

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА»**

Химический факультет

На правах рукописи



Акопян Аргам Виликович

**Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом
водорода в присутствии солей переходных металлов**

02.00.13 – нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Анисимов А.В.



**МОСКВА
2015**

Содержание

Содержание	2
Введение	5
1 Обзор литературы.....	9
1.1 Общая характеристика сернистых соединений нефти и нефтяных дистиллятов.....	9
1.2 Безводородные способы обессеривания углеводородного сырья.....	14
1.2.1 Экстракционные методы	14
1.2.2 Адсорбционные методы	20
1.2.3 Окислительные методы обессеривания	27
1.2.3.1 Обессеривание с использованием алкилпероксидов	29
1.2.3.2 Обессеривание с использованием пероксида водорода	30
1.2.3.3 Обессеривание с использованием кислорода	36
1.2.3.4 Обессеривание с использованием озона	42
1.3 Использование пероксокомплексов переходных металлов для окисления органических субстратов.....	54
1.4 Выводы	56
2 Обсуждение результатов	59
2.1 Окисление модельных смесей, содержащих индивидуальные сернистые соединения	59
2.2 Стереоселективное окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей.....	63
2.2.1 Синтез ионных жидкостей с хиральным центром в анионе	66
2.2.2 Окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей	70
2.3 Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции	74
2.4 Окислительное обессеривание бензина каталитического крекинга	89
2.5 Обессеривание прямогонной дизельной фракции.....	97
2.6 Окислительное обессеривание нефти и газового конденсата	104

2.7 Окислительное обессеривание жидких продуктов, получаемых термической экстракцией горючего сланца	117
2.8 Использование озона для окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций	118
2.8.1 Каталитический озонолиз с использованием солей переходных металлов	120
2.8.2 Использование перманганата калия для окислительного обессеривания	128
2.9 Исследование протекания побочных реакций в углеводородной среде при проведении окисления	139
3 Экспериментальная часть	143
3.1 Реактивы и углеводородное сырье	143
3.2 Аналитическое оборудование	144
3.3 Методики окисления модельных смесей и обессеривания углеводородных фракций	146
3.3.1 Приготовление и окисление модельных смесей индивидуальных сернистых соединений	146
3.3.2 Стереоселективное окисление метилфенилсульфида	147
3.3.3 Обессеривание углеводородных фракций, нефти и газового конденсата пероксидом водорода	148
3.3.4 Обессеривание прямогонных бензиновой и дизельной фракций с использованием озона	149
3.3.5 Обессеривание прямогонных бензиновой и дизельной фракций перманганатом калия	150
3.3.6 Окисление модельных смесей индивидуальных алкилароматических соединений	151
3.4 Синтез хиральных ионных жидкостей	151
3.4.1 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида [BMIM]Cl [119]	151
3.4.2 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий лактата [104]	152
3.4.3 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий 2-амино-3-гидроксипропионата ([BMIM]Ser) [105]	152
3.4.4 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий бромиды [BMIM]Br [120]	153
3.4.5 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий (R,R)-тартрата [104]	153

4 Выводы	155
5 Список литературы.....	156
6 Приложение	168
Приложение 1	168
Приложение 2	180
Приложение 3	185
Приложение 4	196
Приложение 5	207
Приложение 6	209

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Значительный объем сернистых и высокосернистых нефтей в российских запасах углеводородного сырья и постоянный рост потребления продуктов их переработки, в которых содержание серы строго регламентировано, делает актуальной задачу поиска новых экономически эффективных технологий снижения содержания общей серы в продуктах первичной и вторичной переработки нефти, а также на стадии ее подготовки к переработке [1]. Необходимость снижения содержания общей серы в нефти, газовом конденсате, а также синтетической нефти, получаемой при переработке горючих сланцев, и в продуктах их переработки связана с тем, что широкое применение различных видов топлива на судовом, автомобильном и авиационном транспорте и в электроэнергетике приводит к загрязнению атмосферы продуктами горения сернистых соединений, в первую очередь сернистым ангидридом [2]. Серосодержащие соединения отрицательно влияют на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов: у автомобильных бензинов снижается стабильность, восприимчивость к присадкам, увеличиваются способность к нагарообразованию и коррозионная агрессивность. Серосодержащие соединения также являются активными каталитическими ядами для многих процессов нефтепереработки, при их длительном воздействии отравление катализаторов носит необратимый характер [3].

Для удаления сернистых соединений из углеводородных фракций широко используется процесс гидроочистки, в ходе которого происходит разрушение сероорганических соединений с образованием углеводородов и сероводорода [4,5]. Улучшением катализаторов и аппаратуры, оптимизацией условий процесса гидроочистки можно получить моторное топливо, удовлетворяющее самым строгим стандартам [6,7], но возможности гидрооблагораживания практически достигли предела и довести содержание серы в нефтепродуктах до 0,001 масс. % и ниже с помощью этого метода экономически не выгодно [8]. В связи с этим

особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы из моторных топлив, например в качестве альтернативы гидроочистке можно рассматривать безводородные способы удаления сернистых соединений, из которых наиболее перспективным представляется окислительное обессеривание.

В большинстве работ по окислению смесей, моделирующих различные нефтяные фракции, в качестве катализаторов используют органические кислоты, ионные жидкости или нанесенные гетерополиокислоты. Необходимо отметить, что значительное внимание уделяется окислительному обессериванию светлых нефтяных дистиллятов или смесей, их моделирующих, но данных по использованию окислительных методов для удаления сернистых соединений из традиционной или синтетической сланцевой нефти в научной литературе практически не представлено.

Работа выполнена в рамках плановых исследований химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, проводимых по теме «Новые подходы к использованию углеродсодержащего сырья» (гос. рег. № 01201168324), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-03-00180 и № 12-03-00260) и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 гг.», мероприятие 1.3. Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051.

Цели и задачи. Целью настоящей работы является разработка каталитических окислительных систем для технологии окислительного обессеривания углеводородных фракций на основе различных окислителей и соединений переходных металлов.

Для достижения данной цели предполагалось решить следующие задачи:

- Исследовать окислительное обессеривание смесей, моделирующих различные нефтяные фракции, светлых нефтяных фракций и нефти, определить условия реакции и составы каталитических окислительных смесей, позволяющих достичь максимальной конверсии сернистых

соединений в продукты окисления и достичь максимальной степени обессеривания исходного углеводородного сырья.

- Сравнить различные методы извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений и найти способ, позволяющий наиболее полно извлекать сульфоксиды и сульфоны из углеводородной среды.
- Исследовать возможность использования озона для окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций.
- Исследовать возможность протекания побочных реакций при проведении окисления и их влияние на качества топлив.

Научная новизна. Проведено систематическое исследование окисления смесей, моделирующих различные виды моторных топлив и содержащих индивидуальные сернистые соединения, находящиеся в нефти, продуктах ее переработки и синтетической нефти, пероксидом водорода и озоном в присутствии солей переходных металлов и минеральных и органических кислот. Изучено влияние различных факторов (температура, время, концентрации окислителя и катализатора и т.д.) на процесс окислительного обессеривания различных нефтяных фракций и синтетической нефти, получаемой из горючего сланца. Предложены эффективные способы извлечения сульфоксидов и сульфонов из нефти и продуктов ее первичной и вторичной переработки. Разработаны каталитические окислительные системы на основе солей переходных металлов (молибден, вольфрам, ванадий и т.д.) и предложены технологические схемы, позволяющие снижать содержание серы в светлых нефтяных фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm), что соответствует классу К-5 Технического регламента Таможенного союза, а также позволяющие переводить нефть и газовый конденсат из класса «высокосернистый» («сернистый») в класс «сернистый» («малосернистый»). Впервые проведены исследования по оценке влияния окислительных систем, содержащих пероксид водорода и соль переходного металла, на качество топлив, а также исследована возможность протекания побочных реакций. На примере окисления модельных смесей, содержащих алкилароматические соединения, доказан незначительный вклад

побочных реакций в условиях окисления.

