

УДК 665.7.033.52

В.И. Жолнеркевич, А.О. Шрубок, Е.И. Грушова

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ
ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ПРИСУТСТВИИ
ЛЕДЯНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

Исследовано влияние температуры в реакциях окисления сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты. Показано, что повышение температуры способствует реакции окисления сульфидов и приводит к снижению содержания общей серы в масляных фракциях. Установлено, что эффективность удаления сульфидов зависит от условий проведения процесса.

Ключевые слова: масляный дистиллят, окисление, пероксид водорода, ледяная уксусная кислота.

V.I. Zholnerkevich, A.O. Shrubok, E.I. Grushova

**OXIDATION OF SULFIDES OF OIL FRACTIONS
BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE
OF GLACIAL ACETIC ACID**

The influence of temperature in the oxidation reactions of sulfides of oil fractions with hydrogen peroxide in the presence of glacial acetic acid is investigated. It is shown that an increase in temperature promotes the oxidation reaction of sulfides and leads to a decrease in the total sulfur content in oil fractions. It is established that the efficiency of sulfide removal depends on the conditions of the process.

Keywords: oil distillate, oxidation, hydrogen peroxide, glacial acetic acid.

Присутствие серы в масляных нефтепродуктах ухудшает их эксплуатационные характеристики и способствует быстрому выходу из строя оборудования, деталей машин и аппаратов, контактирующих с данными фракциями. Использование в процессах нефтепереработки различных видов сырья с высоким содержанием серы, с одной стороны, ужесточение норм, ограничивающих ее содержание в товарных продуктах, с другой, обуславливает необходимость совершенствования методов очистки углеводородных фракций от серы. Один из основных способов снижения содержания серы в нефтепродуктах является процесс гидроочистки [1], который требует использования дорогостоящих

катализаторов и водорода, а также строительства дополнительных установок по переработке образующегося сероводорода. В связи с этим, поиск и разработка иных способов очистки углеводородных фракций от соединений серы является актуальной задачей.

Одним из возможных вариантов удаления серы считается технология окислительного обессеривания вакуумного газойля и масляных фракций. Эта технология представляет интерес как более дешевый и менее затратный способ, чем гидроочистка [2–4]. Преимущество данного способа заключается в более мягких условиях, т.е. его можно осуществлять при комнатной температуре и атмосферном давлении. Непосредственное выделение сульфидов из масляных фракций является сложной задачей, т.к. они имеют близкую полярность с углеводородами, однако окисление сульфидов в сульфоксиды приводит к изменению полярности и растворимости последних в полярных растворителях, что облегчает их выделение обычной экстракцией [5]. Среди всех окислительных реагентов пероксид водорода показал себя как наиболее подходящий окислитель, поскольку он имеет самый высокий процент активного кислорода (47,1 %). Преимуществами его использования являются относительно невысокая стоимость, экологичность и доступность [6]. К недостатку использования пероксида водорода в качестве окислителя можно отнести низкую скорость окислительной реакции. Для нивелирования указанного недостатка можно использовать различные промоторы к пероксиду водорода, например, эффективными добавками являются карбонильные соединения, существенно ускоряющие процесс окисления. Кислоты способствуют поляризации О-О связи пероксида водорода и ускоряют реакции вследствие понижения энергии активации переходного состояния [7]. В связи с этим, целью работы было изучение влияния температуры окисления сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты на эффективность очистки от серосодержащих соединений.

Объектами исследования являлись продукты окисления вакуумного дистиллята. В качестве сырья использовали вакуумный дистиллят ВД-4, полученный вакуумной перегонкой мазута на ОАО «Нафтан». Окисление вакуумного дистиллята осуществляли смесью 30-ого % водного пероксида водорода и ледяной уксусной кислоты в соотношении 3 : 2 соответственно. Окисление проводили при температурах 40, 60 и 80 °С в трехгорлой колбе, снабженной

мешалкой (скорость перемешивания – 2500 об/мин), обратным холодильником и термометром. Окислитель после достижения заданной температуры сырья вводили при перемешивании из капельной воронки в количестве 5 мас. % по сырью [8]. После введения всего количества окислителя реакцию массу при перемешивании выдерживали в течение 60 мин. Водную фазу, содержащую уксусную кислоту и остатки непрореагировавшего пероксида водорода, удаляли путем отстаивания, а затем промывали водой в соотношении окисленная система : вода равном 1 : 1.

