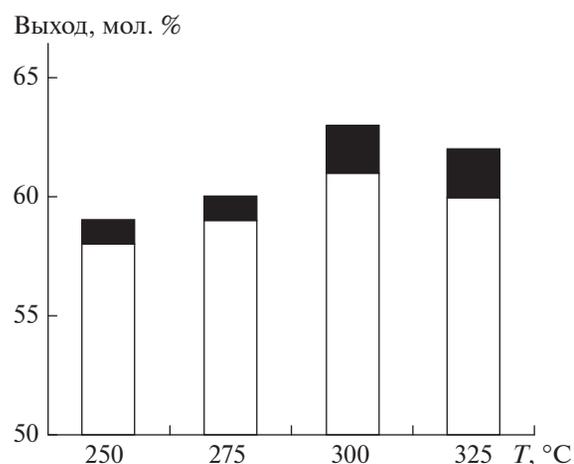


Рис. 3. Зависимость выхода сульфоксидов, сульфонов и диоксида серы от температуры на ($W_c = 1 \text{ ч}^{-1}$, сырье : $O_2 = 1 : 2$).

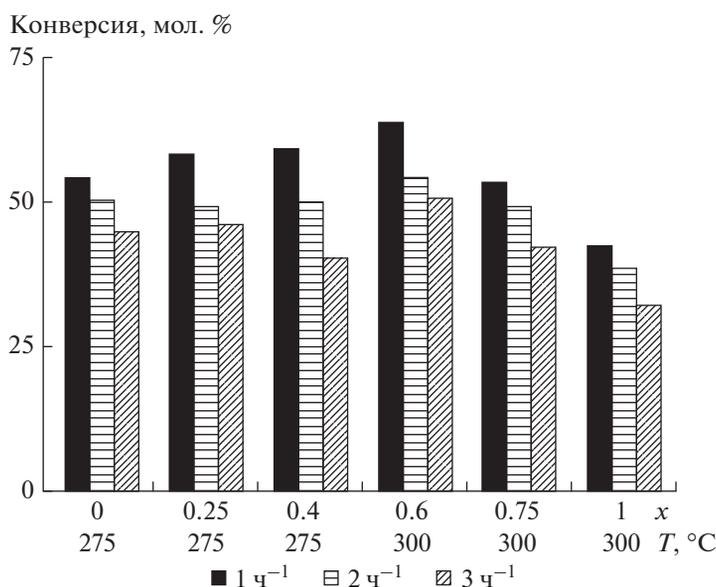


Рис. 4. Зависимость конверсии тиофена от объемной скорости подачи на $(1-x)V_2O_5 \cdot xMoO_3$, сырье : $O_2 = 1 : 2$.

из-за необходимости увеличения объема загрузки катализатора.

В табл. 1 приведены значения конверсии тиофена в зависимости от соотношения сырье : O_2 на разных катализаторах при оптимальной температуре окислительного десульфирования. Для всех катализаторов наблюдается рост конверсии тиофена с увеличением подаваемого кислорода и достижение максимума конверсии при соотношении 1 : 4. Дальнейшее уменьшение конверсии вероятно связано с уменьшением времени контакта субстрата с катализатором. Конверсия додекана на всех катализаторах при приведенных в табл. 1 условиях незначительна (<1 мол. %).

Самая высокая конверсия тиофена (81.7 мол. %) наблюдалась на катализаторе $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$, на остальных смешанных оксидных катализаторах конверсия тиофена ниже, еще более низкая конверсия тиофена характерна для индивидуальных оксидов ванадия и молибдена. Повышение

Таблица 1. Конверсия тиофена (% мол) на $(1-x)V_2O_5 \cdot xMoO_3$ при температуре 275–300 °C и разном соотношении сырье : O_2 ($W_c = 1 \text{ ч}^{-1}$)

X	T, °C	Сырье : O_2				
		1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
0	275	50.4	55.1	68.6	74.4	71.3
0.25	275	57.0	59.2	73.7	80.8	74.5
0.40	275	56.2	60.5	72.5	80.1	75.4
0.60	300	60.9	65.4	76.8	81.7	77.2
0.75	300	51.3	54.5	74.0	77.4	71.6
1	300	32.9	36.0	40.2	43.3	41.7

конверсии тиофена при добавлении оксида молибдена к оксиду ванадия вероятно связано с увеличением количества активных центров окисления – дефектов кристаллической решетки.

Как говорилось ранее для получения ДТ, удовлетворяющего требованиям EN 590, степень извлечения сернистых соединений должна составлять 97–99%. Для повышения конверсии серосодержащих соединений применяют систему последовательно соединенных реакторов гидроочистки. Поэтому в ходе данного исследования был поставлен эксперимент, включающий три стадии повторного окисления полученного продукта. На рис. 5 приведены значения конверсии тиофена и количество остаточного тиофена в продуктах последовательного окисления на $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$. Во избежание увеличения конверсии додекана выше 1 мол. %, каталитическое окисление проводили при температуре, ниже найденной оптимальной (300 °C) – при 290 °C.

