

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

Химический факультет

Практическая работа

**«Окислительное обессеривание нефтяных фракций
различного структурно-группового состава»**

г. Москва

2013 г.

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая практическая работа предназначена для студентов 4-5 курсов химического факультета МГУ и магистрантов, обучающихся на химическом факультете. Цель работы – ознакомить студентов с методикой проведения окислительного обессеривания нефтяных фракций пероксидом водорода в присутствии пероксокомплексов металлов, а также с современными методами определения ультранизких количеств серы в дизельных фракциях.

Сера является важнейшим из элементов, присутствующих в нефтях в виде различных соединений. Основная часть серы в представлена в виде сераорганических соединений, таких как меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, циклические сульфиды. В нефти присутствуют также свободная сера и сероводород в небольших количествах. В высокосернистых нефтях общее содержание соединений серы может достигать до 8%, а иногда даже до 14%. Ужесточение требований к содержанию серы в моторных топливах стимулирует поиск новых путей очистки углеводородного сырья от сернистых соединений и совершенствование существующих технологий процессов обессеривания. В большинстве развитых стран в настоящее время приняты регламенты, в которых жестко ограничивается содержание серы в топливах [1, 2]. Так, содержание серы в бензине класса 5 (аналог Евро-5), согласно действующему Техническому регламенту [1] не должно превышать 10 ppm, в дизельном топливе - 50 ppm.

Из дизельного топлива сера обычно удаляется с помощью гидрообессеривания при 350-450°C и давлении водорода 3-7 МПа в присутствии нанесенных на оксид алюминия сульфидных Co-Mo- или Ni-Mo-катализаторов. Использование этой технологии позволяет снизить содержание серы в нефтяных фракциях до уровня 100-200 ppm. Более глубокая очистка достигается либо путем значительного увеличения давления водорода, либо путем проведения второй ступени очистки с применением катализаторов на основе благородных металлов. Поэтому поиски

альтернативных путей снижения содержания серы в моторных топливах постоянно ведутся российскими и зарубежными исследователями.

Для снижения содержания сернистых соединений в нефтяных фракциях в последние годы предложены различные варианты окислительного обессеривания в жидкой фазе [3]. Реакция проводится в двухфазной системе с использованием в качестве окислителя пероксида водорода. Продукты окисления выделяются либо экстрагированием полярными растворителями, либо очисткой на колонке, заполненной оксидом алюминия или силикагелем.

Пероксид водорода широко применяется для окисления органических соединений, причем многие реакции протекают с участием переходных металлов в качестве катализаторов. Основным преимуществом этого окислителя является то, что единственными побочными продуктами оказываются вода и кислород. Пероксокомплексы переходных металлов более эффективные окислители, чем пероксид водорода, поэтому катализируемые ими реакции приобретают всё большую синтетическую значимость. Окисление органических соединений пероксидом водорода, катализируемое соединениями переходных металлов, например, Nb^{5+} , V^{5+} и Mo^{6+} происходит через образование пероксокомплексов металлов. Некоторые пероксокомплексы металлов могут быть выделены и их можно использовать как стехиометрические окислители. Пероксокомплекс можно получать непосредственно в реакционной смеси в каталитических количествах добавлением пероксида водорода в раствор соли переходного металла в высшей степени окисления. В ходе реакции пероксокомплекс теряет активный кислород, выступая в роли окислителя, при добавлении H_2O_2 происходит его регенерация, поэтому его можно рассматривать и как катализатор. С помощью пероксокомплексов можно осуществлять окисление сульфидов, что может найти применение при окислительном обессеривании углеводородного сырья. Окисление индивидуальных сернистых соединений протекает с образованием соответствующих сульфоксидов и сульфонов с конечным образованием сульфонов (схема 1). Продукты окисления

экстрагируют диметилформамидом.

