

УДК 577.369

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ПРЯМОГОННОЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

© 2018 г. Д. Мукталы¹, А. В. Акопян², Ж. К. Мылтыкбаева¹, Р. А. Федоров²,
А. В. Тараканова², А. В. Анисимов^{2,*}

¹Казахский Национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: sulfur45@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2017 г.

Исследовано окислительное обессеривание прямогонной негидроочищенной дизельной фракции действием пероксида водорода в присутствии Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 , дибензилпероксида, перманганата калия, барботированием воздуха, а также в присутствии ионных жидкостей. Продукты окисления извлекались из окисленной дизельной фракции с помощью оксида алюминия, силикагеля, активированного угля или экстракцией ацетонитрилом, N,N-диметилформамидом или ацетоном. Наилучшие результаты по обессериванию дизельной фракции были достигнуты с применением в качестве окислителя дибензилпероксида в присутствии Na_2MoO_4 .

Ключевые слова: окислительное обессеривание, пероксид водорода, дизельная фракция, адсорбент, экстракция.

DOI: 10.7868/S002824211803005X

Возрастающий спрос на различные виды моторных топлив и ужесточение требований по их качеству делает все более важным совершенствование существующих процессов сероочистки и разработку новых технологических решений. Альтернативой гидроочистке, которая не всегда позволяет полностью удалять конденсированные серосодержащие производные бензотиофена и дибензотиофена, могут служить различные безводородные методы обессеривания, среди которых окислительные процессы, осуществляемые в значительно более мягких условиях чем гидроочистка, представляются наиболее перспективными [1–4]. Использование таких методов, особенно в сочетании с адсорбционными и экстракционными приемами удаления окисленных сернистых соединений из углеводородной фракции [5, 6], может иметь перспективу в тех случаях, когда применение гидрогенизационных процессов невозможно в силу технологических и экономических причин. Во многих случаях приложении окислительных методов к обессериванию различных нефтяных фракций, нефтей и смесей, их моделирующих, предоставляет возможность значительно снизить содержание общей серы в углеводородном сырье. Для этого использовались как методы прямого действия различных окислителей на нефтяные фракции, так и повышение эффективности их действия с использованием органических кислот,

комплексов переходных металлов и других веществ и реагентов [7, 8]. В настоящей работе исследовалось окислительное обессеривание прямогонной негидроочищенной дизельной фракции в различных условиях для поиска наиболее подходящих окислительных систем, которые бы позволили провести предварительное снижение содержания серы во фракции, что важно для уменьшения затрат на более энергоемкой стадии гидроочистки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была взята прямогонная негидроочищенная дизельная фракция (ДФ) Рязанского НПЗ с общим содержанием серы 10190 ppm. Необходимые реагенты – пероксид водорода (Prime Chemicals Group), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical); ионные жидкости 1-бутил-3-метилимидазолийтетрафторборат и 1-бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфат, дибензилпероксид, SiO_2 марки АСКГ, Al_2O_3 , KMnO_4 , экстрагенты N,N-диметилформамид (х.ч.) и ацетонитрил (х.ч.) приобретались из коммерческих источников. 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.

Хромато-масс-спектрометрический анализ исходной и обессеренной дизельной фракции проводили на хроматомасс-спектрометре Thermo Focus DSQ II (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ носитель-гелий, режим работы: температура инжектора 300 °С, начальная температура печи хроматографа 45 °С, затем изо-терма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 250 °С, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью 1.5 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс). Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 14.

Окислительное обессеривание пероксидом водорода в присутствии соединений металлов. Окислительное обессеривание дизельной фракции проводили в термостатируемом реакторе с магнитной мешалкой и обратным холодильником. Окислительную смесь готовили, добавляя к рассчитанному количеству водного 50%-ного H_2O_2 навеску $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ или $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в мольном соотношении реагентов металл: сера = 1 : 100, H_2O_2 : сера = 4 : 1. К 20 мл дизельной фракции добавляли рассчитанное количество окислительной каталитической системы и перемешивали при 40–60 °С в течение 6 ч. Реакционную смесь, содержащую окисленную дизельную фракцию, сначала промывали водой (6 мл × 2) для удаления окислительной системы, затем обрабатывали адсорбентом (2 г × 9 мл топлива) или экстрагентом (9 мл × 9 мл топлива); после экстракции промывали водой (6 мл × 1) для удаления остатков экстрагента, сушили и анализировали на содержание общей серы.

