

УДК 547.21

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СЫРОЙ НЕФТИ

© 2017 г. А. В. Акопян, Р. А. Федоров*, А. В. Анисимов, Е. А. Есева, Э. А. Караханов

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

*E-mail: romafedorof@yandex.ru, sulfur45@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2017 г.

Исследовано окислительное обессеривание сырой нефти месторождения “Майорское” (Оренбургская область, Россия) пероксидом водорода в присутствии органических и неорганических кислот. Подобран способ извлечения из нефти окисленных серосодержащих соединений с использованием экстракции продуктов окисления полярными растворителями (N,N-диметилформамидом, ацетоном, метилэтилкетонном или метанолом) или термическим разложением окисленных сернистых соединений. В результате окислительного обессеривания из нефти извлекается до 80% общей серы, изменение физико-химических показателей нефти при этом незначительно.

Ключевые слова: нефть, окислительное обессеривание, пероксид водорода.

DOI: 10.7868/S0028242117060193

В связи с постоянным ростом потребления продуктов переработки нефти, в которых содержание серы подвергается строгому регламентированию, актуальной является задача поиска экономически эффективных технологий снижения содержания общей серы в продуктах переработки нефти, а также на стадии ее подготовки к переработке [1]. Серосодержащие соединения отрицательно влияют на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов: у автомобильных бензинов снижается стабильность, восприимчивость к присадкам, увеличиваются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность, а также снижается срок службы нефтеперерабатывающего оборудования и труб для транспортировки [2]. Нефть с низким содержанием общей серы имеет более высокую цену, она требует меньших затрат на переработку для соответствия экологическим нормам содержания серы, применяемым к конечным продуктам нефтепереработки.

Одним из возможных путей решения снижения эксплуатационных затрат на переработку нефтей с высоким содержанием серы может быть предварительное обессеривание сырой нефти с использованием одного из окислительных методов [3, 4]. В настоящей работе, для снижения содержания серы в сырой нефти, использовался процесс окислительного обессеривания пероксидом водорода в присутствии органических и неорганических кислот, а также поверхностно-активных веществ (ПАВ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нефть месторождения “Майорское” (Оренбургская область, Россия) с содержанием серы 1.37%. Основные физико-химические показатели нефти приведены в табл. 1.

В качестве окислителя использовали водные растворы пероксида водорода (Prime Chemicals Group), в качестве кислот – муравьиная кислота (88% водный раствор, ч. д. а., Компонент-реактив), уксусная кислота (х. ч.), ортофосфорная (х. ч., Компонент-реактив) и серная кислоты (х. ч., Сигма Тэк), в качестве ПАВ – оксид амина (ДМА марка А), дакамид (х. ч.), кокаמידопропилбетаин (38% активного вещества, РусХимтрейд), катамин (АБ, 50% раствор, ЗАО НПФ “Бурсинтез-М”), SPAN-85 (5% раствора в масле, Sigma-Aldrich), олеат натрия (ч., Peter Greven). Используемые 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 (Aldrich Chemical), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (АМХ Лайн) и $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Pea-

Таблица 1. Физико-химические показатели исходной нефти

Наименование показателей	Исходная нефть
Плотность, кг/м ³	864.5
Кинематическая вязкость, сСт	1.14
Динамическая вязкость, мПа·с	0.99
Содержание общей серы, ppm	13700
Содержание меркаптанов, ppm	26
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас. %	2.7
Содержание воды, об. %	0.6

Таблица 2. Влияние метода извлечения на остаточное содержание серы в нефти. Условия: температура реакции 20°C, время реакции 6 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 10 : 5, исходное содержание серы 13700 ppm

Метод извлечения	Остаточное содержание серы, ppm
Экстракция ацетоном	3911
Экстракция из разбавленной нефти ацетоном	5160
Термолиз в открытой системе	10870
Термолиз в закрытой системе	9452

хим). Экстрагентами служили растворители: ацетон (ч.), метанол (х. ч.), N,N-диметилформамид (х. ч.), ацетонитрил (х. ч.), метилэтилкетон или МЭК (ч.). Для разбавления исследуемого образца при экстракции использовали бензин (содержание серы 0.01%)

Определение содержания серы в образцах до и после обессеривания проводили на рентгеновском энергодисперсионном анализаторе серы АСЭ-2 ОАО “НПП Буревестник” с относительной погрешностью не более 5%, диапазон определяемых концентраций: от 50 до 50000 ppm.

