

Очищення транспортних палив від сірковмісних сполук каталітично-адсорбційним методом (повідомлення 2)

*В.І. Кашиковський¹, В.П. Кисельов¹, Ю.В. Безуглий¹,
М.І. Вихрестюк², В.В. Трачевський³, Т.І. Пінчук³*

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ-94, вул. Мурманська, 1, тел.: (044) 559-70-60;

²Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості (УкрНДНП "МАСМА"),
Україна, 03142 Київ, просп. Академіка Палладіна, 46;

³Технічний центр НАН України,
Україна, 04070 Київ, вул. Покровська, 13, тел.: (044) 422-95-62

Досліджено знесірчення модельних розчинів метилбензотіофенів у гексані за допомогою окисно-адсорбційних систем монтморилоніт К-10 – перманганат калію та монтморилоніт К-10 – монооксид азоту і встановлено їх високу ефективність. Серед адсорбованих у процесі очищення монтморилонітом К-10 сполук виявлено лише продукти окиснення метилбензотіофенів за різними атомами вуглецю, а за атомом сірки в умовах експерименту окиснення не відбувається. Розроблений спосіб може бути ефективним для знесірчення вуглеводневих палив.

Навіть з урахуванням дедалі зростаючого дефіциту викопних енергоресурсів їх частка в глобальному енергобалансі залишається на сьогодні найбільшою. Широке розмаїття форм таких джерел (нафта, вугілля, бітумозні піски та бітумозні сланці, торф та ін.) покриває потреби практично всіх енергозалежних галузей. При цьому постійною проблемою при переробці й подальшому застосуванні викопних палив є наявність сірки, переважно у складі органічних сірковмісних сполук. Сірка спричиняє корозію трубопроводів, насосного та емнісного обладнання, передчасне зношення двигунів внутрішнього згоряння, дезактивацію каталізаторів нафтопереробки й каталітичних блоків в автомобільних двигунах, кислотні дощі та багато інших негараздів, які так чи інакше призводять до незворотних змін екосистем різних типів.

За останні десятиліття прийнято низку документів, які обмежують викиди сірки в атмосферу. Зокрема, "Рамочна конвенція ООН про зміну клімату" (1992 р.); "Протокол про транскордонне забруднення повітря на великі відстані стосовно подальшого скорочення викидів сірки" (1994 р.); Директива Ради 99/32/ЄС "Про скорочення вмісту сірки в деяких видах рідкого палива і зміни Директиви № 93/12/ЄС" (1999 р.). Важливим є документ Служби захисту навколишнього середовища (ЕРА) США, який регламентує досить жорсткі вимоги щодо вмісту сірки до 15 ppm для дизпалива і 30 ppm для бензину. Аналогічні зміни до законів прийняті і в Євросоюзі.

Такий законодавчий підхід однозначно стимулював розробку сучасних способів знесірчення палив. Не акцентуючи увагу на існуючих численних підходах, зазначимо лише, що перспективними, на наш погляд, можуть бути високоефективні, бездеструктивні, доступні для експериментального виконання методи, які не внесуть істотних змін у цінову політику паливного ринку. Окремим рядком виділимо придатність розробленого рішення до вилучення з палива тіофену, бензотіофену, дибензотіофену та інших тіофенів із конденсованими циклами і заміщених аналогів цих сполук (схема 1), які вкрай складно видалити класичними методами.

Так, умови необхідні для видалення таких сполук гідрогенізацією настільки жорсткі, що при цьому розкладається саме паливо, що призводить до зниження його якості. Якщо врахувати, що сьогодні до переробки вимушено залучаються високосірчисті нафти, а в сирій нафті, наприклад Середнього Сходу та Східного Техасу, таких сполук міститься до 40 і 70 % загального вмісту сірки, то стає зрозумілою увага розробників до першочергового вирішення цього питання. На думку багатьох дослідників найперспективнішим напрямом, який може розвиватися як самостійно, так і бути логічним доповненням до методу гідродесульфуризації, є окиснювальне знесірчення без змін якісного складу вуглеводневих фракцій з наступною адсорбцією або екстракцією утворених окиснених сірковмісних сполук [1–10]. На сьогодні пройшла наукову апробацію досить масштабна група окисників: твердих, рідких і