Впервые проведены исследования возможности использования озона для окислительного обессеривания без прямого контакта озона с топливом. На основании полученных результатов предложены каталитические окислительные системы в виде водных растворов солей переходных металлов и органических лигандов, способные окисляться под действием озона и далее окислять сернистые соединения в углеводородной среде, с исключением прямого контакта озона с топливом.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены закономерности в окислении индивидуальных сероорганических соединений, присутствующих в светлых нефтяных дистиллятах, в нефтях, и продуктах вторичной переработки. Найдены условия стереоселективного окисления сульфидов в хиральных ионных жидкостях. Практическая ценность работы заключается в том, что разработаны каталитические системы для окислительного обессеривания различных нефтяных фракций на основе пероксида водорода и озона, найдены наиболее эффективные способы извлечения продуктов окисления сернистых соединений из углеводородных фракций, а также предложены технологические схемы для снижения содержания серы в нефти и нефтяных дистиллятах. Результаты работы пригодны для создания промышленной технологии окислительного обессеривания, которая может быть использована как дополнение к процессу гидроочистки с целью снижения содержания серы до ультранизких значений (менее 10 ppm), так и отдельно на мини-нефтеперерабатывающих заводах, без значительных капитальных затрат по сравнению с существующим процессом гидроочистки.

1 Обзор литературы

1.1 Общая характеристика сернистых соединений нефти и нефтяных дистиллятов

Сера считается самым распространенным гетероатомом в нефти и нефтепродуктах. Содержание ее в нефти колеблется от сотых долей процента до 14 %. Серосодержащие соединения в нефти неравномерно распределены по ее фракциям и обычно их содержание увеличивается с повышением температуры кипения. Однако в отличие от других гетероэлементов, содержащихся в основном в асфальто-смолистой части нефти, сера присутствует в значительных количествах в дистиллятных фракциях [9].

Большая часть нефти, добываемой на территории Российской Федерации, относится к сернистой или высокосернистой. В таблице 1 представлены данные о содержании серы в нефтях некоторых месторождений России:

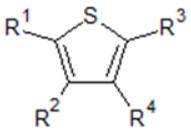
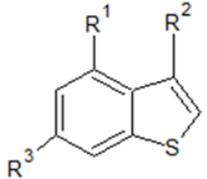
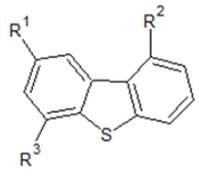
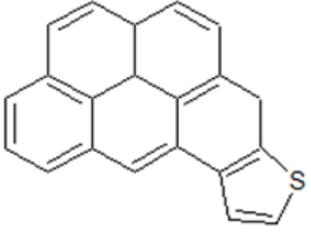
Таблица 1. Содержание серы в нефтях месторождений Российской Федерации

Месторождение	Тип нефти	% масс.
Эхабинское (о. Сахалин)	Малосернистая нефть	0,34
Троицко-Анастасиевское (Краснодарский край)	Малосернистая нефть	0,22
Усинское (Республика Коми)	Сернистая нефть	0,61
Самотлорское (Тюменская обл.)	Сернистая нефть	0,96
Ромашкинское (Татарстан)	Сернистая нефть	1,61
Усть-Балыкское (Тюменская обл.)	Сернистая нефть	1,77
Покровское (Оренбургская обл.)	Высокосернистая нефть	2,2
Арланское (Башкортостан)	Высокосернистая нефть	3,1

По фракциям серосодержащие соединения (ССС) нефти распределяются неравномерно. Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Их содержание увеличивается при переходе к более высококипящим фракциям (табл. 2).

Таблица 2. Распределение различных классов сернистых соединений по фракциям.

Класс	Структура	Фракции, в которых
-------	-----------	--------------------

		представлен данный класс
Меркаптаны	$R-SH$	<ul style="list-style-type: none"> • бензиновая • керосиновая • дизельная
Тиоэфиры	R^1-S-R^2	<ul style="list-style-type: none"> • бензиновая • керосиновая • дизельная
Тиофены		<ul style="list-style-type: none"> • бензиновая • керосиновая • дизельная
Бензотиофены		<ul style="list-style-type: none"> • керосиновая • дизельная
Дибензотиофены		<ul style="list-style-type: none"> • керосиновая • дизельная • газойлевая
Конденсированные полиароматические углеводороды, содержащие атом серы		<ul style="list-style-type: none"> • газойлевая • сырые нефти

Основная часть ССС нефти обладает большой молекулярной массой и высокой температурой кипения, из-за этого более 50% всех сернистых соединений содержатся в мазуте и гудроне.

По химическому строению ССС нефти весьма многообразны. В нефти, газовом конденсате и дистиллятах, полученных на их основе, присутствуют

следующие сернистые соединения: элементарная сера в растворенном или коллоидном состояниях, растворенный сероводород, меркаптаны, сульфиды, полисульфиды, циклические сульфиды, производные тиафена.

Все сернистые соединения можно разделить на две группы: активные сернистые соединения и инертные.

К активным относятся элементарная сера, сероводород, различные меркаптаны. Все эти соединения вызывают коррозию металлических изделий: цистерн, резервуаров, трубопроводов, поэтому их удаляют при очистке нефтепродуктов. В товарной продукции присутствие активных сернистых соединений не допускается.

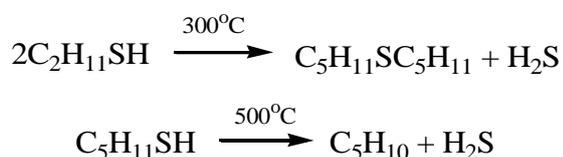
К неактивным сернистым соединениям, непосредственно не вызывающим коррозию металла при переработке, транспортировке и хранении нефтепродуктов, относятся сульфиды, дисульфиды, тиафены и другие сернистые соединения, которых в отдельных видах топлив содержится до 1% [10].

Элементарная сера встречается в растворенном состоянии (до 0,0001–0,1%) исключительно в нефти, связанной с известковыми отложениями. Например, в месторождениях Самарской области, обнаружена элементарная сера. В нефти она находится в растворенном состоянии и при перегонке частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера — очень активный и агрессивный агент по отношению к цветным металлам, и особенно к меди и ее сплавам [11].

Сероводород (H_2S) в пластовых условиях может содержаться как в газах, так и в растворённом состоянии в нефтях. Количество растворённого в нефтях сероводорода может достигать до 0,02% масс. Это бесцветный газ, обладающий повышенной токсичностью. Хотя сероводород и является горючим газом, ввиду высокого уровня токсичности он становится опасным для жизни еще до достижения порога воспламенения (4,0 - 45,5 % об.д.). Сероводород тяжелее воздуха (плотность 1,42 г/л при 20 °С и 101,3 кПа) и при утечках скапливается в низинах, колодцах, траншеях, приямках и т.п. Он является ядом для многих катализаторов. При нагревании нефти в процессе её переработки сероводород образуется за счёт разложения нестабильных сероорганических соединений.