Окислительное обессеривание сырой нефти. К 10 мл (9.3 г) анализируемого образца нефти добавляли необходимый объем приготовленной окислительной смеси исходя из мольных соотношений S : H₂O₂ : кислота : Me от 1 : 1 : 0 : 0 до 1 : 4 : 1 : 0.02, далее добавляли ПАВ в количестве 0.1–2 мас. %. Реакцию проводили при постоянном перемешивании при температуре 20°C в течение 120–360 мин.

Термолиз в открытой системе. 10 мл анализируемого образца нефти с необходимым объемом окислительной смеси нагревали в колбе с обратным холодильником при температуре 300°C в течение 180 мин, после окончания реакции образец анализировали на содержание серы.

Термолиз в закрытой системе. К 10 мл исследуемого образца нефти добавляли 1.05 мл окислительной смеси, помещали в автоклав и нагревали при 300°C в течение 180 мин. Далее полученный образец анализировали на содержание серы.

Экстракционное извлечение продуктов окисления. 2 мл окисленной нефти разбавляли в 10 мл бензина, промывали 12 мл воды и добавляли 12 мл экстрагента (N,N-диметилформамида), экстракцию проводили в делительной воронке, итерацию повторяли 2 раза, после чего образец промывали 12 мл воды, далее сушили и очищенную нефть анализировали на содержание серы.

Экстракция окисленного образца без разбавления. 10 мл окисленной нефти промывали 10 мл воды, далее экстрагировали 12 мл экстрагента, содержащего 20% (об.) воды и разделяли экстрагент и нефть центрифугированием. Операцию повторяли два раза, после чего нефть промывали 10 мл воды, после экстракции нефть анализировали на содержание серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Процесс окислительного обессеривания углеводородного сырья, как правило, состоит из двух стадий: 1) окисление сернистых соединений, содержащихся во фракции; 2) извлечение продуктов окисления из фракции. Для избирательного удаления продуктов окисления сернистых соединений используют адсорбционные или экстракционные методы, последние позволяют не только практически полностью извлечь сульфоксиды и сульфоны, но и использовать их в дальнейшем, как целевое сырье. На начальном этапе работы проводилась оценка эффективности действия различных методов, позволяющих селективно извлекать, образующиеся при окислении сернистых соединений сырой нефти, сульфоксиды и сульфоны.

В ходе работы изучали различные способы извлечения окисленных сернистых соединений из нефти, окисленной в избытке 50%-ного водного раствора пероксида водорода (мольное соотношение пероксид водорода : сера = 10 : 1) и муравьиной кислоты, в числе которых: экстракция из неразбавленной нефти, экстракция из разбавленной нефти, термолиз в открытой системе, термолиз в закрытой системе (автоклаве).

Согласно полученным данным (табл. 2), применение экстракции позволяет снизить содержание общей серы до 3911 ppm, что показывает преимущества этого метода перед остальными способами извлечения.

Вследствие преимущества метода экстракции над другими методами извлечения, в ходе работы было исследовано использование экстрагентов различной химической природы, таких как, ацетонитрил, метанол, ацетон, ДМФА и метилэтилкетон (МЭК).

Полученные данные (рис. 1) показывают, что использование ацетона в качестве экстрагента позволяет наиболее избирательно, по сравнению с другими растворителями, извлекать окисленные серосодержащие соединения нефти и уменьшает остаточное содержание общей серы в нефти до 4312 ppm. Применение N,N-диметилформамида менее эффективно и позволяет достичь величины 6814 ppm, что связано с полярностью извлекаемых соединений. Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют также, что экстракция метилэтилкетона более избирательна, по сравнению с ацетоном, од-

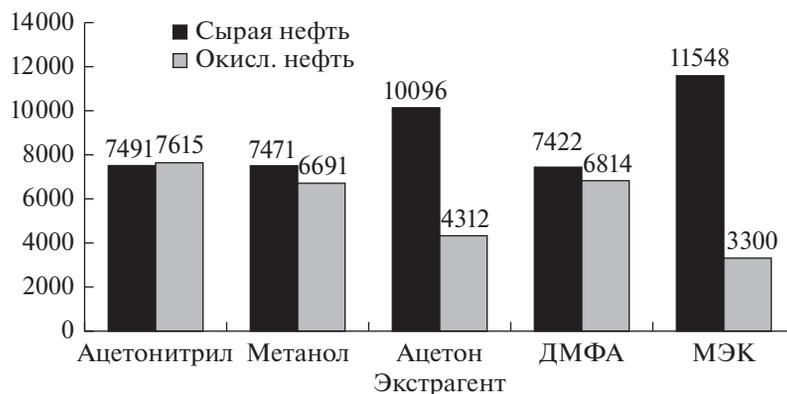


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания серы от природы экстрагента. Условия: температура реакции 20°C, время реакции 2 ч. Мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1. Исходное содержание серы 13700 ppm.