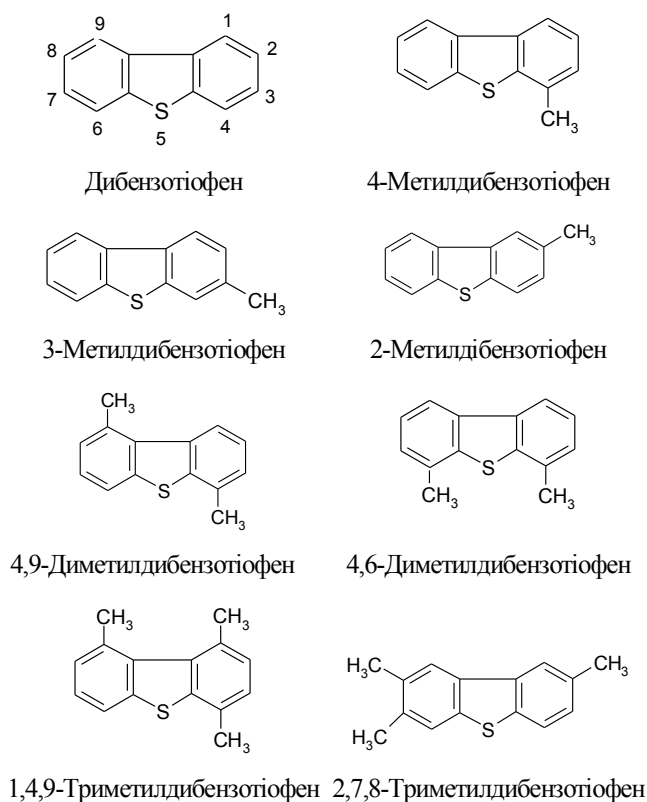


Схема 1. Приклади сірковмісних сполук, які складно виділити з нафти чи нафтопродуктів традиційними методами

газоподібних органічної й неорганічної природи. Найбільш досліджені водні системи пероксиду водню в поєднанні з різними каталізаторами – мурашиною кислотою, вольфрамовою гетерополікислотою, поліоксиметилатом, карбонатом натрію, титаносилікатом та ін.; органічні окисники – *трет*- $\text{BuOC}/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$, *трет*- $\text{BuOON}/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$, пероксид циклогексанону/ MoO_3 , алкілгідропероксиди (*трет*-амілу, *трет*-бутилу) в присутності нижчих карбонових кислот; тверді окисники – пероксиди різних металів (ванадію, ніобію), ферат калію, дихромат калію та ін. [8, 9].

Крім зазначеного відомі роботи, в яких як окисник використовували молекулярний кисень або повітря за наявності каталізатора (солі тривалентного заліза), що сприяло ефективному окисненню бензотіофену, а утворені сульфи адсорбували активованим вугіллям [9]. Відомі також процеси окиснення сірковмісних органічних сполук іонними рідинами, які містять окисник, найефективнішими з яких є Cu(I) - і Ag(I) -вмісні через здатність таких систем до утворення π -комплексів із тіофеновими похідними [10, 11].

У багатьох роботах, які стосуються окиснення сірковмісних сполук, лише постулюється утворення в процесі окисного очищення сульфоксидів або сульфонів [12]. Наприклад, окисне знесірчення дибензотіофену відбувається у дві стадії: на першій – сульфоксид дибензотіофену, на другій – відповідний сульфен [13] (схема 2).

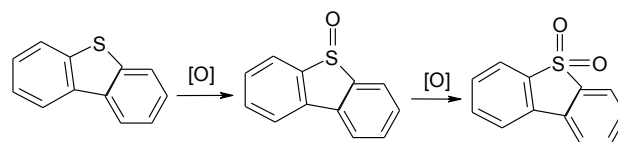


Схема 2. Окиснення за атомом сірки

У роботі [14] зазначено, що нітрат і бромід тривалентного заліза як каталізатори окиснення сірковмісних сполук модельного (MJF) і реального (JP-8) реактивних палив молекулярним киснем ефективно перетворювали бензотіофени рідких палив на сульфи й (або) сульфоксиди за кімнатної температури та атмосферного тиску. За цих же умов продукти окиснення адсорбувалися на активованому вугіллі.

До окиснення за атомом сірки схильються й автори роботи [15], які досліджували систему нітрат тривалентного заліза – монтморилоніт K-10 під час знесірчення модельного палива. Цікавим прикладом окиснення бензотіофену й дибензотіофену за м'яких умов є реакція з пероксидом водню за наявності краун-ефірів без додавання будь-яких сполук металів [16].

