

Methods of oxidative desulfurization of petroleum products
Kuzaeva A.¹, Berlinskii I.² (Russian Federation)
Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов
Кузаева А. А.¹, Берлинский И. В.² (Российская Федерация)

¹Кузаева Алена Алексеевна / Kuzhaeva Alena Alekseevna – кандидат химических наук, доцент;
²Берлинский Игорь Вячеславович / Berlinskii Igor Vyacheslavovich – кандидат химических наук, доцент,
кафедра общей и физической химии,
факультет переработки минерального сырья,
Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург

Аннотация: обессеривание нефтепродуктов - одна из актуальных задач на протяжении последних лет. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть некоторые данные по окислительному обессериванию. Наиболее распространенным окислителем для превращения нефтяных фракций в настоящее время является пероксид водорода в сочетании с различными катализаторами. Распространение для удаления сернистых соединений из нефтяных фракций получили гетерогенные системы, состоящие из разнообразных твердых носителей.

Abstract: desulfurization of petroleum products is one of the urgent tasks in recent years. In this paper, we attempt to examine some data on oxidative desulfurization. The most common oxidant for the conversion of petroleum fractions currently is hydrogen peroxide in combination with various catalysts. The sulfur removal from petroleum products by the use of heterogeneous systems is also under consideration.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, пероксид водорода, катализатор, методы глубокого обессеривания.

Keywords: desulfurization, hydrogen peroxide, catalyst, petroleum products.

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.

Существуют ряд методов обессеривания нефтяного сырья, используемых для удаления органических соединений серы (ОСС) из жидких топлив: демеркаптанизация, биодесульфуризация, гидроочистка, экстракционные и адсорбционные методы, окислительное обессеривание. Способы удаления серы из нефтяного сырья делятся на:

- связанные с разрушением сернистых соединений и удалением их из сырья (гидроочистка, биодесульфуризация);
- способы, связанные с выделением ОСС и одновременной очисткой сырья (экстракция, окислительное обессеривание).

Целью удаления серы является снижение выбросов оксидов серы в атмосферу, которые образуются при сжигании сернистых соединений. Серу также необходимо удалять, так как она является ядом для катализаторов процессов нефтепереработки. Удаление серы также ведет к улучшению качества товарных топлив.

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 процессы гидрооблагораживания практически достигли предела своей эффективности и довести содержание серы в нефтепродуктах до 50 ppm и ниже с помощью гидроочистки требует экономических затрат.

Наиболее надежными и доступными способами выделения сераорганических соединений являются окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, серноокислотная и щелочная экстракция, а также каталитические методы: гидроочистка и биодесульфуризация [1]. Существенными недостатками почти всех этих способов являются низкий коэффициент использования сырья, малая производительность устройств и нерентабельность при реализации их для крупномасштабных производств.

В настоящей работе сделана попытка рассмотреть некоторые данные по окислительному обессериванию. Основными классами сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях, являются тиолы, диалкил- и циклоалкилсульфиды, алкиларилсульфиды, а также гетероароматические соединения - производные тиофена. Сернистые соединения, которые необходимо удалить из фракций дизельного топлива, чтобы снизить содержание серы в них с 300-500 ppm до требуемого уровня в 10-50 ppm, представлены в основном бензотиофеном, дибензотиофеном и их алкильными производными.

Наиболее распространенным окислителем для превращения сернистых соединений нефтяных фракций в настоящее время является пероксид водорода [2, 3] в сочетании с различными катализаторами. Для окисления алкилароматических сульфидов до соответствующих сульфоксидов и сульфонов может использоваться пероксид водорода, образующий с солями переходных металлов

пероксокомплексы.

В работе [4] был предложен вариант окисления сернистых соединений дизельного топлива пероксидом водорода в пенно-эмульсионном режиме в присутствии соединений металлов (Mo, V, W) с последующим каталитическим разложением сульфонов на диоксид серы и углеводород.

Для окислительного обессеривания дизельного топлива успешно использовали систему из пероксида водорода и кислого катализатора – муравьиной или уксусной кислоты, с последующей экстракцией продуктов окисления ацетонитрилом [5]. Проведение окисления при 50⁰С и атмосферном давлении обеспечивает удаление до 92 % находящейся в топливе серы.

