Научная статья
УДК 665.66
DOI: 10.15372/KhUR2025644
EDN: NJQSYV

Процесс окислительной десульфуризации нефти с использованием композиционных материалов на основе технического углерода и переходных металлов

Н. С. КОБОТАЕВА[1] ✉, О. С. АНДРИЕНКО[2]
[1]*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*
[2]*Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, Томск, Россия*
E-mail: nat@ipc.tsc.ru✉, aos@iao.ru

Аннотация

Создан композиционный материал металл–углерод на основе технического углерода и металлов (Ni и Co), исследованы его физико-химические и каталитические свойства в реакции окислительной десульфуризации нефти. Установлено, что процесс окисления серосодержащих соединений нефти можно проводить в достаточно мягких условиях: температура 60 °С, время процесса 90 мин, содержание катализатора 1–1.3 мас. %, молярное соотношение сернистое сырье/окислитель = 1 : 4. Более эффективной экстракционной системой для извлечения окисленных соединений серы из нефти является смесь диметилформамида (ДМФА) и воды при объемном соотношении 9 : 1. При этом удается достичь высокой степени удаления серы – более 70 %.

Ключевые слова: окисление серосодержащих соединений нефти, катализаторы, композиционные материалы, переходные металлы

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН (проект № V.46.2.1).

Для цитирования: Коботаева Н. С., Андриенко О. С. Процесс окислительной десульфуризации нефти с использованием композиционных материалов на основе технического углерода и переходных металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 2. С. 210–215. DOI: 10.15372/KhUR2025644. EDN: NJQSYV.

Original article

Oxidative desulphurisation of oil using composite materials based on carbon black and transition metals

N. S. KOBOTAEVA[1] ✉, O. S. ANDRIENKO[2]
[1]*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*
[2]*Zuev Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*
E-mail: nat@ipc.tsc.ru✉, aos@iao.ru

Abstract

Composite metal–carbon material based on technical carbon and metals (NiCo) was created, its physicochemical and catalytic properties in the oxidative desulphurisation of oil were studied. It has been established that the process of oil desulphurisation can be carried out under sufficiently mild conditions: temperature 60 °C, process

© Коботаева Н. С., Андриенко О. С., 2025

time 90 min, catalyst content 1–1.3 wt%, the molar ratio of sulphur feedstock/oxidizer = 1 : 4. A more effective extraction system for extracting oxidised sulphur compounds from oil is a mixture of dimethylformamide (DMF) and water at the volume ratio of 9 : 1. In this case, it is possible to achieve a high degree of sulphur removal from oil – more than 70 %.

Keywords: oxidation of sulphur-containing compounds of oil, catalysts, composite materials, transition metals

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вопрос о превращении тяжелой нефти в малосернистые нефтепродукты становится все более актуальным по причине истощения месторождений малосернистой нефти и, как следствие, растущей доли разработок месторождений сернистой и высокосернистой нефти. Это приводит к увеличению объемов добываемых высокосернистых нефтепродуктов [1]. Наличие в нефти серосодержащих соединений (СС) способствует быстрому разрушению оборудования, используемого при добыче и переработке нефти, из-за коррозионных процессов [2]. Серосодержащие компоненты в нефтяном сырье значительно осложняют технологию переработки сырья, снижают срок действия и селективность катализаторов, ухудшают 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.

Высокое содержание серы в нефти месторождений на территории России также является основной причиной снижения ее конкурентоспособности на мировых рынках сырья. Стоимость нефти зависит от степени ее технологической подготовки. Наибольшую ценность представляет сырая нефть, на переработку которой требуются минимальные затраты. Сырье, добываемое на разных месторождениях, существенно различается по качеству из-за различия химического состава. Повышение качества нефти в процессе ее переработки обеспечивается внедрением эффективных технологий очистки, основанных на использовании методов удаления серы. Высококачественные нефтепродукты стоят дорого, поэтому доход от их реализации покрывает затраты на переработку. Экономическая целесообразность получения высококачественных нефтепродуктов, а также решение технических и экологических проблем при освоении месторождений высокосернистых нефтей, обусловливает разработку новых методов извлечения и удаления из нефти сернистых соединений.

