

УДК 503.3:67.08; 541.1+641.128

DOI: 10.15372/ChUR2023454

EDN: NTLMPW

Удаление серосодержащих соединений из дизельной фракции экстракционными системами на основе координирующих полярных растворителей и солей металлов

Н. С. КОБОТАЕВА¹, Т. С. СКОРОХОВА¹, О. С. АНДРИЕНКО²¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: nat@ipc.tsc.ru

²Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН,
Томск (Россия)

Аннотация

Осуществлен и изучен процесс удаления серосодержащих соединений из дизельной фракции с использованием экстракционных систем на основе координирующих полярных растворителей (диметилформамид и диметилсульфоксид) и солей металлов (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{TFA})_2$, $\text{Cu}(\text{TFA})_2$, где ТФА – трифторацетат). Установлено, что присутствие солей металлов в экстракционных системах увеличивает степень выделения серосодержащих соединений из дизельной фракции с 11 до 49 % и уменьшает содержание полициклических ароматических углеводородов на 33 %. Предполагается, что добавление солей металлов к растворителю усиливает акцепторные свойства последнего, что и проявляется в повышении его экстракционной способности.

Ключевые слова: экстракционное выделение серосодержащих соединений, полярные органические растворители, соли металлов

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие гетероатомных компонентов (O, S, N, металлы) в нефтяном сырье значительно осложняет технологию его переработки, снижаются срок действия и селективность катализаторов, ухудшаются эксплуатационные характеристики получаемых продуктов. Существенная часть компонентов сжигается в составе топлив, в результате в атмосферу выбрасываются оксиды серы, азота, металлов, что наносит непоправимый вред окружающей среде. Особое внимание уделяется содержанию серы и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в нефтяных фракциях, что связано с большой токсичностью продуктов сгорания. Высокие показатели содержания серы в добываемой в Рос-

сии нефти также являются одной из главных причин снижения ее конкурентоспособности на рынке сырья [1–3]. В связи с переходом нефтеперерабатывающей промышленности России на выпуск топлив, отвечающих европейским стандартам, необходимо усовершенствование процессов нефтепереработки, позволяющих получать экологически чистые дизельные топлива, отвечающие современным и перспективным требованиям.

Для удаления серы из дизельного топлива наибольшее распространение получил процесс гидроочистки на твердофазных катализаторах. Однако для маленьких нефтеперерабатывающих заводов этот процесс невозможен ввиду отсутствия водорода. В этой связи представляют интерес альтернативные методы удаления

серосодержащих соединений (СС) и ПАУ, например метод экстракционного облагораживания дизельной фракции (ДФ). Этот метод обеспечивает предварительную очистку сырья при наличии процесса гидрообессеривания, а также может существовать и как самостоятельный метод облагораживания дизельного топлива.

Преимущество процессов экстракции заключается в возможности их осуществления при атмосферном давлении и невысоких температурах, отсутствии необходимости использования катализатора, адсорбентов и водорода, что позволяет избежать образования углеродистых отложений и изменения углеводородного состава исходного сырья.

Эффективность экстракционной десульфуризации зависит от выбора растворителя, химической активности удаляемых компонентов и других факторов, включающих экологические аспекты и токсикологические ограничения. В большинстве исследований для экстракционной десульфуризации используют высокополярные органические растворители, такие как ацетонитрил, *N,N*-диметилформамид (ДМФА) [4–6], *N*-метилпирролидон [7–9], этиленгликоль [10]. В работе [11] исследован ряд апротонных и протондонорных полярных растворителей и экстракционных систем, включая неполярный растворитель (гексан), в качестве экстрагентов удаления СС из ДФ высокосернистой южно-узбекской нефти и показано, что эффективное обессеривание фракции достигается при использовании экстракционной системы “фенол – вода – гексан”. В работах [12, 13] описан процесс удаления СС из дизельного топлива с использованием экстракционных систем на основе органических растворителей (ДМФА, диметилсульфоксид (ДМСО) и пропиленкарбонат) и хлоридов металлов (Cd, Li, Co). Предполагается, что добавление солей металлов к координирующим полярным растворителям повышает экстракционную емкость растворителя, тем самым увеличивая степень удаления СС.