Из рис. 5 видно, что конверсия тиофена при окислении исходной смеси составляет 68.2 мол. %, а количество остаточного тиофена – 0.64 мол. %. Однако после третичного окисления смеси, конверсия тиофена возрастает до приемлемого значения 98.3 мол. %, а остаточное содержание тиофена снижается до уровня 0.02 мол. %.

После того, как были определены оптимальные условия для модельной смеси, была проведена серия экспериментов по окислительному десульфированию реальной прямой и гидроочищенной ДФ с изменением условий эксперимента: температуры, объемной скорости подачи и кратности расхода воздуха к расходу сырья. Конверсию сырья и серосодержащих соединений при глубоком

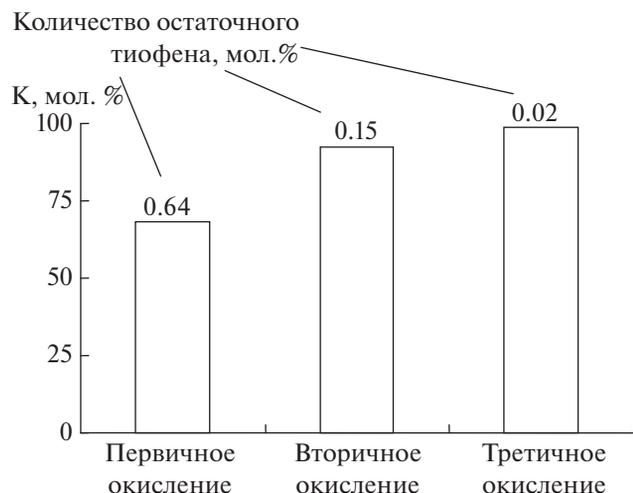


Рис. 5. Количество непревращенного тиофена и конверсия тиофена в продуктах окисления исходной смеси и полученных первичного и вторичного оксидатов на $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$ (1 ч^{-1} , 290°C , сырье : $O_2 = 1 : 4$).

окислении определяли по материальному балансу. Основные результаты экспериментов по десульфированию прямогонной ДФ приведены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что содержание остаточной общей серы уменьшается с увеличением температуры. Также оно уменьшается с уменьшением объемной скорости подачи сырья, что объясняется увеличением времени контакта. Минимальное содержание остаточной серы наблюдается при 320°C и 2 ч^{-1} и составляет $0.399 \text{ мас. } \%$, однако при этих условиях происходит значительное окисление самого сырья, о чем свидетельствует увеличение кислотного числа. При 275°C и 0.5 ч^{-1} кислотное число фактически не меняется, но содержание остаточной серы уменьшается только в 2 раза.

На рис. 6 приведены результаты каталитического окислительного десульфирования реальной прямогонной ДФ при одинаковых условиях. В качестве сырья использовали прямогонную ДФ ($220\text{--}360^\circ\text{C}$) с содержанием общей

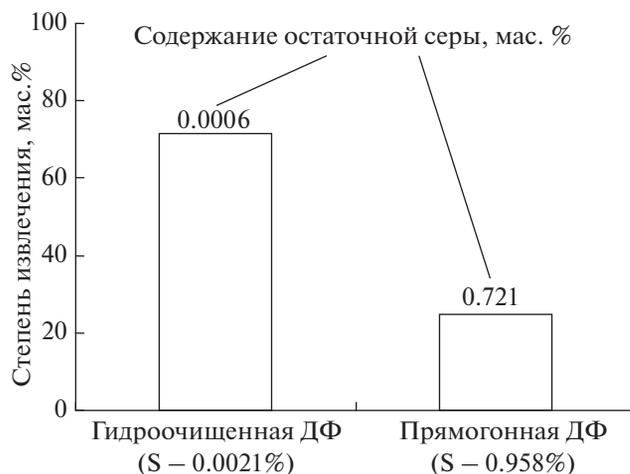


Рис. 6. Степень извлечения сернистых соединений и содержание остаточной серы в катализате после окислительного десульфирования гидроочищенной и прямогонной дизельной фракции на $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$ при 300°C и 3 ч^{-1} .

серы $0.958 \text{ мас. } \%$ и гидроочищенную ДФ (ДФ “ЛУКОЙЛ ЕВРО-4”) с содержанием серы $0.0021 \text{ мас. } \%$.

По результатам видно (рис. 6), что степень извлечения серы из гидроочищенной ДФ выше, чем из прямогонной, т.е. степень удаления серы растет с уменьшением ее начального содержания. Это явление аномально, поскольку степень очистки должна уменьшаться с уменьшением содержания сернистых соединений в исходном сырье. В качестве примера в табл. 3 представлены содержание и количество остаточной серы при окислении гомологов бензотиофена (ДБТ, $\Sigma\text{C1-ДБТ}$, $\Sigma\text{C2-ДБТ}$, $\Sigma\text{C3-БТ}$, $\Sigma\text{C4-БТ}$) смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты [17]. Исходя из этих данных, степень удаления серы снижается при уменьшении ее начального содержания.