Для оценки эффективности процесса удаления серосодержащих соединений из вакуумного дистиллята определяли общее содержание серы в исходном сырье и продуктах окисления. Анализ сернистых соединений проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре HORIBA SLFA-20. Изменение структурно-группового состава вакуумного дистиллята в процессе окисления оценивали методом ИК-спектроскопией, ИК-спектры полученных образцов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра (ФСМ 1202 ООО «Инфраспек») в интервале волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Определение показателя преломления объектов исследования осуществлялось по ГОСТ 18995.2-73, кинематической вязкости по ГОСТ 33-2000, плотности по ГОСТ 3900-85. Основные показатели исходного сырья и окисленных продуктов приведены в таблице.

Основные показатели масляных фракций

Показатель	ВД-4	Окисленный ВД-4		
		40 °С	60 °С	80 °С
Показатель преломления, n_D^{50}	1,4824	1,4831	1,4836	1,4836
Содержание общей серы, S , ppm	10105	10086	9950	9632
Молекулярная масса, г/моль	384,33	405,85	447,36	456,08
Кинематическая вязкость при 40 °С, ν_{40} , мм ² /с	143,96	143,60	147,36	150,44
Кинематическая вязкость при 70 °С, ν_{70} , мм ² /с	35,88	35,50	35,99	36,73
Вязкостно-температурная характеристика, ν_{40}/ν_{70}	4,01	4,04	4,09	4,10
Относительная плотность ρ_4^{20} , г/см ³	1,0226	1,0228	1,0246	1,0463

Сопоставление полученных результатов окисления вакуумного дистиллята позволило установить следующее:

наблюдается снижение общего содержания серы в продуктах окисления. С повышением температуры окисления содержание серы снижается на 4,7 %. По-видимому, это связано с окислением серосодержащих соединений сначала до сульфоксидов, а затем до сульфонов, которые, как известно, эффективнее удаляются полярным растворителем, чем исходные соединения серы.

Увеличение вязкости связано с образованием в процессе окисления карбоновых кислот, они имеют сильную полярность и способность к взаимодействию со смолами и асфальтенами, что приводит к увеличению количества тяжелых компонентов и, следовательно, возрастанию вязкостно-температурной характеристики с 4,01 до 4,10. Как следствие, возрастает относительная плотность окисленных образцов.

На ИК-спектрах масляных фракций после окислительной обработки появляются характерные для –COOH групп полосы в области 1750 см^{-1} . Кроме того, в спектрах можно обнаружить полосы, характерные для –SO и –SO₂ групп (750 и 1220 см^{-1} соответственно), которые возникают при окислении сероорганических соединений.

Результаты проведенных исследований показали, что окисление пероксидом водорода в присутствии ледяной уксусной кислоты вакуумного дистиллята позволяет снизить содержание общей серы в масляной фракции, что в дальнейшем скажется на эффективности процесса селективной очистки и, как следствие, на качестве получаемых товарных масел.

Список литературы

1. Окислительное обессеривание углеводородного сырья / А.В. Акопян, Р.А. Федоров, Б.В. Андреев, А.В. Тараканова, А.В. Анисимов, Э.А. Караханов // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91, № 4. – С. 457–471.
2. Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р., Шарипов А.Х. Двухстадийная очистка масляных фракций от сульфидов // Нефтехимия. – 2007. – Т. 47, № 2. – С. 143–146.
3. Окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода в присутствии карбонильных соединений / А.Х. Шарипов, И.Р. Нигматуллин, В.Р. Нигматуллин, Р.Р. Мухамедова // Нефтехимия. – 2008. – Т. 48, № 6. – С. 462–466.

4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 4. – С. 32–40.
5. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Каталитическое окисление сульфидов масляных фракций пероксидом водорода // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 5. – С. 351–354.
6. Снижение содержания серы в сланцевой нефти методом окислительного обессеривания / А.В. Акопян, Ю.С. Кардашева, Е.А. Есева, Д.А. Плотников // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56, № 5. – С. 545–548.
7. Денисов Е.Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе // Итоги науки и техники. Сер. Кинетика и катализ. М.:ВИНИТИ. – 1981. – Т. 9. – С. 157.
8. Патент 2243986. Способ очистки масляных фракций / Нигматуллин В.Р., Шарипов В.А. Нигматуллин И.Р.

Об авторах

Жолнеркевич Вероника Игоревна – аспирант кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: zholnerkevichv@mail.ru

Шрубок Александра Олеговна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: shrubok@belstu.by

Грушова Евгения Ивановна – доктор технических наук, профессор кафедры «Нефтегазопереработка и нефтехимия», Белорусский государственный технологический университет, e-mail: grushova.e@mail.ru