

СЕРАОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ, МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И МОДИФИКАЦИИ

Х. Э. ХАРЛАМПИДИ

Казанский государственный технологический университет

SULFUR-ORGANIC OIL COMPOUNDS. REFINING AND MODIFICATION METHODS

Kh. E. KHARLAMPIDI

Modern methods of extracting oil from sulfur-organic compounds occurring both with and without rupturing its structure are considered.

Рассмотрены современные методы очистки нефти от сераорганических соединений, протекающие как с разрушением, так и без разрушения их структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших задач комплексной переработки нефти – выделение и квалифицированное использование ее гетероатомных компонентов. Сера является важнейшим из гетероэлементов, присутствующих в нефтях, концентрация ее изменяется от сотых долей до 6–8%, в редких случаях достигая 9,6%, а иногда даже 14% [1]. В малых количествах в нефтях часто присутствуют свободная сера и сероводород. Основная часть серы в нефти представлена в виде ее сераорганических соединений (меркаптанов (RSH)), сульфидов (RSR'), дисульфидов (RSSR'), циклических сульфидов ($C_nH_{2n}S$). Доля сернистых и высокосернистых нефтей России в общем балансе добычи составляет две трети. Например, в 1 млн т западносургутской нефти содержится 14,1 тыс. т сульфидов, в том числе 13,8 тыс. т во фракциях, выкипающих при температуре от 200 до 400°C [2].

Существующие промышленные методы переработки сернистых нефтей и их фракций в основном связаны с разрушением сераорганических соединений и удалением их из топлив. На нефтеперерабатывающих заводах очистка нефтепродуктов производится на установках гидроочистки, в результате которой образуется сероводород. Это исключает возможность использования природных сераорганических соединений. В тех случаях, когда на нефтеперерабатывающих заводах отсутствуют установки по гидроочистке, содержание сернистых соединений в дизельном топливе намного превышает требования ГОСТа (0,2 мас. %). Зарубежное дизельное топливо содержит 0,05 мас. % S, и в будущем предусматривается снизить содержание серы до 0,005 мас. %.

В мире ежегодно вместе с нефтепродуктами сжигается около $4 \cdot 10^7$ т серы. В пересчете на продукты сгорания это составляет примерно $8 \cdot 10^7$ т диоксида серы или $1,2 \cdot 10^8$ т серной кислоты и приводит к выпадению “кислотных дождей” и росту заболеваний населения [1]. Кроме того, сернистые соединения, присутствующие в нефтепродуктах, резко ухудшают эксплуатационные

www.issep.rssi.ru

качества топлив и масел, вызывают коррозию аппаратуры, снижают активность антидетонаторов и антиокислительную стабильность топлива, повышают склонность к смолообразованию крекинг-бензинов. Между тем органические соединения серы (ОСС) можно извлечь из нефтепродуктов в виде концентратов, а также нефтяных сульфоксидов и сульфонов и использовать в различных отраслях народного хозяйства. Нефтяные концентраты могут служить основой для получения солей алкан- и хлорсульфоновых кислот, обладающих высокой поверхностной активностью и пенообразующей способностью, для приготовления многофункциональных присадок, улучшающих антиокислительные, антикоррозионные и иные свойства смазочных масел.

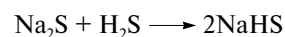
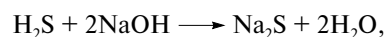
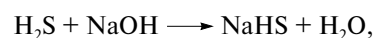
Сульфоксиды являются высокоэффективными экстрагентами солей металлов, органических и неорганических кислот, фенолов, фторореагентами полиметаллических руд, пластификаторами полимерных материалов. Сульфоны являются препаратами для лечения грибковых заболеваний животных, а также используются как высокоэффективные репелленты.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

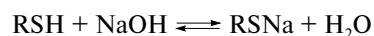
Очистка нефтепродуктов от серы связана с постоянным повышением требований к качеству моторных и печных топлив и с решением вопросов охраны окружающей среды. Дистилляты, получаемые в процессах переработки нефти, отличаются между собой количеством и составом сернистых соединений. Так, групповой состав органических соединений серы, выделенных из средних фракций арланской нефти, показал, что меркаптаны в них практически отсутствуют, и 85–95% соединений представлены циклическими насыщенными сульфидами, а также полиалкилзамещенными и циклоалкилзамещенными тиофенами, диалкилсульфидами, бензотиофенами, тиаинданами и алкилциклоалкилсульфидами, суммарное содержание которых не превышает 15%. В дизельной фракции ромашкинской нефти преобладают би-, три-, политиацикланы и ароматические сульфиды [2], поэтому методы и условия их очистки различны.

Легкие фракции (бензино-лигроиновые) содержат преимущественно низкомолекулярные сернистые соединения, часть из которых представлена сероводородом и легкими меркаптанами. Сероводород и меркаптаны, а также часть остальных сернистых соединений можно удалить сравнительно простыми по технологическому оформлению химическими методами (например, щелочной очисткой).

