

Окислительное обессеривание бензиновых фракций азербайджанских нефтей

С.Г. Юнусов, Н.К. Андриященко,
З.Б. Бабаева, Х.И. Талыбова,
С.Ф. Ахмедбекова, Л.М. Мирзоева
Институт нефтехимических процессов

e-mail: nataska3a@gmail.com

Azərbaycan neftlərinin benzin fraksiyalarının oksidləşdirici kükürdsüzləşdirilməsi

S.H. Yunusov, N.K. Andryuşenko, Z.B. Babayeva, X.I. Talibova, S.F. Əhmədbəyova, L.M. Mirzəyeva
Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu

Аçar sözlər: oksidləşdirici kükürdsüzləşdirmə, kükürdoksidləşmə birləşmələrinin ion mayelər ilə ekstraksiyası, katalitik kreking birləşmələri, kokslaşma benzini, kükürdsüzləşmə dərəcəsi, oktan ədədi.

Katalitik kreking və kokslaşma benzinlərinin və onların dər fraksiyalarının oksidləşdirici kükürdsüzləşdirmə prosesi öyrənilmişdir. Kükürtlü birləşmələri oksidləşdirmək və onların ion mayeləri ilə ekstraksiya etmək üçün hidrogen-peroksiddən istifadə etməklə tərkibində Mo və Co ionları saxlayan heterogen katalizatorların iştirakında venmiş benzin fraksiyalarının birbaşa oksidləşmə prosesi üzvi tədqiqlər aparılmışdır. Ion mayeləri kükürdoksidləşməsi üzvi birləşmələri neft sulfonları və sulfoxidləri konsentrasiya şəklində kənarlaşdırmağa imkan vermişdir. Bu zaman, benzin fraksiyalarının kükürdsüzləşmə dərəcəsi 70–80 % təşkil edir və benzinin oktan ədədi praktik olaraq dəyişmir.

Oxidative desulphurization of gasoline fractions from Azerbaijan oils

S.G. Unusov, N.K. Andryushchenko, Z.B. Babayeva, Kh.I. Talibova, S.F. Ahmadbeyova, L.M. Mirzaeva
Institute of Petrochemical Processes

Keywords: oxidative desulphurization, extraction of sulfur-oxidative compounds with ion fluids, catalytic cracking and coking gasolines, desulphurization degree, octane number.

The paper studies the process of oxidative desulphurization of catalytic cracking and coking gasoline types and their close cut fractions. Direct oxidation studies of these gasoline fractions using hydrogen peroxide in the presence of heterogen catalysts containing Mo and Co ions have been carried out for the oxidation of sulfur compounds and their further extraction via ion fluids enabling extraction of sulfur-organic compounds in the form of concentrates of oily sulfonoxides and sulfonoles. Thus, desulfurization degree of gasoline fractions comprises 70–80 % - ultimately without change in gasoline octane number.

Ключевые слова: окислительное обессеривание, экстракция ионными жидкостями сероокисленных соединений, бензин каталитического крекинга, бензин коксования, степень обессеривания, октановое число.

DOI.10.37474/0365-8554/2020-5-48-52

Одной из актуальных задач нефтепереработки в настоящее время является обессеривание нефтепродуктов, в частности автомобильных бензинов, с целью удаления серы как для снижения выбросов её оксидов в атмосферу, так и для улучшения качества товарных топлив. Наиболее надежными и доступными способами выделения сероорганических соединений являются процессы окисления различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернохлорная и щелочная экстракции и др. Также применяется гидрогенизационная очистка бензиновых фракций, однако жесткие условия процесса, расход большого количества водорода приводят к насыщению высокооктановых олефинов и значительному (на 4–6 пунктов) снижению октанового числа (ОЧ).

В связи с этим для уменьшения содержания сернистых соединений в бензинах и сохранения ОЧ разрабатываются альтернативные методы серочистки с применением нонных жидкостей (ИЖ) [1–3].

Проводятся исследования прямого окисления топлив с использованием пероксида водорода в присутствии кислот для окисления сульфидов и их последующего экстрагирования, позволяющего извлекать сероорганические соединения в виде концентратов нефтяных сульфоксидов и сульфонов.