В настоящее время основной промышленный процесс удаления СС из нефти и продуктов ее переработки базируется на технологии каталитического гидрообессеривания [3]. Процесс имеет определенные недостатки, что и служит причиной поиска альтернативных технологий. Добиться удаления таких серосодержащих соединений как, например, дибензотиофен и его алкилзамещенные производные удается не полностью ни при жестких рабочих условиях процесса (высокая температура и давление), ни при увеличении количества используемого катализатора. Кроме этого, для мини-НПЗ (нефтеперерабатывающие заводы небольшой мощности) гидропроцессы являются нерентабельными ввиду отсутствия водорода [3].

Среди перспективных методов облагораживания нефтяного сырья заслуживает внимания процесс окислительного обессеривания с последующей экстракцией или адсорбцией окисленных СС. Процесс проводят в мягких условиях, поэтому химическая структура компонентов нефтяных систем не меняется. Перспективность такого метода также обусловлена возможностью дальнейшего использования окисленных и экстрагированных СС – сульфоксидов и сульфонов [4].

Окислительная десульфуризация основана на модификации функциональных групп сернистых соединений и давно применяется в нефтехимии для их удаления благодаря простоте процесса отделения окисленных СС нефти от углеводородов. В ряду известных окислителей для процесса окислительной десульфуризации наиболее технологически обоснованным вариантом может быть пероксид водорода (H_2O_2) – коммерческий продукт, часто используемый в промышленности. Для эффективного применения пероксида водорода при окислительном обессеривании нефтяного сырья необходимы катализаторы. В качестве гетерогенных катализаторов селективного окисления СС служат металлы и/или их оксиды: Ti, V, W, Mo, Co/Mn, Ag, Au, Re [5–8].

Помимо этих катализаторов, с точки зрения катализа, представляют интерес системы на основе углеродных материалов, что обусловлено

рядом их специфических физико-химических свойств, таких как химическая инертность и развитая пористость и площадь поверхности. Наряду с традиционными представителями углерода – активными углями, используют также и другие углеродные материалы: углеродные нанотрубки, графитизированные нановолокна, технический углерод (ТУ), фуллерены, а также различные композиционные углерод-углеродные материалы [9–14].

Созданию и исследованию каталитических систем на основе различных форм углерода с нанесенными на поверхность переходными металлами в разных химических процессах, в том числе и в нефтехимии в процессах удаления СС из нефтяного сырья, посвящено множество публикаций [7, 15–23].

Цель данной работы – изучение процесса удаления СС из нефти в присутствии композиционного материала на основе активированного переходными металлами (никель и кобальт) технического углерода и определение оптимальных параметров проведения процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Для исследования использовали нефть Усинского месторождения, физико-химические свойства которой представлены в табл. 1.

Материалы

Для получения композитного материала использовали технический углерод (ТУ) марки П354, синтезированный в Центре новых химических технологий ИК СО РАН (Омск), следующего состава, мас. %: C 96.4, O 2.5, S 0.5, N 0.3, H 0.3 [24].

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства нефти Усинского месторождения

Характеристика	Значение
Плотность, кг/м^3	966.7
Кинематическая вязкость при 20 °C, мм^2/с	3852.39
Молекулярная масса, а.е.м.	365
Элементный состав, мас. %:	
Углерод	84.94
Водород	11.98
Кислород	0.47
Сера	1.64
Азот	0.63
Содержание:	
Парафины, мас. %	1.24
н-Алканы, мас. %	1.29
Хлориды, мг/дм^3	36.92

