

ОКИСНЮВАЛЬНА ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЯ НАФТОПРОДУКТІВ

Для забезпечення вимог до якості нафтопродуктів розробляються ефективні способи видалення сульфурвмісних сполук, одним з яких є окиснювальна десульфурізація нафтопродуктів. У роботі зроблена спроба розглянути деякі дані з дослідження окиснювальної десульфурізації нафтової сировини. Найбільш поширеними окиснювачами у процесах окиснювальної десульфурізації нафтових фракцій є пероксид гідрогену і алкілгідропероксиди у сполученні з гомогенними або гетерогенними каталітичними системами. Доведена ефективність окиснювальної десульфурізації у поєднанні каталітичного окиснення сульфурвмісних сполук і адсорбції продуктів окиснення на активованому вугіллі.

Ключові слова: сульфурвмісні сполуки, окиснювальна десульфурізація, окиснювачі, пероксид Гідрогену, каталітичні системи, екстракція, адсорбція.

V. M. RUDENKO, V. L. CHUMAK, V. V. YEFIMENKO,

O. I. KOSENKO, O. A. SPAS'KA

National Aviation University

OXIDATIVE DESULFURIZATION OF PETROLEUM PRODUCTS

The modern world market makes stringent requirements for the quality of motor fuels, in particular for sulfur content in them. The main classes of sulfur-containing compounds in petroleum fractions are thiols, dialkyl and cycloalkyl sulfides, alkylaryl sulfides, as well as heteroaromatic compounds – benzothiophene, dibenzothiophene and their alkyl derivatives. They have a negative impact on the quality of petroleum products. Growing demands on the quality of oil and petroleum products have led to the search for ways to reduce the sulfur content in oils and which would not lead to deterioration of physicochemical parameters of oil, such as viscosity, density, acidity, elemental and fractional composition, etc. Among the existing methods of desulfurization of oils and their fractions, special attention is drawn to oxidation methods that allow organic sulfur compounds to be converted into sulfoxides and sulfones which are easily removed by conventional separation methods, in particular by extraction or adsorption. The prospects of the oxidation method are due to the possibility of practical use of sulfoxides and sulfones in various sectors of the economy. The most common oxidants in the processes of oxidative desulfurization of petroleum fractions are hydrogen peroxide and alkylhydroperoxides in combination with catalysts that provide high selectivity and speed of the process. Transition metal compounds (Mo, V, W,) are most often used as catalysts because they are able to form peroxocomplexes in the presence of peroxides. Heterogeneous catalytic systems consisting of various solid carriers (salts, oxides, activated carbon, zeolites) and peroxide oxidants (hydrogen peroxide or alkyl hydroperoxides) are actively developing. Molybdenum-containing catalysts are one of the most efficient heterogeneous systems for oxidative desulfurization of diesel fuel. There is proved the effectiveness of oxidative desulfurization, which is a combination of catalytic oxidation of sulfur-containing compounds in the presence of a heterogeneous catalyst and adsorption on activated carbon. Methods of oxidative desulfurization with their advantages and disadvantages can be logical addition to large-tonnage hydrotreating processes, and also potentially can be used as an independent method of deep purification of oil and petroleum products from sulfur-containing compounds.

Keywords: sulfur-containing compounds, oxidative desulfurization, oxidants, hydrogen peroxide, catalytic systems, extraction, adsorption.

Постановка проблеми

Зростаючі вимоги до якості нафти і нафтопродуктів зумовили пошук шляхів зниження вмісту Сульфуру у нафтах, які забезпечують досягнення необхідного ефекту без великих матеріальних і енергетичних витрат. До їх числа відносяться окислювальні методи, які, без значного впливу на вуглеводневі компоненти нафтової композиції, дозволяють переводити органічні сполуки Сульфуру у сульфоксиди і сульфони, які згодом легко видаляються звичайними методами розділення [1].