Образование сероводорода происходит и при взаимодействии элементарной серы с углеводородами. Содержание сероводорода, а также свободной серы в топливе, ввиду их высокой активности, является недопустимым и контролируется специальной пробой на присутствие сероводорода, посредством индикаторной свинцовой бумажки и пробой на медную пластинку, показывающей наличие в топливе серы и активных сернистых соединений.

Меркаптаны (R-S-H) содержатся в основном в бензиновых и керосиновых фракциях. Иногда их содержание в нефти может колебаться от 0,1 до 15 % от суммы ССС, а порой их содержание в легких фракциях нефти может быть свыше 70 %. Метилмеркаптан (метантиол) – газ с температурой кипения 5,9°C, этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи – жидкости, нерастворимые в воде. Данные соединения обладают неприятным запахом, и это их свойство используется в практике коммунального газоснабжения для предупреждения о неисправности газовых линий. Например, меркаптаны добавляют к бытовому газу в качестве отдушки (одоранта). Меркаптаны нефти хорошо изучены. Из российской и зарубежной нефти выделено много индивидуальных соединений этого класса, включая первичные, вторичные, третичные и моноциклические меркаптаны с числом углеродных атомов от C₁ до C₅. При нагревании до 300°C меркаптаны образуют сульфиды с выделением сероводорода, а при более высокой температуре разлагаются на сероводород и соответствующий непредельный углеводород:

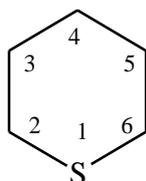
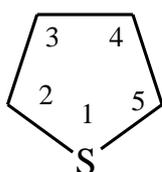


Меркаптаны вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензине, придают нефтепродуктам неприятный запах и поэтому являются очень вредной примесью к товарным продуктам. Обнаружена следующая закономерность: меркаптановая сера в нефтях и газоконденсатах сосредоточена главным образом в головных фракциях.

Элементарная сера, сероводород и меркаптаны – наиболее нежелательные составные части нефти; их следует полностью удалять в процессах очистки.

Алифатические сульфиды (R-S-R) или тиоалканы представляют собой жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C₂-C₇ имеют низкую температуру кипения (37-150°C) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят. Содержание сульфидов в бензине, керосине, дизельном топливе составляет от 50 до 80 % от суммы всех ССС в этих фракциях. Сульфиды также хорошо изучены, выделено и идентифицировано более 180 алифатических сульфидов. По химическим свойствам сульфиды являются нейтральными веществами, которые не реагируют со щелочами, хорошо растворяются в серной кислоте, окисляются до сульфонов под воздействием сильных окислителей. При 400°C и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды. В некоторых образцах нефти были идентифицированы дисульфиды (R-S-S-R'), они при нагревании выделяют серу, сероводород и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды, присутствующие в нефти, - это насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы в кольце:



Тиофан

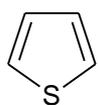
Пентаметиленсульфид

Рисунок 1. Циклические сульфиды нефти

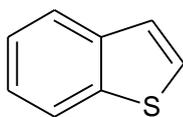
Циклические сульфиды с металлами не реагируют и более термически устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из нефти выделено около 20 индивидуальных моноциклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиофана. Тиоалканы содержатся преимущественно в парафинистых нефтях, а циклические - в нафтеновых и нафтено-ароматических.

Тиофен и его гомологи – жидкости с характерным запахом, по физическим и химическим свойствам схожи с ароматическими углеводородами. Они были обнаружены во фракциях первичной перегонки нефти и в продуктах высокотемпературной переработки нефти.

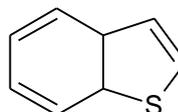
Полициклические ССС присутствуют в керосиновых и дизельных фракциях, в легких масляных дистиллятах. Наиболее вероятными типами высокомолекулярных ССС являются соединения со следующими основными структурными элементами [12]:



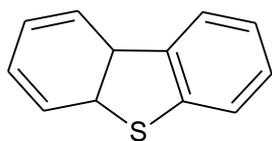
тиофен



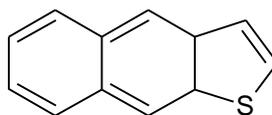
бензотиофен



2,3-дигидробензотиофен



дибензотиофен



нафтотиофен

Рисунок 2. Ароматические ССС в углеводородном сырье.

1.2 Безводородные способы обессеривания углеводородного сырья

1.2.1 Экстракционные методы

В настоящее время, активно развивается экстракционная десульфуризация для снижения содержания серы в дизельных топливах [13]. Помимо того, что экстракцию проводят в мягких условиях, экстракционные процессы не изменяют химическую структуру компонентов дизельного топлива. Процесс экстракции основан на лучшей растворимости серосодержащих компонентов и ароматических углеводородов по сравнению с неароматическими в подходящих полярных растворителях. Эффективность десульфуризации зависит от выбора растворителя, химической активности удаляемых компонентов и других факторов, включающих экологических аспекты и токсикологические

ограничения. Несмотря на такие преимущества экстракционной десульфуризации как простота, работа в мягких условиях, а также простота регенерации экстрагента, она имеет существенные недостатки. Проведение экстракции в промышленных масштабах может сопровождаться потерями топлива, что приводит к уменьшению выхода конечного продукта переработки. Неполнота десульфуризации также не позволяет использовать данный вид сероочистки без использования других десульфуризационных технологий.

Среди растворителей, используемых в процессах экстракционной десульфуризации, наиболее часто используемыми являются *N,N*-диметилформамид (ДМФА) и ацетонитрил. В работе [14] было проведено сравнение этих растворителей и *N*-метилпирролидона, где было показано, что *N,N*-диметилформамид является не только хорошим растворителем для широкого класса соединений, но и лучшим по таким показателям как вторичная переработка и токсичность. Использование *N,N*-диметилформамида для удаления серы из модельного дизельного топлива, содержащего тиофен, дибензотиофен, и 4,6-диметилдибензотиофен, позволяет добиться хороших результатов в экстракционной десульфуризации [13]. Были получены экспериментальные результаты, показывающие, что диметилформамид позволяет удалять до 90,2% тиофена, 97,2% дибензотиофена и 77,0% 4,6-диметилдибензотиофена и способен перерабатываться до 5 раз без существенного уменьшения эффективности удаления этих компонентов.

В работе Б.Ж Сафарова [15] было изучено извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом. В качестве объекта исследования был выбран дизельный дистиллят смеси газлинский и ферганской нефтей (температура выкипания 140–360°C), содержащий 1,9 % сульфидной серы, а в качестве экстрагентов применяли метанол, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид, а также смеси этих растворителей с 5-20% воды, помимо указанных растворителей применяли растворы бромида цинка в метаноле, бутаноле и серную кислоту (20-94 %-ную). Было найдено, что сульфоксиды,

образовавшиеся в результате окисления дистиллята пероксидом водорода, селективно экстрагируются смесями полярных растворителей с водой, а оставшиеся сульфиды доизвлекаются растворами бромида в спиртах. Безводные полярные растворители, а также их смеси с водой оказались непригодны для обессеривания нефтяных фракций, так как с увеличением содержания воды в полярной фазе степень извлечения сульфидов не превышает 10-15%, а безводными полярными растворителями извлекаются многие ароматические углеводороды. Серная кислота (концентрация более 80%) позволяет удалить ряд сульфидов, но обладает высокой агрессивностью по отношению к ароматическим углеводородам и другим компонентам дизельного топлива.

