



УДК 665.547.732.2.3

ВЫДЕЛЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ПРИРОДНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

THE ALLOCATION OF SULPHIDE CONCENTRATES FROM A NATURAL OIL FEEDSTOCK

Латыпова Флюра Мирсаитовна

кандидат химических наук,
доцент кафедры охраны окружающей среды
и рациональное использование природных ресурсов,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
flatypova@inbox.ru

Latypova Flyura Mirsaitovna

Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor of environmental
protection and rational
environmental research,
Ufa state petroleum technical University
flatypova@inbox.ru

Аннотация. Способ получения концентрата сульфидов из сернистых нефтей и нефтяных дистиллятов реагентной экстракцией с последующим их гидрированием различными системами.

Annotation. A method for producing a concentrate of sulfides from sulfurous petroleum and petroleum distillates by reagent extraction, followed by their hydrogenation by various systems.

Ключевые слова: тиофены, сульфиды, ионное гидрирование, концентраты.

Keywords: thiophenes, sulfides, ionic hydrogenation, concentrate.

В современном мире нефть рассматривается, как источник получения топлива и смазочных масел для автомобильного транспорта и котельного топлива. Сераорганические соединения, присутствующие в легких фракциях нефтей, в процессе гидроочистки подвергаются гидрогенолизу и приводят к образованию сероводородсодержащих газов. Присутствующие соединения серы в мазуте, используемого в основном как котельное топливо, при сжигании в котельных печах загрязняет атмосферу оксидами серы [1].

Поскольку свыше 2/3 добываемых нефтей относятся к сернистым и высокосернистым, рациональное использование сераорганических соединений, содержащихся в них, представляет научный и практический интерес. Особенно широко изучены области применения нефтяных сульфидов и их производных в качестве высокоэффективных экстрагентов, флотореагентов, растворителей, ингибиторов коррозии, физиологически активных веществ, пластификаторов, сорбентов, катализаторов и др. [2, 3].

Целью работы является разработка методики выделения серосодержащих компонентов из нефти и нефтепродуктов реагентной экстракцией с повышенным содержанием сульфидов.

Объектами исследования являются концентраты сераорганических соединений выделенных из дистиллятов сернистых нефтей арланской и архангельской месторождений различными методами.

Прямое выделение нефтяных тиофенов из дистиллятов ограничено отсутствием доступных технологических методов их извлечения. Выделенные концентраты сераорганических соединений содержат, как правило, значительные количества тиофеновых соединений (табл. 1) [4].

Таблица 1 – Характеристика концентратов сераорганических соединений выделенных из арланской нефти сернокислотной экстракцией (концентрат K_1), архангельской нефти экстракцией ацетонитрилом (концентрат K_2) и экстракцией диметилформамидом (концентрат K_3)

Показатели	Концентрат (K_1)	Концентрат (K_2)	Концентрат (K_3)
Выход от нефти, мас. %	5,90	3,62	8,24
Средняя молекулярная масса	220	215	215
Содержание S, мас. %:			
$S_{\text{общ.}}$	13,50	6,40	5,97
$S_{\text{сулф.}}$	9,40	2,20	1,75
$S_{\text{тиоф.}}$	4,10–	4,20–	4,17

Для улучшения физико-химических характеристик полученных концентратов необходимо превращение тиофенов, присутствующих в них в сульфиды. Для достижения этой цели нами предлагается метод гидрирования, позволяющий гидрировать тиофены, не подвергая деструкции циклической структуры [3]. Реакция отличается селективностью, проходит в мягких условиях в присутствии кисло-



ты (серная и п-толуолсульфокислота (ТСК)) и донора гидрид ионов (изооктан (ИО) и изопропиловый спирт (ИПС)).

В данной работе предлагается гидрирование системами $Zn-H_2SO_4$, $Zn-H_2SO_4 / AlCl_3$, $Zn-TCK / AlCl_3$, $ИО-TCK / AlCl_3$, $ИПС-TCK / AlCl_3$.

Предварительно изучалось ионное гидрирование на примере индивидуального бензотиофена. Выбор был обоснован тем, что высокосернистые нефти типа архангельской и илишевской в своем составе содержат до 50 % тиаренов, которые представлены бензотиофенами – 56,2 %; дибензотиофенами – 43,6 % и их производными. Проведение гидрирования в 90 % H_2SO_4 , в присутствии Zn пыли не приводит к высоким выходам, конверсия бензотиофена составляет всего 7 % по истечении 12 ч. Этот факт совпадает с выводом, вытекающим из условий ионного гидрирования: незамещенные тиофены труднее подвергаются гидрированию [5]. При проведении реакции в присутствии кислоты Льюиса ($AlCl_3$) выход тианндана увеличивается и при тех же условиях реакции составляет 18 %.

