

Л.Г. Тархов, К.А. Сибиряков

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

СЕРНОКИСЛАЯ ЭКСТРАКЦИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ НЕФТЯНОГО ДИСТИЛЛЯТА 190–360 °С

В данный момент и обозримом будущем к топливам предъявляются и будут предъявляться все более жесткие требования по ряду критериев: содержание непредельных углеводородов, содержание азота, содержание общей серы и меркаптанов. В настоящее время регламент этих характеристик обусловлен в первую очередь экологическими аспектами либо заботой об оборудовании автомобильного парка. Из-за ужесточения требований к топливам ряду предприятий нефтеперерабатывающей отрасли приходится переходить на новые технологии или оптимизировать уже существующие.

На данный момент существуют такие виды обессеривания, как гидроочистка, каталитическое окисление меркаптанов, щелочная и сернокислая экстракция. Сернокислая экстракция является одной из традиционных и широко применяемых технологий очистки топлив от сернистых соединений. Экономическая составляющая этого процесса является самой выгодной из всех имеющихся, так как стоимость экстрагента является незначительной, процесс проходит при естественном давлении и температуре, не требует сложного технологического оборудования и катализаторов. Для оптимизации технологии сернокислей экстракции и проводилось данное исследование.

***Ключевые слова:** оптимальные условия, экстракция, серная кислота, фракция дизельного топлива, содержание общей серы.*

L.G. Tarkhov, K.A. Sibiryakov

Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russian Federation

SULFURIC ACID EXTRACTION OF SULFUR COMPOUNDS FROM 190–360 °C OIL DISTILLATE

From the present to the foreseeable future, for fuel are imposed and will be imposed with more stringent requirements based on multiple criteria: the content of unsaturated hydrocarbons, nitrogen content, the

content of total sulfur and mercaptanes. Currently, the regulations of these characteristics stems comes primarily from the environmental aspects, or concern about the equipment. Because of the stringent requirements for fuel refining industry a number of enterprises have to adopt new technologies or optimize the existent ones. At the moment there are types of desulfurization such as hydrotreating, catalytic oxidation of mercaptanes and alkaline sulfate extraction. Sulfuric acid extraction is one of the oldest and most widely used technologies to remove sulfur compounds from fuels. The economics of this process is the best of all the existing ones, because of the extractant low price, normal pressure and temperature of industrial process, relatively simple technological equipment and there is no need for catalysts. the following study was conducted to optimize the sulfuric acid extraction technology in case of diesel fuel desulfurization.

Keywords: *optimal conditions, extraction, sulfuric acid, diesel oil fraction, total sulfur content.*

В настоящее время к топливам предъявляются весьма жесткие требования по ряду критериев: содержание непредельных углеводородов, содержание азота, содержание общей серы и меркаптанов. Регламентирование этих характеристик обусловлено в первую очередь экологическими аспектами и заботой об оборудовании автомобильного парка. Из-за ужесточения требований к топливам ряду предприятий нефтеперерабатывающей отрасли приходится переходить на новые технологии или оптимизировать уже существующие.

На данный момент существуют такие виды обессеривания, как гидроочистка, каталитическое окисление меркаптанов, щелочная и серноокислая экстракция. Серноокислая экстракция является одной из традиционных и широко применяемых технологий очистки топлив от сернистых соединений. Экономическая составляющая этого процесса является самой выгодной из всех имеющихся, так как стоимость экстрагента является незначительной, процесс проходит при естественном давлении и температуре, не требует сложного технологического оборудования и катализаторов [1–5].

Именно поэтому целью данного исследования являлась оптимизация технологии серноокислой экстракции.

Процесс экстракции серосодержащих соединений (в основном сульфидов) из нефтяных дистиллятов растворами серной кислоты характеризуется высокой селективностью, экстрагент стабилен при многократном использовании, отличается высокой плотностью, что обеспечивает быстрое и четкое разделение фаз, а также доступностью и

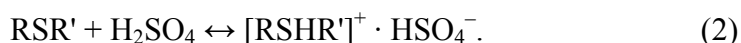
низкой стоимостью, экономические показатели процесса можно улучшить при дальнейшем выделении и последующем окислении серосодержащих соединений из экстрагента.

