

УДК 665.66: 665.666.42

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ ОЗОНО-КИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ

Е.Б. Кривцов, А.К. Головки

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: john@ipc.tsc.ru

В работе приведены результаты процесса окислительного обессеривания (комбинация окисления озono-кислородной смесью с последующей адсорбционной очисткой) прямогонной дизельной фракции с высоким исходным содержанием серы. Показаны изменения группового состава насыщенных и ароматических углеводородов, сернистых соединений насыщенного и ароматического характера при окислении образца и последующей адсорбционной очистке полученных продуктов. Установлены закономерности изменения индивидуального состава сернистых соединений, происходящие при окислении образца и последующей адсорбционной очистке полученных продуктов.

Ключевые слова:

Серосодержащие соединения, окислительное обессеривание, дизельная фракция.

Key words:

Sulfur compounds, oxidation desulfurization, diesel fraction.

В настоящее время главным промышленным процессом, направленным на удаление серы, является каталитическое гидрообессеривание, в котором сернистые соединения разрушаются, образуя сероводород, а углеводородная часть молекул сырья восстанавливается и сохраняется в составе целевых жидких продуктов [1]. Однако все более ужесточающиеся экологические требования к бензинам и дизельным топливам [2–4] диктуют необходимость увеличения капитальных и эксплуатационных затрат на производство топлив с низким содержанием серы. В основном, повышение затрат на производство моторных топлив обусловлено увеличением парциального давления водорода в системе и снижением производительности установок [5, 6]. Несмотря на то, что гидрообессеривание позволяет получить моторное топливо, удовлетворяющее самым строгим экологическим стандартам, считается, что довести содержание серы в нефтепродуктах до 50 ppm и ниже с помощью гидроочистки можно, но экономически невыгодно [7–9]. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы при нефтепереработке. Один из таких методов – окислительное обессеривание [9–15]. Окислительную десульфуризацию можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, что позволяет существенно снизить стоимость процесса. В этом процессе сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые можно впоследствии легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств углеводородов, составляющих основу нефтяных топлив. Перспективным реагентом для предварительной окислительной обработки нефтяных дистиллятов, нуждающихся в очистке от сернистых соединений, является озон. Он активно взаимодействует с сернистыми соединениями и полициклоароматическими углеводородами [16, 17], но на практике до настоящего времени не применяется.

В работе [18] показана возможность обессеривания как сырых нефтей, так и нефтяных фракций посредством озонирования и последующего удаления полученных высокополярных продуктов.

Цель данной работы: установление концентрационных и кинетических зависимостей изменения состава сернистых соединений дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания (комбинация окисления озono-кислородной смесью с последующей адсорбционной очисткой).

В качестве объекта исследования выбрана прямогонная дизельная фракция с Рязанского НПЗ 200...360 °С (ГОСТ 2177-99) с высоким содержанием общей серы (S_o) – 1,19 мас. % (ГОСТ Р 41859-2002), в том числе сульфидной – 0,26 % мас. Групповой состав углеводородов и сернистых соединений этой фракции представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Групповой состав сернистых соединений дизельной фракции, мас. %

Сернистые соединения	Содержание серы в сернистых соединениях
Сульфиды	0,26
Тиофены	0,93
в том числе:	
Гомологи бензотиофена	0,63
Дибензотиофен и его гомологи	0,30

Таблица 2. Групповой углеводородный состав дизельной фракции, мас. %

Углеводороды	Содержание
Насыщенные	53,42
Моноароматические	28,74
Биароматические	8,16
Триароматические	7,86

Принципиальная схема проведения эксперимента по окислению дизельной фракции, адсорбционному разделению и анализу полученных продуктов приведена на рис. 1. При окислении озono-

кислородной смесью, содержащей 3,66 г/л O_3 использовался реактор барботажного типа объёмом 50 см³, время окисления – 75...365 с, что составляет 4...16 г поглощенного озона / кг фракции.

Полученные в результате окисления полярные продукты удалялись адсорбцией на силикагеле марки АСК, отношение массы образца к массе сорбента 3:1. Скорость прохождения разделяемого раствора через слой сорбента составляла 0,2 см³/мин. Остатки образца смывались с силикагеля гексаном, при этом полярные соединения, образовавшиеся в результате окисления, достаточно прочно удерживаются на поверхности адсорбента, что позволяет легко отделять их от углеводородной части.

