

Томск, 21-24 сентября 2010 г. – Томск: Издательство ИОА СО РАН, 2010. – С. 69–72

8. Кривцов Е.Б. Превращения сернистых соединений дизельной фракции в процессах окислительного обессеривания / Е.Б. Кривцов, А.К. Головки // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2009.- С.592-595.
9. Кривцов Е.Б. Удаление сернистых соединений из топлив комбинацией окисления и адсорбции./ Е.Б. Кривцов, А.К. Головки // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» 8-12 октября 2007 г., Томск.-2007.- С. 156-159

На правах рукописи

КРИВЦОВ ЕВГЕНИЙ БОРИСОВИЧ

**ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ
ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССАХ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ**

Автор выражает благодарность коллективу лаборатории каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН и зав. лаб. д.х.н. Восмеринову А.В. за помощь в выполнении экспериментов по гидрообессериванию.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.х.н., профессору Головки А.К., а также сотрудникам лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти ИХН СО РАН за помощь в выполнении исследований и полезные советы.

02.00.13 – нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

Подписано к печати 12.05.11. Бумага офсетная.
Печать RISO. Формат 60x84/16. Тираж 120 экз. Заказ № 39-0511
Центр ризографии и копирования. Ч/П Тисленко О.В.
Св-во №14.263 от 21.01.2002 г., пр. Ленина, 41, оф. № 7.

Томск - 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии нефти Сибирского отделения РАН
(ИХН СО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Головко Анатолий Кузьмич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мин Раиса Сергеевна

кандидат химических наук
Бухтиярова Галина Александровна

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН (г. Омск)

Защита состоится «20» июня 2011 г. в 14 ⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 003.043.01 при Институте химии нефти СО РАН по
адресу: 634021, г.Томск, пр. Академический, 4, ИХН СО РАН, конференц-зал.
Факс: (3822) 491-457. E-mail: dissovvet@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии
нефти СО РАН.

Автореферат разослан «___» мая 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Сагаченко Т.А.

падает в ряду: $C_2\text{-Бт} > C_3\text{-БТ} > C_4\text{-Бт} > \text{ДБТ} > C_1\text{-ДБТ} > C_2\text{-ДБТ}$. Установлен ряд
устойчивости СС в процессе окисления смесью $H_2O_2\text{-HCOOH}$: $C_2\text{-ДБТ} > C_1\text{-ДБТ} >$
 $\text{ДБТ} > C_4\text{-Бт} > C_3\text{-БТ} > C_2\text{-Бт}$.

6. Выявлена зависимость окисления ароматических соединений дизельной
фракции от степени их замещенности и числа ароматических циклов при окислении
озоно-кислородной смесью: $C_3\text{-фенантрены} > C_2\text{-фенантрены} > C_1\text{фенантрены} >$
 $\text{фенантрен} > C_3\text{-нафталины} > C_2\text{-нафталины} > C_1\text{-нафталины} > \text{алкилбензолы}$.
Выявлена устойчивость различных классов ароматических соединений к окислению
смесью $H_2O_2\text{-HCOOH}$: $\text{алкилбензолы} > C_3\text{-нафталины} > C_2\text{-нафталины} > C_1\text{-}$
 $\text{нафталины} > C_3\text{-фенантрены} > C_2\text{-фенантрены} > C_1\text{-фенантрены}$.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Кривцов Е.Б. Сравнение эффективности окисления сернистых соединений
дизельной фракции различными окислителями в двухстадийном процессе
обессеривания (комбинация окисления и адсорбции)/ Е.Б. Кривцов, А.К.
Головко // Химия в интересах устойчивого развития.- 2009.- Т.17, N 1.-с.89-
95.
2. Кривцов Е.Б. Сравнение изменений группового состава дизельного топлива в
процессах гидроочистки и окислительного обессеривания. / Е.Б. Кривцов,
А.К. Головко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. N 1.-с.3-7
3. Кривцов Е.Б. Озонирование как способ удаления сернистых соединений из
нефтей и нефтяных фракций / Е.Б. Кривцов, А.К. Головко // Материалы VI
Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск. 5-9 сентября
2006. – Томск. – С. 461–465.
4. Кривцова К.Б. Удаление сернистых соединений из топлив комбинацией
окисления и экстракции / К.Б. Кривцова, Е.Б. Кривцов, А.К. Головко //
Материалы VI Международной конференции студентов и молодых ученых
«Перспективы развития фундаментальных наук», Томск 2009.- с.402-405
5. V.A.Kardash, E.B.Krivtsov, A.K.Golovko. Oxidation of modelling diesel fuel by
ozone. / V.A. Kardash, E.B. Krivtsov, A.K. Golovko. // Abstracts The 3rd
International Conference on Chemical Investigation & Utilization of Natural
Resources, Ulaanbaatar, Mongolia, June 25-28, – 2008, P. 203 – 205
6. Кривцов Е.Б. Десульфуризация дизельных топлив адсорбцией окисленных
сернистых соединений./ Е.Б. Кривцов, А.К. Головко, И.В. Лутченко //
Материалы IV Всероссийской научной молодежной конференции «Под
знаком Сигма», Омск, 29-31 мая 2007.-с.107-108.
7. Кривцов Е.Б. Изменение группового состава углеводородов и сернистых
соединений дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания /
Е.Б. Кривцов, А.К. Головко // Материалы V Всероссийской научно-
практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», г.

смесью, а также смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты с последующей адсорбционной очисткой позволяет удалять до 93 % сернистых соединений. Селективность окисляющей системы $H_2O_2/HCOOH$ по отношению к СС более чем в два раза выше озono-кислородной смеси. Процесс адсорбционного удаления полярных продуктов окисления приводит к более полному их выделению и меньшим потерям сырья по сравнению с экстракцией.