ТАБЛИЦА 1

Групповой состав серосодержащих соединений прямогонной дизельной фракции

Сернистые соединения	Содержание серы, мас. %
Сульфиды	0.24
Тиофены, в том числе:	0.86
Бензотиофен и его гомологи	0.61
Дибензотиофен и его гомологи	0.25

Можно отметить процесс GT-DeSulfSM, который служит примером технологии экстракционной сероочистки. Этот процесс позволяет отделять сероорганические соединения и ароматические углеводороды из крекингových дистиллятов с использованием смеси растворителей [14].

В настоящей работе рассмотрена возможность удаления серы из ДФ экстракционными системами на основе полярных растворителей (ДМФА, ДМСО) и солей металлов (хлориды (Co, Cu, Mn) и трифторацетаты (Co, Mn)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

В работе использовали:

– Прямогонную дизельную фракцию Омского нефтеперерабатывающего завода с пределами выкипания 200–360 °С (ГОСТ 2177-99), содержание общей серы 0.349 мас. %. Групповой состав СС в ДФ представлен в табл. 1.

– растворители: диметилформамид (ДМФА, квалификация “х. ч.”, ГОСТ 20289-74), диметилсульфоксид (ДМСО, квалификация “х. ч.”, ТУ 6-09-3818-89).

– соли металлов: гексагидрат хлорида кобальта(II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, квалификация “ч.”, ГОСТ 4525-77), дигидрат хлорида марганца(II) ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, квалификация “ч.”, ГОСТ 612-75), дигидрат хлорида меди(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, квалификация “ч.”, ГОСТ 4167-74);

– трифторацетатные комплексы металлов: трифторацетаты кобальта(II) и марганца(II) – $\text{Co}(\text{TFA})_2$ и $\text{Mn}(\text{TFA})_2$ соответственно – получены по методикам синтеза ацетатов металлов, описанным в [15–17].

Методика получения экстракционных систем

Плоскодонную коническую колбу на 100 см³ с холодильником Либиха ставили на магнитную мешалку ИКА RET basic C (Германия) и приливали 10 см³ ДМФА. Затем при непрерывном перемешивании (скорость 100 об/мин) при комнатной температуре добавляли 0.11 моль/л соли соответствующего металла (0.138 г $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.262 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.290 г $\text{Co}(\text{TFA})_2$, 0.283 г $\text{Mn}(\text{TFA})_2$) до полного растворения соли.

Определение общего содержания серы (S_o) в образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора

ра серы в нефтях и нефтепродуктах “Спектроскан S” (Россия, ГОСТ Р 51947-2002). Диапазон измерений массовой доли серы – от 0.002 до 5 %.

Межмолекулярные взаимодействия исследовали методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H (протонный магнитный резонанс, ПМР), ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{33}S , ^{31}P , ^{11}B и других (всего 50 ядер) с помощью спектрометра Bruker AVANCE III 400 МГц (Германия) в температурном диапазоне от -100 до 200 °С, использовались органические дейтерированные растворители.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционные системы создавали путем растворения хлоридов и трифторацетатов металлов (CoCl_2 , MnCl_2 , CuCl_2 , $\text{Co}(\text{TFA})_2$) в полярных органических растворителях. Растворение неорганических солей в органических растворителях осуществляется за счет эффектов сольватации и координации [18]. С этих позиций сольватирующим эффектом обладают *n*-донорные растворители, на гетероатомах которых имеется неподеленная электронная пара. Таким требованиям отвечают, например, ДМФА и ДМСО.

В ходе проведения эксперимента исследовали влияние продолжительности процесса экстракции и вида экстрагента на степень извлечения серы из ДФ нефти.

Зависимость остаточного содержания СС в ДФ от времени экстракции представлена на рис. 1.

При использовании всех исследуемых экстракционных систем на основе и ДМФА, и ДМСО с солями металлов наблюдается монотонное снижение остаточного содержания СС при увеличении времени экстракции до 30 мин; дальнейшее увеличение времени не приводит к положительным результатам: кривая зависимости выходит на плато (насыщение). Поэтому было выбрано время экстракции для всех систем – 30 мин.