Аналіз останніх джерел

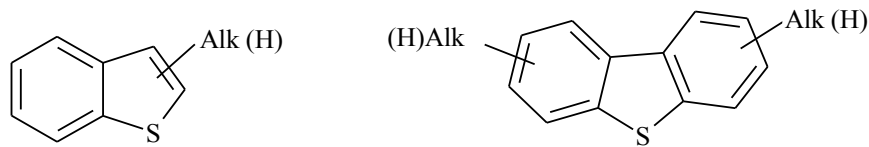
Перспективність методу окислювальної десульфурізації обумовлена можливістю практичного використання сульфоксидів і сульфонів у різних галузях народного господарства. Нафтові концентрати можуть бути основою для добування солей алкан- і хлорсульфонових кислот, що мають високу поверхневу активність і піноутворюючу здатність, для приготування багатофункціональних присадок, що поліпшують антиокиснювальні, антикорозійні та інші властивості мастил [2].

Метою роботи є розгляд літературних даних з дослідження окиснювальної десульфурізації нафтової сировини, які дозволяють підвищити якість нафтопродуктів до рівня сучасних вимог.

Виклад основного матеріалу

Сьогодні диктує нафтопереробній галузі все нові і зовсім непрості умови, які не можна не скасувати, не ігнорувати. За сучасних умов відбувається постійне зниження якості нафтової сировини і підвищуються екологічні вимоги до якості палив, оскільки широке застосування останніх у транспорті і на енергетичних об'єктах призводить до забруднення атмосфери продуктами згорання сульфурвмісних сполук.

Основна частина Сульфуру міститься у нафті у вигляді сульфурвмісних органічних сполук – меркаптанів (RSH), сульфідів (RSR'), дисульфідів (RSSR'), гетероциклічних сполук, похідних тіофену – бензотіофену, дибензотіофену [3]. Вони негативно впливають на якість нафтопродуктів: знижується стабільність автомобільних бензинів, їх чутливість до присадок, збільшуються здатність до нагароутворення і корозійна агресивність, а також зменшується термін служби каталізаторів, трубопроводів і технологічного обладнання на нафтопереробних заводах [4].



Існують ряд способів видалення сульфурвмісних органічних сполук з нафтової сировини:

- пов’язані з руйнуванням сульфурвмісних сполук і видаленням продуктів розщеплення з сировини (гідроочищення, біодесульфуризація);
- способи, пов’язані з виділенням продуктів окиснення сульфурвмісних органічних сполук та одночасним очищенням сировини (окислювальна десульфуризація, екстракція).

Існуючі промислові методи переробки нафти і її фракцій в основному пов’язані з руйнуванням сульфурвмісних органічних сполук і видаленням продуктів розщеплення з нафтопродуктів. На нафтопереробних заводах очищення нафтопродуктів здійснюється на установках гідроочищення, внаслідок чого утворюється сірководень. Це виключає (1) можливість використання природних сульфурвмісних органічних сполук, що містяться у нафті і (2) забруднює навколишнє середовище.

Особливу увагу привертають окислювальні методи, які дозволяють виділяти продукти окиснення для їх подальшого використання у різних галузях народного господарства [2].

Можливість виділення сульфоксидів і сульфонів з нафтової сировини ґрунтується на дослідженні відносної окиснюваності двовалентного Сульфуру. Доведено, що окиснювальні потенціали сульфідів значно нижче окиснювальних потенціалів ароматичних вуглеводнів і циклічних сульфідів. Це сприяє швидшому їх окисненню до сульфоксидів і сульфонів [4].

Залежно від умов реакції і природи окиснювача проходять послідовно-паралельні реакції окиснення сульфурвмісних органічних сполук (рис. 1) [5]:

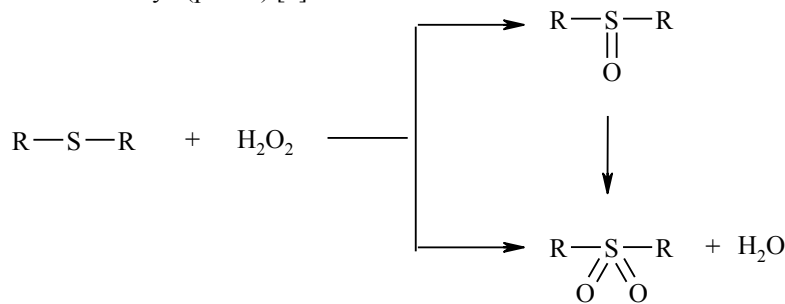


Рис. 1. Послідовно-паралельні реакції окиснення сульфурвмісних органічних сполук

В процесі окиснювальної десульфуризації з використанням пероксиду Гідрогену сульфурвмісні сполуки окиснюються спочатку до сульфоксидів, а потім до сульфонів (рис. 2).