При щелочной очистке сероводород реагирует с образованием кислых и средних солей:



Меркаптаны дают при взаимодействии со щелочью меркаптиды:



К недостаткам щелочной очистки следует отнести безвозвратную потерю дорогого реагента и образование трудноутилизуемых сернисто-щелочных стоков.

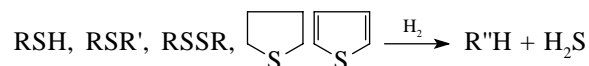
Более тяжелые фракции (керосиновые, фракции дизельного топлива, вакуумный газойль) содержат в основном циклические и полициклические высокомолекулярные сернистые соединения, для удаления которых требуется глубокая и сложная очистка.

В общем случае методы очистки нефти и нефтяных дистиллятов можно разделить на две группы: 1) способы, связанные с разрушением сераорганических соединений и удалением их из топлив; 2) способы селективного извлечения органических соединений серы с одновременной очисткой нефтяных фракций.

Первая группа методов включает: 1) адсорбционно-каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии адсорбентов и катализаторов; 2) обессеривание нефти и нефтепродуктов с помощью микроорганизмов. Вторая группа методов включает: 1) экстракционные методы; 2) способы окислительно-гидроочистки.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРООЧИСТКА

Каталитическая гидроочистка, основанная на селективном гидрогенолизе C–S-связей, протекает с образованием сероводорода и углеводородов и позволяет снизить содержание серы на 85–97%. Гидрогенолиз является характерной реакцией для всех групп органических соединений серы (ОСС):

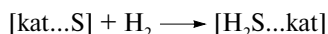
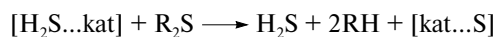
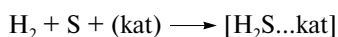


Скорость гидрирования ОСС увеличивается в ряду меркаптаны > дисульфиды > сульфиды ≈ тиофаны > тиофены, что соответствует их стабильности. При изменении условий гидрогенолиза – увеличении давления водорода, повышении активности катализатора, изменении температуры – гидрирование ОСС протекает эффективно с образованием соответствующих углеводородов и сероводорода.

Катализаторами гидродесульфирования ОСС являются оксиды или сульфиды кобальта, молибдена,

вольфрама, никеля, железа или их смеси на оксиде алюминия.

В Институте химии нефти Сибирского отделения РАН предложена схема реакции ОСС с сульфидированными $Al_2O_3-CoO-MoO_3$ -катализаторами (kat):

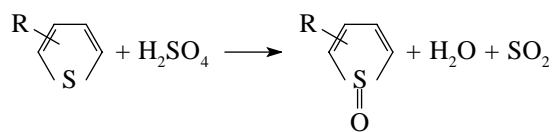
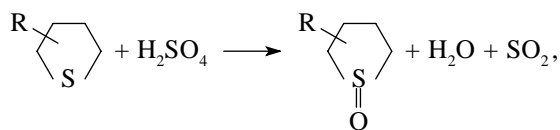
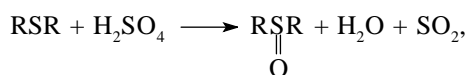
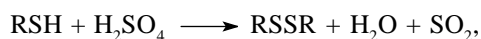


Процесс гидрообессеривания нефтяных фракций сопровождается реакциями гидрокрекинга, дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Процесс гидроочистки легких и средних дистиллятов весьма эффективен и широко используется в промышленности; основные трудности возникают при гидроочистке тяжелых фракций и остатков нефти. Успешное развитие процессов гидрообессеривания остаточного сырья определяется достижениями в области создания катализаторов.

Биодесульфуризация. Микробная десульфуризация нефти включает аэробные и анаэробные трансформации ОСС, ведущие к образованию легкоудаляемых водорастворимых продуктов. При этом главное условие состоит в избирательном удалении серы без деструкции остальных компонентов нефти. Передовые позиции в создании промышленной биотехнологии десульфуризации занимают американские и японские фирмы.

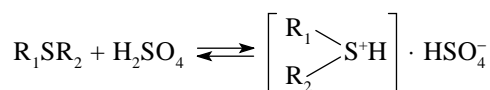
Наиболее эффективным физико-химическим методом обессеривания является экстракция ОСС минеральными и органическими кислотами. Этот способ представляет интерес для получения товарных продуктов – сернистых концентратов. При этом очищенные нефтепродукты получаются побочно.

Сернокислотная очистка. Это один из наиболее старых методов очистки нефтепродуктов, заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством серной кислоты (90–93% H_2SO_4) при обычной температуре. Концентрированная серная кислота – сильный окислитель, поэтому ОСС сульфидуются и окисляются [1]: меркаптаны до дисульфидов, сульфиды до сульфоксидов, тиофаны и тиофены до сульфоксидов.