Окислительное обессеривание в присутствии ионных жидкостей. К 20 мл дизельной фракции добавляли 0.25 г ионной жидкости, смесь нагревали до 40 °С и при перемешивании добавляли 0.02 г Na_2MoO_4 в виде водного раствора, 0.02 мл 37% H_2O_2 , затем смесь перемешивали, поддерживая заданную температуру в течение 6 ч. После окончания окисления в смесь добавляли 5 мл воды, промывали водой (6 мл × 2) для удаления окислительной системы; органическую фазу отделяли от водной, обрабатывали экстрагентом (10 мл × 20 мл топлива), высушивали безводным $CaCl_2$ и анализировали на содержание общей серы.

Окислительное обессеривание дибензилпероксидом в присутствии Na_2MoO_4 . Процесс проводили при

60 °С в течение 6 ч в присутствии Na_2MoO_4 аналогично окислению действием H_2O_2 , соотношение металл: сера = 1 : 100, дибензилпероксид: сера = 2 : 1.

Окислительное обессеривание в присутствии перманганата калия. В реактор, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл дизельной фракции и рассчитанное количество окислительной системы в стехиометрических отношениях $KMnO_4$: сера = 3 : 1 и 4 капли сокатализатора (серная или фосфорная кислота). Смесь перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Далее смесь оставляли на 15 мин до появления четкой границы раздела фаз. Верхнюю фазу, содержащую окисленное топливо, промывали водой (5 мл × 2), одну половину образца пропускали через стеклянную колонку, заполненную 2 г силикагеля марки АСКГ, вторую половину экстрагировали ацетоном (9 мл × 9 мл топлива). Полученное очищенное топливо анализировали на содержание общей серы.

Окислительное обессеривание барботированием воздуха. К 20 мл дизельной фракции добавляли добавляли 0.02 г Na_2MoO_4 в виде водного раствора, затем в смесь в течение 6 ч пропускали ток атмосферного воздуха со скоростью 300 мл/мин. После окончания барботирования дизельную фракцию промывали водой, обрабатывали адсорбентом или экстрагентом, высушивали безводным $CaCl_2$ и анализировали на содержание общей серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительную оценку эффективности действия адсорбентов и экстрагентов в извлечении сернистых соединений из углеводородной смеси проводили на неокисленной негидроочищенной дизельной фракции (табл. 1). Выбор адсорбентов был сделан с целью выявления влияния свойств их поверхности на адсорбирующую способность по отношению к продуктам окисления сернистых соединений дизельной фракции.

Полученные результаты показывают, что силикагель по степени очистки дизельной фракции от неокисленных сернистых соединений обладает лучшими адсорбционными свойствами по сравнению с остальными адсорбентами, а кислотность оксида алюминия практически не влияет на степень извлечения неокисленных сернистых соединений. Из использованных для этой же цели экстрагентов согласно приведенным данным по экстракции неокисленных сернистых соединений наилучшие результаты показали N,N-диметилформамид и ацетон. В дальнейшем именно эти соединения были использованы для удаления окисленных форм сернистых соединений из подвергшейся окислительному действию дизельной фракции.

Таблица 1. Оценка эффективности адсорбентов и экстрагентов в извлечении сернистых соединений из неокисленной дизельной фракции (20 °С, содержание общей серы 10190 ppm, 6 ч)

адсорбенты						экстрагенты		
силикагель АСКГ	Al ₂ O ₃ нейтр	Al ₂ O ₃ кислый	Al ₂ O ₃ основ	уголь активированный	сульфо-уголь	N, N-ДМФА	ацетонитрил	ацетон
8575	10 080	10 060	9970	9920	10 160	8450	9530	8850

Процесс окисления дизельной фракции проводился различными окислителями, в первую очередь пероксидом водорода в двухфазной системе с использованием молибдата или вольфрамата натрия в присутствии в качестве поверхностно-активного вещества хлорида тетрабутиламмония (ТЭБАХ). Ранее такой подход оказался продуктивным для снижения содержания серы в различных нефтяных фракциях и модельных смесях [9]. Удаление окисленных сернистых соединений из углеводородной смеси проводилось с помощью силикагеля АСКГ или показавших высокую эффективность в удалении неокисленных сернистых соединений экстрагентов – N,N-диметилформамида и ацетона.