Процесс GT-DeSulfSM является примером технологии экстракционной сероочистки. Этот процесс позволяет отделять сероорганические соединения и ароматические углеводороды из крекингových дистиллятов с использованием смеси растворителей. После обработки в реакторе образуются два потока: один обессеренный и деароматизированный, но богатый олефинами, второй - ароматический поток, содержащий ССС. Первый поток может непосредственно использоваться в качестве компонента смесового бензина. Ароматический поток после отделения растворителя направляют на процесс гидрирования, которое в этом случае обходится гораздо дешевле нежели, чем гидрирование всей фракции сразу [16].

М.Е.Макаров и С.В. Вержичинская изучили обессеривание модельной смеси (декан-диэтилсульфид) и керосина методом жидкостной периодической экстракции с помощью таких органических растворителей, как диметилформамид (ДМФА), уксусная кислота, этилцеллозольв [17]. В ходе экспериментов степень извлечения диэтилсульфида достигла 35%. Неявное влияние на степень извлечения диэтилсульфида из углеводородной смеси оказывают молекулярная масса, диэлектрическая проницаемость полярность, кислотность, вязкость. Полярность экстрагента должна находиться в промежутке значений от 0 до 1.5 или выше значения 3.8, а молекулярная масса экстрагента - в промежутке значений 50-70. Был подобран комбинированный

экстрагент, представляющий собой смесь ДМФА:метанол в соотношении 2:1. Совместное использование экстрагентов кислородной и аминной группы позволило получить достаточно высокие степени извлечения сульфидов на модельной смеси. Опыты с керосином показали, что комбинированный экстрагент показывает удовлетворительные результаты. Степень извлечения сульфидов (RSR') составляющими смешанного экстрагента (ДМФА и метанол) понижается в сравнении с модельным углеводородом, но остается на уровне 20%. Степень извлечения RSR' из керосина увеличивается с ростом содержания ДМФА в его смеси с метанолом. При смене конструкций экстракционных аппаратов, степень извлечения резко увеличилась с 18% в делительной воронке до 33% в барботажном реакторе, что объясняется увеличением поверхности раздела фаз между углеводородом и экстрагентом. С ростом температуры степень извлечения сернистых соединений из углеводородных систем увеличилась незначительно (всего на 10%).

Известен пример экстракции ССС из модельной смеси, содержащей изооктан (90% масс.) и *n*-гептан (10% масс.), с использованием *N*-метилпирролидона (*N*-МП) в качестве экстрагента. Максимальная степень извлечения наблюдалась для тиофенола и тиофена, экстракция алифатических сульфидов и дисульфидов менее эффективна. Проведение трехступенчатой экстракции бутантиола-1 позволило снизить содержание общей серы с 0,2 % до 0,004 % масс. в рафинате, однако его выход снижается до 55 %, что указывает на достаточное высокое сродство компонентов смеси с растворителем. Для снижения растворимости углеводородной фазы применяли обводненный растворитель (5 % масс. воды). На модельной смеси, содержащей бутантиол-1, показано, что при использовании обводненного *N*-МП, степень извлечения незначительно снижается (66 %) при выходе рафината 92 % масс [18].

Альтернативой летучим, горючим и токсичным органическим растворителям может стать эффективный в экстракционной десульфуризации бензотиофеновых компонентов полиэтиленгликоль [19]. Экстракционное равновесие достигается в течение периода до 3 минут. Скорость экстракции

уменьшается в ряду дибензотиофен>бензотиофен>диметилдибензотиофен. Глубокой десульфуризации можно достигнуть неоднократно используя полиэтиленгликоль. Содержание серы может быть снижено с 500 до 10 ppm (98%) за 3 цикла. Полиэтиленгликоль после 5 циклов теряет свою экстракционную способность и требуется его регенерация. Регенерация адсорбцией является наиболее применяемым методом. В качестве адсорбента можно применять активированный уголь в соотношении адсорбент: экстрагент равном 1:50. Регенерированный экстрагент способен экстрагировать дибензотиофен из модельного топлива с экстракционной эффективностью 60%.

Недавно для обессеривания различных видов топлив стали применять метод экстракции ССС ионными жидкостями (ИЖ) [20]. Наиболее эффективными оказались ИЖ, содержащие ионы Cu (I) и Ag(I). Например, ИЖ, полученные взаимодействием 1-бутил-3-метилимидазолийхлорида с безводным порошкообразным хлоридом одновалентной меди (CuCl), показали высокую обессеривающую способность при очистке бензина. Степень удаления ССС из бензина составляла 23% при использовании в качестве экстрагента ИЖ [BMIM]Cu₂Cl₃. А при использовании [BMIM]BF₄ степень удаления сернистых соединений оказалось равной 11%. Связано такое различие с тем, что в первом случае ИЖ содержит в качестве аниона частицу Cu₂Cl₃⁻, устойчивую к действию влаги и стабильную на воздухе. Соединения с высокой комплексообразующей способностью, растворенные в бензине, тормозят экстракцию ИЖ, а также снижают степень удаления ССС. Сами ионные жидкости без окислителя не позволяют достичь высокой степени удаления серы. Например, пероксвольфрамовые и пероксомолибденовые комплексы [WO(O₂)₂PhenH₂O] и [MoO(O₂)Phen], (где phen – 1,10-фенантролин), иммобилизованные в ионные жидкости (1-мтил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат, 1-н-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат и тетрафторборат), только экстрагируют дибензотиофен, но не активны в его окислении. Добавление 30% перекиси водорода в ионную жидкость создает условия для каталитического окисления и экстракции, и

степень удаления общей серы повышается до 99%. В отсутствие ионной жидкости такие фенантролиновые комплексы не позволяют достичь степени удаления серы выше 50 %. Наиболее подходящим для обессеривания топлива оказался 1-этил-3-метилимидазолий диэтилфосфат [EMIM][DEP]. Он обладает относительно высокой способностью к удалению серы, низкой растворимостью в топливе и мало влияет на другие свойства топлива. Для обессеривания бензинов также были испытаны ионные жидкости, синтезированные из органических кислот (муравьиная, уксусная и бензойная) и азотистых оснований (анилина, пиперидина и диэтиламина). После трехкратной экстракции бензина каталитического крекинга указанными ИЖ содержание серы в бензине было снижено с 240 до 30 ppm, а содержание ароматических углеводородов с 26 до 14 %. ИЖ можно подвергать регенерации обработкой избытком низкокипящих парафинов и снова использовать в целях обессеривания топлив. Для снижения ССС в дизельном топливе были предложены ИЖ, содержащих в качестве катиона 1-бутилметилимидазолий, а в качестве анионов – тетрафторборат, гексафторфосфат, октилсульфат, этилсульфат, этилсульфат и диметилфосфат. Предложенная технологическая схема, содержащая ступени экстракции и регенерации ИЖ, обеспечивает снижение содержания серы в дизельном топливе с 500 до 10 ppm.