Методика исследования

Окислительную десульфуризацию нефти проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и холодильником. Сырье (30 г) погружали в колбу, которую помещали в водяную баню и нагревали до 35–80 °C. После достижения заданной температуры в один прием в нефть вводили окислитель и катализатор. Момент контакта окислителя с сырьем считали началом реакции. Продолжительность процесса окисления СС нефти составляла 30, 60, 90, 120 и 150 мин. Для окисления использовали раствор H_2O_2 (квалификация “ос. ч.”) в количестве 40 мл. Количество добавляемого катализатора варьировалось от 0.16 до 1.65 % относительно массы нефти. По окончании реакции углеводородный слой отделяли от водной фазы в делительной воронке и добавляли в него для извлечения СС растворитель – водный раствор ацетонитрила (АН) или диметилформамида (ДМФА), содержание воды в каждом из них 10 об. %. Извлечение окисленного СС проводили при температуре 35–40 °C при перемешивании в течение 10 мин и выдержке под слоем экстрагента 60 мин. Массовое соотношение сырье/экстрагент = 1 : 2. Анализ содержания общей серы в сырье проводили методом сжигания в лампе в присутствии кислорода согласно ГОСТ 19121-73.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с помощью дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu, Япония). Рентгенограммы получены на медном CuK_α-излучении по схеме Брегга–Бретано с шагом 0.03° и временем экспозиции в точке 6 с, в угловом диапазоне 10–80° по 2θ. Расчет рентгеноаморфной доли производился при помощи стандартного программного обеспечения, поставляемого с прибором.

Инфракрасные (ИК) спектры регистрировали с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 (Thermo Electron, США) в матрице KBr в области частот 400–4000 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$ и количеством сканов 32. ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) получены с помощью того же спектрометра, снабженного приставкой однократного НПВО – Smart Perfomer. Съемку осуществля-

ли на кристалле ZnSe в диапазоне 4000–650 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$, число сканов 640.

Текстурные свойства образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при 77.4 К при использовании анализатора поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США). Расчет удельной поверхности проводили по методу БЭТ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью технического углерода является наличие на его поверхности протоногенных функциональных групп – центров ионной адсорбции. Функциональные группы образуются уже в процессе получения – термоокислительного пиролиза углеводородов с последующим окислением смеси 20%-м раствором H_2O_2 при 100 °С. Согласно [25], кислород, содержащийся в ТУ, находится в составе гидроксильных, карбонильных, эфирных и карбоксильных групп. Морфология ТУ представлена агрегатами дисперсных частиц в виде глобул [16]. Технический углерод марки П354, полученный печным способом, по данным низкотемпературной адсорбции азота, имеет следующие характеристики: удельная поверхность – 110 $м^2/г$, размер агрегатов – 154 нм, дзета-потенциал поверхности – (–6.37 мВ).

Нанесение никеля и кобальта на поверхность ТУ осуществляли методом химического восстановления металлов из растворов их солей (хлоридов или сульфатов) гипофосфитом натрия (NiCoТУ) [25, 26]. Преимущество данного метода заключается в получении дисперсного покрытия и равномерного слоя металла на подложке.

Присутствие наночастиц никеля и кобальта в полученных композиционных материалах подтверждается данными ИК-спектроскопии и РФА. Согласно ранее проведенным исследованиям [17], в ИК-спектрах ТУ, активированного переходными металлами, присутствуют полосы (п. п.) при 1057 $см^{-1}$, отнесенные к колебаниям –С–С-связи, и п. п. в области 568 и 587 $см^{-1}$, отнесенные к колебаниям –М–С-связи (где М – металл).

На дифрактограмме композиционного материала (NiCoТУ) наблюдаются уширенные размытые пики, относящиеся к фазам металлического никеля (38.4, 44.6, 58.6, 71.1° по 2θ) и кобальта (43.8, 51.7° по 2θ). Дифракционные пики, относящиеся к фазам металлического никеля и кобальта, на рентгенограмме имеют явно выраженное уширение, свидетельствующее либо о весьма мелкодисперсной структуре, либо о сильной деформации кристаллической решетки металла при вхождении в его структуру фосфора [26]. Подобное уширение пиков наблюдалось и ранее при нанесении никеля и кобальта на углеродные нанотрубки (УНТ) методом химического восстановления из раствора гипофосфитом натрия [17].