Механизм сернокислой экстракции включает в себя реакции, представленные ниже [3].

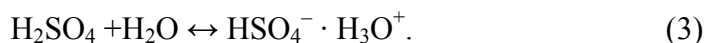


Реакция образования оксониевого соединения характеризуется низкой энергией активации и зависит от пространственных затруднений.

Экстракция сульфидов проводится комплексообразованием с 86–91%-ной серной кислотой:



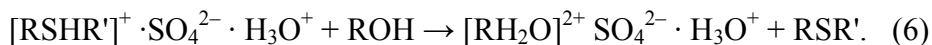
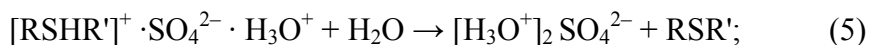
При использовании 86%-ной серной кислоты в растворе находятся ионные пары, образующиеся при диссоциации – гидратации молекул кислоты:



Гидросульфат гидроксония является кислотой Льюиса, образующей с сульфидами сульфоксониевые соединения без их сульфидирования:



Оксониевые соединения легко разрушаются с выделением исходных сульфидов при добавлении 0,3–0,9 объемов воды или спиртов на один объем оксониевых соединений:



Объектом исследования являлись прямогонные фракции дизельного топлива, выкипающие в интервале 190–360 °С, с содержанием серы 0,56 и 1,15 мас. %. В качестве экстрагентов были рассмотрены серная кислота с концентрацией 93 и 98 мас. %, а также техническая серная кислота с содержанием основного вещества 93 мас. % и органических примесей – 3 мас. %.

Температура экстракции составляла 25 °С. Схема лабораторной установки жидкостной экстракции представлена на рис. 1. Для анализа содержания сернистых соединений использовали рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор «Спектрон».

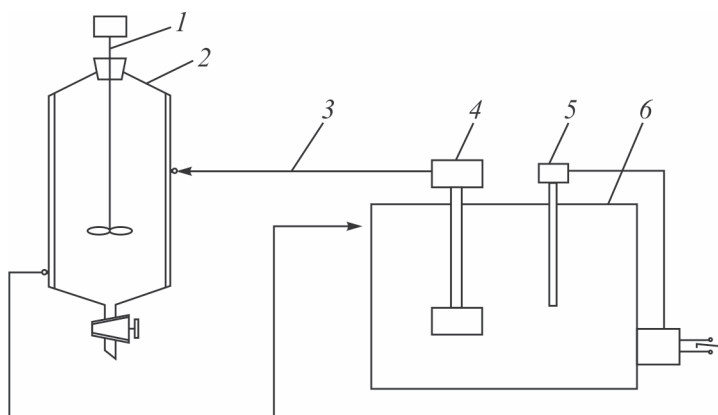


Рис. 1. Схема лабораторной установки жидкостной экстракции:
 1 – мешалка; 2 – экстрактор; 3 – вода; 4 – насос;
 5 – терморегулятор; 6 – термостат

В ходе работы были проанализированы зависимости содержания общей серы в очищенном топливе от времени экстракции и соотношения кислоты и дизельного топлива при использовании различных экстрагентов. Была рассмотрена как однократная экстракция, так и ступенчатая, заключающаяся в отделении отработанной кислоты через каждые 10 мин и добавлении свежей до того же массового соотношения с нефтепродуктом.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2–4.

Из представленных на рис. 2 данных видно, что с увеличением продолжительности экстракции повышается и степень очистки от сернистых соединений. В то же время чрезмерно длительная экстракция нецелесообразна, поскольку основное количество серы удаляется в первые 5–20 мин процесса. Также можно сделать вывод о том, что оптимальное время экстракции составляет порядка 30 мин.

Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что с увеличением концентрации серной кислоты остаточное содержание серы во фракции дизельного топлива снижается. Следует отметить, что при одной и той же концентрации кислот (93 мас. %) воздействие технической кислоты, содержащей небольшие количества органических веществ, более эффективно (см. рис. 2, 3).

Это может быть объяснено тем, что с ростом концентрации H_2SO_4 увеличивается скорость экстракции серосодержащих веществ из фракции дизельного топлива (согласно закону действующих масс). Улучшенное извлечение соединений серы в присутствии небольшого количества углеводов в серной кислоте описано в литературе [6–10].