У виконаних нами роботах для знесірчення модельних сумішей 4,6-ДМДБТ і 4-МДБТ в гексані досліджували різні системи: монтморилоніт K-10 – нітрат тривалентного заліза або перманганат калію, або монооксид азоту [17–20]. Важливо, що висока ефективність процесу знесірчення вуглеводневмісних палив притаманна усім трьом системам. Як видно з даних, наведених у табл. 1 і 2, система перманганат калію – монтморилоніт K-10 цілком придатна як для очищення палив із високим вмістом сірки (модельне паливо об'ємом 5 мл, використане для отримання результатів, наведених в табл. 1, містить 240 ppm сірки з 4-МДБТ і 367 ppm сірки з 4,6-ДМДБТ), так і для доочищення палив із вихідним низьким вмістом сірки (наприклад, паливо, отримане після процесу HDS або іншим методом, який малоефективний для очищення від сірковмісних сполук такої природи).

Таблиця 1. Знесірчення модельного палива з високим вмістом сірки за допомогою системи KMnO_4 – монтморилоніт K-10

До-слід	Вміст KMnO_4 , моль $\cdot 10^{-4}$	Маса монтморилоніту K-10, г		
		0,2	0,4	0,6
Ступінь знесірчення, %				
1	0,016	14	45	45
2	0,024	30	–	–
3	0,032	40	48	63
4	0,048	59	–	–
5	0,064	68	68	68
6	0,128	70	85	90
7	0,160	–	88	98
8	0,192	77	99	100
9	0,224	–	100	–

Таблиця 2. Знесірчення модельного палива з низьким вмістом сірки за допомогою системи KMnO_4 – монтморилоніт К-10

Вміст сірки, ppm	Вміст перманганату калію, моль $\cdot 10^{-4}$		
	0,016	0,024	0,032
	Ступінь знесірчення, %		
28 ppm із 4-МДБТ	68	100	100
51 ppm із 4-МДБТ	80	100	100
57 ppm із 4,6-ДМДБТ	56	82	100
51 ppm порівню з 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ	61	80	100

Крім того, на реальному дизельному паливі, як і на модельних системах, повнота вилучення сірки регулюється співвідношенням адсорбент : окисник і не залежить від порядку змішування компонентів. Обов'язковою залишається лише умова механічного активування системи.

Використання газоподібних окиснювачів істотно спрощує процес знесірчення і водночас виключає забруднення відпрацьованого сорбенту іонами металів (особливо таких токсичних, як кадмій і ртуть). Можливість заміни твердого окисника на газоподібний, зокрема на монооксид азоту, обумовила необхідність детального дослідження системи монтморилоніт К-1 – монооксид азоту. На початку кожного експерименту в колбу з мішалкою місткістю 50 мл, яку попередньо продували аргоном, шар якого, як правило, залишався над реакційною масою до закінчення процесу або служив супутнім інертним інгредієнтом при барботажі газоподібного окисника, наливали 5 мл розчину 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ в гексані (у кожних 5 мл містились 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ у кількостях еквівалентних відповідно 215 і 450 ppm (разом 665 ppm) сірки) і добавляли під час перемішування 0,4 г попередньо активованого монтморилоніту К-10. Монооксид азоту NO отримували, додаючи по краплях 40 % розчин NaNO_2 до суміші однакових об'ємів 20 % водного розчину FeSO_4 і соляної кислоти густиною 1,19 г/см³.

В отриману суспензію протягом 3 год за температури від 20 до 30 °С під час перемішування вносили монооксид азоту із загальною витратою на один експеримент $1,34 \cdot 10^{-4}$ або $2,68 \cdot 10^{-4}$ моль, відповідно в пер-

Таблиця 3. Вплив кількості окисника на ступінь знесірчення

Серія експериментів	Витрата NO на один експеримент, моль	Ступінь знесірчення, %
Перша	$1,34 \cdot 10^{-4}$	86,9
Друга	$2,68 \cdot 10^{-4}$	91,9
Третя	$1,34 \cdot 10^{-4} \text{NO} + 3,3 \cdot 10^{-4} \text{O}_2$	96,5

Таблиця 4. Вплив кількості монтморилоніту К-10 на ступінь знесірчення

Серія експериментів	Витрата адсорбенту-катализатора на один експеримент, г	Ступінь знесірчення, %
Перша	0,2	87
Друга	0,4	97
Третя	0,6	Практично 100 (“non detect”)

шій і другій серіях із 10 експериментів кожна. У третій серії дослідів суспензію обробляли протягом 6 год за температури від 20 до 30 °С при перемішуванні сумішшю монооксиду азоту з витратою $1,34 \cdot 10^{-4}$ моль і сухого повітря в кількості, що відповідає $3,3 \cdot 10^{-4}$ моль кисню на один експеримент. Отримані дані наведено у табл. 3.