Серия ионных жидкостей на основе солей металлов была использована для экстракционной десульфуризации топлив [21]. С помощью ионной жидкости [OMIM]Cl·2FeCl₃ (хлорид октилимидазолия) удалось удалить 99,4% дибензотиофеновой серы при соотношении объемов ионной жидкости к модельному топливу 1:20. Эффективность экстракции серосодержащих компонентов уменьшается в ряду дибензотиофен>бензотиофен>4,6-диметилдибензотиофен. С промышленной точки зрения, экстракция с помощью ионных жидкостей является довольно привлекательной. После реакции система все еще остается двухфазной, где ионная жидкость находится внизу, а топливная фаза сверху. Поэтому топливная фаза может быть легко отделена, ионная жидкость переработана, и затем свежая порция модельного

дибензотиофенсодержащего топлива может быть использована напрямую для следующего цикла экстракции. $[\text{Omim}]\text{Cl}\cdot 2\text{FeCl}_3$ может быть использована 5 циклов без значительного снижения эффективности. Однако высокая стоимость ионных жидкостей существенно ограничивает их широкое применение для целей десульфуризации топлив.

1.2.2 Адсорбционные методы

Адсорбционные методы очистки нефти, газа, газового конденсата и топлив основаны на селективном извлечении сернистых соединений твердыми поглотителями – адсорбентами. В том случае, когда извлекаемый компонент удерживается адсорбентом только физическими силами, имеет место физическая адсорбция. Если извлекаемый компонент вступает с адсорбентом в химическое взаимодействие, говорят о химической адсорбции. Основные сорбенты, используемые для разделения сложных смесей на составляющие компоненты, - это активированный уголь, естественные глины, синтетические алюмосиликаты, алюмогель, цеолиты и т.д. [22].

При прохождении через адсорбент сернистые соединения задерживаются непосредственно на его поверхности, и на выходе из реактора получают уже очищенное от ССС и готовое к использованию топливо, при этом сорбирующий потенциал монотонно уменьшается. Удаление сернистых соединений с поверхности адсорбента происходит в ходе его регенерации. При этом выделяют серу, сероводород, диоксид серы и др. в зависимости от типа процесса регенерации адсорбентов, содержащих предельное количество сернистых соединений. Эффективность адсорбционного обессеривания адсорбентов зависит главным образом от свойств сорбента: сорбционной емкости, адсорбционной силы, количества активных центров на поверхности, селективности, устойчивости и регенерируемости. Одновременно с тиофеном и его бензопроизводными ароматические углеводороды могут принимать участие в адсорбции, занимая при этом активные центры и снижая селективность процесса [23,24].

На эффективность адсорбции существенно влияют физико-химические свойства разделяемых веществ и размеры их молекул; последнее определяет возможность и глубину проникновения адсорбируемого вещества в поры адсорбента. Основными показателями, характеризующими свойства адсорбентов, являются адсорбционная способность (активность), пористость и размеры пор.

Очистка адсорбента от поглощенных компонентов проводится при высокой температуре, так как процесс десорбции является эндотермическим. Производят десорбцию и водяным паром. Активация десорбции при повышении температуры объясняется усилением движения адсорбированных молекул вплоть до разрыва связи между молекулами адсорбента и адсорбированного вещества. Также выделить адсорбированные компоненты можно с помощью растворителей с более высокой адсорбируемостью, например, с помощью толуола. В результате чего образуется раствор, содержащий ССС, который так же должен быть переработан с целью отделения углеводородного остатка от сернистых соединений [25].

В работе [26] исследовались сорбенты с различным содержанием нанесенных на цеолит ZSM-5 и активированный оксид алюминия никеля (Ni) и меди (Cu). Адсорбция на активированном оксиде алюминия лучше (0,38 мг/г адсорбента), чем на цеолите (0,32 мг серы на грамм адсорбента), в связи с разным размером пор. Молекулы сернистых соединений дизельного топлива представляют в основном циклические, такие как бензотиофен, дибензотиофен, триметилбензотиофен и небольшое количество тетраметилбензотиофена. Такие большие молекулы лучше диффундируют через крупные поры оксида алюминия (90Å), по сравнению с цеолитом ZSM-5, который имеет меньший размер пор (20Å). Это является главной причиной лучшей адсорбционной способности и лучшего удаления серы. Было обнаружено, что Ni/Al₂O₃ (8-10% Ni) более эффективный адсорбент для удаления соединений серы из коммерческого дизельного топлива по сравнению с адсорбентом Cu/Al₂O₃. При наличии окислителя H₂O₂ значительно улучшается адсорбционная способность Ni/Al₂O₃ и

позволяет достигнуть удаления более 90% серы. Непосредственное взаимодействие между соединениями серы в дизельном топливе и поверхностью никеля играет важную роль, указывая, что адсорбенты на основе никеля пригодны для сероочистки дизельных фракций. Использование активированного оксида алюминия в качестве носителя для Ni является комбинацией как химических, так и физических путей адсорбции: первый из них осуществляется с активными органическими соединениями, благодаря наличию атомов S, а второй - с большими серосодержащими молекулами.

С помощью Cu(I) и Ag(I) бета-цеолитов возможна глубокая десульфурация модельного бензина, содержащего тиофен и бензотиофен [27]. 1 г Cu(I) и Ag(I) бета-цеолитов способен значительно снизить содержание серы в 46 и 42 мл модельного бензина, соответственно, с 200 ppm до менее 1 ppm. По сравнению с незамещенными цеолитами, наличие ионов Cu (I) и Ag (I) в адсорбенте, безусловно, улучшает адсорбционную способность. Тем не менее, измерения с различными количествами меди и серебра в цеолите показывают, что оптимальное содержание металлов составляет около 15 мас.%. Такое поведение объясняется следующими двумя конкурирующими процессами: увеличением числа адсорбционных участков с ростом концентрации меди (до 15% замещения) и снижением площади поверхности и объема пор, вызванное блокировкой активных центров из-за застревания дополнительных кластеров металлов в поровых каналах адсорбентов (более 15% замещения). Потенциал сероочистки для бензина каталитического крекинга снижается примерно на 30% за счет конкурентной адсорбции олефинов и ароматических углеводородов. Электронные облака тиофена и ароматических соединений легко привлекают кислотные участки на адсорбентах. Более того, тиофен имеет несвязывающие электроны, не являющиеся π -облаками, которые находятся на sp^2 -орбитали, перпендикулярной p -орбитали. Эти неподеленные электроны обеспечивают дополнительное связывание молекулам тиофена.

Предложен комплексный процесс для глубокого обессеривания с помощью волокна на основе активированного угля, включающий стадии адсорбции,

показанные на рисунке 3, где гидроочищенный прямогонный газойль был десульфурезован до значений содержания серы менее чем 10 ppm [28]. Адсорбент, используемый в десульфурезации гидроочищенного прямогонного газойля может быть повторно использован для денитрогенизации и обессеривания прямогонного газойля на ступени предварительной обработки процесса гидроочистки. Используя подобную концепцию десульфурезации можно получать ультранизкое топливо, подходящее для применения топливными элементами. Содержание серы и азота на различных стадиях процесса представлено в таблице 3.

