

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НОВОКУЙБЫШЕВСКОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б., Головки А. К.

Научный руководитель, научный сотрудник Кривцов Е. Б.

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

В настоящее время качество российских нефтяных запасов стремительно ухудшается: по причине отбора нефтедобывающими предприятиями легкоизвлекаемой нефти в общем балансе запасов высокими темпами растет доля тяжелых нефтей, добыча и переработка которых является весьма затруднительной, энергоемкой и низкорентабельной. Кроме того, постепенно увеличивается доля высокосернистых и вязких нефтей. Остро стоит проблема выработки нефтяных месторождений - истощение некоторых составляет 70 % [2]. Таким образом, ухудшение качества сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы, ведет к закономерному уменьшению выхода необходимых промышленности бензиновых, керосиновых и дизельных фракций; повышению доли мазута, а так же дистиллятов, получаемых при его вакуумной перегонке (доля вакуумного газойля, выкипающего в пределах 360 – 500 °С, составляет 20-30 % мас. на исходную нефть).

Необходимость углубления переработки нефти в совокупности с ужесточением экологических требований к качеству топлива обуславливает возрастающее внимание исследователей к разработке альтернативных методов очистки углеводородного сырья. Одним из перспективных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является метод окислительного обессеривания [1]. Значимым достоинством данного варианта обессеривания является возможность проводить процесс при мягких условиях – комнатной температуре и атмосферном давлении, что значительно упрощает аппаратное оформление, а, следовательно, и стоимость процесса. Метод окислительного обессеривания позволяет решить проблему затрудненного выделения сероорганических соединений, связанную с близкой полярностью их и углеводородов, в смеси с которыми они находятся: образующиеся после окисления сульфоксиды и сульфоны легко извлекаются экстракцией, адсорбцией и другими методами.

Целью данной работы является установление концентрационных зависимостей окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля. Объектом исследования выбран вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ.

Окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода с муравьиной кислотой проводили при комнатной температуре, варьируя время процесса от 30 до 180 минут в реакторе, снабженном мешалкой, при перемешивании со скоростью 2500 об/мин, мольное соотношение серы общей в вакуумном газойле к пероксиду водорода менялось от 1:2 до 1:5, мольное отношение $H_2O_2:HCOOH$ составляло 3:4. Полнота и скорость окисления сернистых соединений в полученной гетерогенной системе (смесь растворов пероксида водорода и муравьиной кислоты с дизельной фракцией) в основном зависит от степени ее гомогенизации. Эффективная гомогенизация достигалась высокой частотой оборотов мешалки в реакторе.

После окисления образцы подвергались адсорбционной очистке на силикагеле при комнатной температуре. Предварительно было установлено, что оптимальным является соотношение $SiO_2:BF = 1:1$, позволяющее удалить более 11 % отн. серы из образца.

Определение содержания серы общей производилось в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 «Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии».

Таблица 1

Содержание серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Мольное соотношение $S_o:H_2O_2$	Содержание серы, % мас. (степень удаления серы, % отн.)				
	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
1:2	1,24 (50,03)	1,17 (54,41%)	1,00 (61,27%)	0,95 (63,73%)	0,80 (69,61%)
1:5	0,96 (62,75%)	0,42 (84,31%)	0,31 (89,22%)	0,30 (89,71%)	0,29 (90,20%)

Результаты определения содержания серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ представлены в таблице 1. Установлено, что увеличение продолжительности окисления смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты с 30 до 180 мин способствует увеличению глубины окисления серосодержащих соединений газойля. Увеличение количества окислителя ($S_o:H_2O_2 = 1:5$) при постоянном времени перемешивания позволяет снизить содержание серы в продуктах обессеривания дополнительно до 20 % отн. при 180 мин (по сравнению со стехиометрическим количеством окислителя). Увеличение количества окислителя значительно ускоряет окисление серосодержащих соединений вакуумного газойля (степень удаления сероорганических соединений при обработке вакуумного газойля двукратным избытком окислителя в течении трех часов и пятикратным в течении 30 мин практически совпадает), позволяя снизить содержание серы в продуктах обессеривания на 87 % отн.