Як бачимо, зміною кількості доданого NO можна регулювати ступінь знесірчення, хоча, як було встановлено окремо, залежність цього показника від витрати NO нелінійна, тому конкретні його значення слід остаточно визначати експериментально. Застосування монооксиду азоту разом із сухим повітрям і збільшення тривалості обробки палива підвищує ступінь знесірчення.

В іншому варіанті оформлення дослідів до 5 мл такого ж розчину 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ в гексані добавляли при перемішуванні 0,2; 0,4 або 0,6 г монтморилоніту К-10. Отриману суспензію за температури від 20 до 30 °С і перемішуванні обробляли монооксидом азоту в кількості $2,68 \cdot 10^{-4}$ моль на один експеримент (табл. 4).

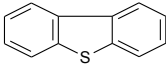
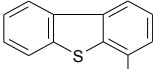
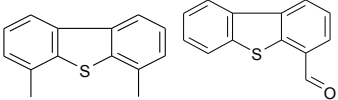
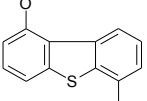
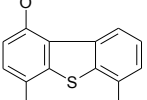
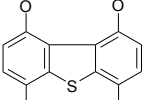
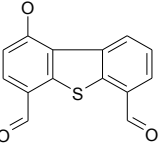
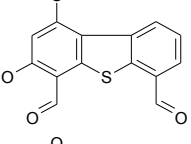
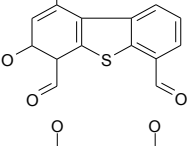
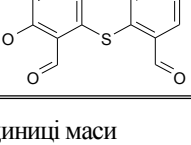
Як видно з даних табл. 4, збільшенням витрати адсорбенту також можна регулювати ступінь знесірчення з використанням газоподібного окисника, але при цьому слід шукати “золоту середину” між бажаним ступенем десульфуризації і витратою адсорбенту.

На прикладі системи $2,68 \cdot 10^{-4}$ моль монооксиду азоту – 0,4 г монтморилоніту К-10 було показано, що послідовність внесення компонентів не впливає на ефективність знесірчення.

Для вивчення природи сорбованих монтморилонітом К-10 вихідних сполук і можливих продуктів їх перетворень використовували метод мас-спектральної термічної десорбції. Робота виконана на мас-спектрометрі LKB-2091 із прямим внесенням твердого зразка в іонне джерело. Рідкі проби дозували зі спеціального балона, нагрітого до 275 °С і приєднаного до приладу через діафрагму. Відпрацьований зразок попередньо висушували від гексану, а процес десорбції здійснювали за температури 30, 100, 150, 200 і 250 °С. Найповнішими й найінформативнішими виявилися спектри речовин, десорбованих за 250 °С (табл. 5).

Як впливає з табл. 5, виявлені продукти десорбції

Таблиця 5. Сірковмісні продукти десорбції з К-10

Молекулярна маса, а.о.м.	Структура молекули	Вміст, % відн., при взаємодії з	
		4-МДБТ	4,6-ДМДБТ
184		7,0	6,2
198		9,9	2,9
212		11,7	27,0
214		3,8	–
274		11,7	3,5
228		23,5	5,4
244		28,2	54,0
256		2,3	–
272		1,9	–
288		–	1,0

Примітка: а.о.м. – атомні одиниці маси

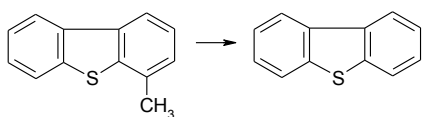
представлені низкою сполук, утворення яких можливе внаслідок перебігу наведених нижче реакцій (схема 3).

Логічно констатувати, що сполуки з молекулярними масами 130 і 244, тобто сульфоксиди 4-МДБТ і 4,6-ДМДБТ відповідно, не визначаються, отже окиснення за атомом сірки не відбувається.