Проведение реакции с использованием в качестве протонирующего агента п-толуолсульфокислоту, донора гидрид-ионов – изооктана при мольном соотношении бензотиофен : ИО : ТСК : $AlCl_3 = 1 : 1 : 0,5 : 0,2$, температуре 40 °С и времени 10 ч позволяет повысить выход целевого продукта тианндана до 60 %.

Далее исследовали возможность извлечения органических соединений серы непосредственно из нефти экстракцией в мягких условиях с использованием апротонных растворителей – диметилформамида и ацетонитрила. Диметилформамид может обеспечить обессеривание нефтепродуктов. Выделение концентрата из экстракционного раствора проводится высаливанием насыщенным водным раствором хлорида натрия.

Концентраты сераорганических соединений, полученные из арланской нефти путем сернокислотной экстракции содержат $S_{общ} = 13,50$, $S_{сул} = 9,40$, $S_{тиоф} = 4,10$ (K_1), архангельской нефти экстракцией ацетонитрилом – $S_{общ} = 6,40$ и $S_{сул} = 2,20$, $S_{тиоф} = 4,20$ (K_2) и архангельской нефти экстракцией диметилформамидом – $S_{общ} = 5,97$ и $S_{сул} = 1,75$, $S_{тиоф} = 4,17$ мас. % (K_3) (табл. 1).

Ионное гидрирование (K_1) в присутствии изооктана, п-толуолсульфокислоты и кислоты Льюиса приводит к конверсии тиофенов до 71 %. Наилучшие результаты достигаются при мольном соотношении $ИО-TCK-AlCl_3 = 1 : 0,8 : 0,17 : 0,08$. Содержание сульфидов в концентрате при этом достигает до 91 % (табл. 2)

Таблица 2 – Гидрирование концентрата K_1 системой $ИО^+ - TCK^{**} - AlCl_3$ ($t = 20$ °С, $\tau = 4$ ч, $S_{общ} = 13,5$ мас. Содержание серы в концентрате до гидрирования $S_{сул} 9,4$ мас., 70 отн. %; $S_{тиоф} 4,1$ мас., 30 отн. %).

Мольное соотношение $K_1-ИО^+ - TCK - AlCl_3$	Содержание серы, %				Конверсия $S_{тиоф}$.
	$S_{сул}$.		$S_{тиоф}$.		
	мас.	отн.	мас.	отн.	
1:0,8:0,17:0,08	12,3	91	1,2	9	71
1:0,8:0,25:0,08	11,3	84	2,2	16	46
1:0,8:0,42:0,08	10,9	79	2,9	22	37
1:0,8:0,6:0,08	10,6	80	2,6	20	29

*ИО – изооктан, **ТСК – п-толуолсульфокислота.

Гидрирование тиофенов сульфидных концентратов системой $ИПС-TCK-AlCl_3$ при различных температурах показало, что лучшие результаты (76 %) достигаются при 80 °С (табл. 3).

Таблица 3 – Гидрирование концентрата K_1 системой $ИПС^+ - TCK^{**} - AlCl_3$ Соотношение (моль) 1 : 0,8 : 0,17 : 0,08 ($\tau = 4$ ч, $S_{общ} = 13,5$ мас. %). Содержание серы в концентрате до гидрирования $S_{сулф} 9,4$ мас., 70 отн. %; $S_{тиоф} 4,1$ мас. %.

t, °С	Содержание серы, %				Конверсия $S_{тиоф}$.
	$S_{сул}$.		$S_{тиоф}$.		
	мас.	отн.	мас.	отн.	
20	10,00	74	3,50	26	15
40	10,90	81	2,60	19	37
60	11,50	85	2,00	15	51
80	12,50	93	1,00	7	76
100	11,70	87	1,80	13	56

*ИПС – изопропиловый спирт, **ТСК – п-толуолсульфокислота.



Гидрирование (K_2) полученный из архангельской нефти экстракцией ацетонитрилом – $S_{\text{общ.}} = 6,40$ и $S_{\text{сулф.}} = 2,20$, $S_{\text{тиоф.}} = 4,20$ мас. % системой ИПС-ТСК- AlCl_3 при $t = 80^\circ\text{C}$ при продолжительности реакции 6 ч. позволяет увеличить относительное содержание сульфидов в концентрате до 80 %, что соответствует конверсии тиофенов 70 %.