Зависимости остаточного содержания СС в ДФ от вида экстракционной системы приведены на гистограммах (рис. 2 и 3).

Согласно данным, представленным на гистограммах, экстракция дизельного топлива ДМФА позволяет удалить до 11 % СС, а ДМСО – до 8.5 % СС. При использовании экстракционных систем с солями металлов степень удаления СС увеличивается и достигает 44 % (ДМФА– $\text{Mn}(\text{TFA})_2$) и 42 % (ДМСО– $\text{Mn}(\text{TFA})_2$).

Также можно отметить, что наряду с уменьшением содержания СС в дизельном топливе после экстракции снижается и показатель преломления растворов очищенных образцов, что косвенно указывает на уменьшение концентрации ПАУ в очищенном образце дизельного топлива (табл. 2).

Для подтверждения этого предположения были записаны спектры ЯМР ^{13}C (рис. 4) и ПМР исходной и очищенной ДФ.

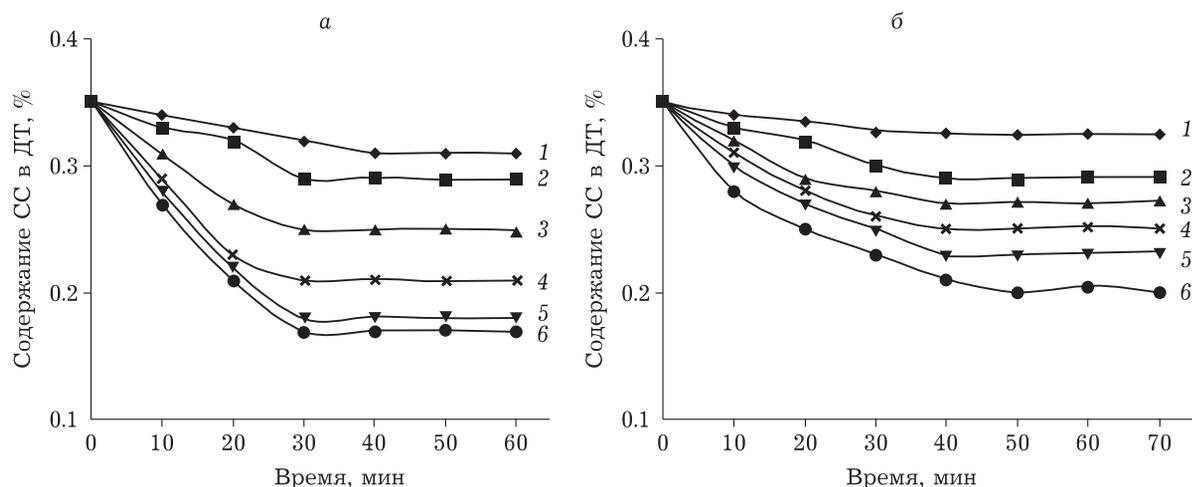


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания СС в ДФ от времени экстракции. Экстрагенты: а – ДМФА (1); ДМФА– CoCl_2 (2); ДМФА– CuCl_2 (3); ДМФА– MnCl_2 (4); ДМФА– $\text{Co}(\text{TFA})_2$ (5); ДМФА– $\text{Mn}(\text{TFA})_2$ (6); б – ДМСО (1); ДМСО– CoCl_2 (2); ДМСО– CuCl_2 (3); ДМСО– MnCl_2 (4); ДМСО– $\text{Co}(\text{TFA})_2$ (5); ДМСО– $\text{Mn}(\text{TFA})_2$ (6). Соотношение ДФ/экстрагент = 2 : 1; температура 25 °С. Здесь и на рис. 2, 3: СС – серосодержащие соединения; ДФ – дизельная фракция; ДМФА – диметилформамид; ДМСО – диметилсульфоксид; ТФА – трифторацетат.