2. Показано, что комбинация окисления дизельной фракции смесью $H_2O_2-HCOOH$ с последующей адсорбцией позволяет удалить до 96 % серы. Гидроочистка приводит к удалению би- и триароматических углеводородов в большей степени, чем окислительное обессеривание, однако серосодержащие ароматические соединения удаляются хуже. Предварительное окисление дизельной фракции с последующей гидроочисткой позволяет более чем на 50 % отн. увеличить степень удаления 4-метилдibenзотиофена и 4,6-диметилдibenзотиофена, по сравнению с использованием каждого способа в отдельности снизить дополнительно содержание серы в топливе почти в два раза.

3. Установлено, что обработка озонem 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. Окисление фракции смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты приводит к преимущественному окислению сернистых соединений и ароматических углеводородов, при этом степень удаления производных БТ и ДБТ падает с ростом степени их замещенности.

4. Согласно предложенным формализованному механизму и кинетической модели превращения компонентов дизельной фракции при окислительном обессеривании рассчитаны кинетические параметры процесса превращения компонентов фракции. Показаны конкурирующие направления протекания процесса окисления СС и ароматических углеводородов, содержащихся в дизельной фракции, а также зависимость состава продуктов от содержания в дизельной фракции ароматических соединений.

5. 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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В современных условиях происходит постоянное снижение качества нефтяного сырья, поступающего на переработку и повышаются экологические требования к качеству выпускаемых топлив, что ставит актуальным решение проблемы обессеривания товарных нефтепродуктов. 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. Однако все более ужесточающиеся экологические требования к бензинам и дизельным топливам 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. Улучшением катализаторов и аппаратуры, оптимизацией технологических процессов можно получить моторное топливо, удовлетворяющее самым строгим стандартам, однако процессы гидрооблагораживания практически достигли предела своей эффективности и довести содержание серы в нефтепродуктах до 50 ppm и ниже с помощью гидроочистки можно, но экономически невыгодно. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы при нефтепереработке. Один из таких методов — окислительное обессеривание. 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. При этом значительной экономии можно добиться путем замены дорогого водорода на более дешевые окислители, такие как кислород воздуха, пероксид водорода, различные органические пероксиды и др.

Цель данной работы: установление концентрационных и кинетических зависимостей изменения состава сернистых соединений и ароматических углеводородов дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие задачи:

- подобрать оптимальные условия окисления сернистых соединений дизельных фракций выбранными окислителями (озоно-кислородная смесь, смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты, ди-третбутил пероксид, пероксид бензоила) и выбрать способ последующего удаления полярных продуктов окисления;
- определить состав сернистых соединений и ароматических углеводородов исходных дизельных фракций и после окислительного обессеривания;
- сравнить эффективность процессов гидроочистки и окислительного обессеривания дизельной фракции, выявить наиболее устойчивые типы структур сернистых соединений в протекающих процессах;
- выявить характерные особенности взаимодействия используемых окислителей с различными классами сернистых соединений и углеводородов, содержащихся в исходных фракциях;
- установить кинетические закономерности превращений сернистых соединений в процессе окислительного обессеривания, рассчитать эффективные константы скоростей реакций.

Основные положения, выносимые **на защиту**:

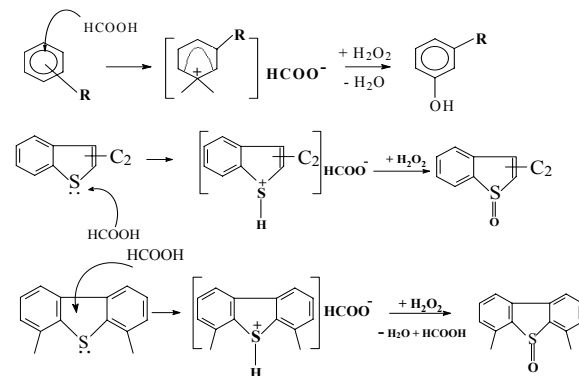
- Зависимость степени десульфуризации дизельных дистиллятов от условий окислительного обессеривания и типа окислителя.
- Закономерности превращения сернистых и ароматических соединений дизельной фракции при окислительном обессеривании и в интегрированных с гидроочисткой процессах.
- Кинетические параметры и механизм процесса окислительного обессеривания дизельных фракций.

Научная новизна работы:

- На примере реальных объектов выявлена зависимость глубины окисления сернистых и ароматических соединений дизельных фракций от продолжительности и температуры окисления, количества и типа вводимых окислителей.
- Впервые показана возможность комбинирования предварительного селективного окисления сернистых соединений с последующей гидроочисткой окисленного дизельного дистиллята, что позволяет значительно увеличить степень удаления гомологов дибензотиофена.

смесью выгядит следующим образом: C₃-фенантрены > C₂-фенантрены > C₁-фенантрены > фенантрен > C₃-нафталины > C₂-нафталины > C₁-нафталины > алкилбензолы.

Относительно невысокие эффективные константы скорости окисления системой H₂O₂-НСООН обусловлены тем, что реакция не идет через образование надмуравьиной кислоты, как это предполагалось на основании литературных данных, а протекает, преимущественно, через стадию протонирования, при которой образуется полярный переходный комплекс. Увеличение числа ароматических колец в молекуле приводит к росту скорости окисления, а увеличение числа алкильных заместителей снижает её (стерический эффект). В общем виде схемы реакций окисления СС и ароматических углеводородов дизельной фракции можно представить следующим образом:



При окислении СС величина $k_{эф}$ в значительной мере зависит от экранированности неподеленной электронной пары атома серы алкильными заместителями.