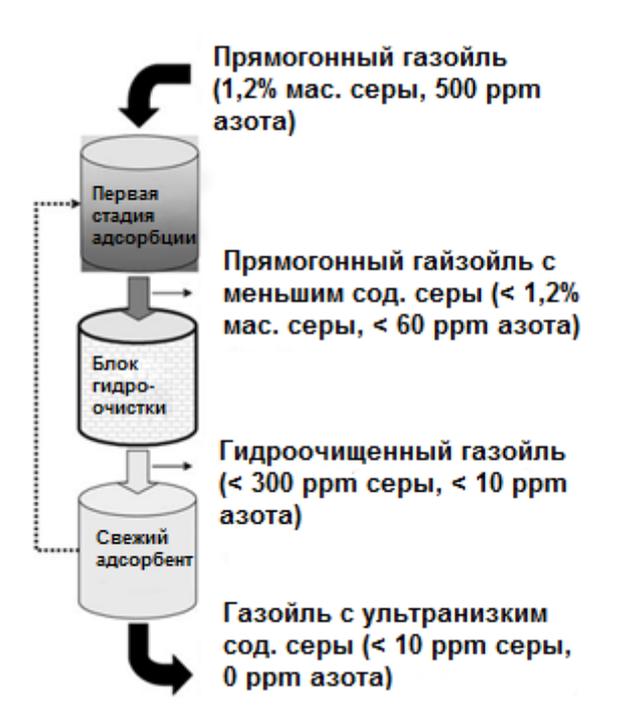


Рисунок 3. Схема адсорбционной десульфурезации гидроочищенного прямогонного газойля

Таблица 3. Содержание гетероатомных соединений на различных стадиях комплексного процесса десульфурезации

Сырье	Содержание серы, ppm	Содержание азота, ppm
Прямогонный газойль	11780	260
Гидроочищенный прямогонный газойль	300	30
Гидроочищенный прямогонный газойль (после адсорбционной)	50	0

Используя активированный уголь в качестве адсорбента для гидроочищенного прямогонного газойля и прямогонного газойля в последовательности, указанной на рисунке 3, можно снизить частоту регенерации и потери топлива в адсорбционном слое. Насыщенный адсорбционный слой может быть полностью регенерирован традиционными растворителями, такими как толуол, 1-метилнафталин или тетралин.

В статье [29] был предложен процесс глубокой сероочистки жидких углеводородных топлив, который сочетает селективную адсорбцию и последующую гидроочистку концентрированной серосодержащей фракции (рис.4). На первом этапе в адсорбере происходит адсорбция серосодержащих компонентов топлива, в результате которой получается углеводородное топливо с ультранизким содержанием серы. Адсорбированные компоненты топлива на поверхности адсорбента извлекаются элюированием растворителем. Элюат (раствор компонентов серы в растворителе) отправляется на испаритель, для переработки растворителя и получения концентрата серосодержащей фракции, составляющей менее 1% от всего топлива. Этот концентрат отправляется в маленький реактор гидроочистки для дальнейшей десульфуризации. Полученный продукт гидроочистки смешивается с углеводородной фракцией из адсорбера. Содержание серы в очищенном таким методом топливе находится в пределах от 1 до 5 ppm.

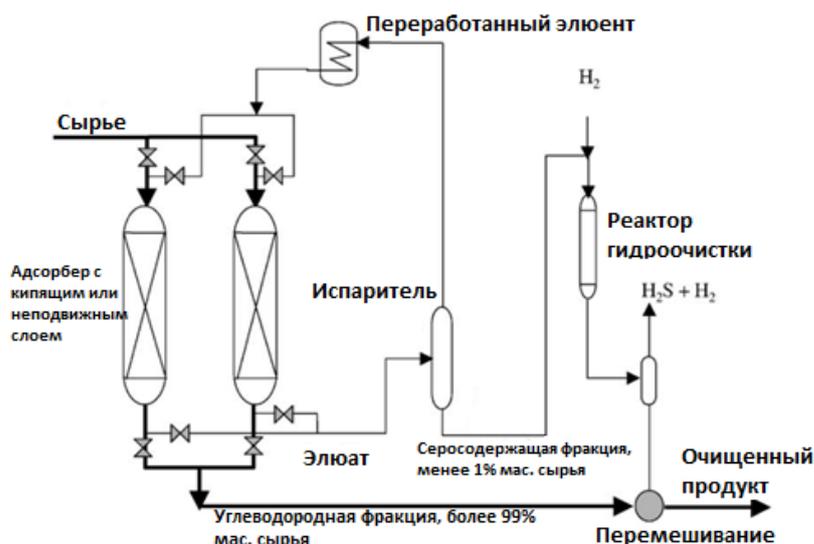


Рисунок 4. Схема адсорбционной очистки топлив, сочетающая адсорбцию и гидроочистку

Инжиниринговой компанией Black and Veatch Pritchard разработан процесс адсорбционной очистки, названный IRVAD по имени изобретателя 'IRVine' и от слова 'ADsorption'. Способ предназначен для удаления широкого спектра ССС различных углеводородных фракций. В IRVAD процессе используют сорбент на основе оксида алюминия, произведенный компанией «Alcoa Industrial Chemicals», который для увеличения сорбционной емкости и селективности обрабатывается неорганическими промоторами. Состав адсорбента авторы не раскрывают. Процесс протекает при 240°C при низком давлении с соотношением углеводород:сорбент равном 1:4. Эффективность процесса, продемонстрированного на пилотной установке для фракции, полученной после крекинга (1276 ppm серы), составила, по крайней мере, 90%. Производительность процесса IRVAD ограничена емкостью сорбента и его сродством к сернистым соединениям. Так как адсорбция дибензотиофеновых соединений происходит «параллельно» поверхности сорбента через π -электроны ароматического кольца, то реальная сорбционная емкость снижается, из-за чего требуются большие количества сорбента для увеличения производительности. Регенерация сорбента осуществляется в процессе гидрирования, что позволяет восстановить часть углеводородов [30].

В реактивной адсорбционной десульфуризации (технология удаления серы «Phillips S Zorb», ConocoPhillips Company, США) атом серы удаляют из молекулы и связывают с сорбентом-катализатором, а серу замещают водородом без каких-либо структурных изменений в углеводородном скелете. Процесс осуществляется в кипящем слое по схеме, сходной с процессом IRVAD, но при более «тяжелых условиях»: температура 340-410°C, давление 2-20 бар для обеспечения хорошей кинетики процесса. Потребление водорода значительно меньше, а требования к чистоте газа существенно мягче по сравнению с классическим процессом гидроочистки. Эффективность процесса – 99% при 100% восстановлении углеводородов. При этом совместно с серой из исходного сырья частично удаляется и азот. Ключевым моментом технологии S Zorb является адсорбент, в состав которого входят оксиды цинка, алюминия, кремния, импрегнированные водным раствором соли никеля [31,32].

При обессеривании бензина с использованием Ni-Al адсорбента было установлено, что данный поглотитель проявляет высокую сорбционную способность и селективность по отношению к ССС, присутствующим в анализируемом образце. Адсорбцию проводили при температурах от 25 до 200°C, атмосферном давлении без использования водорода. Олефины в бензине являются ингибиторами обессеривания на данном адсорбенте при комнатной температуре. Увеличение температуры до 200°C может значительно улучшить эффект адсорбционного обессеривания. Поглотитель содержал 88% масс. никеля в металлическом состоянии и 12% Al. Адсорбция сернистых соединений на никелевом катализаторе включает разрыв связей C-S, что свидетельствуется образованием этилбензола из бензотиофена в отсутствие водорода. Результаты предполагали гидрогенолиз связи C-S в адсорбированных ССС, сопровождающийся образованием сульфидов никеля на поверхности. Увеличение температуры благоприятно сказывалось на адсорбции ССС на Ni-Al адсорбенте [33].

1.2.3 Окислительные методы обессеривания

В последнее десятилетие активно развивается направление окислительного обессеривания топлив, которое может служить как логичным дополнением к крупнотоннажному процессу гидроочистки, так и использоваться в качестве самостоятельного метода глубокой сероочистки [34,35]. Методы окислительного обессеривания основаны на модификации функциональных групп и издавна используются для удаления сернистых соединений из нефтепродуктов, что связано с легкостью отделения углеводородов от кислородсодержащих продуктов окисления соединений серы. Перспективность метода окисления обусловлена возможностью практического использования образующихся сульфоксидов и сульфонов.