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 объёму), смол – смесью этанол: бензол (1:1 по объёму). 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.

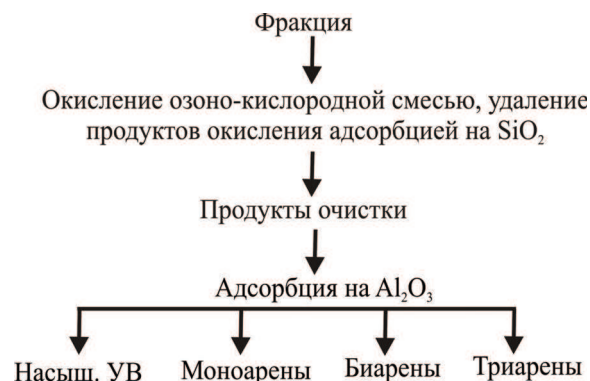


Рис. 1. Схема эксперимента

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.

Комбинация окисления озоном с последующей адсорбционной очисткой позволяет снизить содер-

жание серы в дизельной фракции на 50 % отн. за пять минут окисления (скорость подачи озона 0,053 г/с), причем в течение этого времени скорость удаления серы изменяется незначительно (рис. 2). С дальнейшим увеличением времени окисления значительно возрастает осмоление образца, что делает нецелесообразным проведение процесса в данном типе реактора.

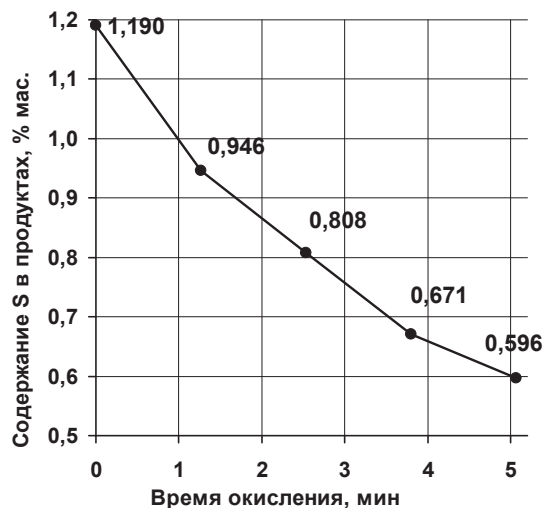


Рис. 2. Зависимость содержания серы в продуктах окислительного обессеривания дизельной фракции от времени окисления озono-кислородной смесью

Анализ группового углеводородного состава исходной дизельной фракции и продуктов окислительного обессеривания показал, что при окислении дизельной фракции озоном (в соотношении 16 г озона на 1 кг образца) общее содержание насыщенных УВ увеличивается на 7 % мас. за счет удаления при адсорбционной очистке продуктов окисления ароматических углеводородов и сернистых соединений (рис. 3). При этом удаляется до 3 % моноаренов, более 2 % биаренов и почти 5 % мас. триароматических соединений. Более высокий процент удаления моноароматических, чем биароматических углеводородов обусловлен на порядок большим их содержанием во фракции.

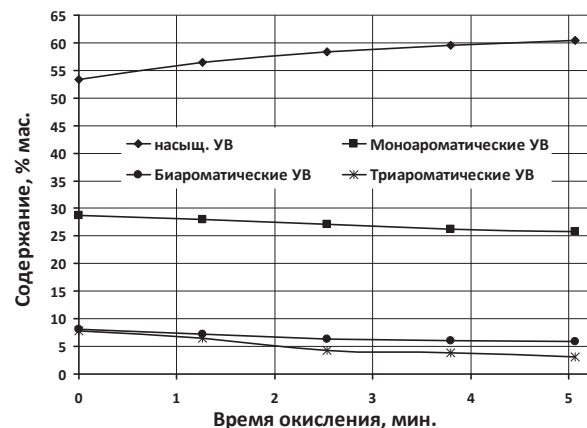


Рис. 3. Изменение углеводородного состава дизельной фракции в процессе окисления озono-кислородной смесью

На основе данных хроматографического анализа рассчитано изменение содержания сернистых соединений в полученных образцах (табл. 3). Бензотиофен (БТ) и его метилзамещенные производные во фракции не обнаружены. Согласно полученным данным, большая часть серы во всех образцах содержится в тиофеновых соединениях, при этом содержание гомологов БТ больше, либо они находятся в приблизительно равных количествах с гомологами дибензотиофена (ДБТ). В исходной дизельной фракции содержание серы в гомологах БТ составляет до 53 % отн, в то время как содержание серы в ДБТ и его гомологах не превышает 25 % отн.

