

Н. С. Коботаева (в.н.с., д.х.н.), Т. С. Скороходова (н.с., к.х.н.)

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ МАЗУТА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

*Институт химии нефти Сибирского отделения Российской Академии наук,
лаборатория каталитической переработки легких углеводородов
634055, г. Томск, пр. Академический, 4; e-mail: nat@ipc.tsc.ru*

N. S. Kobotaeva, T. S. Skorokhodova

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FUEL OIL IN THE PRESENCE OF METAL SALTS OF VARIABLE VALENCE AND HYDROGEN PEROXIDE

*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
4, Akademicheskiiy Prospekt Str., 634055, Tomsk, Russia; e-mail: nat@ipc.tsc.ru*

Проведено исследование процесса окислительного обессеривания мазута в присутствии пероксида водорода и солей металлов (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2) с последующим удалением окисленных серосодержащих соединений органическими растворителями (диметилформамидом и ацетонитрилом). Наиболее удачной окислительной системой является пероксид водорода– CuCl_2 . Найдены оптимальные условия процесса окисления: концентрация соли металла 0.16% мас., температура 80 °C и время окисления 30 мин. Лучшим экстрагентом в данной системе является диметилформамид с содержанием воды 10% об.

Ключевые слова: мазут; окислительное обессеривание; пероксид водорода; соли металлов; удаление серосодержащих соединений

The process of oxidative desulfurization of fuel oil is investigated in the presence of hydrogen peroxide and metal salts (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2). The oxidative desulfurization is followed by the removal of oxidized sulfur-containing compounds with organic solvents (dimethylformamide and acetonitrile). The CuCl_2 hydrogen peroxide is proved to be the most successful oxidizing system. The following conditions are determined as optimum conditions for the oxidation process: metal salt concentration 0.16% by weight, temperature 80 °C and oxidation time 30 minutes. The best extractant in this system is dimethylformamide with a water content of 10% vol.

Key words: fuel oil; hydrogen peroxide; metal salts (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2); oxidative desulfurization.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

За последние годы по мере истощения крупнейших месторождений легкого и малосернистого углеводородного сырья значительно возросла доля добываемых и перерабатываемых тяжелых высокосернистых нефтей и газовых конденсатов в общей добыче нефти Российской Федерации. Вследствие этого в остатках переработки такого сырья будет расти содержание общей серы, и поэтому сегодня во всем мире сталкиваются с

определенными проблемами как при вторичной переработке нефтяных и газоконденсатных остатков, так и при их использовании в качестве топлива. Следует отметить, что более 60% сернистых соединений в процессе нефтепереработки переходит в мазут, который широко используется в качестве котельного топлива на электрических станциях. Широкое применение мазутов с высоким содержанием серы в энергетике связано с рядом трудностей^{1–3}. При непосредственном сжигании

Дата поступления 14.11.21

сернистого топлива в котлах мощных тепловых электростанций дымовые газы содержат большой процент оксидов серы, включая SO_3 . Это снижает эффективность работы котлоагрегатов, так как повышается точка росы. В свою очередь, повышение точки росы означает образование в уходящих газах сернистой кислоты – сильнейшего коррозионного агента. В этом случае дымовые газы содержат оксид серы и микрокапли сернистой кислоты. Результатом совместного воздействия этих токсичных соединений является закисление почв, коррозия зданий и сооружений, находящихся на территории, прилегающей к электрическим станциям, а также вредное влияние на флору и фауну.

В связи с этим мазуты с высоким содержанием серы перед сжиганием в топках котлов должны подвергаться очистке от серы. Для удаления серы из нефти и продуктов ее переработки наибольшее распространение получил процесс гидроочистки на твердофазных катализаторах. Однако добиться удаления таких серосодержащих соединений, как например дибензотиофен и его алкилзамещенные производные, гидрокаталитическими процессами удается не полностью ни при более жестких рабочих условиях процесса (высокие температура и давление), ни при увеличении количества используемого катализатора. Кроме этого, для мини-НПЗ гидропроцессы являются нерентабельными ввиду отсутствия источника водорода. Поэтому разрабатываются и другие альтернативные методы очистки топливных фракций нефти от серы.