Возможность получения сульфоксидов и сульфонов из нефти, газового конденсата, бензина, дизельного топлива, керосина основывается на исследовании относительной окисляемости двухвалентной серы и углеводородов разных групп, которые показали, что окислительные потенциалы сульфидов значительно ниже окислительных потенциалов ароматических углеводородов и циклических сульфидов. Это способствует более быстрому их окислению до сульфоксидов и сульфонов.

Используют два способа получения нефтяных сульфоксидов и сульфонов. По первому способу из исходной нефтяной фракции экстракцией избирательными растворителями выделяют концентрат сульфидов, а затем подвергают его окислению до сульфоксидов или сульфонов. По второму способу окисляют сульфиды непосредственно в нефтяной фракции и извлекают сульфоксиды методом жидкостной экстракции.

Нефтяные сульфиды подвергаются окислению различными окислителями, такими, как серная кислота, азотная кислота, персульфат калия, окислы азота, гипохлориты, надкислоты, гидропероксиды, пероксид водорода, озон и молекулярный кислород. Например, при окислении сульфидов третбутил-, изобутил- или изопропилгипохлоритом реакция идет через стадию образования галосульфониевых солей [36].

Разработанный метод получения нефтяных сульфоксидов путем окисления нефтяных сульфидов в среде растворителей имеет один общий недостаток – это необходимость использования больших объемов растворителя и трудность отделения его от реакционной массы.

Наиболее приемлемым и технологичным является метод, основанный на окислении сульфидов H_2O_2 и гидропероксидами в присутствии доступных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность и скорость процесса, а также создание простой технологии получения и выделения сульфоксидов. Окисление сульфидов гидропероксидами проводят в присутствии соединений переходных металлов. Предпочтительно применение молибденовых, ванадиевых, хромовых и титановых катализаторов. Реакция идет в двухфазной системе с высокими выходами, окислитель находится в водной фазе, а субстрат — в органической. Окисление нефтяных сульфидов в присутствии комплексного молибденового катализатора обеспечивает высокую скорость и селективность процесса получения нефтяных сульфоксидов, сульфонов и очистки дизтоплива от сернистых соединений до 50% масс.

1.2.3.1 Обессеривание с использованием алкилпероксидов

Распространенными окислителями сернистых соединений нефти являются различные алкилгидропероксиды. Например, было показано, что гидропероксиды *трет*-амила, *трет*-бутила и кумила в присутствии низших карбоновых кислот, могут быть использованы для получения концентратов сульфоксидов из масляных фракций с выходами до 94% [37]. Также известен пример достижения 100%-й конверсии дибензотиофена в дибензотиофенсульфон при 100°C за 40 минут при каталитическом окислительном обессеривании смеси бензотиофена и дибензотиофена в декалине с использованием циклогексанонпероксида в сочетании с оксидом молибдена MoO_3 , нанесенным на макропористую катионообменную смолу со слабокислыми свойствами. Вероятно, механизм окисления предполагает координацию алкилгидропероксида с MoO_3 на

поверхности катионообменной смолы на первой стадии, в результате чего повышается электрофильность пероксидного кислорода [38].

Сероорганические соединения, содержащиеся в керосине, окисляли с помощью *трет*-бутилгидропероксида в присутствии различных катализаторов в работе [39]. *Трет*-бутилгидропероксид представляет собой топливорастворимый окислитель, позволяющий работать без использования двухфазной системы, что доставляет определенные сложности при разделении фаз. Окислительная десульфуризация с использованием такого окислителя была проведена в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. При исследовании каталитической активности различных соединений было обнаружено, что она уменьшается в ряду $\text{MoO}_3 > \text{WO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{Nb}_2\text{O}_5 > \text{ZrO}_2 > \text{CrO}_3$. Активность окисления дибензотиофена в керосине для серии молибденовых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия с различным содержанием молибдена, увеличивается с увеличением содержания молибдена до приблизительно 16% мас., и уменьшается, когда содержание молибдена становится выше этого значения.

1.2.3.2 Обессеривание с использованием пероксида водорода

Наиболее распространенным окислителем для превращения сернистых соединений нефтяных фракций является пероксид водорода в сочетании с различными катализаторами. Благодаря своим качествам, таким как распространенность, доступность, а также относительная дешевизна, пероксид водорода широко используется для окисления тиофена, бензотиофена, дибензотиофена и их алкилпроизводных.

В виде 30%-ного раствора перекись водорода использовалась в статье [40], где окисляли негидроочищенный керосин с содержанием серы 1600 ppm. В качестве катализатора использовалась уксусная кислота, а в качестве экстрагента, при экстракции полученных сульфоксидов и сульфонов, использовались различные спирты, наиболее эффективным из которых оказался пропанол. Авторами этой статьи установлены следующие закономерности: 1) с увеличением

температуры увеличивается степень удаления серы, поскольку увеличивается скорость реакции окисления серосодержащих соединений; 2) оптимальное соотношение окислителя и серы при окислении серосодержащих соединений негидроочищенного керосина зависит от температуры реакции; 3) увеличение отношения количества кислоты к количеству серы увеличивает степень удаления серы, поскольку увеличивается концентрация перуксусной кислоты и улучшается экстракция окисленных серосодержащих соединений в реакционной среде.

При использовании смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты для окисления легкого газойля с содержанием серы 1,35%, вакуумного газойля с содержанием серы 2,17% общее содержание серы в указанных образцах снизилось до 0,01% (масс.). Окисленные продукты удаляли с помощью ДМФА [41]. Другим примером использования смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты является эксперимент ученых из г. Томска Кривцовой К.Б. и Кривцова Е.Б. по обессериванию прямогонной дизельной фракции (пределы выкипания 200-360°C с содержанием серы 1,19 % масс.) [42]. Катализатор окисления состоял из пероксида водорода (36,5 масс. %) и муравьиной кислотой (80 масс. %). Реакция длилась час, процесс осуществлялся при постоянном перемешивании и температуре равной 35°C. Мольное соотношение S: H₂O₂ составляло 1:4, мольное отношение H₂O₂: HCOOH = 3:4. Подбор используемых экстрагентов осуществлялся на основании нескольких факторов: термическая стабильность, устойчивость к воздействию компонентов дизельного топлива и продуктов его окисления, способность селективно выделять полярные продукты из сложных углеводородных смесей, доступность. В качестве экстрагентов полярных продуктов окисления сернистых соединений и ароматических углеводородов, содержащихся в дизельном дистилляте, выбраны ДМФА и ацетонитрил (АН). Массовое соотношение образец: экстрагент изменяли от 1:1 до 1:3. После проведения эксперимента выяснилось, что увеличение соотношения фракция: экстрагент с 1:1 до 1:3 приводит к существенному снижению выхода рафината, что указывает на значительную растворимость некоторых углеводородов в использованных экстрагентах, а также на недостаточную селективность

последних к полярным продуктам окисления. Применение менее полярного экстрагента ацетонитрила приводит к большему снижению выхода рафината за счет частичной экстракции неокисленных углеводов по сравнению с ДМФА. Было установлено, что степень обессеривания достигает более 90 отн. %. При этом увеличение в 3 раза количества использованных экстрагентов приводит к дополнительному снижению содержания серы в рафинатах не более 4 % от первоначального значения. Увеличение количества экстрагента также способствует растворению значительной доли ароматических углеводов, что существенно снижает выход рафината. Комбинация окисления и экстракции приводит к практически полному удалению гомологов бензотиофена (БТ) из дизельной фракции. При экстракции окисленных продуктов действием ДМФА происходит значительное удаление (до 70 отн. %) дибензотиофена (ДБТ) и его производных. При экстракции ацетонитрилом степень извлечения гомологов бензо- и дибензотиофенов ниже. Следует отметить общее для использованных экстрагентов уменьшение относительной степени удаления гомологов БТ и ДБТ с ростом их молекулярной массы (количества алкильных заместителей).