Из данных, приведенных в табл. 2 видно, что при экстракции из окисленной при 40 °С дизельной фракции (W:S = 1:100) действием N,N-ДМФА удаляется до 35% сернистых соединений. Из адсорбентов наилучшие результаты показал силикагель, а степень очистки от серы в присутствии молибдата и вольфрамата натрия практически совпадает и не превышает 25%.

При повышении температуры окисления до 60 °С возрастает степень окисления сернистых соединений, в том числе трудноокисляемых производных дибензотиофена [10], а дальнейшее увеличение температуры не приводит к улучшению показателей обессеривания [11], что является следствием роста вклада процесса разложения пероксида водорода. Как видно из табл. 2, наилучший

результат при обессеривании дизельной фракции, окисленной при 60 °С пероксидом водорода в присутствии молибдата натрия, был достигнут при последующей экстракции окисленных продуктов ацетоном. В результате очистки удалось извлечь 60% общей серы, при очистке такого же образца силикагелем степень удаления серы достигала лишь 44%. Сравнение данных по извлечению сернистых соединений из неокисленной и окисленной дизельной фракции (табл. 1 и табл. 2) показывает, что в обоих случаях из применяемых адсорбентов силикагель обеспечивает высокие результаты, а при проведении экстракции наибольшая степень извлечения сернистых соединений после окисления была достигнута при использовании N,N-диметилформамида и ацетона. Более высокую степень извлечения сернистых соединений из углеводородной фракции силикагелем по сравнению с другими адсорбентами можно объяснить совместным действием находящихся на его поверхности гидроксильных и силанольных групп, последние из которых не присутствуют на поверхности оксида алюминия [12]. Различное экстрагирующее действие ДМФА и ацетона при 40 и 60 °С можно объяснить тем, что при 40 °С окисление идет не так глубоко, как при 60 °С, и экстрагируются не все сернистые соединения, а главным образом окисленные. При 60 °С окисление происходит более интенсивно и ацетоном, как более полярным растворителем, происходит экстракция большего количества сернистых соединений.

Таблица 2. Окислительное обессеривание дизельной фракции при различных температурах (H₂O₂:S = 4:1, Me:S = 1:100, ТЭБАХ, 6 ч, исходное содержание серы 10 190 ppm)

Температура, °С	Соединение металла	Содержание общей серы, ppm			
		N,N-диметилформаamid	ацетон	силикагель	Al ₂ O ₃ кисл.
40	Na ₂ MoO ₄	8840	8450	7620	9120
	Na ₂ WO ₄	6580	9320	7640	9130
60	Na ₂ MoO ₄	6300	4170	5680	8010
	Na ₂ WO ₄	7280	6400	7450	8450

По данным хроматомасс-спектрометрического анализа неокисленной и окисленной в присутствии Na_2MoO_4 дизельных фракций с последующим удалением окисленных продуктов силикагелем или ацетоном, наблюдалось небольшое уменьшение содержания бензотиофена и дибензотиофена (~ на 20 отн.%) в окисленной дизельной фракции по сравнению с исходным неокисленным образцом, а содержание метил- и диметилдибензотиофенов практически не изменялось. Данное обстоятельство свидетельствует о возможности окисления бензотиофена и дибензотиофенов в условиях процесса обессеривания.

Для оценки эффективности различных окислителей в жидкофазном обессеривании дизельной фракции использовались наряду с пероксидом водорода дибензилпероксид, перманганат калия и барботирование атмосферного воздуха (табл. 3). Эксперименты, проведенные в сравнимых условиях с экстрагированием продуктов окисления ацетоном показали, что наилучшим окислителем является пероксид водорода в присутствии молибдата натрия, по обессеривающему действию

дибензилпероксид лишь немного уступает пероксиду водорода.

Окислительное обессеривание в присутствии различных ионных жидкостей (ИЖ) на примере модельных смесей различного состава, проведенное ранее различными авторами, показало, что их использование позволяет повысить эффективность этого процесса за счет выполняемых ИЖ функций поверхностно-активных веществ и селективных растворителей окисленных форм сернистых соединений [1, 13, 14]. Проведенное нами обессеривание в присутствии ионных жидкостей, которые в данном процессе также могут играть роль поверхностно-активного вещества и экстрагента, показало, что значительных преимуществ их присутствие не приносит по сравнению (см. табл. 4).