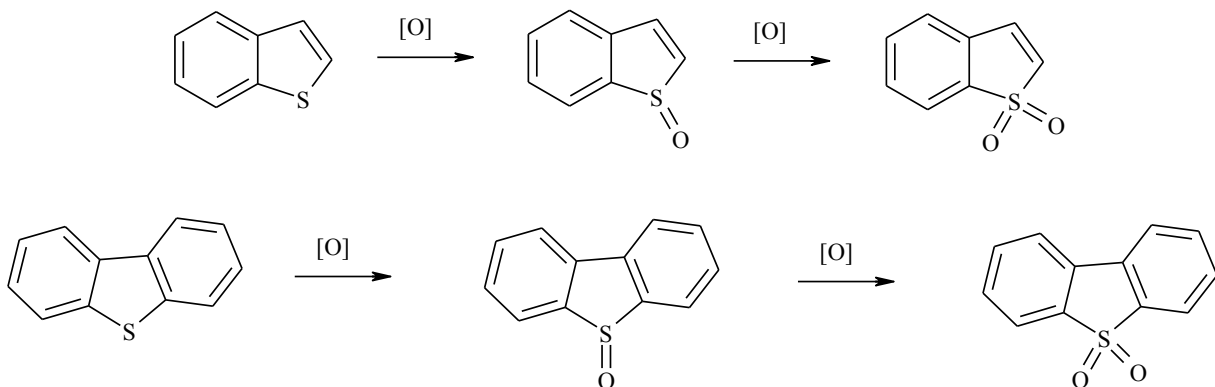


Рис. 2. Окиснення сульфурвмісних сполук в процесі окиснювальної десульфуризації з використанням пероксиду Гідрогену

Важливою умовою для здійснення окиснювальної десульфуризації є підвищена селективність по відношенню до сульфурвмісним сполукам (без окиснення вуглеводневих компонентів) в поєднанні з ефективним способом вилучення продуктів їх окиснення.

Нафтові сульфідів зазнають окиснення різними окиснювачами, такими, як сульфатна кислота, нітратна кислота, Калій персульфат, Нітроген оксиди, гіпохлорити, надкислоти, гідроперокси, пероксид Гідрогену, озон і молекулярний кисень.

Використання багатьох з названих окиснювачів може бути неприйнятним у промисловості через низьку селективність, малих виходів цільових продуктів, побічних реакцій або через обмежену недоступність і дорожнечу окиснювача.

Найбільш технологічним є метод, заснований на окисненні сульфідів H_2O_2 [6, 7] і алкілгідропероксидами за наявності доступних каталізаторів, що забезпечують високу селективність і швидкість процесу. Так, окиснення сульфідів масляних фракцій гідропероксидами трет-амілу, трет-бутилу і кумілу за наявності нижчих карбонових кислот показало, що вони можуть бути використані для виділення концентратів сульфоксидів з виходами до 94 % [6].

Каталізатор у процесах окиснювальної десульфуризації відіграє важливу роль, оскільки він відповідає за активацію окиснювача. Найбільшого поширення як каталізatori окиснювальної десульфуризації знайшли сполуки перехідних металів, таких як ванадій, вольфрам, молібден тощо, оскільки вони здатні утворювати пероксокомплекси за наявності пероксидів [8].

За каталітичною активністю метали можна розташувати у ряд $Mo > V > Ti > Cr$. Окиснення нафтових сульфідів за наявності комплексного молібденового каталізатора забезпечує високі швидкості і селективність процесу утворення нафтових сульфоксидів, сульфонів і очищення дизпалива від сульфурвмісних сполук до 50 % мас. [9].

Відомі на сьогодні ефективні каталітичні системи окиснювальної десульфуризації є гомогенними. У зв'язку з труднощами, а найчастіше неможливістю регенерації таких каталізаторів, активного розвитку набувають гетерогенні системи, що складаються з різноманітних твердих носіїв (солі, оксиди, активоване вугілля, цеоліти) і пероксидних окиснювачів (пероксид Гідрогену або алкілгідропероксиди) [10]. Молібденвмісні каталізatori є одними з найбільш ефективних гетерогенних систем для окиснювальної десульфуризації дизельного палива [11].