Одним из перспективных методов обогащения топливных фракций является процесс окислительного обессеривания с последующей экстракцией или адсорбцией окисленных серосодержащих соединений (ОСС) ⁴. Окислительные процессы проводятся в мягких условиях, поэтому химическая структура компонентов нефтяных систем не изменяется. Перспективность такого метода обусловлена также возможностью дальнейшего использования окисленных и экстрагированных СС соединений – сульфоксидов и сульфонов. В качестве окислителей используют пероксид водорода или органические гидропероксиды. Экстракцию ОСС проводят в основном высокополярными органическими растворителями, такими как ацетонитрил (АН), N, N-диметилформамид (ДМФА) ^{5–7}, N-метилпирролидон (N-МП) ^{8–10}, этиленгликоль ¹¹, или смесью растворителей ¹².

Можно привести ряд примеров, описывающих окислительное обессеривание с последующей экстракцией ОСС. Идеальной системой с точки зрения «зеленой химии» является окисление нефтяного сырья на твердых катализаторах в условиях гетерогенного катализа. Катализаторами селективного окисления сернистых соедине-

ний могут служить различные металлы: Ti, V, W, Mo, Co/Mn, Ag ¹³, Au ¹⁴, Re ¹⁵. В работе ¹⁶ описано окислительное обессеривание тяжелой нефти с использованием пероксида водорода и уксусной или муравьиной кислоты в качестве катализаторов. Предложен ¹⁷ способ окисления СС тяжелой фракции переработки нефти органическими пероксидами (*трет*-бутилгидропероксид, кумилгидропероксид или этилбензолгидропероксид) в присутствии кислоты и титансодержащего катализатора в интервале температур 20 до 90 °С с последующей экстракцией окисленного продукта. Степень удаления СС – не менее 50%.

Еще один альтернативный метод удаления серы из нефтяного сырья – окислительное обессеривание с использованием Фентон-катализатора (хлорид железа (II), сульфат меди) и пероксида водорода ¹⁸. Пероксид водорода взаимодействует с катализатором, образуя ОН-радикал, который является очень сильным окислителем и окисляет сернистые соединения нефтяных дисперсных систем до сульфоксидов и сульфонов. Образовавшиеся соединения экстрагируют полярными растворителями.

Цель данной работы заключалась в проведении процесса окислительного обессеривания мазута с применением пероксида водорода в присутствии катализаторов – солей металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu) с последующей экстракцией ОСС органическими растворителями и установлении оптимальных параметров рассмотренного процесса окислительного обессеривания.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны:

- мазут (ЗАО «Черниговский НПЗ»), физико-химические свойства и состав которого приведены в табл. 1.

- растворители – диметилформамид (ДМФА) марки «х.ч.» (ГОСТ 20289-74), ацетонитрил (АН) марки «х.ч.» (ГОСТ ТУ6-09-3818-89).

- соли металлов: кобальт (II) хлористый 6-водный ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) марки «ч» (ГОСТ 4525-77), марганец (II) двуххлористый 2-х водный ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «ч» (ТУ ГОСТ 612-75), медь (II) двуххлористая 2-х водная ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) марки «ч»;

- водный раствор пероксида водорода, с массовой долей 30% марки «ОСЧ» (производитель ООО «Югтехком», Россия, г. Краснодар), из которого получали 15%-ный раствор при двукратном разбавлении.