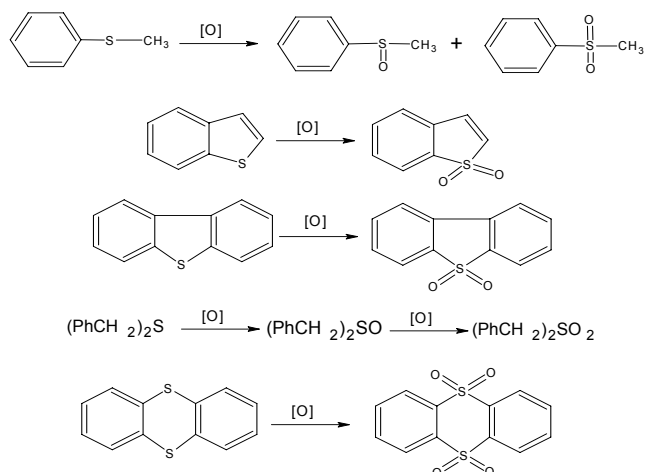


Схема 1. Образование продуктов окисления сернистых соединений

Задачей настоящей работы является проведение окислительного обессеривания дизельной фракции в присутствии пероксокомплексов переходных металлов – вольфрама и молибдена, а также определение содержания серы в конечном продукте.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Вещества, используемые в работе

- дизельная фракция т. кип. 178-342°C, содержание серы 7260 ppm;
- пероксид водорода 37%-ный водный раствор;
- вода дистиллированная;
- молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч.;
- вольфрамат натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки х.ч.;
- пиридин марки х.ч.;
- триэтилбензиламмоний бромид марки х.ч.;
- диметилформамид марки х.ч.;
- хлорид кальция марки х.ч.
- сульфат магния марки х.ч., прокаленный.

2. Оборудование:

- термостат с точностью регулирования температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$;

- анализатор Multi EA 3100 с флуоресцентным детектором HORIBA AP5A- 360 A;
- прибор для определения содержания серы в топливе Horiba;
- стеклянный реактор с рубашкой;
- холодильник обратный;
- воронка делительная;
- воронка химическая;
- колба коническая объемом 100 мл;
- шприц-дозатор.

3.Методика проведения окислительного обессеривания дизельной фракции

Разработанная методика предполагает подвергать окислительному обессериванию дизельные фракции различного происхождения и структурно-группового состава, имеющие с т.кип. 175-350°C и содержащие 0,05- 2,5% общей серы.

Окисление дизельной фракции пероксидом водорода проводят в стеклянном реакторе с рубашкой (рис.1). Необходимую температуру (40-80°C) в реакторе поддерживают при помощи термостата с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Для проведения окисления используют 15 г дизельной фракции. При постоянном перемешивании при комнатной температуре в реактор прибавляют соединение переходного металла (молибдат или вольфрамат натрия), поверхностно-активное вещество триэтилбензиламмоний бромид (или хлорид) и органический лиганд – пиридин (мольное соотношение сера : металл : пиридин = 100:1:1). Затем при помощи термостата содержимое реактора доводят до нужной температуры - 40-80°C и добавляют 37% водный раствор пероксида водорода (мольное соотношение сера: H_2O_2 = 1:2,4).

