

бенно высококонденсированных соединений – смол, асфальтенов, полинафтоаренов и др.

Выводы

1. Использование цеолита НУ в крекинге тяжелой нефти позволяет получить более высокий выход светлых фракций по сравнению с применением цеолитов других структурных типов и термокрекинга. Наибольший их выход наблюдается при добавке к нефти цеолита НУ в количестве 7 %, времени реакции 60 мин, температуре 450 °С и давлении 0,5..0,7 МПа.
2. При каталитическом превращении компонентов тяжелой нефти протекают реакции, приво-

дящие к образованию продуктов с меньшим содержанием смол и большим количеством масел, чем в продуктах, образующихся при термическом крекинге нефти.

3. В бензиновых фракциях продуктов каталитического крекинга нефти содержится значительное количество высокооктановых компонентов – изоалканов и аренов, и они характеризуются более высокими показателями октанового числа, чем бензиновые фракции продуктов термокрекинга и прямогонная бензиновая фракция исходной нефти.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 73.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромышленное дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
2. Брагинский О.Б. Мировой нефтегазовый комплекс. – М.: Наука, 2004. – 605 с.
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
4. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.

5. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные углеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
6. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
7. Василенко В.В., Калугин В.М., Гольмисарян Т.Г. К переработке тяжелых нефтей Татарстана // Технологии нефти и газа. – 2007. – № 5. – С. 3–5.

Поступила 04.05.2011 г.

УДК 665.66

УДАЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ КОМБИНАЦИЕЙ ОКИСЛЕНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ

К.Б. Кривцова, Е.Б. Кривцов, А.К. Головки

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: john@ipc.tsc.ru

Представлены результаты процесса окислительного обессеривания (комбинация окисления с последующей экстракцией) прямогонной дизельной фракции с высоким исходным содержанием серы. Показаны характерные изменения группового состава получаемых продуктов. Установлены закономерности изменения индивидуального состава сернистых соединений и различных углеводородов, происходящие при окислении образца и последующей экстракционной очистке полученных продуктов.

Ключевые слова:

Сернистые соединения, окисление, жидкостная экстракция, дизельная фракция, диметилформамид, ацетонитрил.

Key words:

Sulfur compound, oxidation, liquid extraction, diesel fraction, dimethylformamide, acetonitrile.

Введение

С 2005 г. в странах Европы использовалось моторное топливо с содержанием серы не более 50 ppm, а с января 2009 г. допускаются к использованию топлива с содержанием серы до 0,001 мас. % [1]. В России стандарт ЕВРО-3 (содержание серы не более 0,035 мас. %) начал действовать с января 2009 г., а ЕВРО-4 (0,005 мас. % серы) – с января 2010 г. [2]. По данным главного управления стратегического развития и инвестиционного анализа ОАО «ЛУКОЙЛ», производство дизельного топли-

ва стандарта Евро-4 и Евро-5 к 2017 г. в России увеличится более чем в 2 раза по сравнению с 2009 г., а потребность в современных катализаторах гидроочистки возрастет в 3...4 раза. Повышение затрат на производство малосернистого топлива обусловлено увеличением парциального давления водорода в системе и снижением производительности установок [3–5]. Полагают [6], что улучшением катализаторов [7, 8] и аппаратуры, оптимизацией технологических процессов можно получить моторное топливо, удовлетворяющее самым

строгим стандартам. Однако существует и другая точка зрения [9], согласно которой процессы гидрооблагораживания практически достигли предела своей эффективности и довести содержание серы в нефтепродуктах до 0,005 мас. % и ниже с помощью этого метода можно, но экономически не выгодно. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы из моторных топлив.

Одним из таких методов является окислительное обессеривание. При этом способе значительной экономии можно добиться путем замены дорогого водорода на более дешевые окислители, такие как кислород воздуха, пероксид водорода, различные органические перекиси и др. [10–16]. Окислительное обессеривание проводится, как правило, при комнатной температуре и атмосферном давлении, что позволяет существенно снизить стоимость процесса. Сернистые соединения (СС) окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые впоследствии легко удаляются обычными методами разделения, в частности, экстракцией. Подавляющее большинство работ, посвященных такому варианту окислительного обессеривания [12, 16], выполнено либо на модельных смесях, имитирующих состав, в частности, дизельного топлива, либо недостаточно полно описывают выход целевого продукта, изменение группового углеводородного состава исследуемого образца.