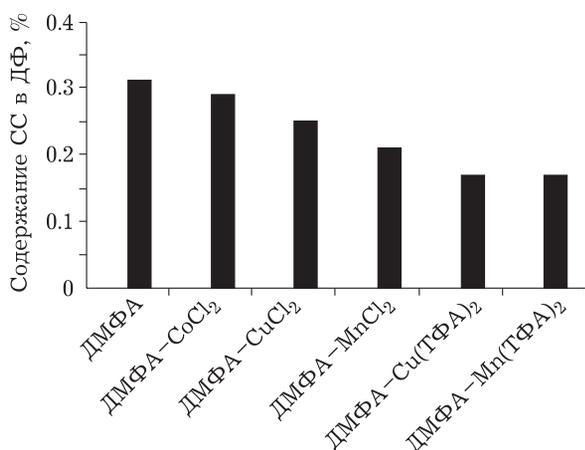


Рис. 2. Зависимость остаточного содержания СС в ДФ от вида экстракционной системы “ДМФА – соль металла”. Содержание общей серы (S_0) в исходной пробе – 0.35 %; время экстракции 30 мин; температура 25 °С. Обозн. см. рис. 1.

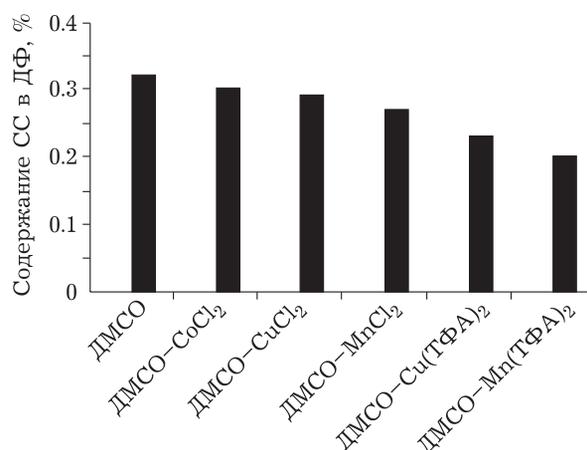


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания СС в ДФ от вида экстракционной системы “ДМСО – соль металла”. Содержание общей серы (S_0) в исходной пробе – 0.35 %; время экстракции 30 мин; температура 25 °С. Обозн. см. рис. 1.

В спектре ЯМР ^{13}C очищенной ДФ имеется сигнал атомов углерода, соответствующий насыщенным структурам в области 0–70 м. д. с интегральной интенсивностью $I_{\text{нас}} = 14.62$, и сигнал атомов углерода, соответствующий ароматическим структурам с интегральной интенсивностью $I_{\text{а}} = 0.87$. Фактор ароматичности – 0.05616.

Таким образом, фактор ароматичности очищенной ДФ уменьшился примерно на 33 %, что указывает на снижение содержания ароматических углеводородов в исследованных образцах.

При изучении процесса экстракции сложных систем, какими являются продукты переработки нефти (в данном случае – ДФ), полезными могут оказаться сведения, полученные с использованием модельных соединений. Методом ПМР нами изучены взаимодействия в системе “органический растворитель – хлорид металла – модельное соединение”. В качестве модельных соединений были использованы дипропилсульфид (ДПС), бензотиофен (БТ), дибензотиофен (ДБТ), в качестве компонентов экстракционной системы – растворитель ДМФА, а также хлориды и трифторацетаты металлов (Co, Mn). Исследуемая экстракционная система представляет раствор соли металла в органическом рас-

творителе (ДМФА). Растворение осуществляется за счет координации и сольватации [18]. Диметилформамид является *n*-донорным растворителем, имеющим в молекуле два гетероатома – O и N. Если растворение хлорида металла в ДМФА осуществляется по типу донорно-акцепторного взаимодействия, то это проявится в перераспределении электронной плотности и, соответственно, может быть зафиксировано в ПМР-спектрах растворов хлорида металла в ДМФА.

В табл. 3 представлены химические сдвиги сигналов ^1H молекулы ДМФА при различных концентрациях хлорида кобальта и трифторацетата марганца в ДМФА. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что в присутствии хлорида и трифторацетата металла молекула растворителя ведет себя как донор электронов, о чем свидетельствует сдвиг сигналов протонов в слабое поле. При этом донорным центром в молекуле ДМФА выступает атом кислорода карбонильной группы. Если бы координация соли металла происходила по атому азота ДМФА, это сопровождалось бы нарушением степени (характера) двоясвязности C–N-связи и привело бы к эквивалентности метильных групп, что не наблюдается по спектрам ПМР.