Ряд устойчивости СС в процессе окисления смесью H₂O₂-НСООН имеет вид: C₂-ДБТ > C₁-ДБТ > ДБТ > C₄-Бт > C₃-БТ > C₂-Бт, а ряд устойчивости различных классов ароматических соединений: алкилбензолы > C₃-нафталины > C₂-нафталины > C₁-нафталины > C₃-фенантрены > C₂-фенантрены > C₁-фенантрены > фенантрен.

Выводы

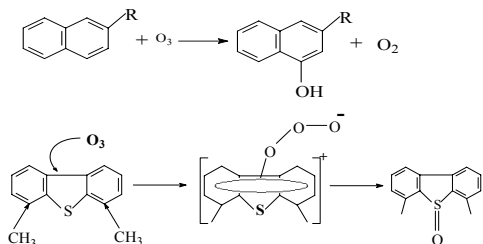
1. Установлены оптимальные условия окисления дизельных фракций: окислитель – смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты, температура окисления 35 °С, продолжительность 240 мин. Окисление дизельной фракции озono-кислородной

фенантрена, тем ниже значение константы скорости.

При окислении озono-кислородной смесью получены более высокие константы скоростей реакций по сравнению с окислением смесью H_2O_2 - HCOOH (рис. 6б). Следует отметить, что константы скоростей окисления гомологов нафталина и фенантрена возрастают с увеличением размера и количества алкильных заместителей при использовании озono-кислородной смеси в качестве окислителя.

Полученные значения эффективных констант окисления сернистых и ароматических соединений ниже, чем константы скоростей, приведенные в литературе. Это обусловлено тем, что показатель $k_{\text{эф}}$ отражает скорость окисления соединений, содержащихся в исходной дизельной фракции (окисление всех групп сернистых соединений и ароматических углеводородов), а не модельных соединений. Значения этих констант указывают на то, что озono-кислородная смесь является более реакционноспособным окислителем, чем смесь пероксида водорода и муравьиной кислоты. Эффективные константы скорости для этих окислителей различаются на порядок (рис. 4 – 6).

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). При окислении сернистых соединений электрофильная атака озона направлена не на неподеленную пару электронов атома серы, а на π -сопряженную ароматическую систему:



Устойчивость СС дизельной фракции к окислению озono-кислородной смесью падает в ряду: C_2 -Бт > C_3 -Бт > C_4 -Бт > ДБТ > C_1 -ДБТ > C_2 -ДБТ. Ряд устойчивости ароматических соединений дизельной фракции при окислении озono-кислородной

- Впервые получены данные о скоростях окисления гомологов бензо- и дибензотиофенов, ароматических углеводородов в зависимости от количества и положения в них алкильных заместителей при протекании конкурирующих реакций окисления различных компонентов дизельной фракции.

- Рассчитаны эффективные константы скоростей реакций окисления сернистых и ароматических соединений в процессе окислительного обессеривания. Предложен механизм взаимодействия сернистых и ароматических соединений дизельной фракции с используемыми окислителями.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных данных при разработке новых технологий обессеривания дистиллятных фракций нефтей на основе комбинации процесса селективного окисления сернистых соединений с последующим удалением полученных полярных продуктов. Установленная высокая эффективность сочетания процесса селективного окисления сернистых соединений с последующей гидроочисткой продуктов окисления может стать основой получения экологически чистых моторных топлив.

Полученные новые данные о закономерностях и конкурирующих направлениях протекания процесса окисления компонентов дизельной фракции необходимы для определения условий проведения окислительного обессеривания и прогнозной оценки качества получаемых продуктов.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: VI Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2006), IV Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком Сигма» (Омск, 2007), VI и V Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2007, 2010), III Международной научной конференции «The Third International Conference on Chemical Investigation and Utilization of Natural Resources» (Монголия, 2008), X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2009), VI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2009), VII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2009).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 статьи в российских журналах, включенных в список ВАК, 8 докладов в трудах

международных и российских конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованных источников из 144 наименований. Объем диссертации составляет 114 страниц, включая 36 рисунков и 30 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных о современном состоянии процессов обессеривания дистиллятных фракций. Представлены сведения о содержании сернистых соединений различного типа в нефтяных фракциях в зависимости от их температуры выкипания. Рассмотрены вопросы современного состояния гидрообессеривания дистиллятных фракций. Приведен механизм гидрообессеривания и указаны проблемы, связанные с получением топлив с ультранизким содержанием серы. Представлен обзор исследований и разработок по нетрадиционным (некаталитическим) процессам обессеривания дистиллятных фракций. Рассмотрены подходы к изучению механизмов реакций окисления сернистых соединений, содержащихся в нефтяных дистиллятах, в условиях конкурирующего окисления ароматических углеводородов.

Во **второй главе** приведены характеристика объектов и методы исследования.

Объектами исследований являлись две прямогонные дизельные фракции, значительно различающиеся по содержанию серы и составу сернистых соединений.

Первая из выбранных фракций – дизельный дистиллят нефти Крапивинского месторождения с интервалом выкипания 200-360 °С, содержащий 0,37 % мас. общей серы, в том числе 0,17 % мас. сульфидной. С использованием этой фракции, содержащей относительно мало серы, проводились исследования по подбору оптимальных условий удаления полярных продуктов окисления сернистых соединений методом адсорбции.

Второй образец – прямогонная дизельная фракция с Рязанского НПЗ (200-360 °С) с содержанием общей серы 1,19 % мас., сульфидной – 0,26 % мас. Используя эту фракцию, содержащую значительное количество общей серы, устанавливали оптимальные условия окисления сернистых соединений различными окислителями, а также определяли кинетические параметры процесса окислительного обессеривания.