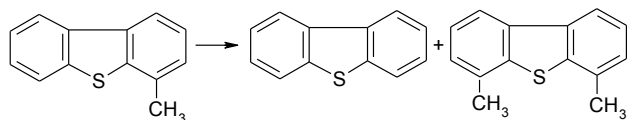
Складний характер сукупності процесів, які відбуваються при очищенні, підтверджують результати мас-спектральних вимірювань елюатів, отриманих при промиванні відпрацьованого К-10 сухим ацетоном (рисунок).

У цьому випадку за умовами експерименту цілеспрямовано моделювали неповне видалення сірки. Як бачимо, вибраний полярний розчинник екстрагує з поверхні монтморилоніту К-10 усі сполуки, які утворились в процесі десульфуризації. Зазначимо, що сполуки з великою молекулярною масою (212, 226, 228, 242) екстрагуються ефективніше за сполуки з меншою молекулярною масою (184, 198, 200). На підставі отриманих результатів, ацетон можна вважати перспективним розчинником для регенерації відпрацьованого монтморилоніту.

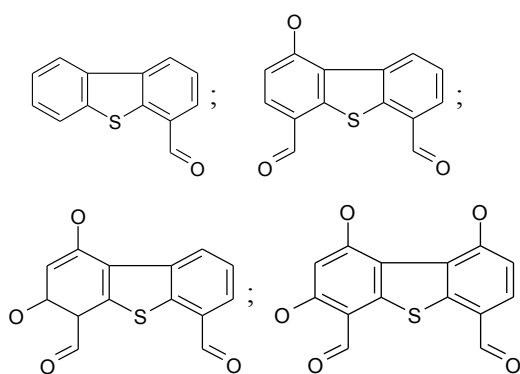
1. Деалкілювання



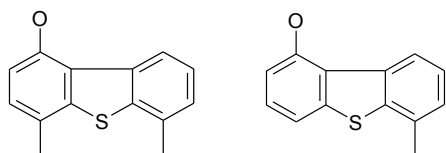
2. Диспропорціонування



3. Утворення сполук з альдегідними групами



4. Гідроксилування



5. Дегідрування

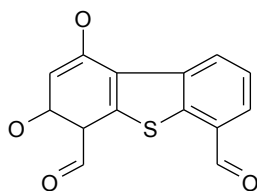


Схема 3.

Таким чином, розроблений спосіб із застосуванням композиції комплексної дії може бути ефективним щодо знесірчення вуглеводневих палив. Поєднання випробуваних окисників із попередньо механічно активованим монтморилонітом К-10 забезпечує глибоке очищення палива від сірковмісних сполук, причому окиснення за атомом сірки в умовах експерименту не відбувається, а має місце різноманіття процесів трансформації не лише метильних замісників, але й бензольного та тіофенового кілець.

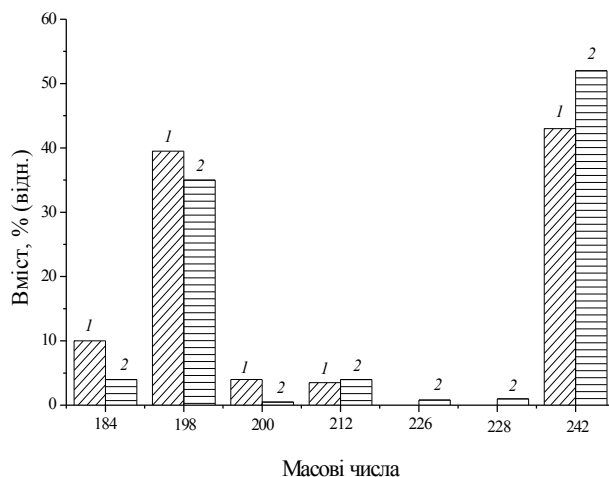


Рисунок. Розподіл продуктів реакції на монтморилоніті К-10 (1) і в ацетонових елюатах (2)