Целью работы является снижение содержания сероорганических соединений в составе бензина каталитического крекинга (БКК) и бензина коксования (БК) и их узких фракций методом каталитического окисления пероксидом водорода с применением гетерогенных Мо-содержащих катализаторов и одновременной очисткой сырья методом экстракции.

Экстракцию серосодержащих соединений из окисленных бензиновых фракций проводили с использованием ИЖ, в качестве которых применялись азотсодержащие соединения с высокой полярностью – морфолинформинат (МФ), анилинформинат и др. [4].

В качестве окислителя применялся 30–35 % раствор пероксида водорода. Использование метода окислительного обессеривания с последующей экстракцией сероокисленных бензиновых фракций ИЖ позволяет значительно снизить содержание общей серы в БКК и БК, что дает возможность уменьшить давление водорода в дополнительном процессе гидроочистки, минимизировать потери олефинов и, как следствие, потери ОЧ бензина.

Ниже приведены результаты исследования процесса окислительной серочистки БКК и БК, вырабатываемых на НПЗ им. Г.Алиева, с последующим использованием в качестве экстрагента ИЖ для получения компонентов автомобильных топлив с низким содержанием сернистых соединений и высоким ОЧ.

В табл. 1 приведены качественные характеристики БКК и БК. Наибольшее количество сернистых соединений – до 1783 ppm содержится в БК, октановое число по моторному методу (ОЧМ) 66–67 пунктов. В БКК содержание общей серы составляет 423 ppm, ОЧМ – 81 пунктов.

Содержание общей серы определяли рентгенофлуоресцентным методом по методике ASTM D 4294. Синтез катализаторов осуществлялся нанесением растворов солей молибдена (нитратов, бромидов) на носители различной природы, в качестве которых в основном использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 1

Показатели	БКК	БК
Плотность при 20 °С, кг/м ³	724	731
Фракционный состав, °С:		
н.к.	33	42
10 %	43	72
50 %	102	120
90 %	189	174
к.к.	200	209
Выкипаемость, %	95	92
Содержание общей серы, ppm	423	1783
Содержание меркаптановой серы, ppm	30	72
Углеводородный состав, % масс.:		
парафиноароматические	59,0	44,9
непредельные	12,7	34,0
ароматические	28,3	21,1
ОЧМ	81	67

Содержание общей серы и непредельных углеводородов в БК составляет 1783 ppm и 34 % соответственно. Из БК выделены легкая н.к. – 85 °С и тяжелая 85 °С – к.к. фракции с содержанием общей серы 1451 и 1894 ppm и ОЧМ 69 и 66 пунктов соответственно.

В табл. 2 представлено распределение серы в узких фракциях БКК, выход которых на сырье составил 60 и 40 % соответственно.

В связи с тем, что большая часть общей серы – до 636 ppm концентрируется в тяжелой фракции БКК, целесообразно проводить окислительное обессеривание этой фракции вместо широкой фракции БКК.

Обессеривание вышеуказанных бензиновых фракций проводили в проточном режиме при температурах 50–200 °С. В качестве окислителя использовался пероксид водорода H_2O_2 .

Таблица 2

Показатели	Фракция н.к. – 130 °С	Фракция 130 °С – к.к.
Плотность при 20 °С, кг/м ³	720	820
Содержание: непредельные углеводороды, % масс.	23.3	5.6
общая сера, ppm	283	636
ОЧМ	80	82

Таблица 3

Показатели, % масс.	Температура, °С			
	50	100	150	200
Исходная сера, ppm	423	423	423	423
Серя после окисления и экстракции ИЖ, ppm	126.7	111.4	144.1	147.0
Степень обессеривания, %	70.0	73.7	66.0	65.2

с концентрацией 30 %. Объемная скорость подачи сырья составляла 2.0 ч⁻¹. Исследовано влияние температуры на степень обессеривания бензиновых фракций.

В табл. 3 также представлены результаты процесса окислительного обессеривания широкой, легкой н.к. – 130 °С и тяжелой 130 °С – к.к. фракций БКК при температурах от 50 до 200 °С в проточной системе. Продолжительность опыта составила 2 ч. Проведена экстракция окисленных бензиновых фракций БКК с использованием ИЖ (МФ), полученной на основе морфолина и муравьиной кислоты в соотношении 1:1 при комнатной температуре [5, 6].