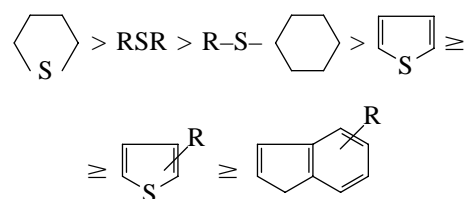


Механизм взаимодействия алифатических и циклических сульфидов заключается в образовании кислых сульфатов сульфониевых солей.

Сераорганические соединения, являясь слабыми основаниями, легко образуют с серной кислотой сульфониевые соединения.



Реакция протонизации ОСС с серной кислотой – процесс экзотермический, ограничиваемый термодинамическим равновесием. Существенное влияние на процесс оказывают температура, природа протонноакцептора и растворителя. Протонноакцепторная способность снижается с ростом молекулярной массы ОСС в ряду



Следует отметить, что применение концентрированной серной кислоты для удаления сернистых соединений затруднительно, так как наряду с комплексобразованием сернистых соединений происходят нежелательные процессы окисления, осмоления, сульфирования и растворения сернистых соединений в кислоте, в результате чего часть их разрушается, а другая безнадежно теряется в виде высокополимерных продуктов. Поэтому для выделения сернистых соединений из нефти и нефтепродуктов применяется не концентрированная, а 50–80%-ная серная кислота. К недостаткам метода следует отнести деструкцию и потерю сульфидов, а также большой расход серной кислоты. Для получения 1 кг концентрата сульфидов требуется около 13–16 кг концентрированной серной кислоты. Более эффективным экстрагентом является хлорная кислота. Однако взрывоопасность и высокая стоимость хлорной кислоты не позволяют ей конкурировать с серной кислотой.

В качестве экстрагентов применяются также фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, жидкий сернистый ангидрид, сульфолан, фтористый водород. Степень экстракции сернистых соединений в значительной мере определяется их природой. Действие всех экстрагентов

основано на слабом диполь-дипольном взаимодействии между полярными молекулами экстрагента и ОСС.

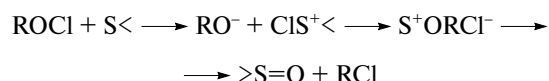
Наряду с экстракционными методами в практике, особенно в лабораторной, широко применяются сорбционные методы выделения сернистых соединений, основным из которых является метод адсорбционной хроматографии. В качестве адсорбентов используют силикагели, окись алюминия, глинистые минералы. Адсорбционная активность ОСС увеличивается в ряду тиофены > алифатические меркаптаны > алифатические дисульфиды > ароматические и циклические тиолы > ароматические дисульфиды > алифатические и циклические сульфиды.

Методы окисления. Эти методы основаны на модификации функциональных групп и издавна использовались для удаления сернистых соединений из нефтепродуктов, что связано с легкостью отделения углеводородов от кислородсодержащих продуктов окисления соединений серы. Перспективность метода окисления обусловлена возможностью практического использования образующихся сульфоксидов и сульфонов.

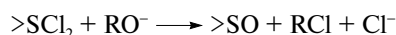
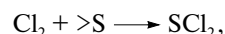
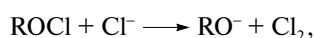
Возможность получения сульфоксидов и сульфонов из нефтяного сырья основывается на исследовании относительной окисляемости двухвалентной серы и углеводородов разных групп, которые показали, что окислительные потенциалы сульфидов значительно ниже окислительных потенциалов ароматических углеводородов и циклических сульфидов. Это способствует более быстрому их окислению до сульфоксидов и сульфонов.

Используют два способа получения нефтяных сульфоксидов и сульфонов. По первому способу из исходной нефтяной фракции экстракцией избирательными растворителями выделяют концентрат сульфидов, а затем подвергают его окислению до сульфоксидов или сульфонов. По второму способу окисляют сульфиды непосредственно в нефтяной фракции и извлекают сульфоксиды методом жидкостной экстракции.