ТАБЛИЦА 2

Текстурные характеристики технического углерода (ТУ) и композиционного материала на его основе (NiCoТУ)

Образец	Удельная поверхность, $S_{уд}$, $м^2/г$	Диаметр пор, d, нм	Объем пор, $V_{пор}$, $см^3/г$
ТУ	110	1.9	0.034
NiCoТУ	107.4	1.8	0.031

Полученный композиционный материал (NiCoТУ) обладает развитой поверхностью, сравнимой по своим параметрам с поверхностью исходного углеродного материала (ТУ) (табл. 2).

При окислительной десульфуризации нефти изучено влияние температуры и продолжительности процесса на степень извлечения серы при следующих условиях: содержание катализатора – 1 мас. % (относительно массы нефти), молярное соотношение сера/окислитель = 1 : 4. В качестве экстрагента использовали ДМФА/H_2O и АН/H_2O с содержанием воды 10 об. %. На рис. 1 представлена зависимость остаточного содержания серы в нефти от времени проведения процесса.

Видно, что минимальное количество серы в нефти остается после 90-минутного процесса окисления при 60 °С. При более низкой температуре сырье (нефть) относительно вязкое и

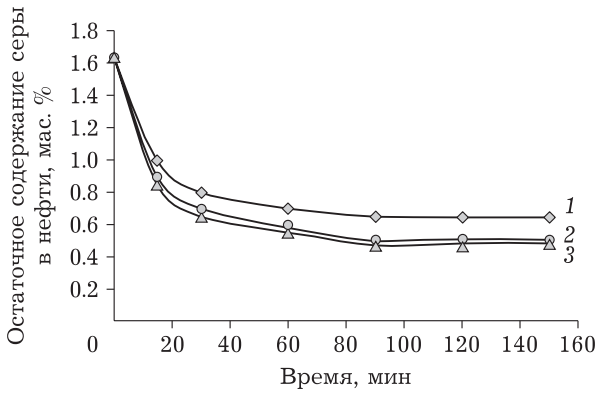

Рис. 1. Зависимость остаточного содержания серы в нефти от времени проведения процесса при температуре: 35 (*1*); 60 (*2*); 80 (*3*) °С.

ТАБЛИЦА 3

Зависимость остаточного содержания серы в нефти от концентрации композиционного материала NiCoТУ в нефти

Концентрация катализатора, мас. %	Остаточное содержание серы в нефти, мас. %	Степень удаления серы, %
0.16	1.50	20.4
0.33	1.15	29.9
0.48	0.80	51.2
0.64	0.65	60.4
1.00	0.50	69.5
1.30	0.48	70.5
1.65	0.51	68.3

реагенты (окислитель и катализатор) неравномерно распределены в нем, поэтому за первые 30 мин не достигается высокая степень окисления СС, однако с увеличением продолжительности процесса (90–150 мин) остаточное содержание серы в сырье не превышает 0.50–0.53 мас. %. С повышением температуры до 80 °С не наблюдается значительного уменьшения серы в сырье, что, вероятно, связано с частичным разложением пероксида водорода на кислород и воду, а следовательно, активных частиц ОН образуется меньше. Связь О–О непрочная, поэтому H_2O_2 является легко разлагающимся нестабильным соединением. Быстрому разложению H_2O_2 может способствовать также присутствие переходных металлов (Ni и Co), входящих в состав катализатора.

Изучено влияние количества катализатора на эффективность процесса окисления СС нефти (табл. 3). Процесс проводился при температуре 60 °С и продолжался 90 мин. Экстракцию СС из нефти проводили с использованием ДМФА/H_2O с содержанием воды 10 об. %.