Таким образом, проведение окислительного обессеривания пероксидом водорода негидроочищенной дизельной фракции наиболее эффективно в присутствии молибдата натрия с последующим извлечением продуктов окисления сернистых соединений силикагелем и экстрагентами – ацетоном

Таблица 3. Сравнительная эффективность различных окислителей в обессеривании дизельной фракции (исходное содержание серы 10190 ppm)

№ п\п	Окислитель, условия проведения	Содержание серы в очищенной фракции, ppm
1	H_2O_2 , Na_2MoO_4 , 40 °С, ацетон, 6 ч	4170
2	KMnO_4 , H_3PO_4 , 40 °С, ацетон, 6 ч	7920
3	KMnO_4 , H_2SO_4 , 40 °С, ацетон, 6 ч	7140
4	Дибензилпероксид, 40 °С, Na_2MoO_4 , ацетон, 6 ч	5150
5	Воздух, Na_2MoO_4 , 40 °С, ацетон, 6 ч	7990
6	Воздух, Na_2MoO_4 , 40 °С, силикагель, 6 ч	7320

Таблица 4. Сравнительная эффективность различных ионных жидкостей (ИЖ) в обессеривании дизельной фракции (Мо или W: сера = 1 : 100, исходное содержание серы 10190 ppm, 60 °С, 6 ч)

ИЖ (соединение металла)	Содержание общей серы в очищенной фракции, ppm		
	N,N-диметилформамид	ацетон	силикагель
1-Бутил-3-метилимидазолийтетрафторборат (Na_2MoO_4)	5780	7470	4780
1-Бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфат (Na_2MoO_4)	4700	6450	4020
1-Бутил-3-метилимидазолийтетрафторборат (Na_2WO_4)	5230	7660	5710
1-Бутил-3-метилимидазолийгексафторфосфат (Na_2WO_4)	5640	7350	6130

и N,N-диметилформамидом. Применение адсорбционной очистки дизельной фракции после окисления позволяет уменьшить в ней общее количество серы на 44%. Комбинация окисления негидроочищенной дизельной фракции пероксидом водорода с последующей экстракционной очисткой от окисленных продуктов приводит к удалению до 60% общей серы. Среди адсорбентов силикагель и экстрагентов ацетон обеспечивают более высокую степень сероочистки по сравнению с другими адсорбентами и экстрагентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eber J., Wasserscheid P., Jess A.* // Green Chem. 2004. № 6. P. 316.
2. *Otsuki S., Nonaka T., Takshima N., Qian W.H., Ishihara A., Imai T., Kabe T.* // Energy and Fuels. 2000. № 14. P. 1232.
3. *Zhang M., Zhu W.S., Xun S.H., Li H.M., Gu Q., Zhao Z., Wang Q.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 220. P. 328.
4. *Zhang J., Wang A., Wan Y.g., Wang H., Gui J.* // Chem. Eng. J. 2014. V. 245. P. 65.
5. *Рахманов Э.В., Цзиньюань Д., Федорова О.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 27 [Petrol/ Chemiasry. 2011. V. 51. № 3. P. 227].
6. *Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головки А.К.* // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 116.
7. *Анисимов А.В., Тараканова А.В.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 42. № 4. С. 32.
8. *Babich I.V., Mouljn J.F.* // Fuel. 2003. V. 82. P. 607.
9. *Рахманов Э.В., Дэн Цзиньюань, Федорова О.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В.* // Химическая технология. 2011. Т. 12. № 1. С. 33.
10. *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. № 5. P. 545.
11. *Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян 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. 2004. V. 44. № 1. P. 49].
12. *Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю.* // Силикагель, его получение, свойства и применение. Киев: Наукова думка. 1973. 101 с.
13. *Wenshuai Zhu, Wangli Huang, Huangming Li, Ming Zhang, Wei Jiang* // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. P. 1842.
14. *Асланов Л.А., Анисимов А.В.* // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 2. С. 83 [Petrol. Chemistry. 2004. V. 44. № 2. P. 83].