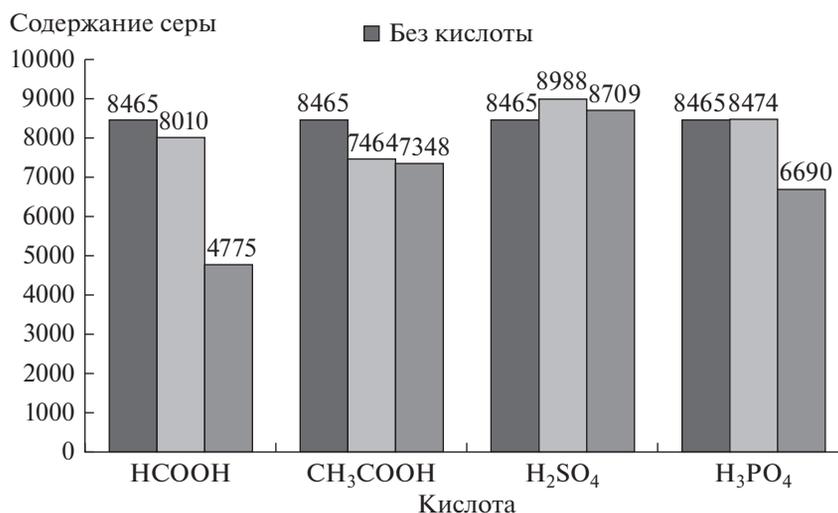


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания серы от кислоты. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ = 1 : 4, концентрация H₂O₂ 50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция без разбавления.

нако использование ацетона, по сравнению с метилэтилкетонем, предпочтительнее из-за его доступности и простоты регенерации.

В ходе работы исследовалось влияние различных мольных соотношений пероксида водорода к общей сере на остаточное содержание серы в нефти.

Исходя из полученных данных (табл. 3), соотношение 2 : 1 в сочетании с 88% муравьиной кислотой и последующей многоступенчатой экстракцией позволяет проводить более полное обессеривание, достигая уменьшения содержания серы до 4215 ppm. Увеличение содержания серы в пробе с мольным соотношением 4 : 1 по сравнению с 2 : 1, скорее всего связано с тем, что избыточное количество пероксида водорода окисляет высокомолекулярные соединения серы, которые не извлекаются обычной экстракцией.

Из литературных данных [4, 5] известно, что обессеривание в кислой среде, позволяет достигать меньшего остаточного содержания серы в нефти. В данной работе, исследовалось влияние

Таблица 3. Влияние количества пероксида водорода на процесс окислительного обессеривания нефти. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : HCOOH = 1 : 1, концентрация H₂O₂ 50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция без разбавления

Мольное соотношение H ₂ O ₂ : S	Остаточное содержание серы, ppm
4 : 1	4421
2 : 1	4215
1 : 1	4870

Таблица 4. Зависимость остаточного содержания серы от количества переходного металла. Условия реакции: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1, концентрация H₂O₂ 50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция без разбавления

Соотношение Me : S	Металл					Без металла
	Mo	W	V	Co	Fe	
1 : 50	9200	5000	9225	разложение пероксида	8753	4775
1 : 200	5250	4972	6446	разложение пероксида	8452	
1 : 500	5160	5265	5880	разложение пероксида	9343	

Таблица 5. Зависимость остаточного содержания серы от применяемого ПАВ. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 4 : 1, концентрация H₂O₂ 50%, исходное содержание серы 13700 ppm, метод извлечения – экстракция без разбавления

ПАВ	Массовая доля в окислительной системе, %			
	0.1	0.5	1	2
Оксид амина	6257	3451	3069	3622
Дакамид	5173	6791	5400	4074
Кокамидопропил- бетаин	4066	7872	8014	7542
Катамин	8344	4220	6984	7064
SPAN-85	2640	3100	6300	9600
Олеат натрия	4152	3368	4942	4051

различных кислот на степень обессеривания исследуемой нефти: муравьиной, уксусной, серной и ортофосфорной.

Согласно полученным данным (рис. 2), добавление к пероксиду водорода 88% муравьиной кислоты в мольном соотношении HCOOH : S = 1 : 1 позволяет снизить содержание серы до 5000 ppm, что согласуется с литературными данными других авторов [4].