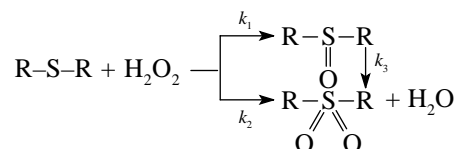
Нефтяные сульфиды подвергаются окислению различными окислителями, такими, как серная кислота, азотная кислота, персульфат калия, окислы азота, гипохлориты, надкислоты, гидропероксиды, пероксид водорода, озон и молекулярный кислород. Например, при окислении сульфидов *трет.*-бутил-, изобутил- или изопропилгипохлоритом реакция идет через стадию образования галосульфониевых солей:



и/или



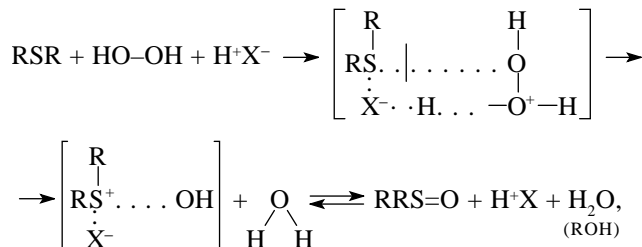
В зависимости от условий реакции и природы применяемого окислителя протекают последовательно-параллельные реакции окисления ОСС:



Использование многих из названных окислителей может быть неприемлемо в промышленности из-за низкой селективности, малых выходов целевых продуктов, побочных явлений или ограниченно приемлемо из-за недоступности и дороговизны окислителя.

Наиболее разработан для промышленной реализации серноокислотный способ получения сульфоксидов. Окисление проводят 30%-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Однако до настоящего времени этот способ не нашел реализации в связи с образованием большого количества смол и кислых стоков.

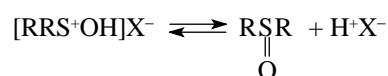
Более целесообразным вариантом окисления сульфидов является проведение реакции в среде растворителей, которая протекает по следующему механизму:



где H^+X^- – полярный растворитель или кислота.

Окисление сульфидов идет в тройном комплексе сульфид–окислитель–растворитель (кислота). Окислитель в этом комплексе сильно поляризован растворителем и сульфидом. За счет образования связи кислород–сера разрывается связь $-\text{O}-\text{O}-$ в окислителе и потенциально образуется катион (OH^+) , который с переносом заряда присоединяется к сере сульфида, образуя частицу $[\text{R}_1\text{RS}^+\text{OH}]\text{X}^-$, существующую только в растворителе в более или менее устойчивом состоянии.

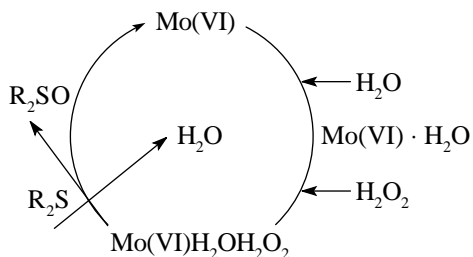
Разрыв связи $-\text{O}-\text{O}-$ пероксида (гидропероксида) в тройном комплексе тем вероятнее, чем устойчивее в данных условиях комплекс $[\text{RRS}^+\text{OH}]\text{X}^-$ в данном растворителе:



Разработанный метод получения нефтяных сульфоксидов путем окисления нефтяных сульфидов в среде растворителей имеет один общий недостаток — это высокая концентрация растворителя и трудность отделения их от реакционной массы.

Наиболее приемлемым и технологичным является метод, основанный на окислении сульфидов H_2O_2 и гидропероксидами в присутствии доступных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность и скорость процесса, а также создание простой технологии получения и выделения сульфоксидов. Окисление сульфидов гидропероксидами проводят в присутствии соединений переходных металлов. Предпочтительно применение молибденовых, ванадиевых, хромовых и титановых катализаторов. По каталитической активности металлы можно расположить в ряд $Mo > V > Ti > Cr$. Окисление нефтяных сульфидов в присутствии комплексного молибденового катализатора обеспечивает высокую скорость и селективность процесса получения нефтяных сульфоксидов, сульфонов и очистки дизтоплива от сернистых соединений до 50% мас.

Обобщенная схема каталитического окисления сульфидов, вероятно, описывается следующей последовательностью реакций:



Реакционная способность в реакции окисления падает в ряду $R_2S > R_2SO > R_2SO_2$, что можно объяс-

нить снижением электрофильности атома серы с последовательным введением в молекулу субстрата атомов кислорода.

Можно полагать, что перспективность методов очистки нефтяных фракций от сернистых соединений в большей степени будет определяться возможностью их квалифицированного использования в промышленном масштабе. Поиск путей использования сераорганических соединений нефтяного происхождения, в частности сульфидов, сульфоксидов и сульфонов, будет развиваться в двух направлениях: 1) по линии утилизации этих соединений и их функциональных производных как биологически активных веществ; 2) в направлении использования полезных химических, физических и физико-химических свойств таких соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Большаков Г. Ф.* Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 243 с.
2. *Ляпина Н. К.* Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. М.: Наука, 1984.

Рецензент статьи Г. В. Лисичкин

* * *

Харлампий Эвклидович Харлампиди, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой общей химической технологии Казанского государственного технологического университета, лауреат государственной премии по науке и технике Республики Татарстан. Область научных интересов — исследования в области кинетики, катализа и механизма органических реакций, моделирование и оптимизация промышленных процессов. Автор более 160 научных трудов и одного учебника для вузов.