Оптимальной является температура 100 °С, при которой содержание общей серы после экстракции ИЖ снижается от 423 до 111.4 ppm и наибольшая степень обессеривания окисленного БКК ИЖ достигает 73.7 %. При более высокой температуре возрастают скорости побочных реакций и окислитель непроизводительно расходуется на процесс окисления олефинов до эпоксидов и спиртов. В связи с этим степень окисления значительно понижается.

Основные показатели ИЖ на основе МФ:

Плотность при 20 °С, кг/м ³	1.07–1.14
Вязкость при 30 °С, Па·с.....	6.0–7.0
pH среды.....	7–9
Температура застывания, °С.....	–5
Электропроводность, См.....	1.1·10 ⁻³ –1.1·10 ⁻¹

В табл. 4 представлены результаты процесса обессеривания легкой и тяжелой фракций БКК с содержанием серы 283 и 636 ppm.

Максимальная степень окисления легкой н.к. – 130 °С и тяжелой 130 °С – к.к. фракций

БКК составляет 67.2 % и 75.4 % об. при T = 150 °С.

Удаление общей серы проводилось методом экстракции ИЖ, в качестве которой применялся МФ, полученный на основе морфолина и муравьиной кислоты в соотношении 1:1 при комнатной температуре.

Дальнейшие исследования процесса окислительного обессеривания БК, легкой н.к. – 85 °С и тяжелой 85 °С – к.к. фракций проведены с последующим экстрагированием окисленных сернистых соединений ИЖ. Так как в БК содержится наибольшее количество серы – до 1783 ppm, то значительный интерес представляет процесс окислительного обессеривания БК в сравнении с процессом гидроочистки, когда насыщение олефинов приводит к значительному снижению ОЧ бензинов.

Окисленный пероксидом водорода БК и его узкие фракции также были вовлечены в процесс экстракции с ИЖ (МФ) в соотношении 1:1.

Проведен процесс окислительного обессеривания БК с содержанием серы 1783 ppm с последующей экстракцией ИЖ окисленных серосодержащих соединений (табл. 5).

Оптимальной является температура 100 °С, при которой степень обессеривания БК с последующей экстракцией ИЖ достигает 76.5 %.

Из БК выделены легкая н.к. – 85 °С и тяжелая 85 °С – к.к. фракции с содержанием общей серы 1451 и 1894 ppm и ОЧМ 69 и 66 пунктов соответственно.

В табл. 6 представлены результаты окислительного обессеривания легкой н.к. – 85 °С и тяжелой 85 °С – к.к. фракции БК пероксидом водорода с последующей экстракцией серни-

Таблица 4

Показатели	Легкая фракция БКК (н.к. – 130 °С)				Тяжелая фракция БКК (130 °С – к.к.)			
	Температура, °С							
	50	100	150	200	50	100	150	200
Исходная сера, ppm	283	283	283	283	636	636	636	636
Сера после окисления и экстракции ИЖ, ppm	113.2	101.6	92.8	109.5	235.3	208.6	156.5	195.8
Степень обессеривания, %	60	64.1	67.2	61.3	63	67.2	75.4	69.2

Таблица 5

Показатели	Температура, °С			
	50	100	150	200
Исходная сера, ppm	1783	1783	1783	1783
Сера после окисления и экстракции, ppm	439	419	448	508
Степень обессеривания, %	75.3	76.5	74.9	71.5

Таблица 6

Показатели	Фракция н.к. – 85 °С БК				Фракция 85 °С – к.к. БК			
	Температура, °С							
	50	100	150	200	50	100	150	200
Исходная сера, ppm	1451	1451	1451	1451	1894	1894	1894	1894
Сера после окисления и экстракции ИЖ, ppm	531	506	544	573	331	310	337	376
Степень обессеривания, %	63.4	65.1	62.5	60.5	82.5	84.0	82.3	80.1

стых соединений МФ.

С повышением температуры от 50 до 200 °С и последующей экстракцией бензиновых фракций ИЖ содержание сернистых соединений для фракции н.к. – 85 °С БК снижается почти в три раза и степень обессеривания при 100 °С достигает 65.1 %. Степень обессеривания тяжелой фракции 85 °С – к.к. БК также максимальна при 100 °С и составляет 84.0 % (см. табл. 6), а содержание сернистых соединений снижается в 5–6 раз. В отсутствие ИЖ степень обессеривания БК не превышает 50 %.