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты преломления экстракционных систем

Экстракционная система	DMFA	DMFA-CoCl ₂	DMFA-CuCl ₂	DMFA-MnCl ₂	DMFA-Cu(TFA) ₂	DMFA-Mn(TFA) ₂
Коэффициент преломления, n_d^{20}	1.4576	1.4571	1.4570	1.4569	1.4566	1.4564

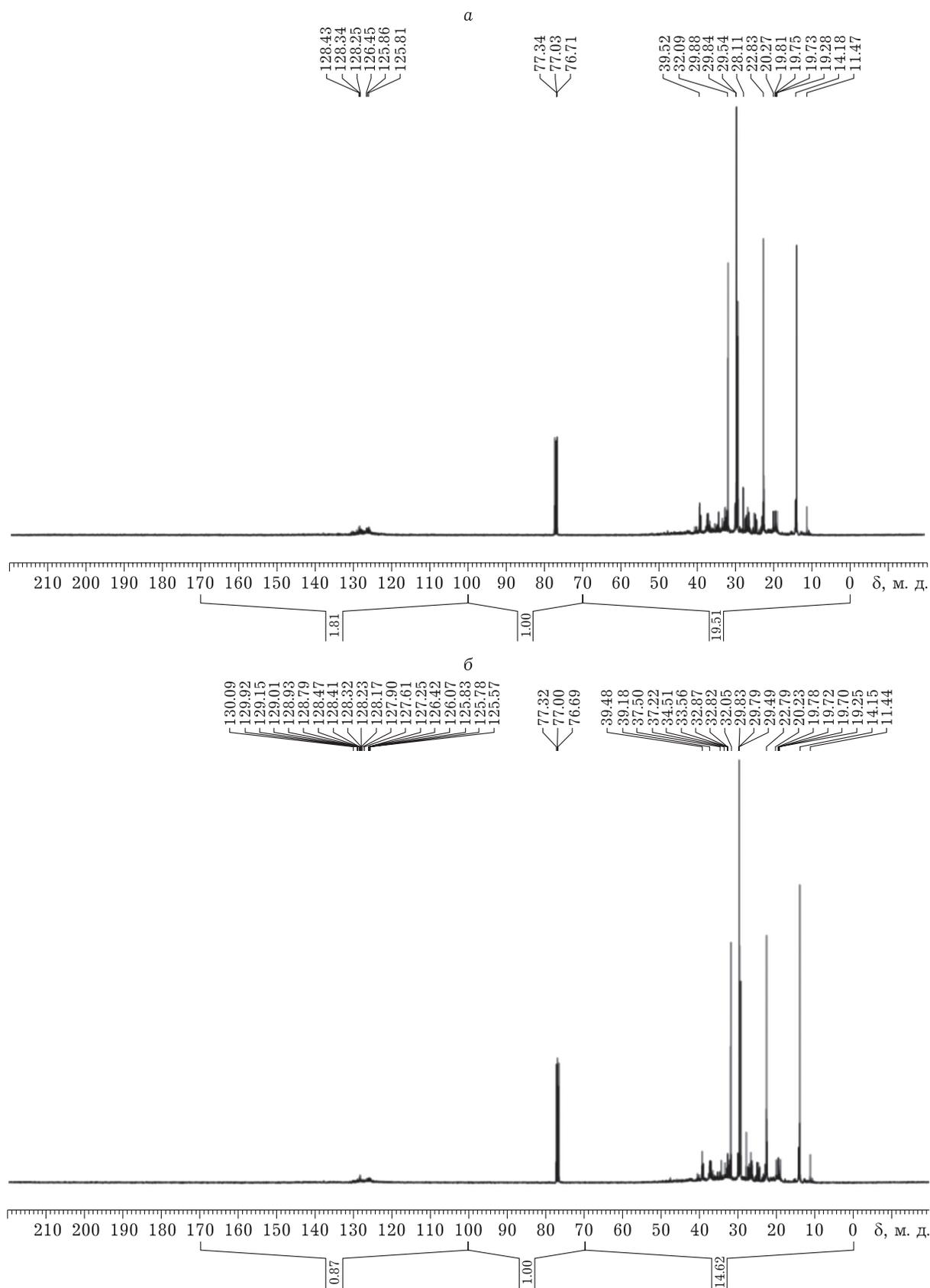


Рис. 4. Спектры ЯМР ¹³C исходной (а) и очищенной (б) дизельной фракции 200–350 °С. Растворитель – CDCl₃.

