

ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ СМЕСИ НЕГИДРООЧИЩЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ



© 2016 г. Э. В. Рахманов, А. А. Домашкин, Ж. К. Мылтыкбаева¹, Ж. Каирбеков¹,
А. А. Шигапова, А. В. Акопян, А. В. Анисимов

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

¹Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алма-Ата

E-mail: andyland18@gmail.com, sulfur45@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2015 г.

Исследовано окислительное обессеривание модельной смеси на основе вакуумного газойля и дизельного топлива пероксидом водорода в присутствии муравьиной кислоты. Для обессеривания использовалась технология двухфазной системы с катализатором межфазного переноса. Оптимальное время проведения реакции 6 ч, мольное соотношение пероксид водорода : сера 4 : 1. В результате последовательного трехкратного окислительного обессеривания из модельной смеси удаляется 90% общей серы.

Ключевые слова: вакуумный газойль, дизельная фракция, окислительное обессеривание.

DOI: 10.7868/S0028242116050166

Утилизация высокосернистых тяжелых нефтяных фракций и их переработка с получением высококачественных моторных топлив представляет одну из важных проблем нефтепереработки [1–3]. Ведущая роль в ее решении отводится гидрогенизационным каталитическим процессам, которые характеризуются хорошим качеством получаемых продуктов, но требуют для проведения процесса жестких условий, сложного аппаратного оформления и необходимости наличия доступных и дешевых источников водорода [4].

Переработке высококипящих нефтяных фракций каталитическим крекингом свойственна дезактивация катализатора, обусловленная высокой коксуемостью [3]. Это связано с содержанием в этих фракциях полициклических серосодержащих соединений, таких как производные бензотиофенов, дибензотиофенов и нафтиофенов [3]. Предварительная подготовка, в частности, пероксидное окислительное обессеривание высокосернистых тяжелых нефтяных фракций [5–8], может способствовать повышению выхода и качества продуктов каталитического крекинга.

Цель данной работы — разработка условий обессеривания модельной смеси на основе негидроочищенного вакуумного газойля (НГО ВГ) (30 мас. %) и дизельного топлива стандарта Евро-5 (70 мас. %). Модельная смесь была взята с целью уменьшения вязкости сырья для удобства работы при комнатной температуре и улучшения процесса экстрак-

ции окисленных сернистых соединений диметилформамидом (ДМФА) [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали: 50%-ный раствор пероксида водорода, *N,N*-диметилформамид, 88%-ную муравьиную кислоту. Модельную смесь готовили смешением негидроочищенного вакуумного газойля ОАО “ТАИФ-НК” и товарного дизельного топлива стандарта Евро-5 из сети АЗС “Лукойл” с содержанием серы менее 10 ppm. Основные физико-химические показатели вакуумного газойля и дизельного топлива стандарта Евро-5 приведены в табл. 1.

Определение содержания серы в образцах до и после обессеривания проводили на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном анализаторе серы в нефти и нефтепродуктах “Спектоскан S”, диапазон измеряемых концентраций (два поддиапазона): от 7 ppm до 1000 ppm и от 1000 ppm до 50000 ppm, нижний предел обнаружения за 100 с — 5 ppm.

Для обессеривания в настоящей работе использовался метод межфазного катализа: водный раствор 50%-ного пероксида водорода в присутствии катализатора межфазного переноса при 50–60 °С. Обессеривание модельной смеси с участием муравьиной кислоты проводили 50%-ным раствором пероксида водорода при температуре

Таблица 1. Физико-химические показатели вакуумного газойля и дизельного топлива

Наименование показателей	Вакуумный газойль	Дизельное топливо стандарта Евро-5
1. Фракционный состав, перегоняется при температуре, °С	333	200
— нк	380	250
— 10%	437	355
— 38%	535	96
— 50%	0.9	
— кк	2.9	
— до 350°С, об. %		
— до 360°С, об. %		
2. Массовая доля серы, ppm	21000	9
3. Плотность при 20°С, кг/м ³	910.0	823.2
4. Коксуемость, %	0.16	0.02

60°С и постоянном перемешивании. В реактор помещали 20 г модельной смеси с содержанием общей серы 6300 ppm и при постоянном перемешивании поочередно прибавляли: 0.184 г (4 ммоль) муравьиной кислоты и 0.272 г (4 ммоль) 50%-ного пероксида водорода. По окончании реакции углеводородную фазу промывали водой 3 × 10 мл или ДМФА 3 × 10 мл для удаления окисленных сернистых соединений. При многоступенчатом окислительном обессеривании данную процедуру проводили несколько раз, после чего углеводородную фазу анализировали на содержание общей серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты окислительного обессеривания модельной смеси с содержанием общей серы 6300 ppm, представляющей собой раствор 30 мас. % негидроочищенного вакуумного газойля, проведенного с использованием 50% пероксида водорода и муравьиной кислоты, представлены на рисунке.