По окончании реакции углеводородный слой отделяли от водной фазы центрифугированием и

Физико-химические характеристики остатка Западно-Сибирской нефти выше 370 °С
(после отгона газойлевой фракции 162–370 °С из мазута ЗАО «Черниговский НПЗ»)

Определяемые параметры	Метод анализа	Значение
1. Вязкость условная, °		
при 40 °С	ГОСТ 6528-84	нет свободного истечения
при 80 °С	ГОСТ 6528-84	7.69
при 100 °С	ГОСТ 6528-84	3.73
2. Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370-83	0.01
3. Коксуемость, % мас.	ГОСТ 19932-99	6.57
4. Температура застывания, °С	ГОСТ 20287-91	24
5. Температура вспышки в закрытом тигле, °С,	ГОСТ 6356-75	203
6. Массовая доля общей серы, %	ГОСТ Р 51947-2002	1.070
10. Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 3900-85	939.4
11. Теплота сгорания низшая, кДж/кг	расчет по элементному составу	41535

добавляли в него растворитель для экстракции СС. Экстракцию окисленных СС проводили при температуре 50 °С, перемешивая в течение 30 мин. Массовое соотношение сырье: экстрагент составляло 1:2. В качестве растворителя для экстракции окисленных СС использовали водный раствор АН или ДМФА, содержание воды в каждом из которых составляло 10% об.

Определение общего содержания серы (S_o) в образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы в нефтях и нефтепродуктах «Спектроскан S» (ГОСТ Р 51947 - 2002). Диапазон измерений массовой доли серы от 0.002 до 5 %.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведения окислительного обессеривания мазута с последующим удалением окисленных серосодержащих соединений (ОСС) исследовали влияние концентрации катализатора, температуры, продолжительности процесса и вида экстрагента на степень извлечения серы. Количество используемого катализатора составляло 0.15–0.25 % мас., мольное соотношение сера сырья : окислитель 1:4. В качестве экстрагента применяли диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил (АН) с содержанием воды 10% об.

Зависимость степени удаления СС из мазута от количества используемого катализатора представлена на рис. 1.

Согласно полученным данным, лучшие результаты получены при использовании CuCl_2 в пределах используемых концентраций от 0.15–0.25 % мас. Характер изменения величины степени удаления СС из мазута при росте концентрации катализатора от 0.2 % мас. является равномерно-ниспадающим, и оптимальное содержание катализатора в реакционной системе составило 0.15–0.2 % мас.

Зависимость степени удаления СС из мазута от времени окисления при различных температурах представлена на рис. 2.

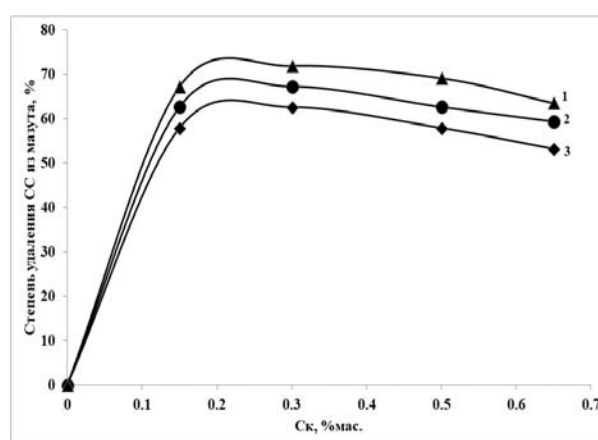
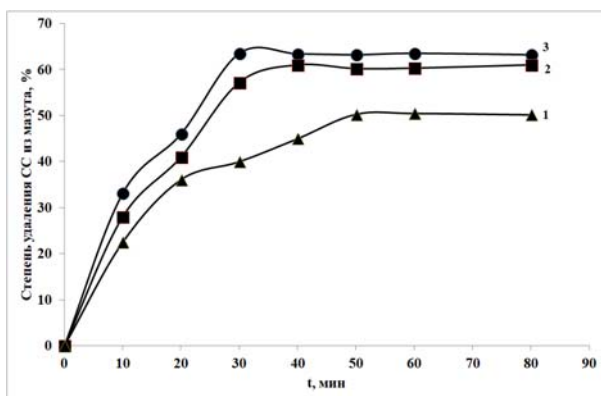