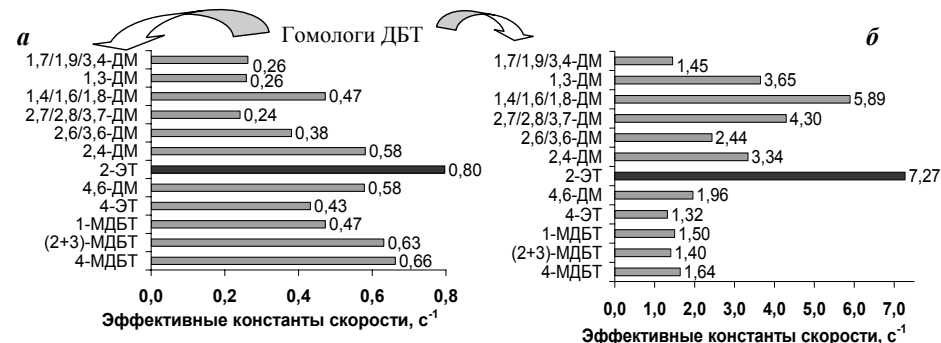


Рисунок 5 – Эффективные константы скоростей окисления изомеров метил- и диметил-ДБТ: а – смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты; б – озонотоксидородной смесью

При окислении дизельной фракции системой H₂O₂-НСООН моноарены имеют в 1,5 – 2 раза более высокие константы скоростей, чем гомологи нафталина (рис. 6а). Фенантрены, в свою очередь, имеют самые низкие значения констант скоростей окисления. Вероятно, это объясняется значительно разнящимся их содержанием в исходной фракции, т.е. компоненты, содержание которых изначально было выше, окисляются быстрее, чем углеводороды, содержание которых было изначально мало. Стоит отметить, что чем выше степень замещенности гомологов нафталина и

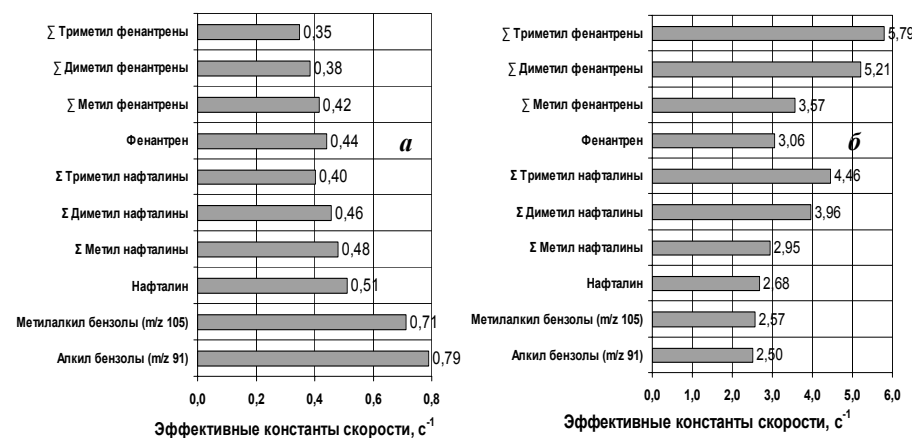


Рисунок 6 – Эффективные константы скоростей окисления ароматических соединений: а – смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты; б – озонотоксидородной смесью

Рассчитанные значения эффективных констант скоростей окисления сернистых соединений показывают, что общей тенденцией является значительно более высокие константы скоростей реакций при окислении озно-кислородной смесью (в 3 – 20 раз) по сравнению с окислением смесью H_2O_2 -HCOOH (рис. 4). Видно, что с увеличением числа алкильных заместителей константы скорости окисления сернистых соединений озно-кислородной смесью растут (рис. 4а). Вероятно, значительную роль в данном случае играет положительный индуктивный эффект алкильных заместителей. Увеличение числа алкильных заместителей в гомологах бензо- и дибензотиофена при окислении системой H_2O_2 -HCOOH, наоборот, приводит к снижению эффективных констант скоростей (рис. 4б), что является следствием возрастания стерических препятствий при увеличении количества алкильных заместителей.

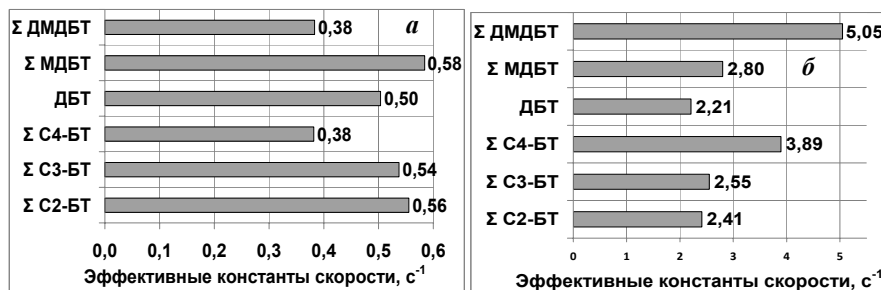


Рисунок 4 – Эффективные константы скоростей окисления групп СС: а – смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты; б – озно-кислородной смесью.

При окислении дизельной фракции озно-кислородной смесью гомологи диметил-ДБТ характеризуются более высокими константами скоростей, чем гомологи МДБТ (рис. 5а). Изомеры ДМДБТ с алкильными заместителями в положениях 4- и 6- имеют более низкие константы скорости окисления, чем остальные гомологи, что свидетельствует о наличии максимальных стерических препятствий у атома серы.

При окислении образца системой H_2O_2 -HCOOH наблюдается снижение значений константы скорости окисления с ростом общего количества алкильных заместителей (рис. 5б), т.е. диметилДБТ окисляются медленнее, чем гомологи метилДБТ.