Цель данной работы – изучение влияния количества использованного окислителя (смесь пероксида водорода с муравьиной кислотой) и условий последующей экстракции на степень удаления серы из прямогонной дизельной фракции, выявление закономерностей изменения группового состава СС и углеводородов (насыщенных и ароматических).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования взята прямогонная дизельная фракция Рязанского нефтеперерабатывающего завода с пределами выкипания 200...360 °С (ГОСТ 2177-99) с высоким содержанием общей серы (S_o) – 1,19 мас. % (ГОСТ Р 41859–2002), в том числе сульфидной 0,36 мас. %. Общая схема эксперимента представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема эксперимента

Окисление дизельной фракции смесью пероксида водорода (36,5 мас. %, квалификации «х.ч.», ООО «Инновация» г. Воронеж) и муравьиной кислотой (80 мас. %, квалификации «ч», Германия) [13] проводили при температуре 35 °С, в течение 1 ч в термостатируемом реакторе, снабженном мешалкой. Скорость перемешивания составляла 2100 об/мин. Мольное соотношение $S_o:H_2O_2$ составляло 1:4, мольное отношение $H_2O_2:HCOOH = 3:4$.

Подбор используемых экстрагентов осуществлялся на основании нескольких факторов: термическая стабильность, устойчивость к воздействию компонентов дизельного топлива и продуктов его окисления, способность селективно выделять полярные продукты из сложных углеводородных смесей, доступность. В качестве экстрагентов полярных продуктов окисления сернистых соединений и ароматических углеводородов, содержащихся в дизельном дистилляте, выбраны диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил (АН). Экстракцию продуктов окисления проводили при температуре 25 °С и скорости перемешивания 1200 об/мин в течение часа. Массовое соотношение образец:экстрагент изменяли от 1:1 до 1:3.

Групповой углеводородный состав исходного дистиллята, продуктов окислительного обессеривания определяли с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном оксиде алюминия II степени активности по Брокману (методика СТП СЖШИ 1216–2006, ИХН СО РАН), элюируя фракции насыщенных, моно- и биароматических углеводородов (УВ) n-гексаном, триароматических УВ – смесью гексан+бензол (3:1 по объему), смол – смесью этанол:бензол (1:1 по объему). Контроль за разделением УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре UNICO 2804. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2,5 мас. %.

Индивидуальный состав различных углеводородов осуществляли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» на кварцевой капиллярной колонке 25 м×0,22 мм со стационарной фазой SE-54, газ-носитель – гелий. Анализ фракций насыщенных углеводородов осуществляли с использованием пламенно-ионизационного детектора при линейном повышении температуры с 80 до 290 °С со скоростью нагрева колонки – 15 град/мин, фракций ароматических углеводородов – со скоростью 2 град/мин. Для анализа сернистых соединений (СС) использовали пламенно-фотометрический детектор, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин.

Обсуждение результатов

Выход продуктов обессеривания (рафинат) и количество сернисто-ароматического концентрата (экстракт), полученного после отгона использованных экстрагентов, представлены в

табл. 1. Из приведенных данных видно, что увеличение соотношения фракция:экстрагент с 1:1 до 1:3 приводит к существенному снижению выхода рафината, что указывает на значительную растворимость некоторых углеводородов в использованных экстрагентах, а также недостаточной селективности последних к полярным продуктам окисления. Применение менее полярного экстрагента ацетонитрила приводит к большему снижению выхода рафината за счет частичной экстракции неокисленных углеводородов по сравнению с ДМФА.