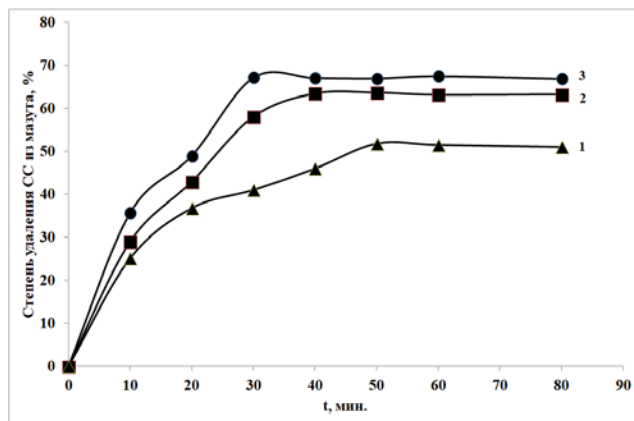
Рис.1. Зависимость степени удаления СС из мазута от концентрации катализатора: 1 – CuCl_2 ; 2 – MnCl_2 ; 3 – CoCl_2

Согласно данным, приведенным на рис. 2, оптимальным является окисление в течение 30 мин при температуре 80 °С. Мазут достаточно вязкая субстанция, и примерно до 40 °С в нем нет свободного истечения (табл. 1), так как реагенты (окислитель и катализатор) неравномерно распределяются в сырье. Таким образом, в первые 20 мин не достигается высокой степени окисления. При проведении процесса при 40 °С минимальное значение остаточного содержания серы достигается за 70–75 минут. При температуре 80 °С значительно уменьшается вязкость мазута, и равновесие достигается за более короткий промежуток времени (30 мин). Такие закономерности наблюдаются для всех исследованных каталитических систем.

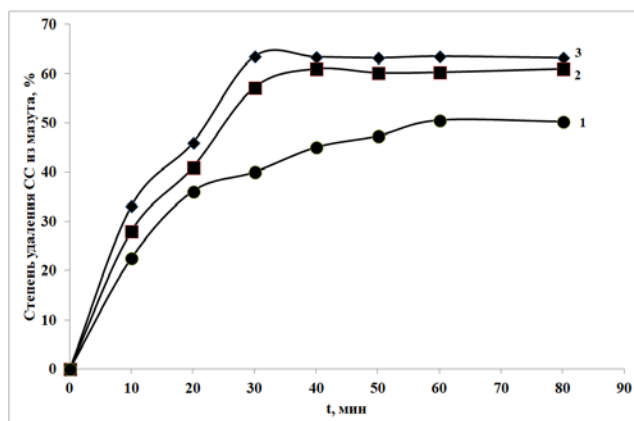
Степень удаления СС из мазута снижается в случае проведения процесса окисления при температуре выше 80 °С что, вероятно, связано с разложением пероксида водорода, а, следовательно, с образованием меньшего количества активных частиц.



а



б



в

Рис. 2. Зависимость степени удаления СС из мазута от времени окисления. Катализаторы: а – CoCl_2 ; б – MnCl_2 ; в – CuCl_2 ; температура, °С: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80

Литература

1. Гайле А.А., Костенко А.В., Залищевский Г.Д., Семенов Л.В., Кайфаджян Е.А. Повышение качества топочных мазутов. экстракционная очистка N-метилпирролидоном // Химия и технология топлив и масел. – 2005. – №4(530). – С.3-9.
2. Верховский Н.И. Сжигание высокосернистого мазута на электростанциях. – М.: Энергия, 1970. – 447 с.
3. Белосельский Б.С., Покровский В.Н. Сернистые мазуты в энергетике. – М.: Энергия, 1969. – 420 с.
4. Анисимов А. В., Тараканова А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. – 2008. – Т.52, №4. – С.32-40.

Было также рассмотрено влияние природы органического растворителя на остаточное содержание серы в мазуте.

На рис. 3 представлена зависимость степени удаления СС из мазута после окисления пероксидом водорода в присутствии каталитических систем (CoCl_2 , MnCl_2 , CuCl_2) с последующей экстракцией ДМФА и АН.