Нетипичная зависимость степени окислительного десульфирования ДФ на $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$ от исходного содержания серы можно объяснить адсорбцией сернистых соединений на катализаторе. Условия проведения эксперимента таковы,

Таблица 2. Содержание общей серы, кислотные числа исходной ДФ и продуктов окислительного десульфирования, проводимого на $0.4V_2O_5 \cdot 0.6MoO_3$ при разных условиях

$T, ^\circ\text{C}$	$W_{\text{сырья}}, \text{ч}^{-1}$	Кратность расхода воздуха, л/мл сырья	Содержание общей серы, мас. %	КЧ, мг КОН/г
Исходная ДФ			0.958	5
300	2.0	0.4	0.721	14
320	2.0	0.6	0.399	30
275	2.0	0.6	0.486	13
275	0.5	1.0	0.460	7

Таблица 3. Содержание сернистых соединений в продуктах окисления гомологов тиофена

Содержание серы в сернистых соединениях, мас. %		Степень удаления, мас. %
исходная фракция	после окисления + экстракции	
0.208	0.004	98.0
0.191	0.005	97.4
0.138	0.089	35.5

что при содержании серы ~ 1 мас. %, содержание кислорода в подаваемом воздухе в 10 раз превышает стехиометрический расход его на полное десульфирование. Поэтому более высокая конверсия сернистых соединений в гидроочищенной ДФ, содержащей на 3 порядка меньше серы, чем в прямогонной ДФ (см. рис. 6), связана с существенно нелинейным характером изотермы адсорбции S-содержащего субстрата на активных центрах катализатора. Нелинейность изотермы адсорбции серосодержащих соединений связана с наличием свободной электронной пары у атома S, которая обеспечивает прочное связывание с переходным металлом. В свою очередь эта нелинейность приводит к тому, что среднее физическое (фактическое) время пребывания хемосорбированных молекул на поверхности тем больше, чем меньше концентрация их в газовой фазе. Фактическое же время контакта с поверхностью реагирующего вещества и определяет степень его конверсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была показана принципиальная возможность каталитического окисления тиофена в смеси с додеканом на оксидных ванадий-молибденовых катализаторах с высокой конверсией тиофена при малой конверсии додекана. Было установлено, что для ванадий-молибденовых катализаторов оптимальными условиями процесса каталитического обессеривания являются: температура 275–300°C, объемная скорость подачи сырья 1 ч^{-1} . Максимальная конверсия тиофена на всех катализаторах при оптимальных условиях процесса наблюдается при соотношении сырье : $\text{O}_2 = 1 : 4$. При трехкратной рециркуляции смеси додекана и тиофена через окислительную каталитическую систему содержание серы в продукте достигает приемлемого уровня, удовлетворяющего экологическим требованиям. Найдены оптимальные условия окислительного

десульфирования прямогонной дизельной фракции с содержанием серы 0.958 мас. % и гидроочищенной ДФ с содержанием серы 0.0021 мас. % на $0.4\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{MoO}_3$, при которых достигается степень удаления серы – 25 и 72 мас. %, а остаточное содержание серы составляет 0.721 и 0.0006 мас. % соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 32511–2013 (EN 590:2009). Топливо дизельное евро. Технические условия. Москва: Стандартинформ, 2014. с. 15.
- Капустин В.М., Гурьев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Вторая часть. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2008. С. 334.
- Шарипов А.Х. // Интервал. 2007. № 7. С. 42.
- Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Жилкина Е.О., Еремينا Ю.В. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С. 130. [Petrol. Chemistry. V. 49. № 2. P. 114].
- Sarda K., Bhandari A., Pant K. // Fuel. 2012. V. 93. P. 86.
- Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Шарипов А.Х., Нигматуллин Р.Г., Галиев Р.Ф. // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2012. № 3. С. 14.
- Анисимов А.В., Фам Винь Тхай, Тараканова А.В. Селезнев А.А., Чертков В.А., Рахманов Э.В., Куликов Н.С. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 1. С. 58.
- Nanfang T., Xiaoping Z., Zongxuan J. // Chinese J. of Catalysis. 2014. V. 35. P. 1433.
- Gutierrez J., Fuentes G. // Applied Catalysis A: General. 2008. V. 334. P. 366.
- Sachdeva T., Pant K. // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 1133.
- Wan Mokhtar W., Ali Kader A., Abu Bakar W. // Fuel Process Technology. 2012. V. 101. P. 78.
- Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Аюпьян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семеригова О.Л., Зайков Ю.П. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49. [Petrol. Chemistry. V. 54. № 1. P. 48].
- Zhang J., Wang A., Li X. // Journal of Catalysis. 2011. V. 279. P. 269.
- Кокорин А.И., Кулак А.И., Томский И.С., Руфов Ю.Н. // Химическая физика. 2013. Т. 32. № 6. С. 35.
- Бойков Е.В., Вахрушин П.А., Вишнецкая М.В. // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 4. С. 44.
- Бойков Е.В., Вишнецкая М.В., Емельянов А.Н., Руфов Ю.Н., Щербаков Н.В., Томский И.С. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 6. С. 993.
- Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Торховский В.Н., Сазонов Д.С., Васильева Е.С., Кириллова О.И. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 4. С. 18.