Таблица 1. Выход продуктов после экстракции, мас. %

Продукты после экстракции	Соотношение фракция:экстрагент		
	1:1	1:2	1:3
Экстракция ДМФА			
Рафинат	83,5	80,2	78,5
Экстракт	15,0	18,6	20,9
Экстракция АН			
Рафинат	80,8	76,0	73,3
Экстракт	18,9	22,6	26,2

Изучено изменение содержания общей серы в продуктах экстракции, табл. 2. Установлено, что степень обессеривания достигает более 90 отн. %. При этом увеличение в 3 раза количества использованных экстрагентов приводит к дополнительному снижению содержания серы в рафинатах не более 4 % от первоначального значения. Увеличение количества экстрагента также способствует растворению значительной доли ароматических углеводородов, что существенно снижает выход рафината. Содержание серы в полученных экстрактах тоже снижается, что вызвано экстракцией части углеводородов из продуктов окисления при использовании большого количества экстрагента.

Таблица 2. Содержание S_O в продуктах экстракции окисленных образцов, мас. %

Образец	Соотношение образец:экстрагент		
	1:1	1:2	1:3
Экстракция ДМФА			
Рафинат	0,165	0,149	0,118
Экстракт	7,050	6,434	6,121
Экстракция АН			
Рафинат	0,354	0,256	0,211
Экстракт	6,004	5,653	5,338

На рис. 2 приведены ИК-спектры полученных экстрактов и рафинатов, которые демонстрируют изменения их химического состава. В ИК-спектре рафината, полученного после экстракции ДМФА (рис. 2, а), проявляются полосы, характерные для спектров нефтяных углеводородных смесей: интенсивные полосы валентных колебаний связей С-Н в насыщенных структурах ($2800...3000\text{ см}^{-1}$); достаточно интенсивные полосы деформационных колебаний связей С-Н в насыщенных фрагментах молекул (1470 см^{-1}) и отдельно в метильных группах (1380 см^{-1}); очень слабая полоса с максимумом при

1605 см^{-1} (полносимметричные колебания ароматических ядер). Низкая интенсивность полосы поглощения ароматических ядер в полученных рафинатах свидетельствует о высокой степени экстракции ароматических соединений выбранными экстрагентами. Следует отметить практически полное отсутствие полос поглощения, обусловленных связями С-О ($3200...3400, \sim 1700\text{ см}^{-1}$), S-O ($\sim 1100, 1300\text{ см}^{-1}$). На спектре диметилформамидного экстракта (рис. 2, б) дополнительно появляются полосы поглощения около 1710 см^{-1} , характерные для карбонильного хромофора. Присутствуют интенсивная полоса 1100 см^{-1} – поглощение группы S=O сульфоксидов и полоса с максимумом при 1300 см^{-1} , которая, видимо, является суммой валентных колебаний S=O группы сульфонов и деформационных колебаний С-О связей спиртов [17, 18].

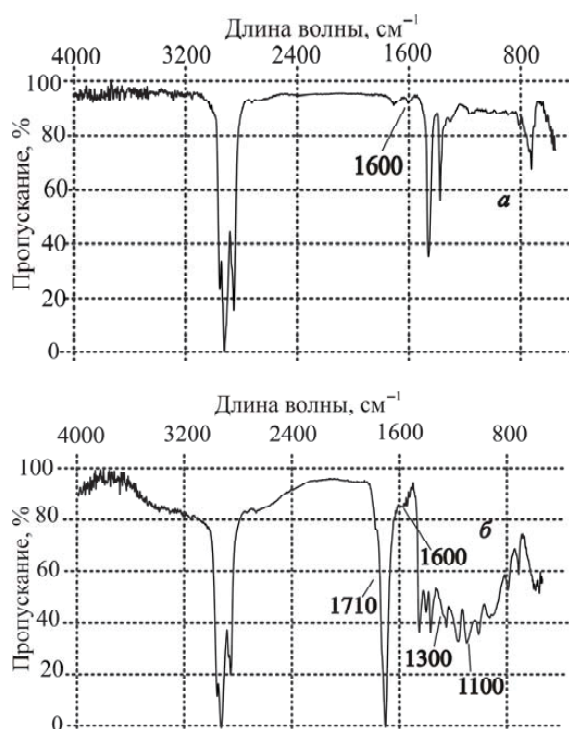


Рис. 2. ИК-спектры рафината (а) и экстракта (б) после экстракции полярных продуктов из окисленной дизельной фракции