ТАБЛИЦА 3

Химические сдвиги протонов ДМФА при различных концентрациях соли металла (по данным спектров ^1H ЯМР)

Концентрация соли в ДМФА, моль/л	Химический сдвиг ^1H , м. д.					
	CH_3^α		CH_3^σ		H^C	
	δ	Δ	δ	Δ	δ	Δ
Без соли	2.74	–	2.90	–	7.96	–
CoCl_2						
0.25	2.75	0.01	2.92	0.02	7.98	0.02
0.5	2.77	0.03	2.93	0.03	7.98	0.02
1.0	2.78	0.04	2.95	0.05	7.99	0.03
2.0	2.83	0.09	3.00	0.10	8.01	0.05
$\text{Mn}(\text{TFA})_2$						
0.25	2.76	0.02	2.92	0.02	7.98	0.02
0.5	2.78	0.04	2.94	0.04	7.99	0.03
1.0	2.79	0.05	2.96	0.06	8.00	0.04
2.0	2.84	0.10	3.10	0.11	8.20	0.06

Примечание. Прочерк – отсутствует.

Далее рассмотрим взаимодействия в системе “компоненты нефти (модельное соединение) – экстракционная система” (табл. 4). Согласно полученным данным, во всех случаях наблюдается сдвиг сигналов всех протонов в ДМФА в сильное поле, а протонов модельных соединений – в слабое поле, т. е. молекула ДМФА ведет себя как акцептор электронов, а молекулы модельных соединений – как доноры электронов. Наибольшие величины сдвигов сигналов протонов метильных групп ДМФА наблюдаются в системе с ДБТ, наименьшие – с участием сульфидов. Это, по-видимому, свидетельствует о слабом взаимодействии между молекулами ДМФА и сульфидами, а о более сильном – с ароматическими соединениями.

ТАБЛИЦА 4

Химические сдвиги протонов ДМФА в системе “компоненты нефти (модельное соединение) – экстракционная система” (по данным спектров ^1H ЯМР)

Соединение, молярное соотношение	Химический сдвиг ^1H , м. д.						
	ДМФА			Протоны алифатические и ароматического кольца			
	CH_3^α	CH_3^σ	H^C	$\text{CH}_2(\alpha)$	$\text{CH}_2(\beta)$	$\text{CH}_3(\gamma)$	Кольцо
ДМФА	2.83	2.95	7.83	–	–	–	–
ДПС	–	–	–	2.41	1.58	1.00	–
ДПС/ДМФА = 1 : 1	2.83	2.96	7.84	2.43	1.60	–	–
БТ	–	–	–	–	–	1.02	7.82–7.58; 7.38–7.14
БТ/ДМФА = 1 : 1	2.79	2.88	7.81	–	–	–	7.84–7.60; 7.40–7.16
ДБТ	–	–	–	–	–	–	8.14–7.98; 7.90–7.60; 7.50–7.20
ДБТ/ДМФА = 1 : 1	2.76	2.86	7.98	–	–	–	8.40–8.14; 8.04–7.80; 7.55–7.80

Примечания. 1. ДМФА – *N,N*-диметилформамид; БТ – бензотиофен; ДБТ – дибензотиофен; ДПС – ди-пропилсульфид. 2. Прочерк – отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс выделения СС из прямогонной ДФ с использованием экстракционных систем на основе координирующих полярных растворителей (ДМФА и ДМСО) и солей металлов (CuCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{TFA})_2$, $\text{Cu}(\text{TFA})_2$). Установлено, что присутствие солей металлов в экстракционных системах увеличивает степень выделения СС из ДФ с 11 до 49 %.