В таблице 2 представлен суммарный выход компонентов (смола, асфальтенов и отдельных групп углеводородов масел) продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля, полученных при мольных соотношениях «сера в образце : окислитель» от 1:2 до 1:5 и продолжительности проведения процесса 30 и 180 минут. Установлено,

что окисление с последующей адсорбционной очисткой приводит к сокращению выхода всех исследуемых компонентов, в сравнении с исходным вакуумным газойлем, что подтверждает наличие серосодержащих структур в каждом из них. Снижение выхода триароматики оказывается наиболее существенным: удаляется в четыре раза больше триароматических соединений с увеличением количества окислителя, тогда как содержание других групп уменьшается на 20 % отн. Данный факт говорит о том, что триароматические соединения окисляются легче, чем би- и моно-, что согласуется с литературными данными [3]. Содержание насыщенных соединений практически не изменяется с увеличением продолжительности окисления. Вероятно, окисление в течение тридцати минут позволяет удалить менее устойчивые серосодержащие соединения (сульфиды), содержащиеся в данной хроматографической фракции.

Таблица 2

Материальный баланс продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Мольное соотношение $S_0:H_2O_2$	НАС	МОНО	БИ	ТРИ	ПАУ	Смолы	Асф.	Продукты окисления
исходный	48,39	21,47	10,57	3,07	7,84	8,55	0,08	0,03
30 минут								
1:2	39,13	21,14	9,33	2,55	7,43	2,79	0,05	17,58
1:5	39,69	18,66	7,72	0,76	8,15	2,48	0,04	22,50
180 минут								
1:2	39,71	21,37	7,33	3,05	4,27	1,90	0,03	22,34
1:5	40,24	13,94	4,04	0,67	5,99	5,17	0,02	29,93

В таблице 3 представлено содержание серы в компонентах продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля. Установлено, что окислительное обессеривание вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ (мольное соотношение $S_0:H_2O_2 = 1:5$, продолжительность окисления 180 мин) позволяет достигнуть высокой степени удаления серы из всех групп соединений масел (от 85,71 % до 98,08 % отн.), концентрирование окисленных неадсорбированных ароматических соединений при этом происходит в составе фракции полиароматических соединений, окисленных неадсорбированных серосодержащих соединений – в составе смол. Наименьшей степенью удаления серы характеризуются фракция триароматических соединений, что позволяет предположить, что оставшиеся триароматические серосодержащие компоненты содержат, преимущественно, стерически затрудненные для процессов окисления гомологи дибензотиофена.

Таблица 3

Содержание серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Мольное соотношение $S_0:H_2O_2$	НАС	МОНО	БИ	ТРИ	ПАУ	Смолы
исходный	0,042	0,552	0,633	0,115	0,364	0,346
30 минут						
1:2	0,024	0,430	0,247	0,072	0,127	0,124
1:5	0,025	0,252	0,180	0,090	0,082	0,094
180 минут						
1:2	0,025	0,197	0,159	0,121	0,045	0,062
1:5	0,006	0,020	0,059	0,013	0,007	0,091

Установлено, что увеличение мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ и продолжительности окисления приводит к линейному снижению выхода и содержанию серы во всех компонентах газойля (маслах, смолах, асфальтенах). Различные группы углеводородов и гетероатомных соединений масел обладают разной устойчивостью к окислению: увеличение продолжительности окисления и мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ не влияет на содержание насыщенных соединений, выходы моно- и биароматических соединений, а так же содержание серы в них линейно снижаются. Наименьшей степенью удаления серы характеризуются фракция триароматических соединений. Вероятно, оставшиеся триароматические серосодержащие компоненты содержат, преимущественно, стерически затрудненные для процессов окисления гомологи дибензотиофена.

Литература

1. Barbara Pawelec [et al.]. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catalysis Science & Technology. – 2011. – №1. – Р. 23 – 42.
2. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. / Г. Ф. Большаков. – Новосибирск : Наука, 1986. –243 с.
3. Кривцов Е. Б.. Превращения сернистых соединений и ароматических углеводородов дизельных фракций нефтей в процессах окислительного обессеривания : автореф. дис. канд. хим. наук / Е. Б. Кривцов. – Томск, 2011. – 23 с.