Групповой состав углеводородов и сернистых соединений этой фракции представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 – Групповой состав сернистых соединений дизельной фракции

Сернистые соединения	Содержание серы в сернистых соединениях, мас. %
Сульфиды	0,26
Тиофены	0,93
в том числе:	
БТ и его гомологи	0,63
ДБТ и его гомологи	0,30

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав дизельной фракции

Соединения	Содержание, % мас.
Насыщенные	53,42
Моноароматические	28,74
Биароматические	8,16
Триароматические	7,86

Принципиальная схема проведения экспериментов по окислению дизельных фракций, адсорбционному разделению и анализу полученных продуктов приведена на рис. 1. Дизельную фракцию окисляли озно-кислородной смесью, дитретбутилпероксидом (ДТБП), пероксидом бензоила (ПБ), пероксидом водорода, смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты. Эксперименты проводились в реакторе периодического действия с перемешиванием (2100 об/мин) при температурах 20 – 150 °С (в зависимости от выбранного окислителя). При окислении



Рисунок 1 – Схема проведения экспериментов.

озно-кислородной смесью использовался реактор барботажного типа объёмом 50 см³. При изучении кинетики процесса окисления сернистых и ароматических соединений время окисления составляло 30 – 480 мин при окислении смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты и 75 – 365 с при окислении озно-кислородной смесью.

Полученные в результате окисления полярные продукты удалялись методами адсорбции и экстракции. Адсорбцию проводили на силикагеле марки АСК, отношение массы образца к массе сорбента было 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 удерживались на поверхности адсорбента, что позволяло легко отделять их от углеводородной части. Экстракцию продуктов окисления проводили при температуре 25 °С и скорости перемешивания 1200 об/мин в течение часа. В качестве экстрагентов полярных продуктов окисления сернистых соединений и ароматических углеводородов, содержащихся в дизельном дистилляте, выбраны диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил (АН). Массовое соотношение образец:экстрагент изменяли от 1:1 до 1:3.

Гидроочистку проводили на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в лаборатории каталитической переработки лёгких углеводородов ИХН СО РАН. Каталитическую активность алюмоникельмолибденовой системы РК-442 изучали при температуре 390 °С, объемной скорости подачи жидкого сырья 15 см³/час, давлении 40 атм, соотношение водород/сырье = 400/1. Катализатор загружался в количестве 5 см³, размер частиц – 0,25 – 0,50 мм.

В очищенных образцах определялось содержание общей серы, а также проводилось концентрирование соединений по типам структур с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на силикагеле марки АСК. Полученные фракции анализировались методами газо-жидкостной хроматографии с применением детекторов ПИД и ПФД (определение группового и индивидуального состава сернистых соединений) и хромато-масс спектрометрии (определение состава углеводородов).

В третьей главе представлены результаты исследований по установлению оптимальных условий окисления сернистых соединений и последующего их удаления.

Подбор условий адсорбционного удаления продуктов окисления сернистых соединений проводился на прямогонной дизельной фракции нефти Крапивинского месторождения (табл. 3). Данный образец предварительно подвергался окислению озono-кислородной смесью с различным количеством прореагировавшего озона. Применение силикагеля приводит к удалению до 40 % отн. окисленных сернистых соединений, оксид алюминия сорбирует немногим меньше, наихудшие результаты

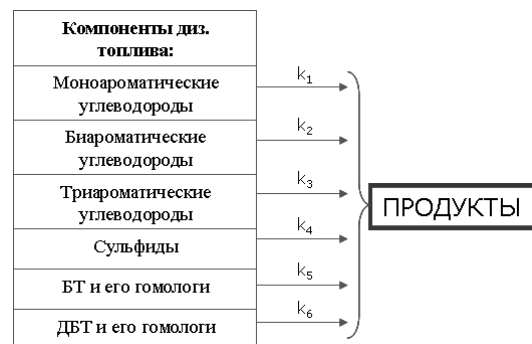
полностью удаляются при использовании смеси пероксид водорода – муравьиная кислота.

Для определения кинетических параметров процесса окислительного обессеривания дизельной фракции получены кинетические кривые процесса окисления сернистых и ароматических соединений, содержащихся в дизельном дистилляте (рис. 4 – 6). Кинетические уравнения удовлетворительно описывают протекание гетерогенных реакций первого порядка:

$$\omega = k_{\text{эф}}[C_S],$$

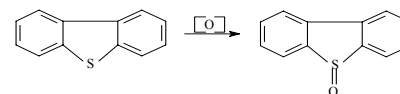
где C_S – концентрация определенного типа сернистых соединений.

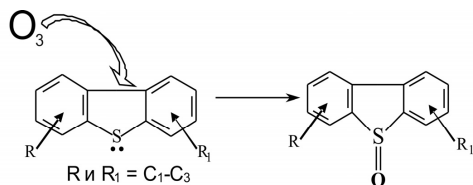
Формализованная кинетическая модель окисления дизельной фракции приведена ниже:



При создании данной модели сделано допущение, что все реакции окисления идут параллельно и не являются автокаталитическими, кроме того принято, что на окисление 1 моля сернистого соединения или ароматического углеводорода затрачивается не более 1 моля окислителя (для окисления сульфидов – 2 моля окислителя).