В ходе работы изучали влияние различных параметров на процесс окислительного обессерива-

ния смеси НГО ВГ и дизельной фракции на снижение в ней содержания общей серы. Применение ДМФА при экстракции позволяет извлекать до 40% сернистых соединений, экстракция водой является неэффективной вследствие низкой растворимости продуктов окисления (дибензотиофенсульфонов, нафтоотиофенсульфонов), при ее использовании степень обессеривания не превышала 3%. Оптимальное время проведения реакции составляет 6 ч.

Увеличение мольного соотношения пероксид водорода : общая сера до 4 : 1 в сочетании с экстракционным методом извлечения продуктов окисления позволяет проводить более полное обессеривание модельной смеси, достигая степени обессеривания 74%, что может быть связано с вовлечением в процесс окисления более высокомолекулярных по сравнению с бензотиофенами и дибензотиофенами сернистых соединений (табл. 2).

С целью повышения эффективности очистки было проведено постадийное окислительное обессеривание: очищенное на первой стадии топливо подвергали вторичной очистке в тех же условиях (количества пероксида водорода и муравьиной кис-

Таблица 2. Влияние количества пероксида водорода на процесс окислительного обессеривания модельной смеси (30% НГО ВГ в Евродизеле, содержание общей серы 6300 ppm)

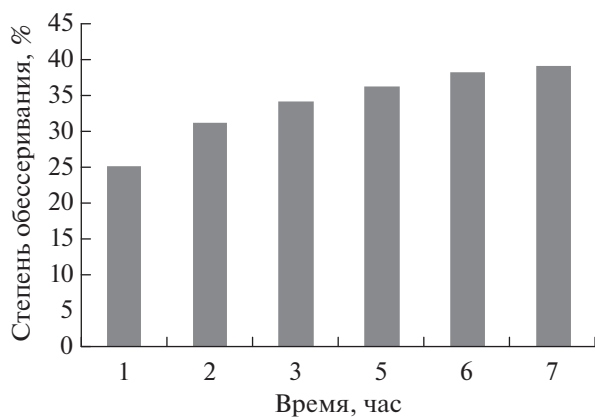
S : H ₂ O ₂	Остаточное содержание S, ppm	Степень обессеривания, %
1 : 1	2830	55
1 : 2	2010	68
1 : 3	1830	71
1 : 4	1640	74

Условия реакции: 60°С, 6 ч, мольное соотношение S : HCOOH = 1 : 1 экстрагент ДМФА.

Таблица 3. Постадийное окислительное обессеривание модельной смеси (30% НГО ВГ в Евродизеле, содержание общей серы 6300 ppm)

№ стадии	Содержание S в исходной смеси, ppm	Остаточное содержание S, ppm	Общая степень обессеривания, %
1	6300	1790	72
2	1790	860	86
3	860	620	90

Условия реакции: 60°С, 6 ч, соотношение H₂O₂ : S : HCOOH = 4 : 1 : 1 по молям, экстрагент ДМФА.



Влияние времени на окислительное обессеривание модельной смеси (30% НГО ВГ в Евродизеле; условия реакции: 50 °С, соотношение S : HCOOH = 1 : 1 по молям, содержание серы в исходной модельной смеси 6300 ppm).

лоты пересчитывали на содержание общей серы в очищенной на первой стадии фракции), аналогично проводили третью стадию очистки. В результате трехстадийной очистки удалось удалить 90% общей серы (табл. 3).

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки Республики

Казахстан, проект № 0115PK00870 “Разработка методов получения высококачественных моторных топлив на основе окислительных и восстановительных процессов”, договор № 374 от 12.02.2015 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаджиев С.Н., Капустин В.М., Максимов А.Л., Чернышева Е.А., Кадиев Х.М., Герзелиев И.М., Колесниченко Н.В. // Мир нефтехимии. 2014. № 1. С. 9.
2. Старовойтова Н.Р. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2002. № 4. С. 5.
3. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // Рос. хим. журнал. 2008. Т. LII. № 4. С. 32.
4. Хитарова А.М., Старовойтова Н.Р., Хаимова Т.Г., Современное состояние и новейшие достижения процессов ККФ. М.: ЦНИИТЭНЕФ-ТЕХИМ, 2002. 131 с.
5. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Закиров Р.В. // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 6. С. 45.
6. Будник В.А., Гариффулин Т.М., Зольников В.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 12. С. 19.
7. Javadli, R., Klerk A. // Applied Petroch. Research. 2012. V. 1. № 1. P. 3.
8. Zongxuan J., Hongying L., Yongna Z. // Chinese J. of Catalysis. 2011. V. 32. № 5. P. 707.
9. Al R.L., Dong O., Xulian L., Linhua H., Qingyin S. // Applied Petroch. Research. 2015. V. 5. № 4. P. 355.