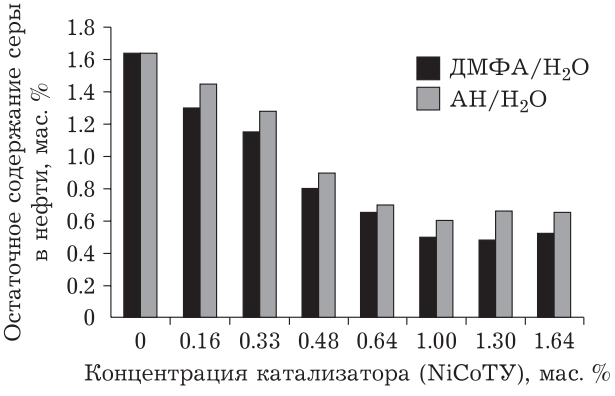

Рис. 2. Зависимость содержания серы в нефти от выбранного экстрагента.

Из полученных данных следует, что количество остаточной серы в нефти с ростом концентрации катализатора равномерно снижается, а оптимальное содержание катализатора в реакционной системе составляет 1.0 мас. % (см. табл. 3). При меньшей концентрации катализатора остаточное содержание серы в аналогичных условиях выше, что может быть связано с недостаточным количеством активных центров для протекания каталитической реакции. При концентрации катализатора выше 1.0 мас. % величина остаточного содержания серы в сырье фактически не меняется, поэтому увеличение содержания композиционного материала нецелесообразно и для всех дальнейших экспериментов была выбрана концентрация катализатора 1.0 %.

Эффективность извлечения окисленных СС (в пересчете на серу) экстрагентами ДМФА/H_2O и АН/H_2O показана на рис. 2.

Видно, что наиболее эффективным экстрагентом из исследованных является ДМФА/H_2O. При использовании данного растворителя и при следующих условиях процесса окислительной десульфуризации: продолжительность 90 мин, температура 60 °С, концентрация катализатора 1.3 мас. %, – остаточное содержание серы в нефти не превышает 0.48 мас. %.

Вероятно, бóльшая эффективность экстрагента ДМФА/H_2O по сравнению с АН/H_2O обусловлена тем, что в процессе окислительной десульфуризации образуется больше сульфоксидов, чем сульфонов, а экстрагент ДМФА/H_2O более селективен по отношению к сульфоксидам. В случае экстрагента АН/H_2O извлекаются преимущественно сульфоны [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения процесса окисления СС нефти пероксидом водорода разработан катализатор – композиционный материал металл–углеродный носитель на основе ТУ с нанесенными на его поверхность переходными металлами (Ni и Co) методом восстановления из растворов солей (сульфидов или хлоридов).

Исследованы параметры процесса окисления СС нефти с использованием синтезированного композиционного материала и H_2O_2 (влияние концентрации композиционного материала, температуры, времени окисления и экстракции) и найдены оптимальные условия проведения процесса: температура 60 °С; продолжительность

90 мин; соотношение сернистое сырье/окислитель = 1 : 4.