Таблица 3. Содержание серы в различных типах сернистых соединений в зависимости от времени окисления озono-кислородной смесью, мас. %

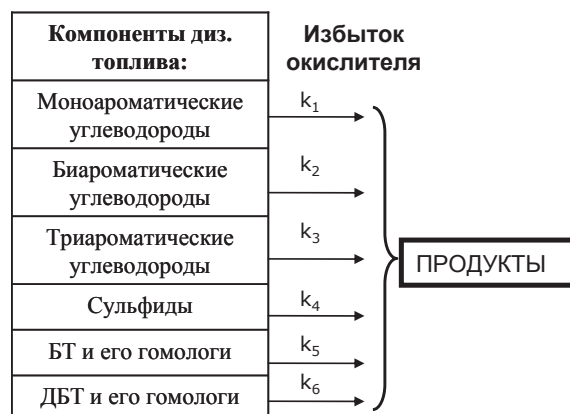
Время окисления, мин.	Содержание серы в сернистых соединениях					
	ΣC_2 -БТ	ΣC_3 -БТ	ΣC_4 -БТ	ДБТ	Σ МДБТ	Σ ДМДБТ
Исходная фракция	0,0983	0,3417	0,1906	0,0518	0,1375	0,1063
1	0,0829	0,2900	0,1348	0,0420	0,1004	0,0670
3	0,0695	0,2360	0,1091	0,0371	0,0885	0,0453
4	0,0559	0,1899	0,0810	0,0325	0,0822	0,0365
5	0,0440	0,1363	0,0640	0,0296	0,0771	0,0331

Таблица 4. Степень удаления сернистых соединений в процессе окислительного обессеривания, % отн.

Сернистые соединения	Степень удаления
ΣC_2 -БТ	55,25
ΣC_3 -БТ	60,11
ΣC_4 -БТ	66,40
ДБТ	42,91
Σ МДБТ	43,93
Σ ДМДБТ	68,82

На основании полученных данных рассчитана степень удаления различных групп сернистых соединений (табл. 4). Видно, что эффективность удаления гомологов БТ и ДБТ возрастает с увеличением размера и количества алкильных заместителей. Известно, что алкильные заместители обладают положительным индуктивным эффектом и эффектом гиперконъюгации, поэтому увеличение их количества и размера приводит к увеличению электронной плотности в ароматической системе. Это в значительной мере облегчает реакции взаимодействия алкилароматических сернистых соединений с озоном, которые идут по механизму электрофильного присоединения [19].

Для определения кинетических параметров процесса окислительного обессеривания дизельной фракции была предложена формализованная кинетическая модель окисления дизельной фракции:



При создании данной модели сделано допущение, что все реакции окисления идут параллельно и не являются автокаталитическими, кроме того принято, что на окисление 1 моль сернистого соединения или ароматического углеводорода затрачивается не более 1 моль окислителя (т. е. сернистые соединения окисляются до соответствующих сульфонов). Согласно литературным данным, окисление сульфонов до сульфоксидов идет со значительно меньшими скоростями, поэтому порядок реакций окисления СС был принят первый. Проверка порядка реакции графическим методом (построение зависимости $\ln(C_S)$ от времени окисления) показала, что данная зависимость имеет линейный вид, что говорит о правильном выборе порядка реакции. Поскольку концентрация окислителя взята в избытке, то рассчитывается эффективная константа скорости, в значение которой входит концентрация окислителя. Расчет констант проводился по формуле расчета константы скорости реакции первого порядка

$$k_{эф} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_{S_0}}{C_S} \right)$$
, где C_{S_0} – начальная концентрация определенного типа сернистых соединений, C_S – концентрация определенного типа сернистых соединений в момент времени t .