Гидрирование тиофенов (K_3) проводилось системой $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$ в хлористом метилена при мольном соотношении концентрата к Zn равном: 1 : 3,5; 1 : 7 и 1 : 15 при температуре 40°C и времени перемешивания 5 ч.

Конверсия тиофеновой серы при увеличении количества цинка увеличивается до мольного соотношения 1 : 15. Дальнейшее повышение количества цинка нецелесообразно, так как при этом затрудняется перемешивание смеси, а избыток растворителя, хлористого метилена, подавляет необходимую для гидрирования кислотность реакционной среды. При применении системы $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$ с мольным соотношением $K_3 : \text{Zn} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 7 : 30$ ($\tau = 5$ ч, $t = 40^\circ\text{C}$) конверсия тиофеновой серы достигает 38 % (рис. 1).

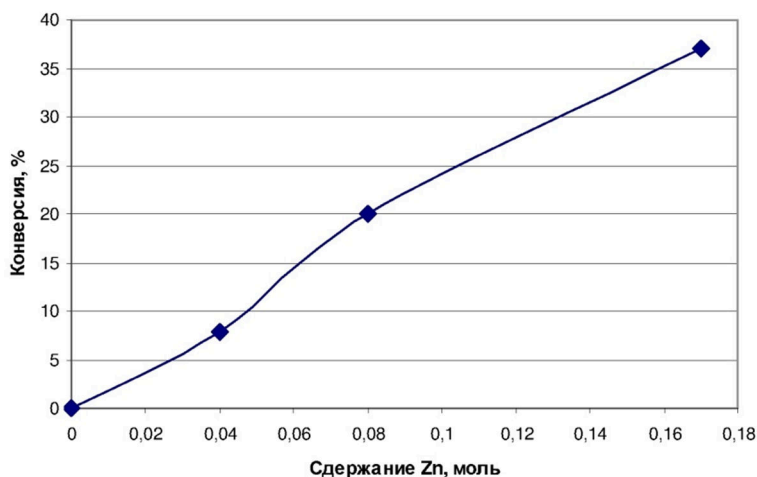


Рисунок 1 – Зависимость конверсии тиофенов концентрата K_3 от количества цинка при гидрировании системой $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$. Мольное соотношение $K_3 : \text{Zn} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 7 : 30$ ($\tau = 5$ ч, $t = 40^\circ\text{C}$)

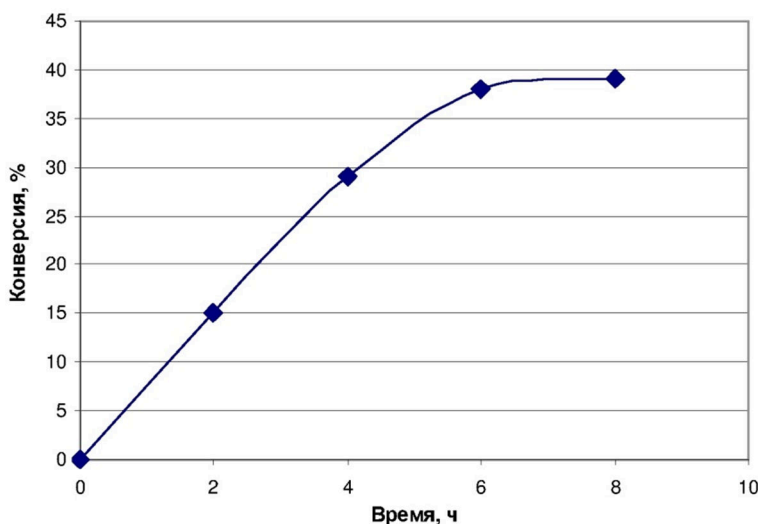


Рисунок 2 – Зависимость конверсии тиофенов от времени при гидрировании концентрата K_3 системой $\text{Zn-H}_2\text{SO}_4$. Мольное соотношение $K_3 : \text{Zn} : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 7 : 30$ ($t = 40^\circ\text{C}$)

Изучение зависимости степени конверсии тиофенов от времени показывает, что увеличение продолжительности реакции приводит к повышению выхода целевого продукта. Наибольший выход 38 % достигается при проведении реакции в течение 6–8 ч. Гидрирование концентрата K_3 системой Zn-TCK-AlCl_3 в хлористом метилена при мольном соотношении $K_3 : \text{Zn} : \text{TCK} : \text{AlCl}_3 = 1 : 7,5 : 1,7 : 0,5$ позволяет повысить конверсию тиофенов до 55 %.