В случае применения ступенчатой экстракции (рис. 4) возможно достижение значительно меньшего остаточного содержания серы по сравнению с однократной экстракцией, однако при таком подходе существенно повышается удельный расход серной кислоты.

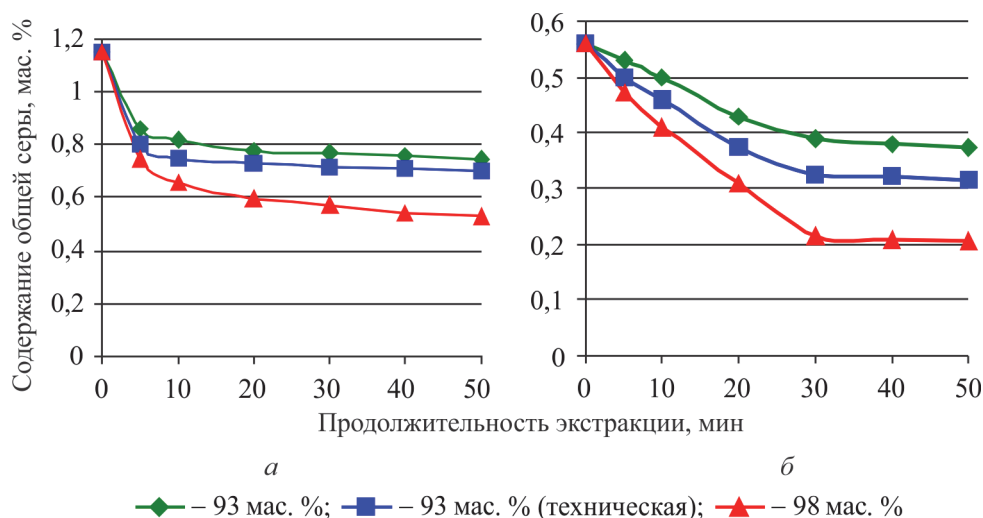


Рис. 2. Зависимость общего содержания серы после экстракции от ее продолжительности при использовании в качестве экстрагента кислоты с различной концентрацией в ходе очистки фракции с исходным содержанием серы 1,15 мас. % (а) и 0,56 мас. % (б) (содержание кислоты в смеси с нефтепродуктом – 20 мас. %)

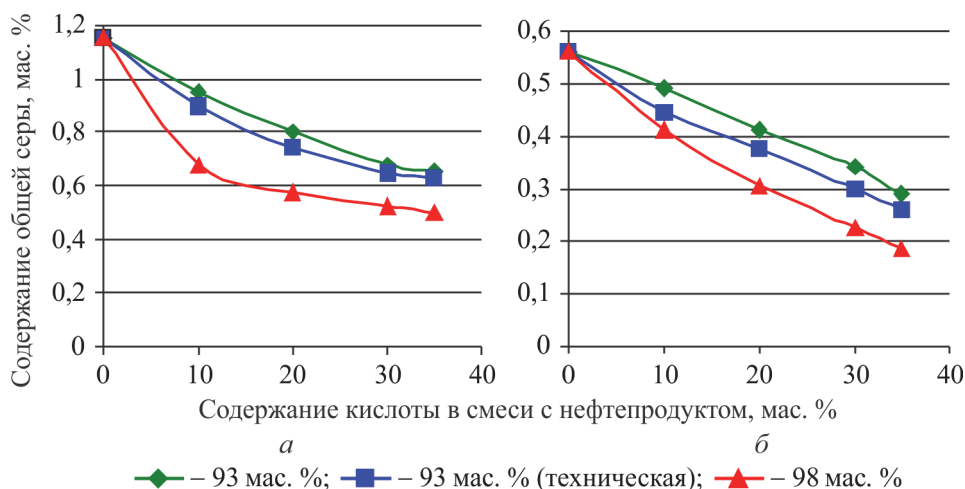


Рис. 3. Зависимость общего содержания серы после экстракции от содержания кислоты в смеси с нефтепродуктом при использовании в качестве экстрагента кислоты с различной концентрацией в ходе очистки фракции с исходным содержанием серы 1,15 мас. % (а) и 0,56 мас. % (б) (продолжительность экстракции – 30 мин)