Процес окиснювальної десульфуризації вуглеводневого палива інтенсифікується, коли після процесу окиснення здійснюється адсорбція продуктів окислення на будь-якому твердому адсорбенті. Досить ефективним методом видалення сульфонів з нафтових фракцій є адсорбція на твердих носіях, що не вимагає використання додаткових хімічних речовин [12]. Процес адсорбції кращий за екстракцію розчинником через більшу екологічність та можливість повнішого видалення сульфурвмісних сполук з реакційного середовища [13, 14]. Так, за даними [14], після окиснювальної десульфуризації дизельного палива з вихідною концентрацією Сульфуру 1430 ppm і наступної екстракції розчинником залишилось 216 ppm Сульфуру, тоді як у процесі адсорбції спостерігалось повне видалення сульфонів.

В цілому ряді робіт використовувалися різні адсорбенти, такі як модифікований хітозан [15], гранульоване активоване вугілля [16], модифіковане активоване вугілля [17]. Проте, використання цих адсорбентів є дорогим і вимагає складних процедур підготовки адсорбенту і додаткових витрат.

Мінеральні глини є сорбентами, які широко використовуються у нафтовій промисловості для різних процесів розділення і адсорбції [18]. Цей тип адсорбентів недорогий, механічно і хімічно стійкий.

Окиснювальна десульфуризація із використанням екстракції привертає все більше уваги з огляду на досить прості умови виконання цього методу. Для екстракції сульфурвмісних сполук з нафтових фракцій використовується велика кількість органічних розчинників, таких як ацетон, N, N-диметилформамід, метанол, ацетонітрил та ін. Процеси екстракції десульфуризації з використанням полярних розчинників в комбінації з окисненням досить докладно описані в оглядовій роботі [19]. Екстракція не змінює хімічну структуру сполук в нафтопродуктах і, таким чином, мало впливає на їх якість [20]. Як екстрагенти продуктів окиснення сульфурвмісних сполук у дизельному паливі використовувалися олігомери поліетиленгліколю [21].

Висновки

Запропоновані різні методи окиснювальної десульфуризації, кожен з яких має свої переваги і недоліки, але поки жоден з них не знайшов такого поширення у промисловості, як гідроочищення. На цьому етапі дослідження окиснювальна десульфуризація різних видів моторних палив може бути логічним доповненням до великотоннажних процесів гідроочищення, а також потенційно може використовуватися як самостійний метод глибокої очистки нафти і нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук.

Література

1. Shang H., Zhang H. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 19, № 5. P. 1426–1432.
2. Акоюн А. В. Окислителное обессеривание углеводородного сырья (обзор) / А. В. Акоюн, Р. А. Федоров, Б. В. Андреев, А. В. Тараканова, А. В. Анисимов, Э. А. Караханов // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 100–114.
3. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of crude oil. *Applied Petrochemical Research*. 2012. № 1. P. 3–19.
4. Харлампида Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х. Э. Харлампида // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – № 7 (6). – С. 42–46.
5. Акоюн А.В. Пероксидное окислителное обессеривание сырой нефти / А.В. Акоюн, Р. А. Федоров, А.В. Анисимов, Е.А. Есева, Э.А. Караханов // *Нефтехимия*. – 2017. – Т. 57, № 6. – С. 152–156.
6. Шарипов А.Х. Каталитическое окисление сульфидов средних дистиллятов сернистой нефти / А.Х. Шарипов, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин, Р.В. Закиров // *Химия и технология топлив и масел*. – 2006. – № 6. – С. 45–51.
7. Шарипов А. Х. Очистка масляных фракций от сульфидов / А. Х. Шарипов, И. Р. Нигматуллин, В. Р. Нигматуллин // *Химия и технология топлив и масел*. – 2009. – № 2. – С. 14–19.