- Харлампида Х.Э., *Соровский образовательный журнал*, 2000, **6** (7), 42–46.
- Ляпина Н.К., *Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов*, Москва, Наука, 1984.
- Большаков Г.Ф., *Сераорганические соединения нефти*, Новосибирск, Наука, 1986.
- Babich I.V., Moulijn J.A., *Fuel*, 2003, **82** (6), 607–631.
- Okamoto Y., Breyse M., Dhar G.M., Song C., *Catal. Today.*, 2003, **86** (1–4), 211–263.
- Шарипов А.Х.; Нигматуллин В.Р., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, **45** (6), 403–410.
- Асланов Л.А., Анисимов А.В., *Нефтехимия*, 2004, **44** (2), 83–88.
- Kemsley J., *Chem. Eng. News*, 2003, **81** (43), 40–41.
- Шарипов, А.Х.; Нигматуллин, В.Р., *Химия и технология топлив и масел*, 2005, (4), 42–43.
- Shiraishi Y., Yamada A., Hirai T., *Energy and Fuels*, 2004, **18** (5), 1400–1404.
- Ke Tang, Li-juan Song, Lin-hai Duan, Xiu-gi Li, Jian-zhou Gui, Zhao-lin Sun, *Fuel Proc. Technol.*, 2008, **89** (1), 1–6.
- Ishihara A., Wang D., Dumeignil F., Amano H., Weihua Qian E., Kabe T. A., *Catal. A: General Applied Catalysis A*, 2005, **279** (1–2), 279–287.
- Пат.* США № 60226049, 2006.
- Пат.* EP № 1715025, 2006.
- Ma C., Zhou A., Song C., *Catal. Today*, 2007, **123** (1–4), 276–284.
- Varma R.S., Yuhong Ju, Sikdar S., *U.S. Pat.* 2008/0257785, Publ. 23. 10. 2008.
- Кухар В.П., Кашковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Кисельов Ю.В., UA, Варма С., Субхас С., US, *Пат.* на корисну модель, 62562, UA, Опубл. 12.09.2011.

18. Кухар В.П., Кашковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Кисельов Ю.В., UA, Варма С.Р., Субхас С., US, Пат. 96075, UA, Опубл. 12.09.2011.

19. Кухар В.П., Кашковський В.І., Кисельов В.П., Безуглий Ю.В., Кисельов Ю.В., UA, Варма С.Р., Субхас С., US, Пат. на корисну модель, 54164, UA, Опубл. 25.10.2010.

20. Kukhar V., Kyselov V., Kashkovski V., Besugly Yu., Kyselov Yu., Varma R., Sikdar S., Pat. 8,888,994 B2 US, Publ. 18 Nov. 2014.

Надійшла до редакції 16.11.2017

Очистка транспортных топлив от серосодержащих соединений каталитически-адсорбционным методом (сообщение 2)

*В.И. Кашковский¹, В.П. Киселев¹, Ю.В. Безуглый¹,
Н.И. Выхрестюк², В.В. Трачевский³, Т.И. Пинчук³*

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02660 Киев-94, ул. Мурманская, 1; тел: (044) 559-70-60;

²Украинский научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности
(УкрНИИ НП "МАСМА"), Украина, 03142 Киев, просп. Академика Палладина, 46;

³Технический центр НАН Украины,
Украина, 04070 Киев, ул. Покровская, 13; тел.: (044) 422-95-62

Исследовано обессеривание модельных растворов метилбензотиофенов в гексане с помощью окислительно-адсорбционных систем монтмориллонит К-10 – перманганат калия и монтмориллонит К-10 – монооксид азота, установлена их высокая эффективность. Среди соединений, адсорбированных в процессе очистки монтмориллонитом К-10, обнаружены только продукты окисления метилбензотиофенов по разным атомам углерода, а по атому серы в условиях эксперимента окисление не происходит. Разработанный метод может быть эффективным для обессеривания углеводородных топлив.

Purification of transport fuels of sulfur-containing compounds by catalytic adsorption method (report 2)

*V.I. Kashkovsky¹, V.P. Kyselev¹, Yu.V. Bezuhlyi¹,
N.I. Vyhrestiuk², V.V. Trachevsky³, T.I. Pinchuk³*

¹Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
1, Murmanska Str., 02660 Kyiv-94, Ukraine, Tel.: (044) 559-70-60;

²Ukrainian Research Institute of Oil Refining Industry
(UkrNIINP "MASMA"), 46, Prosp. of Academician Palladin, 03142 Kyiv, Ukraine;

³Technical Center of NAS of Ukraine,
13, Pokrovska Str., 04070 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 422-95-62

Desulfurization of model mixtures of methylbenzothiophenes in hexane via oxidative-adsorption systems montmorillonite K-10 – potassium permanganate and montmorillonite K-10 – nitrogen monoxide has been studied; their high efficiency has been established. Products of methylbenzothiophenes oxidation at different carbon atoms were the only compounds found among those adsorbed in the process of purification by montmorillonite K-10, and oxidation at sulfur atom under the experimental conditions did not occur. The developed method can be efficient for desulfurization of hydrocarbon fuels.