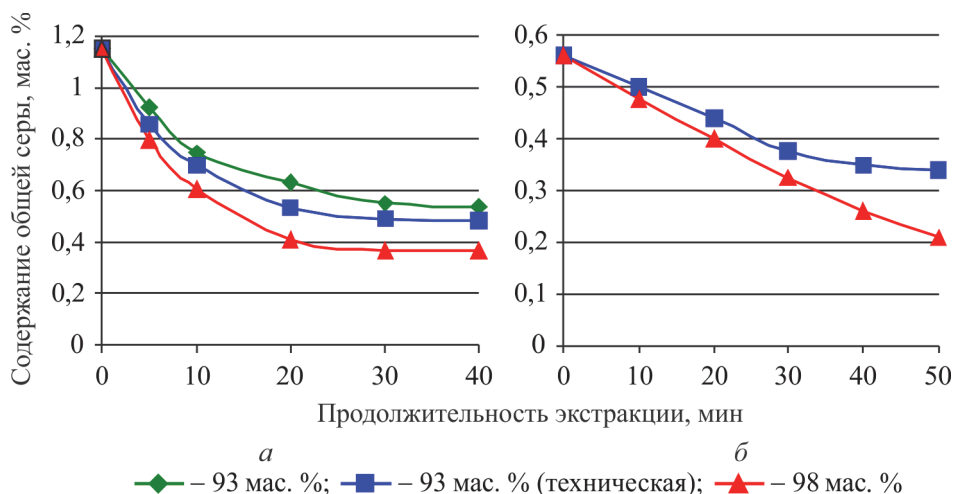


Рис. 4. Зависимость общего содержания серы после экстракции от ее продолжительности при использовании в качестве экстрагента кислоты с различной концентрацией в ходе очистки фракции с исходным содержанием серы 1,15 мас. % (а) и 0,56 мас. % (б) методом ступенчатой экстракции (содержание кислоты в смеси с нефтепродуктом – 20 мас. %)

Таким образом, наиболее эффективны и экономически выгодны следующие параметры экстрактивного извлечения серы из фракции дизельного топлива: экстрагент – техническая серная кислота (концентрация 93 мас. %), время экстракции 20–30 мин, содержание кислоты в смеси с нефтяной фракцией – 20 мас. %. При данных параметрах возможно достижение остаточного содержания серы, полностью удовлетворяющего нормам ГОСТ 305–82 на дизельное топливо вида I (при использовании малосернистого исходного продукта) или вида II (в случае содержания серы в исходном топливе более 0,6 мас. %).

Список литературы

1. Гайле А.А., Сайфиудинов Б.М. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива. – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2009. – 112 с.
2. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.
3. Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д. Селективные растворители. Разделение и очистка углеводородсодержащего сырья. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 736 с.

4. Гайле А.А., Вершинин А.В. Мини-НПЗ. Проблемы, перспективы, технологии нефтепереработки. – СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2010. – 192 с.

5. Малотоннажная переработка нефти, газа и газоконденсата / А.А.Гайле, В.В. Колесов, В.Н. Чистяков, Ю.А. Цхведиани, Б.М. Сайфидинов; под ред. д-ра хим. наук, проф. А.А. Гайле. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 336 с.

6. Экстракционная очистка высокосернистой дизельной фракции от сераорганических соединений и ароматических углеводородов / А.А. Гайле, Б.М. Сайфидинов, Л.Л. Колдобская, В.В. Колесов // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 3. – С. 465–474.

7. Гайле А.А., Сайфидинов Б.М., Колдобская Л.Л. Экстракционная очистка дизельного топлива от сераорганических соединений и ароматических углеводородов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 3. – С. 11–15.

8. Растворимость асфальтосмолопарафиновых отложений в сернисто-ароматическом экстракте дизельной фракции / А.А. Гайле, Л.П. Зайченко, Б.М. Сайфидинов, Л.Л. Колдобская // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 9. – С. 3–4.

9. Сайфидинов Б.М., Шарипов А.Х. Извлечение концентрата сульфоксидов серной кислотой из окисленной дизельной фракции нефтей южного Узбекистана // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 5. – С. 28–31.