Групповой состав углеводородов и сернистых соединений исследован в исходной дизельной фракции и рафинатах (табл. 3), полученных после экстракции ДМФА и АН при массовом соотношении экстрагент:образец = 3:1 (содержащих 0,118 и 0,211 мас. % серы соответственно). Из данных табл. 3 видно, что в обоих случаях экстрагируются преимущественно ароматические углеводороды, причем ДМФА экстрагирует в большей степени би- и триарены, а при использовании АН произошло значительное снижение содержания моноароматических углеводородов.

На основании данных хроматографического анализа рассчитано содержание метилзамещенных изомеров би- и триароматических УВ в исследуе-

мых образцах (табл. 4). Из приведенных данных видно, что содержание би- и триметилзамещенных нафталинов и фенантронов в рафинатах относительно исходной фракции значительно уменьшается. ДМФА более склонен к экстракции незамещенных нафталина и фенантрена, их монометилзамещенных соединений, в то время как АН больше экстрагирует нафталин и его гомологи.

Таблица 3. Групповой углеводородный состав исходной фракции и рафинатов, мас. %

Образец	Насыщенные углеводороды	Моноарены	Би+триарены
Исходная фракция	53,8	28,2	16,0
Рафинаты			
Окисление+экстракция ДМФА	62,8	20,2	6,9
Окисление+экстракция АН	66,5	15,6	8,0

Результат расчета содержания основных групп сернистых соединений в исследуемых образцах представлен в табл. 5. Видно, что комбинация окисления и экстракции приводит к практически полному удалению гомологов бензотиофена (БТ) из дизельной фракции.

Таблица 4. Содержание алкилби- и триаренов в исходной фракции и рафинатах, мас. %

Группа соединений	Исходная фракция	Окисление+экстракция	
		ДМФА	АН
Нафталин	0,010	0,005	0,004
ΣМетилнафталины	0,522	0,356	0,411
ΣДиметилнафталины	0,958	0,678	0,697
ΣТриметилнафталины	1,436	0,758	0,788
Фенантрен	0,060	0,030	0,058
ΣМетилфенантрены	0,230	0,149	0,223

Таблица 5. Содержание серы в различных типах сернистых соединений в продуктах очистки дизельной фракции

Группа соединений	Содержание серы в сернистых соединениях, мас. %			Степень удаления, %	
	Исходная фракция	Окисление+экстракция		Окисление+экстракция	
		ДМФА	АН	ДМФА	АН
ΣC ₂ -БТ	0,067	Отс.	Отс.	100,0	100,0
ΣC ₃ -БТ	0,208	0,004	0,004	98,0	98,0
ΣC ₄ -БТ	0,191	0,003	0,005	98,4	97,4
ДБТ	0,052	0,010	0,018	80,8	65,4
ΣC ₁ -ДБТ	0,138	0,047	0,089	65,9	35,5
ΣC ₂ -ДБТ	0,106	0,040	0,081	62,2	23,6