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 смесью, а также смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты с последующей адсорбционной очисткой позволяет удалять до 93 % сернистых соединений. Селективность окисляющей системы H₂O₂/НСООН 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. Комбинация окисления дизельной фракции смесью H₂O₂ - НСООН 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 % увеличить степень удаления 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена, по сравнению с использованием каждого способа в отдельности снизить дополнительно содержание серы в топливе почти в два раза. Установлено, что обработка озонem дизельной фракции приводит к окислению всех типов соединений, присутствующих в ней [6].

Значительное распространение для удаления сернистых соединений из моторных топлив получили гетерогенные системы, состоящие из разнообразных твердых носителей (соли, оксиды, активированный уголь, цеолиты) и пероксидных окислителей (пероксид водорода или алкилгидропероксиды). Молибденсодержащие катализаторы являются одними из самых эффективных гетерогенных систем для окислительного обессеривания дизельного топлива [7].

Доказана эффективность окислительного обессеривания, представляющего собой сочетание каталитического окисления сернистых соединений молекулярным кислородом в присутствии гетерогенного катализатора и адсорбции на активированном угле в мягких условиях (25 °С) [8].

Глубокое обессеривание дизельного топлива может быть эффективно осуществлено при сочетании электрохимического каталитического окисления с экстракцией продуктов окисления [9].

Среди других методов окислительного воздействия на различные виды углеводородного сырья следует отметить обессеривание тяжелых фракций нефти озонированием и радиолизом, ультразвуковая обработка дизельной фракции в присутствии водного раствора пероксида водорода и четвертичной аммониевой соли в качестве межфазного катализатора.

Перспективным способом очистки нефтепродуктов от серы является ступенчатая периодическая обработка в ультразвуковом поле в присутствии катализатора и окислителя с последующим удалением очищенной части нефтепродукта. В отсутствие катализатора ультразвуковая обработка не приводит к заметному снижению содержания серы в нефтепродуктах.

Разрабатываются технологии десульфуризации/демеркаптанизации углеводородного сырья прямым окислением сероводорода и меркаптанов непосредственно в газовых потоках в процессе перегонки. Процесс обессеривания протекает при пропускании серосодержащего углеводородного аэрозоля через катализаторные блоки при различных температурах. Технология заключается в окислении содержащихся в нефтях низкомолекулярных меркаптанов и сероводорода кислородом воздуха в присутствии катализатора с последующим выделением в щелочной среде.

Повышение качества нефти возможно за счет её переработки, а именно удаления серы. Обессеривание или десульфуризация - это одна из главных проблем, поэтому в настоящее время актуальной задачей является разработка технологий сероочистки.

Литература

1. *Сираев И. Н.* Нефтегазовое дело, 2011. № 5. С. 318-322.
2. *Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р., Нигматуллин И. Р., Закиров Р. В.* Химия и технол. топлив и масел, 2006. № 6. С. 45-51.
3. *Анисимов А. В., Тараканова А. В.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 2008. Т. ЛП. № 4. С. 32-40.
4. *Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р.* Химия и технол. топлив и масел, 2005. № 4. С. 42-43.
5. *Ali M. F., Al-Malki A., El-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddigiu M. N.* Fuel, 2006. Vol. 85. № 10-11. pp. 1354-1363.
6. *Кривцов Е. Б., Головки А. К.* Нефтепереработка и нефтехимия, 2011. № 1. С. 3-7.

7. *Garsia-Gutierrez J. L., Fuentes G. A., Hernandez-Teran M. E., Garsia P., Murrieta-Guevara F., Jimenez-Cruz F.* Appl. Catal.A: General, 2008, Vol. 334, pp. 366-373.
8. *Ma C., Zhou A., Song C.* Catal. Today, 2007. Vol. 123. № 1-4, pp. 276-284.
9. *Wenbo Wang, Shujun Wang, Yuanhao Wang, Hongyan Liu, Zhenxin Wang.* Fuel Proc. Technol. 2007. Vol. 88. pp. 1002-1008.