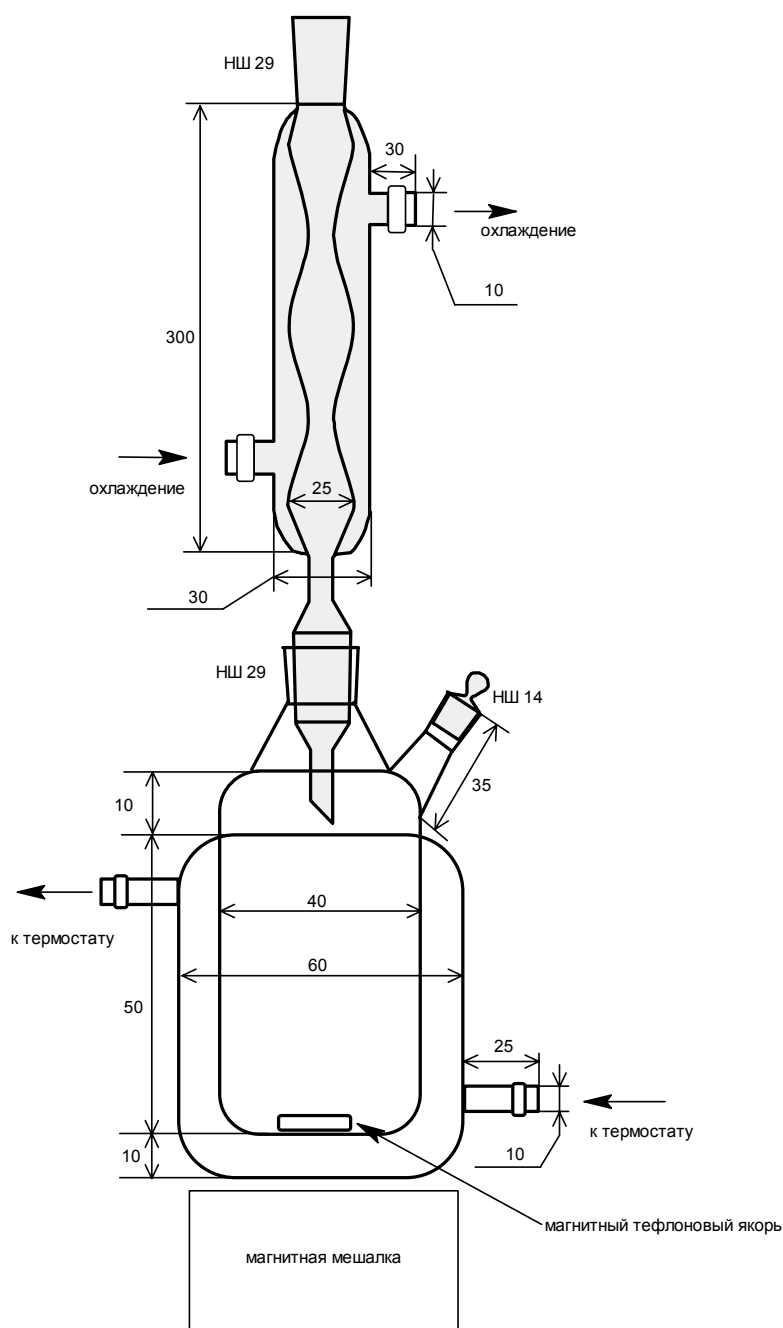


Рисунок 1. Реактор для проведения окислительного обессеривания в жидкой фазе.

Перемешивание реакционной смеси ведут в течение 2-8 часов. После окончания окисления реакционную смесь сливают из реактора, добавляют 15 мл дистиллированной воды, органическую фазу отделяют на делительной воронке и промывают два раза порциями по 15 мл диметилформамида, затем два раза порциями по 15 мл дистиллированной воды, после чего органическую фазу отделяют и высушивают прокаленным хлоридом кальция. Перед определением содержания серы образец отфильтровывают от хлорида кальция.

Определение содержания серы в образцах до и после обессеривания проводят на анализаторе Multi EA 3100 с флуоресцентным детектором HORIBA AP5A- 360 A, температура сжигания пробы 1050⁰С, скорость потока Ar = 200 мл/мин, O₂ = 200 мл/мин, масса пробы – 3 мг, время анализа- 20 мин.

Полученные результаты заносят в таблицу:

№ опыта	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Содержание серы в очищенной дизельной фракции, %
1			
2			
3			
4			

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза №826 от 18.10.2011 .
2. EN 590:2010, Automotive fuels – diesel – requirements and test methods.
3. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // Рос. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛII. - С. 32-40.

Методику составили:

Ст.н.с., к.х.н. Э.В. Рахманов

В.н.с., к.х.н. А.В. Тараканова

Задача разработана в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 –2013 годы»; Соглашение №8469 от 31.08.2012 г.