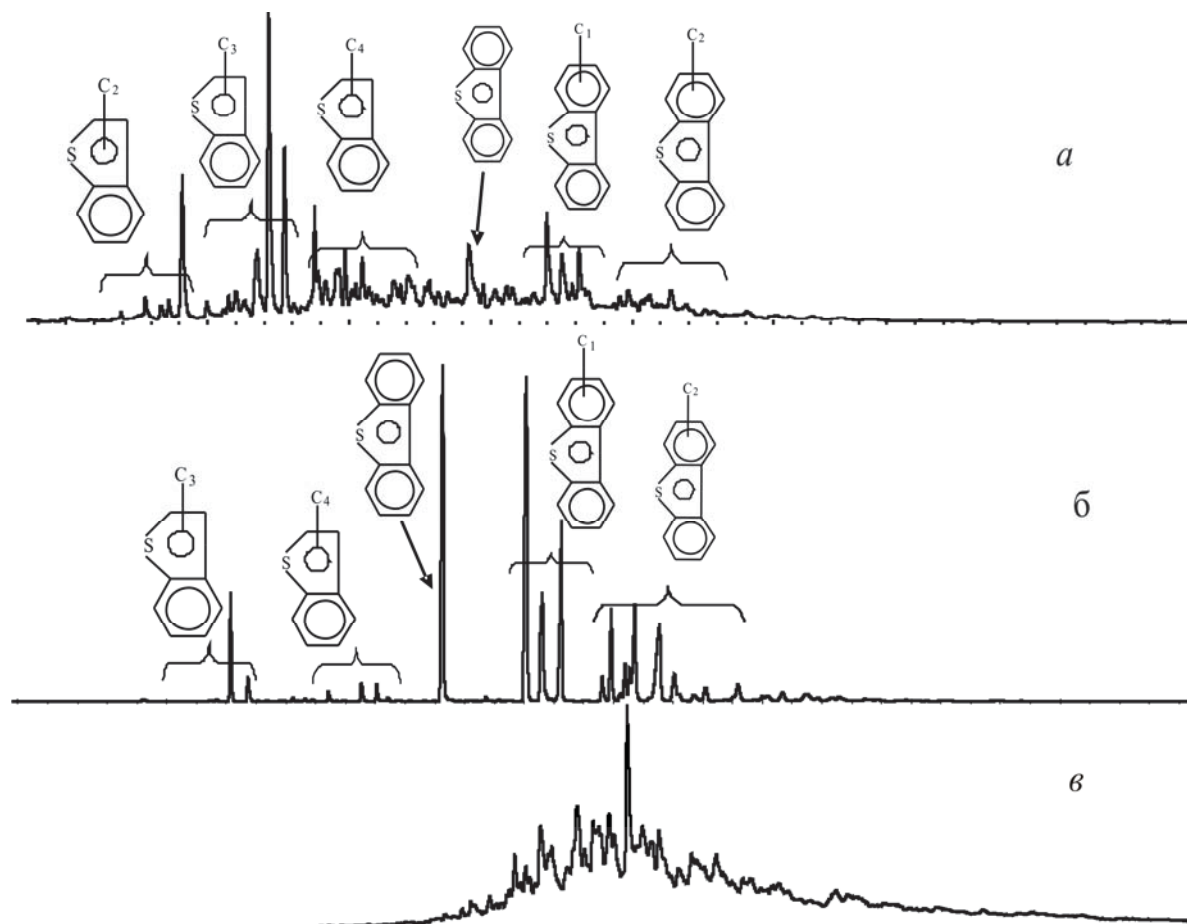


Рис. 3. Хроматограммы образцов, полученные с применением пламенно-фотометрического детектора: а) исходная фракция; б) рафинат (экстракция ДМФА, массовое соотношение экстрагент:образец = 3:1); в) экстракт (экстракция ДМФА, массовое соотношение экстрагент:образец = 3:1)

При экстракции окисленных продуктов ДМФА происходит значительное удаление (до 70 отн. %) дибензотиофена (ДБТ) и его производных. При экстракции АН степень извлечения гомологов бензо- и дибензотиофенов ниже. Следует отметить общее для использованных экстрагентов уменьшение относительной степени удаления гомологов БТ и ДБТ с ростом их молекулярной массы (количества алкильных заместителей).

Рис. 3 демонстрирует, что качественный состав сернистых соединений исходной фракции и рафинатов (на примере рафината, полученного с использованием ДМФА) практически одинаковый. Следует отметить, что присутствующие на хроматограмме (рис. 3, б) пики принадлежат неокисленным формам сернистых соединений. Следовательно, использованные экстрагенты достаточно полно извлекают полярные продукты окисления сернистых соединений, но не обладают селективной экстракцией к отдельным группам неокисленных сернистых соединений. На рис. 3, в, представлена хроматограмма экстракта, полученного после удаления продуктов окисления дизельной фракции

диметилформаидом. Видно, что на хроматограмме присутствует ряд плохо разделенных пиков, время удерживания которых больше неокисленных сернистых соединений в полученном рафинате. Это свидетельствует о преимущественной экстракции окисленных форм сернистых соединений из продуктов окисления дизельной фракции.