Предварительное окисление СС с последующей их экстракцией позволяет снизить концентрацию общей серы с 1.64 до 0.45 мас. %. Исследование двух типов растворителей (ДМФА/H_2O и АН/H_2O, содержащих 10 об. % воды) для извлечения окисленных соединений серы из нефти показало, что более эффективной экстракционной системой является ДМФА/H_2O. При этом удается достичь высокой степени удаления серы – более 70 %.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Щепалов А. А. Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья: учеб.-метод. пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 93 с.
2. Кундик А. А. Обеспечение надежности трубопроводных систем. Метод диагностики внутреннего антикоррозионного покрытия трубопроводов // PROНЕФТЬ. Профессионально о нефти. 2017. № 1. С. 74–76.
3. Ma X., Sakanishi K., Mochida I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. Vol. 33, No. 2. P. 218–222.
4. Анисимов А. В., Тараканова А. В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Российский хим. журн. 2008. Т. 52, № 4. С. 32–40.
5. Kong L., Li G., Wang X., Wu B. Oxidative desulfurization of organic sulfur in gasoline over Ag/TS-1 // Energy Fuels. 2006. Vol. 20, No. 3. P. 896–902.
6. Si X., Cheng S., Lu Y., Gao G., He M.-Y. Oxidative desulfurization of model oil over Au/Ti-MWW // Catal. Lett. 2008. Vol. 122, No. 3. P. 321–324.
7. Zeng X., Adesina A., Li P., Wang H., Zhou R. Enhanced adsorptive-oxidative desulfurization of dibenzothiophene over Ti-MWW using cumene hydroperoxide as oxidant // Korean J. Chem. Eng. 2022. Vol. 39, No. 1. P. 96–108.
8. Раков Э. Г., Баронин И. В., Аношкин И. В. Углеродные нанотрубки для получения катализаторов // Катализ в пром-сти. 2008. № S. С. 83–85.
9. Лихолобов В. А., Суровикин В. Ф., Плаксин Г. В., Цеханович М. С., Суровикин Ю. В., Бакланова О. Н. Наноструктурированные углеродные материалы в катализе и адсорбции // Катализ в пром-сти. 2008. № S. С. 63–68.
10. Дьячков П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином. Лаб. знаний, 2006. 293 с.
11. Morgan P. Carbon Fibers and Their Composites. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 993 p.
12. Плаксин Г. В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9, № 5. С. 609–620.
13. Сидоров Л. Н., Юровская М. А., Борщевский А. Я., Трушков И. В., Иоффе И. Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
14. Yang G.-W., Gao G.-Y., Wang C., Xu C.-L., Li H.-L. Controllable deposition of Ag nanoparticles on carbon nanotubes as a catalyst for hydrazine oxidation // Carbon. 2008. Vol. 46, No. 5. P. 747–752.
15. Wu H., Qian C., Cao Y., Cao P., Li W., Zhang X., Wei X. Synthesis and magnetic properties of size-controlled FeNi alloy nanoparticles attached on multiwalled carbon nanotubes // J. Phys. Chem. Solids. 2010. Vol. 71, No. 3. P. 290–295.
16. Hu C., Guo Y., Cao Y., Yang L., Bai Z., Wang K., Xu P., Zhou J. A facile method for preparation of high performance Pt catalyst supported on multiwall carbon nanotubes for methanol electrooxidation // Mater. Sci. Eng., B. 2011. Vol. 176, No. 18. P. 1467–1473.
17. Коботаева Н. С., Скороходова Т. С., Раздьяконова Г. И., Полещук О. Х. Физико-химические свойства и каталитическая активность композиционных материалов “металл – углеродный носитель” // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91, № 7. С. 1124–1131.
18. Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // Energy Fuels. 2005. Vol. 19, No. 2. P. 447–452.
19. Xiao J., Wu L., Wu Y., Liu B., Dai L., Li Z., Xia Q., Xi H. Effect of gasoline composition on oxidative desulfurization using a phosphotungstic acid/activated carbon catalyst with hydrogen peroxide // Appl. Energy. 2014. Vol. 113. P. 78–85.
20. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учеб. пособие. Уфа: Гилем, 2002. 671 с.
21. Liu L., Zhang Y., Tan W. Synthesis and characterization of phosphotungstic acid/activated carbon as a novel ultrasound oxidative desulfurization catalyst // Front. Chem. Sci. Eng. 2013. Vol. 7, No. 4. P. 422–427.
22. Zhao R., Li X., Su J., Shi W., Gao X. Preparation of WO_3/C composite and its application in oxidative desulfurization of fuel // China Pet. Process. Petrochem. Technol. 2017. Vol. 19, No. 2. P. 65–73.
23. Раздьяконова Г. И., Лихолобов В. А., Моисеевская Г. В., Петин А. А., Караваев М. Ю. Инновационный дисперсный углерод. От идеи до технологии. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. С. 244–245.
24. Раздьяконова Г. И. Получение и свойства дисперсного углерода. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2014. 235 с.
25. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
26. Петрова Т. П. Химические покрытия // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6, № 11. С. 57–62.
27. Зарифянова М. З., Козин В. Г. Исследование избирательности растворителей при выделении нефтяных сульфоксидов и сульфонов из оксидатов нефтяных фракций // Вестн. Казанского технолог. ун-та. 2007. № 5. С. 111–116.

Поступила в редакцию 05.11.2024
Принята к публикации 20.11.2024