Поскольку концентрация окислителя взята в избытке, то под $k_{\text{эф}}$ подразумевается эффективная константа скорости, формула расчета которой также содержит концентрацию окислителя. Расчет констант проводился по формуле расчета константы скорости реакции первого порядка $k_{\text{эф}} = \frac{1}{T} \ln\left(\frac{C_{S_0}}{C_S}\right)$. Согласно литературным данным, окисление сернистых соединений приводит к образованию сульфоксида, дальнейшее его окисление до сульфона идет со значительно меньшими скоростями и поэтому в общем виде схема окисления сернистых соединений (на примере ДБТ) может быть записана следующим образом:

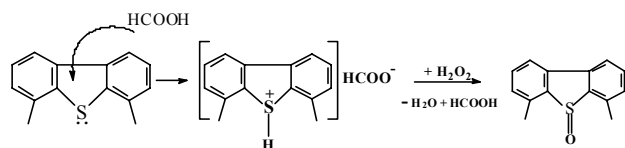




Однако окисление сернистых соединений протекает до сульфоксидов и сульфонов, присутствие которых в полярных продуктах окисления подтверждается

методом ИК-спектроскопии (полосы 1030 – 1070 и 1300 см⁻¹ соответственно) и свидетельствует о протекании внутримолекулярной перегруппировки переходного комплекса, приводящей к восстановлению сопряженной π-электронной системы;

– с другой стороны, окисление смесью пероксид водорода - муравьиная кислота в значительной степени идет не через образование надмуравьиной кислоты. Наиболее вероятна следующая схема: муравьиная кислота частично растворяется в дизельной фракции, далее происходит протонирование ароматического соединения (углеводород или сернистое соединение). Полученный промежуточный продукт (комплекс с переносом заряда) вследствие своей полярности выталкивается на поверхность раздела фаз (водный раствор - дизельная фракция), где происходит его окисление молекулой пероксида водорода:



Атом серы, содержащий неподеленную пару электронов на 3p-подуровне, является наиболее удобным местом присоединения протона. Увеличение количества и размеров алкильных заместителей существенно затрудняет протонирование ароматического соединения и, таким образом, влияет на скорость его окисления. Однако, как отмечалось ранее, соединения, содержащие заместители в положениях 4- и 4,6- (наиболее трудноудаляемые при гидроочистке гомологи дибензотиофена),

Таблица 11 – Степень удаления сернистых соединений в процессе окислительного обессеривания

Процесс	Сернистые соединения					
	Σ С ₂ -БТ	Σ С ₃ -БТ	Σ С ₄ -БТ	ДБТ	Σ МДБТ	Σ ДМДБТ
Удаление в результате окислительного обессеривания (O ₃), % отн.	55,25	60,11	66,40	42,91	43,93	68,82
Удаление в результате окислительного обессеривания (H ₂ O ₂ /НСООН), % отн.	99,24	98,90	98,51	99,42	99,14	97,69

среди исследованных сорбентов показал бентонит.

Таблица 3 – Влияние типа сорбента и количества поглощенного озона на глубину обессеривания малосернистой фракции 200-360 °С

Образец	Содержание серы, % мас., после адсорбционной очистки озонированной фракции при поглощении озона (г/кг фракции):			
	0	1	3	6
Исходная фракция	0,37	-	-	-
Исходная фракция после SiO ₂	0,34	-	-	-
Исходная фракция после Al ₂ O ₃	0,36	-	-	-
Озонированная фракция после SiO ₂	-	0,31	0,29	0,21
Озонированная фракция после Al ₂ O ₃	-	0,33	0,30	0,26
Озонированная фракция после бентонита	-	0,35	0,34	0,34

Различие в глубине удаления СС озонированных образцов объясняется различной природой поверхностных активных центров используемых сорбентов, а также величиной их удельной поверхности. Силикагель обладает наибольшей величиной удельной поверхности (до 800 м²/г) и активностью по отношению к полярным компонентам по сравнению с другими использованными сорбентами. Поэтому во всех исследованиях для удаления окисленных сернистых соединений применяли силикагель.

Исследования по установлению оптимального соотношения адсорбент/окисленный образец показали, что при одинаковых условиях окисления степень удаления серы растёт с увеличением количества использованного адсорбента на единицу массы окисленной фракции. Однако при изменении массового соотношения SiO₂/образец от 1/3 до 3/1 степень обессеривания падает всего на 15 %, поэтому в дальнейших опытах использовалось соотношение SiO₂/образец = 1/3.

С целью повышения эффективности процесса адсорбции изучена зависимость содержания серы в продуктах адсорбционной очистки озонированной дизельной фракции от температуры адсорбции (рис. 2). Наилучшими оказались результаты, когда адсорбцию проводили при 80 °С. При количестве поглощенного озона 15 г/кг образца и температуре адсорбции 80 °С содержание серы общей снижается с 0,37 до 0,17 % мас., по сравнению со снижением до 0,24 % мас., при проведении адсорбции при комнатной температуре. Такой результат объясняется снижением вязкости дизельной фракции при повышении температуры, что позволяет её компонентам проникать в поры сорбента, т.е. увеличивается удельная активность сорбента.

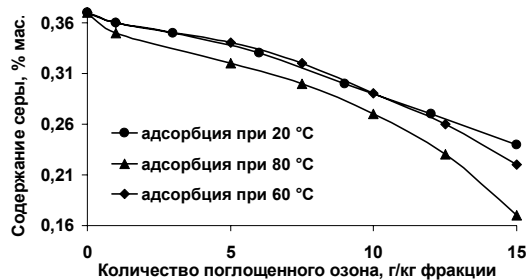


Рисунок 2 – Содержание серы в озонированных образцах после адсорбционной очистки при разных температурах.

Таким образом, путем озонирования дизельной фракции с последующей адсорбционной очисткой при 80 °C удаётся снизить содержание S₀ на 54 %, при этом из состава продуктов удаляются только окисленные формы сернистых соединений, что позволяет объективно оценивать направленность и скорости протекающих окислительных процессов. В дальнейших исследованиях адсорбцию окисленных образцов проводили при 80 °C.