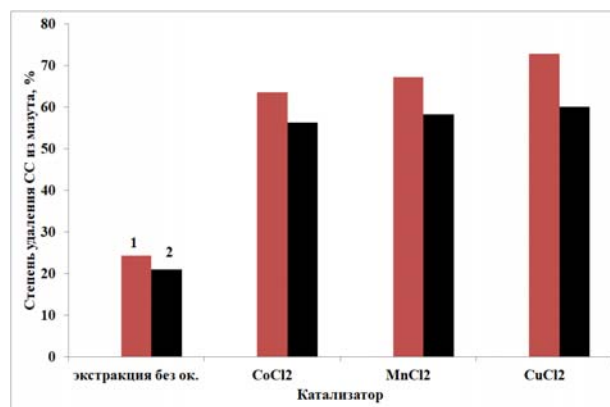


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания СС в мазуте после окисления и экстракции ДМФА или АН: 1 – ДМФА; 2 – АН

Как видно из представленной зависимости, наиболее эффективным экстрагентом из числа испытанных является диметилформамид (ДМФА) с содержанием воды 10% об. Степень удаления СС из мазута составила 70% при продолжительности процесса экстракции 30 мин, температуре 80 °С и концентрации катализатора (CuCl_2) 0.16% мас.

Таким образом, окислительные системы пероксид водорода–соли металлов могут быть достаточно эффективными для окисления СС мазута.

References

1. Gaile A.A., Kostenko A.V., Zalishevskii G.D., Semenov L.V., Kaifadzhyan E.A. [Increasing The Quality of Furnace Residual Fuel Oils. Extraction Treatment With N-Methylpyrrolidone]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2005, vol.41, no.4, pp.249-259.
2. Verkhovskiy N.I. *Szhiganiye vysokoseristogo mazuta na elektrostantsiyakh* [Combustion of high-sulphur fuel oil in power plants]. Moscow, Energiya Publ., 1970, 447 p.
3. Belosel'skiy B.S., Pokrovskiy V.N. *Sernistyye mazuty v energetike* [Sulfur fuel oil in the energy sector]. Moscow, Energiya Publ., 1969, 420 p.
4. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. [Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Raw Materials]. *Russian Journal*

5. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2014. – V.35. – Pp.314-319.
6. Сафаров Б.Ж., Шамсиева М.Б., Нормуродов Б.Р. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // *Молодой ученый*. – 2014. – №9. – С.200-204.
7. Гайле А.А., Сайфидинов Б.М., Колесов В.В., Колдобская Л.Л. Экстракционная очистка высокосернистой дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // *ЖПХ*. – 2010. – Т.83, №3. – С.465-474.
8. Колбин В.А., Дезорцев С.В., Теляшев Э.Г., Креймер М.Л., Ахметов А.Ф. Экстракционное обогащение тяжелого компонента дизельного топлива N-метилпирролидоном // *Баш. хим. ж.* – 2016. – Т.23, №1. – С.3-6.
9. Пыхалова Н.В., Аппазов А.Ю., Баламедова У.А. Экстракционное обогащение дизельной фракции с применением N-метилпирролидона // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2012. – №4. – С.12-15.
10. Смолянинов И.В., Кузьмин В.В., Джувалыкова Н.С. Экстракция органических соединений серы из модельной углеводородной смеси с применением N-метилпирролидона // *Геология, география и глобальная энергия*. – 2014. – Т.54, №3. – С.126-129.
11. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // *Fuel*. – 2014. – V.137. – Pp.36-40.
12. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. – Санкт-Петербург: Химиздат, 2012. – 396 с.
13. Kong L. Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1 // *Energy & Fuels*. – 2006. – V.20, №3. – Pp.896-902.
14. Xiaojuan Si S.C. Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW // *Catalysis Letters*. – 2007. – V.122, №3-4. – Pp.321-324.
15. Di Giuseppe A. Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H₂O₂ systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V.89. – Pp.239-245.
16. Patent 3163593 A US. Desulfurization of heavy oils / Webster A.B., Small N.J.H., Rigby R. // 1964.
17. Patent 20120022272 A1 US. Oxidative desulfurization using a titanium(IV) catalyst and organohydroperoxides / Litz K.E., Vreeland J.M. // 2012.
18. Yongchuan Dai Y.Q. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel // *Fuel Processing Technology*. – 2008. – V.89, №10. – Pp.927-932.
5. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. [Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, vol.35, pp.314-319.
6. Safarov B.Zh., Shamsieva M.B., Normurodov B.R. *Izvlecheniye neftyanykh sul'fidov i sul'foksidov iz vysokosernistykh dizel'nykh distillyatov ekstraktsionnym metodom* [Extraction of petroleum sulfides and sulfoxides from high sulfur diesel distillates by extraction method]. *Molodoy uchenyi* [young scientist], 2014, no.9, pp.200-204.
7. Gaile A.A., Saifidinov B.M., Kolesov V.V., Koldobskaya L.L. [Extractive Refining Of High-Sulfur Diesel Fraction To Remove Organic Sulfur Compounds And Aromatic Hydrocarbons]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol.83, no.3, pp.464-472.
8. Kolbin V.A., Dezortsev S.V., Telyashev E.G., Kreimer M.L., Akhmetov A.F. *Ekstraktsionnoye oblagorazhivaniye tyazhelogo komponenta dizel'nogo topliva N-metilpirrolidonom* [Extraction ennoblement of heavy component of diesel fuel by N-methylpyrrolidone]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2016, vol.23, no.1, pp.3-6.
9. Pykhalova N.V., Appazov A.Yu., Balamedova U.A. *Ekstraktsionnoye oblagorazhivaniye dizel'noy fraktsii s primeneniye N-metilpirrolidona* [Extractive upgrading of diesel fractions with N-methylpyrrolidone]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil Refining and Petrochemistry], 2012, no.4, pp.12-15.
10. Smolyaninov I.V., Kuz'min V.V., Dzhuvalyakova N.S. *Ekstraktsiya organicheskikh soyedineniy sery iz model'noy uglevodorodnoy smesi s primeneniye N-metilpirrolidona* [Extraction of organic sulfur compounds from a model hydrocarbon mixture using N-methylpyrrolidone]. *Geologiya, geografiya i global'naya energiya* [Geology, geography and global energy], 2014, vol.54, no.3, pp.126-129.
11. Kianpour E., Azizian S. [Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions]. *Fuel*, 2014, vol.137, pp.36-40.
12. Gayle A.A., Somov V.E. *Protsessy razdeleniya i otsistki prodyktov pererabotki nefti i gaza* [Processes for the separation and purification of oil and gas products]. Saint Petersburg, Khimizdat Publ., 2012, 396 p.
13. Kong L. [Oxidative Desulfurization of Organic Sulfur in Gasoline over Ag/TS-1]. *Energy & Fuels*, 2006, vol.20, no.3, pp.896-902.
14. Xiaojuan Si S.C. [Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW]. *Catalysis Letters*, 2007, vol.122, no.3-4, pp.321-324.
15. Di Giuseppe A. [Efficient oxidation of thiophene derivatives with homogeneous and heterogeneous MTO/H₂O₂ systems: A novel approach for oxidative desulfurization (ODS) of diesel fuel]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol.89, pp.239-245.
16. Webster A.B., Small N.J.H., Rigby R. [Desulfurization of heavy oils]. *Patent US*, no.3163593 A, 1964.
17. Litz K.E., Vreeland J.M. [Oxidative desulfurization using a titanium(IV) catalyst and organohydroperoxides]. *Patent US*, no.20120022272 A1, 2012.
18. Yongchuan Dai Y.Q. [An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel]. *Fuel Processing Technology*, 2008, vol.89, no.10, pp.927-932.