Как известно, наиболее высокосернистыми компонентами товарных бензинов являются БК и БКК с содержанием серы 1783 и 423 ppm соответственно. При введении в товарный бензин до 40 % БКК с содержанием общей серы 111.4 ppm и 10 % БК с содержанием серы 419 ppm содержание общей серы достигает 86.5 ppm вместо 347.5 ppm.

Для снижения содержания серы до требуемых стандартов Евро-4, Евро-5 возможно проведение процесса гидроочистки при низких давлениях практически без снижения ОЧ на уровне 79–80 пунктов.

Выводы

1. Изучены физико-химические характеристики и содержание сернистых соединений в БКК и БК, составляющих 423 и 1783 ppm соответственно.

2. Проведен процесс окислительного обессеривания компонентов товарного БКК и БК в проточном режиме при T = 50–200 °С и I = 2 ч⁻¹ с последующей экстракцией ИЖ. Максимальная степень обессеривания БКК составила 73.7 %, а БК – 76.5 % при T = 100 °С.

3. Исследован процесс окислительного обессеривания узких БКК и БК на Мо-содержащем катализаторе с последующей экстракцией серосодержащих соединений ИЖ. Степень обессеривания тяжелых фракций БКК и БК составила 75.4 % и 84 % соответственно.

4. На основе компонентов автомобильных бензинов БК и БКК с низким содержанием сернистых соединений составлены топливные композиции с ОЧМ 83–85 пунктов и содержанием серы 86.5 вместо 347 ppm.

Список литературы

1. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Российский химический журнал, 2008, т. LII, № 4, с. 32-40.
2. Ban L., Ping Liu, Ma C. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids // Chinese Chemical Letters, 2013, v. 24, pp. 755-758.
3. Юнусов С.Г., Гусейнова А.Д., Мирзоева Л.М., Гусейнова И.С., Аббасов М.Ф., Андриященко Н.К. Окислительное обессеривание бензиновой фракции пероксидом водорода в присутствии Mo-содержащего катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия, 2016, № 10, с. 14-17.
4. Мирзоева Л.М., Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Юнусов С.Г., Андриященко Н.К., Гусейнов Г.Д. Применение ионных жидкостей для обессеривания бензиновых фракций // Химия и технология топлив и масел, 2018, № 4, с. 28-32.
5. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Гусейнова А.Д., Нагиев В.В., Бабаева Ф.А. Исследование процесса селективной очистки бензина риформинга ионной жидкостью морфолинформатом // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2011, т. 12, № 3, с. 189-194.
6. Плетнев И.В., Смирнова С.А., Зернов В.В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Российский химический журнал, 2004, т. 48, с. 51-58.

References

1. Anisimov A.V., Tarakanova A.V. Okislitel'noe obesserivanie uglevodородного сыра // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, 2008, t. LII, No 4, s. 32-40.
2. Ban L., Ping Liu, Ma C. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids // Chinese Chemical Letters, 2013, v. 24, pp. 755-758.
3. Unusov S.G., Guseinova A.D., Mirzoeva L.M., Guseinova I.S., Abbasov M.F., Andryushchenko N.K. Okislitel'noe obesserivanie benzinovoy fraktsii peroksidom vodoroda v prisutstvii Mo-soderzhashchego katalizatora // Nefteperabotka i neftekhimiya, 2016, No 10, s. 14-17.
4. Mirzoyeva L.M., Ibragimova M.D., Nagiyev V.A., Unusov S.G., Andryushchenko N.K., Guseinov G.D. Primenenie ionnykh zhidkostey dlya obesserivaniya benzinovykh fraktsiy // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel, 2018, No 4, s. 28-32.
5. Ibragimova M.D., Azizov A.G., Guseinova A.D., Nagiyev V.V., Babayeva F.A. Issledovanie protsessa selektivnoy ochistki benzina riforminga ionnoy zhidkost'yu morpholinphormiatom // Protssy neftekhimii i nefteperabotki, 2011, t. 12, No 3, s. 189-194.
6. Pletnev I.V., Smirnova S.A., Zernov V.V. Primenenie ionnykh zhidkostey v ekstraktcii // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal, 2004, t. 48, s. 51-58.