Из литературных данных [5, 6] известно, что добавление солей металлов, образующих пероксокомплексы, способствует повышению окислительной конверсии сернистых соединений. В данной работе были использованы соединения ванадия, вольфрама, молибдена, кобальта и железа, как наиболее подходящие для окисления серосодержащих соединений нефти [5].

Полученные данные свидетельствуют о том, что добавление солей металлов не снижает содержание общей серы (относительно результатов без металла); скорее всего это связано с тем, что в нефти содержатся переходные металлы, которые способствуют разложению пероксокомплексов (табл. 4).

Исследование влияния ПАВ на процесс окисления серосодержащих соединений, вследствие изменения площади раздела фаз окислительной смеси и нефти, проводили в присутствии ПАВ

различной химической природы, в числе которых неионогенные оксид амина, SPAN-85, дакамид и амфотерный кокамидопропилбетаин, катионный катамин, анионный олеат натрия.

Полученные данные (табл. 5), свидетельствуют, что ПАВ любой химической природы позволяют снизить остаточное содержание серы в нефти. Содержание 1 мас. % оксид амина, 2 мас. % дакамида, 0.1 мас. % кокамидопропил бетаина, 0.5 мас. % катамина и 0.5 мас. % олеата натрия снижает содержание серы до 3069, 4074, 4066, 4220 и 3368 ppm общей серы соответственно. Добавление 0.1 мас. % неионогенного ПАВ SPAN-85 в окислительную систему позволило уменьшить содержание серы до 2640 ppm (табл. 5); это, скорее всего, связано с тем, что химическая природа SPAN-85 позволяет лучше всего стабилизировать обратную эмульсию вода–масло.

Сравнение физико-химических показателей окисленной нефти, относительно исходной (табл. 6), свидетельствует о незначительном изменении физико-химических параметров нефти. Можно отметить уменьшение содержания воды, что связано с промывкой нефти в процессе экстракции, а также увеличение кинематической вязкости, что, скорее всего, связано с изменением химического состава нефти [7]. Использование пероксида во-

Таблица 6. Физико-химические показатели исходной и окисленной нефти. Условия: 20°C, время реакции 2 ч, мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 2 : 1, концентрация H₂O₂ 20%. Метод извлечения – экстракция без разбавления

Наименование показателей	Исходная нефть	Окисленная нефть	Окисленная нефть (концентрация H ₂ O ₂ 50%)
Плотность, кг/м ³	864.5	847	853
Кинематическая вязкость, сСт	1.14	1.25	2.47
Динамическая вязкость, мПа с	0.99	1.04	2.09
Содержание общей серы, ppm	13700	4870	4421
Содержание меркаптанов, ppm	26	0	0
Содержание асфальто-смолистых веществ, мас. %	2.7	2.9	3.0
Содержание воды, об. %	0.6	0.4	0.4

дорода с концентрацией 50% приводит к увеличению кинематической вязкости в 2 раза.

В результате выполненной работы, подобрана окислительная система (мольное соотношение S : H₂O₂ : HCOOH = 1 : 2 : 1, концентрация H₂O₂ = 20%, время реакции 2 ч, 0.1 мас. % катамина, в соответствии с табл. 3, 5, 6 и рис. 2) для перевода сырой нефти с содержанием серы 1.37% из класса сернистых в класс малосернистых и выбран подходящий метод извлечения окисленных серосодержащих соединений (экстракция), по данным табл. 2 и рис. 1. При этом физико-химические показатели нефти изменились незначительно.

Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке 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. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60717X0173.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рудяков Е.В. // Иркутск: Изд-во Иркутского гос. техн. университета, 2013. С. 56.
2. Гриднева Е.С. // Автореф. дис. канд. техн. наук (20.05.10), Московский государственный университет инженерной экологии, 2010. С. 28.
3. Yahaya G.O., Hamad F., Bahamdan A., Tammana V.R., Hamad E.Z. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 113. P. 123.
4. Акопян А.В., Кардашева Ю.С., Есева Е.А., Плотников Д.А., Вутолкина А.В., Кардашев С.В., Рахманов Э.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 545. [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 8. P. 771].
5. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Аюпян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин С.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 48].
6. García-Gutiérrez J.L., Laredo G.C., García-Gutiérrez P., Jiménez-Cruz F. // Fuel. 2014. V. 138. P. 118.
7. Hemmati-Sarapardeh A., Aminshahidy B., Pajouhandeh A., Hamidreza Yousefi S., Hosseini-Kaldozakh S.A. // J. of the Taiwan Institute of Chem. Engineers. 2016. V. 59. P. 1.