Рассчитанные значения эффективных констант скоростей окисления сернистых соединений показывают (рис. 4), что с увеличением числа алкильных заместителей константы скорости окисления сернистых соединений озono-кислородной смесью растут. Сумма гомологов дибензотиофена, имеющих два метильных или один этильный заместитель (группа C_2 -ДБТ) характеризуются более высокими константами скоростей окисления, чем гомологи метилдибензотиофена (МДБТ) и собственно ДБТ. Среди гомологов БТ наибольшим значением константы скорости окисления характеризуется сумма изомеров C_4 -БТ.

Полученные значения эффективных констант окисления сернистых соединений ниже, чем константы скоростей, приведенные в литературе [16]. Это обусловлено тем, что рассчитанные $k_{эф}$ отражают скорость окисления групп соединений, содержащихся в исходной дизельной фракции (напри-

мер, суммы гомологов метилдибензотиофена), а не модельных соединений. Значения этих констант указывают на то, что озono-кислородная смесь является весьма реакционноспособным, но недостаточно селективным окислителем, так как в значительной мере окислению подвергаются и ароматические углеводороды (рис. 4).

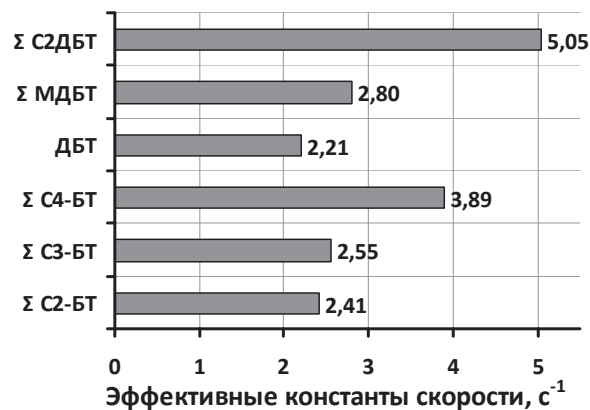
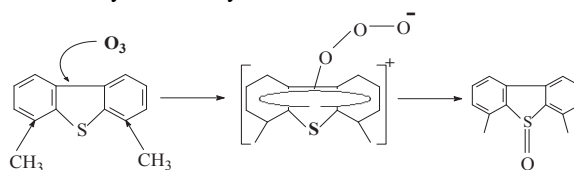


Рис. 4. Эффективные константы скоростей окисления групп СС озono-кислородной смесью

Сравнение индивидуального состава сернистых соединений и группового состава углеводородов, содержащихся в исходной фракции и продуктах очистки, показывает, что окисление озono-кислородной смесью протекает по механизму электрофильного присоединения. Увеличение числа ароматических колец и алкильных заместителей в молекуле приводит к росту скорости окисления (играет роль положительный индуктивный эффект алкильных заместителей). Таким образом, при окислении сернистых соединений электрофильная атака озона направлена не на неподеленную пару

электронов атома серы, а на π-сопряженную ароматическую систему:



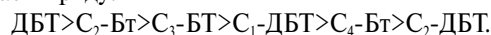
Однако предпочтительным местом присоединения кислорода все-таки является атом серы, что подтверждается присутствием сульфонов в продуктах окисления СС [20].

Выводы

Окисление дизельной фракции озono-кислородной смесью с последующей адсорбционной очисткой позволяет удалять до 50 % сернистых соединений. Установлено, что обработка озном дизельной фракции приводит к окислению всех типов соединений, присутствующих в ней. Производные БТ и ДБТ окисляются в большей степени, чем их углеводородные аналоги, степень их удаления растет с увеличением степени замещенности молекулы.

Согласно предложенным формализованному механизму и кинетической модели превращения компонентов дизельной фракции при окислительном обессеривании рассчитаны кинетические параметры процесса превращения компонентов фракции.

Установлены различия в реакционной способности сернистых соединений в зависимости от степени их замещения и положения алкильных радикалов. Показано что устойчивость СС дизельной фракции к окислению озono-кислородной смесью падает в ряду:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. // Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
2. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А. Некоторые стратегические приоритеты российского нефтегазового комплекса. // Нефтехимия. – 2007. – Т.74. – № 4. – С. 252–255.
3. 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.
4. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. – М.: Техника, 2002. – 63 с.
5. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Курганов В.М. и др. Методы улучшения качества нефтепродуктов // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 9–11.
6. 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.
7. 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.
8. Babich I.V., Mouljin J.A. // Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. – Fuel. – 2003. – V. 82, № 6. – P. 607–631.
9. 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.
10. Ritter S.K. Cleaner future for fossil fuels // Chemical and Engineering News. – 2002. – V. 80. – № 40. – P. 32–35.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Fa Tang Li, Ying Liu, Zhi-min Sun. Deep Extractive Desulfurization of Gasoline with xEt3NHCl·FeCl Ionic Liquids // Energy&Fuels. – 2010. – V. 24. – № 8. – P. 4285–4289.
16. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е., Озон и его реакции с органическими соединениями, – М.: Наука. – 1974. – 322 с.

17. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивиритов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско». – 1997. – 271 с.
18. 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. – 193–195.
19. Лихтерова Н.М., Лунин В.В., Сазонов Д.С. Электрофильное присоединение озона к компонентам легкого газойля каталитического крекинга // «XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии»: тезисы докладов. – Москва, 2007. – 2007. – Т. 3. – С. 266.
20. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 319. – № 3. – С. 116–120.

Поступила 27.06.2012 г.

УДК 665.61:553.985:547.91

СОСТАВ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БИТУМОВ СЕВЕРНОЙ ХАКАСИИ

Бу Ван Хай¹, О.В. Серебренникова^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ovs49@yahoo.com

Изучен состав алканов, циклогексанов, прегнанов, стеранов, диастеранов, би-, три-, тетра- и пентациклических терпанов природных битумов, залегающих в толщах базальтов на севере Хакасии. Показано, что отдельные разновидности битумов различаются составом и содержанием углеводородных структур. В твердых битумах n-алканы доминируют или присутствуют в близкой концентрации со стеранами и терпанами, в вязком битуме основными являются стерановые и терпановые структуры. Основные особенности состава насыщенных углеводородов исследованных битумов обусловлены различным составом исходного органического вещества, термическим воздействием и нивелирующими его, а в случае вязкого битума – определяющими процессами биодеградации.

Ключевые слова:

Битумы, базальты, алканы, стераны, сесквитерпаны, три-, тетра- и пентациклические терпаны.

Key words:

Bitumens, basalts, alkanes, steranes, sesquiterpanes, tri-, tetra- and pentacyclic terpanes.

Введение

Скопления углеводородов (УВ) в магматических породах достаточно редки. Имеются сведения о наличии пиробитумов в гранитах докембрия и базальтах карбона юго-восточной Норвегии [1], вязких и твердых битумов – в базальтах Минусинской впадины (Хакасия) [2–4], где количество содержащих битум миндалинов достигает иногда 20 % объема породы [2]. Последнее позволяет рассматривать битумы Хакасии в качестве потенциального источника углеводородного сырья. В то же время, данные о химическом составе битумов Хакасии весьма ограничены. В работе [2] приводятся результаты анализа элементного состава и ИК-спектрометрического исследования этих битумов. Данные о составе алканов, а также некоторые сведения о тритерпанах и стеранах битумов из урочища Сохочул и района высоты Красная Горка приведены в [3]. В работах [4, 5] исследован групповой состав углеводородов Сохочульского проявления природных битумов, охарактеризован состав гопанов, стеранов, алкилбензолов и наиболее представительных три- и тетрациклических неконденсированных арен.

В настоящей работе приведены результаты детального исследования состава насыщенных углеводородов вязкого и твердых битумов севера Хакасии.

Экспериментальная часть

Выделение концентрата УВ из битумов проводили методом адсорбционной хроматографии на колонке с окисью алюминия IV степени активности. В качестве подвижной фазы использовали гексан. Детальный анализ компонентного состава осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометра высокого разрешения «Finnigan DFS». Разделение проводили на капиллярной хроматографической колонке VF-5ms (VARIAN) (длина колонки 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0,25 мкм). Отдельные соединения идентифицировали по полным масс-спектрам. Для этого использовали спектро-структурные корреляции, имеющиеся в литературе, а также компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 2005, содержащую масс-спектры более 190 тыс. соединений. Для количественного анализа насыщенных углеводородов были использованы калибровочные коэффициенты, полученные на данном приборе ГХ-МС экспериментальным путем для индивидуальных соединений: алканы – 8,7; алкилциклогексаны – 5; стераны – 17,5 и т. д.

Результаты и обсуждение

Были изучены 3 образца битумов севера Хакасии: вязкий битум из трещиноватых базальтов (ВБ)