8. Qiu L., Cheng Y., Yang C. P., Zeng G. M., Long Z. Y., Wei S. N., Zhao K., Luo L. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone. *Rsc Advances*. 2016. Vol. 6, No 21. P. 17036–17045.
9. Рахманов Э. В. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов / Э. В. Рахманов, А. В. Тараканова, Т. Валиева, А. В. Акопян, В. В. Литвинова // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 49–51.
10. Анисимов А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) / А. В. Анисимов, А. В. Тараканова // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 32–40.
11. Ян Шень. Окислительное десульфуривание производных тиофена в присутствии катализаторов на основе $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в мягких условиях / Ян Шень, Лу Синьхуань, Ма Сюэтао, Хэ Цзе, Чжан Дэдун, Чжань Хунцзюй, Ся Циньхуа // *Кинетика и катализ*. – 2017. – Т. 58, № 1. – С. 30–35.
12. Etemadi O., Yen T.F. Aspects of selective adsorption among oxidized sulfur compounds in fossil fuels. *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, № 3. P. 1622–1627.
13. Chen T.-C., Shen Y.-H., Lee W.-J. Wan M.-W. The study of ultrasoundassisted oxidative desulfurization process applied to theutilization of pyrolysis oil from waste tires. *Journal of Cleaner Production*. 2010. Vol. 18. P. 1850–1858.
14. Lu M. C., Biel L. C. C., Wan M.-W., de Leon R., Arco S. The oxidative desulfurization of fuels with a transition metal catalyst: a comparative assessment of different mixing techniques. *International Journal of Green Energy*. 2014. V. 11, № 8. P. 833–848.
15. Ogunlaja A. S., Coombes M. J., Torto N., Tshentu Z. Adsorptive extraction of oxidized sulfur-containing compounds from fuels by using molecularly imprinted chitosan materials. *Reactive and Functional Polymers*. 2014. Vol. 81. P. 61–76.
16. Chen T., Agripa M. L., Lu M., Dalida M. L. P. Adsorption of sulfur compounds from diesel with ion-impregnatedactivated carbons. *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30, № 5. P. 3870–3878.
17. Lu M. C., Agripa M. L., Wan M.-W., Dalida M. L. P. Removal of oxidized sulfur compounds using different types of activated carbon, aluminum oxide, and chitosan-coated bentonite. *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 52, № 2-4. P. 873–879.
18. Futralan C. M., Kan C. C., Dalida M. L. P., Pascua C., Wan M.-W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 83. P. 361–367.
19. Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // *Журнал прикладной химии*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 100-114.
20. Asumana C., Yu G. R., Li X., Zhao J., Liu G., Chen X. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. *Green Chemistry*. 2010. Vol. 12. P. 2030–2037.
21. Chen Y., Song H., Meng H., Lu Y., Li C., Lei Z., Chen B. Polyethylene glycol oligomers as green and efficient extractant for extractive catalytic oxidative desulfurization of diesel. *Fuel Processing Technology*. 2017. T. 158. P. 20–25.