Использование в данной реакции в качестве донора гидрид-ионов изооктана приводит к повышению конверсии тиофенов концентрата K_3 до 57 % при мольном соотношении $K_3 : \text{ИО} : \text{TCK} : \text{AlCl}_3 = 1 : 1 : 0,5 : 0,2$, температуре – 40°C и времени перемешивания 8 часов.



Гидрирование обессмоленных дистиллятов этой же системой позволяет повысить конверсию тиофенов до 70 %.

Как видно из результатов исследований, при переходе от индивидуального соединения к сложной смеси нефтепродуктов, состоящей из сульфидов, дибензо- и бензотиофенов степень конверсии последних увеличивается при меньших соотношениях реагентов, что, возможно связано присутствием в них как незамещенных так и замещенных бензотиофенов. Использование в качестве гидрирующих агентов разветвленных углеводородов с третичным атомом углерода (изооктан, изопропиловый спирт) позволяют получить концентраты сераорганических соединений с содержанием сульфидов 80–93 %.

Таким образом, в данной работе показана возможность извлечения сераорганических соединений экстракцией серной кислотой, диметилформамидом и ацетилнитрилом с последующим повышением содержания сульфидов с использованием реакции ионного гидрирования.

Изучен метод ионного гидрирования для превращения на индивидуальных бензотиофенах и тиофенах концентратов ОСС с использованием систем $Zn-H_2SO_4$, $Zn-H_2SO_4 / AlCl_3$, $Zn-TCK / AlCl_3$, $IO-TCK / AlCl_3$, $ИПС-TCK / AlCl_3$.

В результате получены концентраты сераорганических соединений с содержанием сульфидов – концентрат K_3 до 91–93 %, концентрат K_2 – 62–80, концентрат K_3 – 55–57 %.

Смолистые соединения, присутствующие в полученных концентратах замедляют процесс гидрирования [6]. Предварительное обессмоливание концентрата K_3 способствует ускорению процесса гидрирования и приводит к повышению содержания сульфидов в продуктах гидрирования до 70 %.

Литература:

1. Сероорганические соединения бензинового дистиллята илишевской нефти / Р.М. Нугуманов [и др.] // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 5. – С. 82–85.
2. Latypova F.M., Parfenova M.A., Lyapina N.K. Reduction of thiophenes in the presence of sulfuric acid and zinc // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2011. – Т. 47. – № 9. – С. 1078–1084.
3. Протонно-электронное восстановление тиофенов / Ю.И. Ляховецкий [и др.] // Органическая химия. – 1992. – Т. 28. – С. 1275–1285.
4. Новые гидрирующие системы в реакции ионного гидрирования / Г.И. Болестова [и др.] // Известия Академии наук СССР, серия химия. – 1982. – № 6. – С. 1322–1326.
5. Ляпина Н.К. Марченко Г.И., Парфенова М.А. Идентификация сероорганических соединений, выделенных диметилформамидом из архангельской нефти // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 4. – № 1. – С. 53–59.
6. Вольцов А.А., Парфенова М.А., Латыпова Ф.М., Ляпина Н.К. Способ очистки нефтепродуктов от смолистых веществ А.с. SU 1281587 А1 СССР, С 10 G 25/03. Бюл. № 1.

References:

1. Organosulfur compounds of petrol distillate of ilishevsky oil / R.M. Nugumanov [etc.] // Bashkir chemical magazine. – 2010. – V. 17. – № 5. – P. 82–85.
2. Latypova F.M., Parfenova M.A., Lyapina N.K. Reduction of thiophenes in the presence of sulfuric acid and zinc // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2011. – V. 47. – № 9. – P. 1078–1084.
3. Proton and electronic restoration of thiohair dryers / Yu.I. Lyakhovetsky [etc.] // Organic chemistry. – 1992. – V. 28. – P. 1275–1285.
4. New hydrogenant systems in reaction of ionic hydrogenation / G.I. Bolestova [etc.] // Akademi's News of sciences of the USSR, a series chemistry. – 1982. – № 6. – P. 1322–1326.
5. Lyapina N.K. Marchenko G.I., Parfyonova M.A. Identification of the organosulfur connections allocated dimetilformamidy of the Arkhangelsk oil // Bashkir chemical magazine. – 2007. – V. 4. – № 1. – P. 53–59.
6. Volcov A.A., Parfyonova M.A., Latypova F.M., Lyapina N.K. The method of purification of petroleum products from resinous substances A. S. SU 1281587 A1 of the Soviet Union, With 10 G 25/03 bull. № 1.