Показано, что коэффициент преломления растворов ДФ после экстракции уменьшается, что косвенно указывает на снижение в его составе ПАУ. Уменьшение фактора ароматичности очищенной ДФ, по данным ЯМР-спектроскопии, подтверждает выдвинутое предположение.

Методом ПМР установлено, что при растворении солей металлов в ДМФА молекула растворителя ведет себя как донор электронов, так как происходит сдвиг сигналов протонов ДМФА в слабое поле. При этом донорным центром в молекуле ДМФА выступает атом кислорода карбонильной группы, поскольку не нарушается характер двоевязанности С–N-связи.

Изучение методом ПМР взаимодействий в системе “модельное соединение (ДПС, БТ, ДБТ) – ДМФА” показывает, что модельное соединение ведет себя как донор, а ДМФА – как акцептор электронов. Можно предположить, что при добавлении солей металлов к растворителю усиливаются акцепторные свойства растворителя, что и проявляется в повышении его экстракционной активности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством

ством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. 669 с.
- 2 Ляпина Н. К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. М.: Наука, 1984. 120 с.
- 3 Харлампида Х. Э., Мустафин Х. В., Чиркунов Э. В. Сераорганические соединения нефти, очистка и переработка нефти // Вестн. Казанского технолог. ун-та. 1998. № 1. С. 76–86.
- 4 Mokhtar W. N. A. W., Bakar W. A. W. A., Ali R., Kadir A. A. A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with *N,N*-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014. Vol. 45, No. 4. P. 1542–1548.
- 5 Сафаров Б. Ж., Шамсиева М. Б., Нормуродов Б. Р. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. 2014. № 9 (68). С. 200–204.
- 6 Saifidinov B. M., Nigmatullin V. R., Sharipov A. K., Nigmatullin I. R. Removal of sulfur compounds from light fractions of South Uzbek oils // Chem. Technol. Fuels Oils. 2012. Vol. 48, No. 5. P. 356–359.
- 7 Колбин В. А., Дезорцев С. В., Теляшев Э. Г., Креймер М. Л., Ахметов А. Ф. Экстракционное облагораживание тяжелого компонента дизельного топлива *N*-метилпирролидоном // Башкирский химический журнал. 2016. Т. 23, № 1. С. 3–6.
- 8 Пыхалова Н. В., Аппазов А. Ю., Баламедова У. А. Экстракционное облагораживание дизельной фракции с применением *N*-метилпирролидона // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 4. С. 12–15.
- 9 Кузьмин В. В., Джувалыкова Н. С., Смолянинов И. В. Экстракция органических соединений серы из модельной углеводородной смеси с применением *N*-метилпирролидона // Геология, география и глобальная энергия. 2014. Т. 54, № 3. С. 126–129.
- 10 Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // Fuel. 2014. Vol. 137. P. 36–40.
- 11 Гайле А. А., Сомов В. Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. Учебное пособие. СПб.: Химиздат, 2012. 396 с.
- 12 Савинова И. А., Мин Р. С., Плюснин А. Н. Извлечение сернистоароматических соединений компонентов нефти сочетанием методов комплексообразования и экстракции // Сибирский химический журнал. 1992. Т. 1. С. 8–11.
- 13 Min R. S., Savinova I. A. Isolation of sulphur compounds of crude oil with solutions of metal chlorides in electron-donor organic solvents // Petrol. Chem. 1997. Vol. 37, No. 6. P. 537–545.
- 14 Gentry J., Khanmamedov T., Weetcherly R. R. GT-Desulf-SM takes a profitable look at desulfurization // Chem. Technol. Fuels Oils. 2002. Vol. 38, No. 3. P. 150–153.
- 15 Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1959. 531 с.
- 16 Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 407 с.
- 17 Глазунова Т. Ю., Болталин А. И., Троянов С. И. Синтез и кристаллическая структура новых трехъядерных трифторацетатных комплексов хрома, $\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{CF}_3\text{COO})$ и $\text{Cr}_3(\mu_3\text{-O})(\text{CF}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{COOH})_2(\text{TFP})$ // Координационная химия. 2005. Т. 31, № 4. С. 266–272.
- 18 Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 271 с.