10. Сайфидинов Б.М., Шарипов А.Х. Окисление сульфидов дизельной фракции южно-узбекской нефти пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 9. – С. 17–19.

References

1. Gaile A.A., Saifidinov B.M. Al'ternativnyie negidrogenizatsionnyie metody povysheniya kachestva dizel'nogo topliva [Alternative non-hydrogenative ways to increase diesel fuel quality]. St.-Petersburg: Sankt-Peterburgskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii institut (tekhnologicheskii universitet), 2009, 112 p.

2. Ryabov V.D. Khimiya nefti i gaza [Chemistry of oil and gas]. Moscow: Tekhnika, TUMA GRUPP, 2004, 288 p.

3. Gaile A.A., Somov V.E., Zalishchevskii G.D. Selektivnyie rastvoriteli. Razdelenie i ochistka uglevodorodsoderzhashchego syr'ya [Selective solvents. Separation and refinement of hydrocarbon feedstock]. St.-Petersburg: KHIMIZDAT, 2008, 736 p.

4. Gaile A.A., Vershinin A.V. Mini-NPZ. Problemy, perspektivy, tekhnologii neftepererabotki [Mini oil processing plants. Oil processing problems, perspectives and technologies]. St.-Petersburg: Sankt-Peterburgskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii institute (tekhnologicheskii universitet), 2010, 192 p.

5. Gaile A.A., Kolesov V.V., Chistyakov V.N., Tskhvediani Yu.A., Saifidinov B.M. Malotonnazhnaya pererabotka nefti, gaza i gazokondensata [Small scale processing of oil, gas and gas condensate]. Ed. A.A. Gaile. St.-Petersburg: KHMIZDAT, 2010, 336 p.

6. Gaile A.A., Saifidinov B.M., Koldobskaya L.L., Kolesov V.V. Ekstraktsyonnaya ochistka vysokosernistoi dizel'noy fraktsii ot seraorganicheskikh soedinenii i aromaticeskikh uglevodorodov [Extractive removal of organosulfurous and aromatic compounds from diesel fuel with high sulfur content]. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2010, vol. 83, no. 3, pp. 465–474.

7. Gaile A.A., Saifidinov B.M., Koldobskaya L.L. Ekstraktsyonnaya ochistka dizelnogo topliva ot seraorganicheskikh soedinenii i aromaticeskikh uglevodorodov [Extractive removal of organosulfurous and aromatic compounds from diesel fuel]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2011, no. 3, pp. 11–15.

8. Gaile A.A., Zaichenko L.P., Saifidinov B.M., Koldobskaya L.L. Rastvorimost' asfal'tosmoloparafimovyykh otlozhenii v sernistoaromaticeskome ekstrakte dizel'noi fraktsii [Solubility of asphaltene-resin-paraffine deposits in aromatic sulfurous diesel fuel extract]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2011, no. 9, pp. 3–4.

9. Saifidinov B.M., Sharipov A.H. Izvlechenie kontsentrata sul'foksidov sernoi kislotoi iz okislennoi dizel'noi fraktsii neftei iuzhnogo Uzbekistana [Extraction of sulfoxide concentrate from oxidized diesel oil fraction from southern Uzbekistan oils with sulfuric acid]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2010, no. 5, pp. 28–31.

10. Saifidinov B.M., Sharipov A.H. Okislenie sul'fidov dizel'noi fraktsii iuzhno-uzbekskoi nefti peroksidom vodoroda v prisutstvii karbonil'nykh soedinenii [Oxidation of sulfides in diesel oil fraction from southern Uzbekistan oils with hydrogen peroxide in the presence of carbonyl compounds]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2010, no. 9, pp. 17–19.

Получено 15.06.2013

Об авторах

Тархов Леонид Геннадьевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tlg@pstu.ru).

Сибирияков Кирилл Александрович (Пермь, Россия) – студент кафедры «Химические технологии» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: tlg@pstu.ru).

About the authors

Tarkhov Leonid Gennad'evich (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: tlg@pstu.ru).

Sibiryakov Kirill Aleksandrovich (Perm, Russian Federation) – Student, Department of Chemical technology, Perm National Research Polytechnic University (Komsomolsky av., 29, Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: tlg@pstu.ru).