Результаты исследований по подбору оптимальных условий окисления исследуемого образца различными пероксидами приведены в табл. 4. Видно, что степень обессеривания дизельной фракции при окислении товарным 30 % водным раствором пероксида водорода незначительно возрастает с увеличением количества окислителя. Это, по-видимому, можно объяснить недостаточной площадью поверхности контакта водной и органической фаз в процессе окисления. Несмотря на

Таблица 4 – Степень удаления серы после окисления дизельной фракции различными пероксидами и адсорбционной очистки

Мольное отношение S ₀ :[O]	S ₀ , % мас., (степень удаления S ₀ , %)		
	Окисление H ₂ O ₂	Окисление ДТБП	Окисление БП
1:1	0,84 (30)	0,98 (18)	1,06 (11)
1:2	0,82 (31)	-	-
1:3	0,81 (32)	0,89 (25)	-
1:5	0,80 (33)	-	0,56 (53)
1:6	-	0,68 (43)	-
1:9	-	0,60 (50)	-
1:10	0,79 (34)	-	0,25 (79)
1:15	0,77 (36)	-	-
1:20	0,72 (40)	-	-

большой избыток ДТБП (9 молей перекиси на 1 моль серы в образце) по сравнению со стехиометрическим (2 моля окислителя для перевода атома серы в шестивалентное состояние - сульфон), содержание серы в продуктах снизилось всего на 50 % (с 1,19 до 0,60 % мас.). Пероксид бензоила оказался более селективным окислителем: после адсорбционной очистки удалено до

делает нецелесообразным проведение процесса в данном типе реактора.

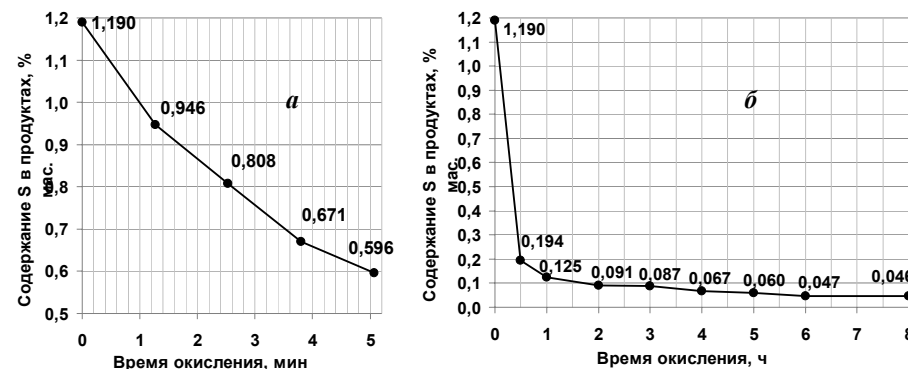


Рисунок 3 – Зависимость содержания серы в продуктах окислительного обессеривания от времени окисления: а – озон-кислородной смесью; б – смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты.

Окисление дизельной фракции системой H₂O₂-НСООН в течение 30 мин с последующей адсорбционной доочисткой приводит к удалению до 84 % отн. серы (рис. 3б). При этом происходит полное удаление сульфидов и значительной доли производных бензо- и дибензотиофена (более 85 % отн.). Увеличение продолжительности окисления до 480 мин позволяет удалить еще более 12 % отн. серы.

В табл. 11 приведены значения степени удаления различных групп сернистых соединений (при наибольших временах окисления) в процессе окислительного обессеривания дизельной фракции. Видно, что эффективность удаления гомологов БТ и ДБТ возрастает с увеличением размера и количества алкильных заместителей при окислении озон-кислородной смесью и незначительно падает при окислении смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты. Это можно объяснить следующим образом:

– с одной стороны, алкильные заместители обладают положительным индуктивным эффектом и эффектом гиперконъюгации, что 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. При этом электрофильная атака озона, вероятно, акцентирована на сопряженную π-электронную систему:

предварительно окислить дизельную фракцию и полученные продукты подвергнуть процессу гидроочистки, чтобы добиться значительного положительного эффекта. В процессе окисления большая часть СС переходит в сульфоны (частично в сульфоксиды, так как окислитель брался в избытке), которые значительно легче гидрируются, чем их неокисленные формы. Тем самым быстрее освобождаются активные центры на поверхности катализатора, способные гидрировать молекулы диметилДБТ.

Таблица 10 – Содержание сернистых соединений в продуктах очистки

Фракция	Содержание S, % мас.					
	С ₂ -БТ, всего	С ₃ -БТ, всего	С ₄ -БТ, всего	ДБТ	Метил-ДБТ, всего	Диметил-ДБТ, всего
Исходная	0,0667	0,2076	0,1906	0,0518	0,1375	0,1063
После окисления H ₂ O ₂ +HCOOH, адсорбции	0,0011	0,0055	0,0038	0,0061	0,0195	0,0500
После гидроочистки	0,0009	0,0026	0,0013	0,0010	0,0117	0,0656
После окисления H ₂ O ₂ +HCOOH, гидроочистки	0,0006	0,0026	0,0003	0,0005	0,0110	0,0280

Таким образом, показано, что комбинация окисления дизельной фракции смесью H₂O₂+HCOOH с последующей адсорбцией позволяет удалить до 96 % серы, не уступая по эффективности процессу гидроочистки. Анализ СС исходной фракции и продуктов обессеривания показал, что соединения, подобные 4-метилДБТ и 4,6-диметилДБТ, устойчивы как в процессе гидроочистки, так и при окислительном обессеривании. Ряд устойчивости СС в процессах гидроочистки и окислительного обессеривания совпадает и выглядит следующим образом: ДБТ > БТ > сульфиды. Устойчивость ароматических соединений в этих процессах, напротив, падает с ростом числа ароматических колец в молекуле: моноарены > биарены > триарены.

В четвертой главе представлены результаты исследования превращений сернистых соединений и ароматических углеводородов в процессах окислительного обессеривания.