Выводы

Комбинация окисления дизельной фракции с последующей экстракционной очисткой от окисленных продуктов приводит к удалению до 90 отн. % серы. Увеличение количества экстрагента приводит к существенному снижению выхода рафината, что говорит о значительной растворимости ароматических углеводородов в использованных экстрагентах (диметилформаид и ацетонитрил). Остаточное содержание серы падает не более чем на 15 отн. %.

Хроматографический анализ рафинатов показал, что выбранные экстрагенты склонны к селективной экстракции окисленных форм сернистых соединений. Сульфиды и производные бензотиофена полностью удаляются из состава сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Eijsbouts S., Battiston A.A., Van Leerdam G.C. Life cycle of hydroprocessing catalysts and total catalyst management // *Catal. Today*. – 2008. – V. 130. – № 3. – P. 361–373.
- Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А. Некоторые стратегические приоритеты российского нефтегазового комплекса // *Нефтехимия*. – 2007. – Т. 74. – № 4. – С. 252–255.
- Елшин А.И., Гришанов Г.П., Микишев В.А. Опыт получения в ОАО «АНХК» экологически чистого топлива // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2003. – № 8. – С. 26–29.
- Каминский Э.Ф., Мелик-Ахназаров Т.Х., Хавкин В.А. Процессы ВНИИ НП для улучшения эксплуатационных и экологических характеристик моторных топлив // *Наука и технология углеводородов*. – 1998. – № 1. – С. 68–71.
- Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. и др. Методы улучшения качества нефтепродуктов // *Мир нефтепродуктов*. – 2000. – № 2. – С. 9–11.
- Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника 2001. – 384 с.
- Quan Huo, Yanjun Gong, Tao Dou. Novel Micro- and Mesoporous Composite Molecular Sieve Assembled by Zeolite L Nanocrystal and its Performance for the Hydrodesulfurization (HDS) of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Gasoline // *Energy&Fuels*. – 2010. – V. 24. – № 7. – P. 3764–3771.
- Landau M.V., Kogan L.O., Herskowi M. Tail-selective hydrocracking of heavy gas oil in diesel production. *Studies in Surface Science and Catalysis* // *Catal. Today*. – 1997. – V. 36. – № 4. – P. 371–378.
- Bösmann A., Datsevich L., Jess A. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2001. – V. 24. – № 24. – P. 2494–2495.
- Ritter S.K. Cleaner future for fossil fuels // *Chemical and Engineering News*. – 2002. – V. 80. – № 40. – P. 32–35.
- Антонова Т.В., Сивиритов П.П., Камьянов В.Ф. Очистка нефтяных дистиллятов с использованием реакций озона // *Матер. III Междунар. конф. по химии нефти*. – Томск, 1997. – Т. 2. – С. 193–195.
- Shujiro Otsuki, Takeshi Nonaka, Noriko Takashima. Oxidative desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by oxidation and solvent extraction // *Energy&Fuels*. – 2000. – V. 14. – № 6. – P. 1232–1239.
- Guoxian Yu, Shangxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // *Energy&Fuels*. – 2005. – V. 19. – № 6. – P. 447–452.
- Omid Etemadi, Teh Fu Yen. Selective Adsorption in Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Process for Fuel Cell Reformer Applications // *Energy&Fuels*. – 2007. – V. 21. – № 4. – P. 2250–2257.
- Ngo Yeung Chan, Ting-Yang Lin, Teh Fu Yen. Superoxides: Alternative Oxidants for the Oxidative Desulfurization Process // *Energy&Fuels*. – 2008. – V. 22. – № 5. – P. 3326–3328.
- Fa Tang Li, Ying Liu, Zhi-min Sun. Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with $x\text{Et}_3\text{NHCl}\cdot\text{FeCl}$ Ionic Liquids // *Energy&Fuels*. – 2010. – V. 24. – № 8. – P. 4285–4289.
- Дайер Джон Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. – М.: Химия, 1970. – 49 с.
- Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 163 с.

Поступила 20.02.2011 г.