References

1. Shang H., Zhang H. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 19, № 5. P. 1426–1432.
2. Akopyan A. V. Okislitelnoe obesserivanie uglevodorodnogo syrya (obzor) / A. V. Akopyan, R. A. Fedorov, B. V. Andreev, A. V. Tarakanova, A. V. Anisimov, E. A. Karahanov // *Zhurnal prikladnoj himii*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 100–114.
3. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of crude oil. *Applied Petrochemical Research*. 2012. № 1. P. 3–19.
4. Harlampidi H.E. Seraorganicheskie soedineniya nefiti, metody ochistki i modifikacii / H.E. Harlampidi // *Sorosovskij obrazovatelnyj zhurnal*. – 2000. – № 7 (6). – С. 42–46.
5. Akopyan A.V. Peroksidnoe okislitelnoe obesserivanie syroy nefiti / A.V. Akopyan, R.A. Fedorov, A.V. Anisimov, E.A. Eseva, E.A. Karahanov // *Neftehimiya*. – 2017. – Т. 57, № 6. – С. 152–156.
6. Sharipov A.H. Kataliticheskoe okislenie sulfidov srednih distillyatov sernistoj nefiti / A.H. Sharipov, V.R. Nigmatullin, I.R. Nigmatullin, R.V. Zakirov // *Himiya i tehnologiya topliv i masel*. – 2006. – № 6. – С. 45–51.
7. Sharipov A. H. Ochistka maslyanyh frakcij ot sulfidov / A. H. Sharipov, I. R. Nigmatullin, V. R. Nigmatullin // *Himiya i tehnologiya topliv i masel*. – 2009. – № 2. – С. 14–19.
8. Qiu L., Cheng Y., Yang C. P., Zeng G. M., Long Z. Y., Wei S. N., Zhao K., Luo L. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone. *Rsc Advances*. 2016. Vol. 6, No 21. P. 17036–17045.
9. Rahmanov E. V. Okislitelnoe obesserivanie dizelnoj frakcii peroksidom vodoroda na osnove perehodnyh metallov / E. V. Rahmanov, A. V. Tarakanova, T. Valieva, A. V. Akopyan, V. V. Litvinova // *Neftehimiya*. – 2014. – Т. 54, № 1. – С. 49–51.
10. Anisimov A. V. Okislitelnoe obesserivanie uglevodorodnogo syrya (obzor) / A. V. Anisimov, A. V. Tarakanova // *Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im. D. I. Mendeleeva)*. – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 32–40.
11. Yan Shen. Okislitelnoe desulfurivovanie proizvodnyh tiofena v prisutstvii katalizatorov na osnove $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ v myagkih usloviyah / Yan Shen, Lu Sinhuan, Ma Syuetao, He Cze, Chzhan Dedun, Chzhan Hunczyuj, Sya Cinhua // *Kinetika i kataliz*. – 2017. – Т. 58, № 1. – С. 30–35.
12. Etemadi O., Yen T.F. Aspects of selective adsorption among oxidized sulfur compounds in fossil fuels. *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, № 3. P. 1622–1627.
13. Chen T.-C., Shen Y.-H., Lee W.-J. Wan M.-W. The study of ultrasoundassisted oxidative desulfurization process applied to theutilization of pyrolysis oil from waste tires. *Journal of Cleaner Production*. 2010. Vol. 18. P. 1850–1858.
14. Lu M. C., Biel L. C. C., Wan M.-W., de Leon R., Arco S. The oxidative desulfurization of fuels with a transition metal catalyst: a comparative assessment of different mixing techniques. *International Journal of Green Energy*. 2014. V. 11, № 8. P. 833–848.
15. Ogunlaja A. S., Coombes M. J., Torto N., Tshentu Z. Adsorptive extraction of oxidized sulfur-containing compounds from fuels by using molecularly imprinted chitosan materials. *Reactive and Functional Polymers*. 2014. Vol. 81. P. 61–76.

16. Shen T., Agripa M. L., Lu M., Dalida M. L. P. Adsorption of sulfur compounds from diesel with ion-impregnated activated carbons. *Energy & Fuels*. 2016. Vol. 30, № 5. P. 3870–3878.
17. Lu M. C., Agripa M. L., Wan M.-W., Dalida M. L. P. Removal of oxidized sulfur compounds using different types of activated carbon, aluminum oxide, and chitosan-coated bentonite. *Desalination and Water Treatment*. 2014. Vol. 52, № 2–4. P. 873–879.
18. Futralan C. M., Kan C. S., Dalida M. L. P., Pascua S., Wan M.-W. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 83. P. 361–367.
19. Akopian A.V., Fedorov R.A., Andreev B.V., Tarakanova A.V., Anysymov A.V., Karakhanov Э.А. Оксислительное обессерывание углеводородного сырья (обзор) // *Zhurnal prikladnoi khymii*. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 100-114.
20. Asumana C., Yu G. R., Li X., Zhao J., Liu G., Chen X. Extractive desulfurization of fuel oils with low-viscosity dicyanamide-based ionic liquids. *Green Chemistry*. 2010. Vol. 12. P. 2030–2037.
21. Chen Y., Song H., Meng H., Lu Y., Li C., Lei Z., Chen B. Polyethylene glycol oligomers as green and efficient extractant for extractive catalytic oxidative desulfurization of diesel. *Fuel Processing Technology*. 2017. T. 158. P. 20–25.

В. М. РУДЕНКО	ORCID 0000-0002-4052-6053	veranikrud@gmail.com
В. Л. ЧУМАК	ORCID 0000-0002-1574-2862	chumak.vl@gmail.com
В. В. ЄФИМЕНКО	ORCID 0000-0002-4903-6174	e.valerij.ua@gmail.com
О. І. КОСЕНКО	ORCID 0000-0002-5172-0433	ol.ko.ok@ukr.net
О. А. СПАСЬКА	ORCID 0000-0003-4423-2201	spaskaolena@ukr.net

Рецензія/Peer review : 14.05.2021 р.

Надрукована/Printed :30.06.2021 р.