Комбинация окисления озоном с последующей адсорбционной очисткой позволяет снизить содержание 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. 3а). С дальнейшим увеличением времени окисления значительно возрастает осмоление образца, что

79 % отн. серы из окисленного образца. Однако расход окислителя оказался высоким – до 10 молей пероксида на 1 моль серы, содержащейся в образце.

Из представленных в табл. 5 данных видно, что использование для окисления

Таблица 5 – Степень удаления серы после окисления дизельной фракции смесью H₂O₂ + HCOOH и адсорбционной очистки

Время окисления, час	So, % мас.	Степень удаления So, %
1	0,50	58
2	0,31	74
3	0,13	89
4	0,09	92

сернистых соединений смеси товарного пероксида водорода (30 – 33 % мас.) и муравьиной кислоты в мольном соотношении 3:4, предложенной в работе [Guoxian Yu et al./ Energy&Fuels. 2005. 19. 447-452.] позволяет удалять более 90 % серы.

При этом расход окислителя существенно ниже (4 моля пероксида водорода на 1 моль серы в образце), чем при использовании органических пероксидов.

Для установления влияния количества экстрагента и условий последующей экстракции на степень удаления серы из прямогонной дизельной фракции и выявления закономерностей изменения группового состава СС и углеводородов (насыщенных и ароматических) проведено удаление продуктов окисления сернистых соединений дизельных дистиллятов методом экстракции.

Результаты по изменению содержания общей серы в продуктах экстракции приведены в табл. 6. Видно, что степень обессеривания может достигать 90 % отн. при использовании диметилформамида. Увеличение количества экстрагента способствует также растворению значительной доли ароматических углеводородов, что существенно снижает выход рафината. Содержание серы в полученных экстрактах снижается, что связано с экстракцией части углеводородов из продуктов

Таблица 6 – Содержание So в продуктах экстракции окисленных смесью H₂O₂ + HCOOH образцов, мас. %

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

окисления при использовании большого количества экстрагента.

Результаты расчета содержания основных групп сернистых соединений в исследуемых образцах приведены в табл. 7, из которой видно, что комбинация окисления и экстракции приводит к практически

полному удалению гомологов бензотиофена (БТ) из дизельной фракции.

При экстракции окисленных продуктов диметилформамидом (ДМФА) удаляется до 70 отн. % дибензотиофена (ДБТ) и его производных. При экстракции ацетонитрилом (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).

Таблица 7 – 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	100
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

Таким образом, способ экстракционного удаления полярных продуктов окисления, несмотря на простоту оформления и технологическую привлекательность, имеет ряд существенных недостатков, основным из которых является значительное удаление ароматических углеводородов из состава дизельной фракции. Кроме того, что адсорбция продуктов окисления СС, содержащихся в дизельной фракции (табл. 5), приводит к значительно меньшему остаточному содержанию серы, чем экстракция (табл. 6).

Как было показано выше, степень удаления сернистых соединений при использовании смеси H₂O₂/НСООН значительно выше (92 %), чем при использовании озono-кислородной смеси в качестве окислителя (54 % отн.). Поэтому при комбинации процессов окислительного обессеривания и гидроочистки дизельный дистиллят окисляли смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты.

Эксперименты по гидроочистке дизельной фракции показали, что эффективность гидрообессеривания сопоставима с окислительным обессериванием — содержание серы падает до значений 0,091 и 0,089 % мас., соответственно (табл. 8). Близкие величины остаточного содержания серы свидетельствуют об удалении из состава сырья одинаковых групп сернистых соединений. Комбинация окислительного

Таблица 8 – Содержание S_o в продуктах очистки

Фракция	S _o , % мас.	Степень удаления S _o , %
Исходная	1,19	—
После гидроочистки (РК-442)	0,091	95,0
После окисления H ₂ O ₂ +НСООН, адсорбции	0,089	92,5
После окисления H ₂ O ₂ +НСООН, гидроочистки	0,048	96,0

группового углеводородного состава дизельного дистиллята при различных способах обессеривания приведены в табл. 9. Общей тенденцией является снижение суммарного количества ароматических соединений и, как следствие, увеличение доли насыщенных структур. При этом в процессе окислительного обессеривания часть ароматических соединений (в том числе и ароматических СС — бензо- и дибензотиофенов) превращается в полярные окисленные формы и удаляется из состава сырья, а в процессе гидроочистки происходит гидрирование части ароматических углеводородов и СС, при этом продукты гидрирования остаются в гидрогенизате. Видно, что окислительное обессеривание в большей степени затрагивает моно- (их содержание падает с 28,2 до 17,4 % мас.) и биароматические углеводороды, при этом содержание триаренов соединений незначительно возрастает.

Таблица 9 – Изменение группового углеводородного состава продуктов очистки дизельной фракции (% мас.)

Фракция	Нас. УВ	Моноарены	Биарены	Триарены
Исходная	53,8	28,2	13,8	2,2
После окисления H ₂ O ₂ +НСООН, адсорбции	66,3	17,4	9,2	2,6
После гидроочистки	64,8	21,1	10,4	1,9
После окисления H ₂ O ₂ +НСООН, гидроочистки	68,8	15,3	8,7	1,5

Сравнение результатов, полученных после гидроочистки и окислительного обессеривания дизельной фракции, показывает, что в процессе гидроочистки в большей степени удаляются биароматические СС — бензотиофены (остаточное их содержание не превышает 1 % от начального количества и более 2 % после окислительного обессеривания). Содержание диметилдибензотиофенов — молекул, наиболее устойчивых в процессе гидрооблагораживания, снижается на 40-50 % отн. Комбинация процессов окислительного обессеривания и гидроочистки (таблица 10), приводит к увеличению степени удаления серы на 2,5 %, что связано, прежде всего, с удалением диметилдибензотиофеновых соединений. При этом достаточно