В статье [43] использовали двухфазную систему для окисления с помощью тетраамидомакроциклического комплекса железа Fe-TAML (рис. 5). Этот комплекс является активатором пероксида водорода в водных растворах с различными значениями pH. Ввиду плохой растворимости дибензотиофена и его производных в воде, в систему добавлялся со-растворитель – *трет*-бутиловый спирт. Он хорошо растворяет дибензотиофен и не вступает в реакцию с системой пероксид водорода/Fe-TAML. Мягкие условия реакции и небольшие количества катализатора и H₂O₂, необходимые для достижения существенной глубины десульфурации, выгодно отличают этот метод от других методов окислительной десульфурации. Кроме того, поскольку катализатор является водорастворимым, дизельное топливо не подвергается загрязнению металлом и окислителем. Этот факт имеет существенное значение, так как окислитель не может быть оставлен в топливе по причинам, связанным с долгосрочной стабильностью при хранении.

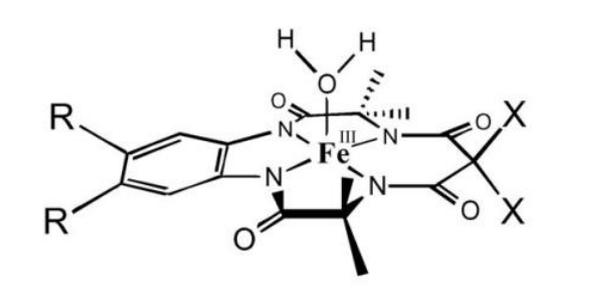


Рисунок 5. Общее представление Fe-TAML семейства катализаторов

Удаление гетероциклических серосодержащих соединений возможно также при использовании различных полиоксометаллатов. Например, в статье [44] использовалась фосфоровольфрамовая кислота в качестве катализатора и бромид тетраоктиламмония в качестве межфазного переносчика. В избытке окислителя – пероксида водорода, атомы вольфрама окисляются с образованием анионных пероксометаллических комплексов типа $W(O_2)_n$. Авторам данной статьи удалось снизить содержание серы в дизельном топливе с 325 ppm до менее 10 ppm, удалив более 98 % серы. В качестве катализатора вместо фосфоровольфрамовой кислоты можно использовать производные фосфоромолибдатов [45]. Полученное в результате реакции между $H_3PMo_{12}O_{40}$ и бромидом 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIM) соединение $[BMIM]_3PMo_{12}O_{40}$, представляет собой амфифильное соединение, способное эффективно окислять дибензотиофеновую серу. Полное окисление дибензотиофена возможно при мольном соотношении O:S=3.0, 60°C и времени реакции 100 минут. Окислительная активность уменьшается в ряду дибензотиофен>4,6-диметилдибензотиофен>бензотиофен. Катализатор на основе $[BMIM]_3PMo_{12}O_{40}$ совместно с водной фазой легко отделяется от топливной фазы центрифугированием и в течение семи окислительных циклов не теряет своей активности.

В работе [46] было проведено исследование активности полиоксометаллатов в роли катализаторов для процесса окислительного обессеривания модельной смеси и газойля системой пероксид водорода/уксусная кислота. В исследовании были приготовлены следующие тетрабутиламмониевые соли $[W_6O_{10}]^{2-}$, $[V(VW_{11})O_{40}]^{4-}$, $[PVW_{11}O_{40}]^{4-}$, $[PV_2Mo_{10}O_{40}]^{4-}$ и их активности

сравнивались с активностью $(VO)_2P_2O_7$. Для этого смешивали газойль с содержанием серы 0,575% с 0,18 ммоль катализатора и смеси пероксида водорода с уксусной кислотой в мольном отношении 1:1 перемешивали 5 часов при 60°C. Топливо экстрагировали ацетонитрилом или ДМФА и пропускали через 10 г оксида алюминия для удаления окисленной серы. Исследования показали, что диметилформамид является лучшим экстрагентом по сравнению с ацетонитрилом. Наиболее эффективным оказался катализатор на основе соли $[V(VW_{11})O_{40}]^{4-}$, который в сочетании с экстракцией и адсорбцией позволяет удалить до 90% серы, с 0,575% до 0,055%.

В статье [47] была доказана высокая каталитическая активность полиоксометаллатных комплексов V, W и Mo при окислении дизельного топлива (5700 ppm) окислительной системой пероксид водорода/уксусная кислота. Использование данных каталитических систем позволило получить топливо с содержанием серы менее 100 ppm.

Для обессеривания топлив возможно использование пероксида водорода в смеси с различными гетерогенными катализаторами. Примером использования подобной каталитической системы может служить эксперимент по окислению ССС дизельной фракции (исходное содержание серы 320 ppm) [48]. В качестве катализатора в реакции окисления использовали пероксид водорода (30%-ного) и WO_x/ZrO_2 (с 15%-ным масс. содержанием W). Эксперимент проводили при температуре 333 К и атмосферном давлении. Окисленные продукты экстрагировали γ -бутиролактоном, ДМФА, 2-этоксиэтанолом или ацетонитрилом, по мере уменьшения дипольного момента экстрагента, общее содержание серы увеличивается. Хорошо известно, что апротонные растворители такие, как γ -бутиролактон, ДМФА, АН, улучшают диссоциацию воды и пероксида водорода на ионы OH^- и HO_2^- , соответственно. Пергидроксил ион (HO_2^-) чрезвычайно стабилен в этих растворителях и взаимодействует с гидроксильными группами, которые образуются при диссоциации воды, данное взаимодействие приводит к образованию супероксидного радикала O_2^- . Этот радикал реагирует с WO_x , присутствующим на поверхности катализатора,

генерируя систему с высокими окислительными свойствами. В заключение авторы отметили, что экстракция ССС была более эффективна, когда проводилась непосредственно во время окисления. Апротонные растворители с высоким дипольным моментом лучше удаляют окисленные ССС из топлива.

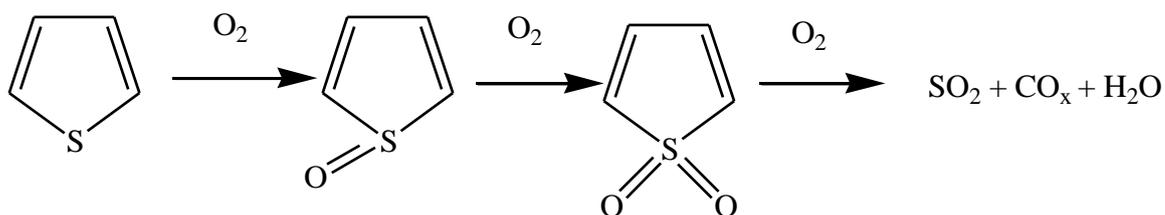
В статье [49] проводили глубокое обессеривание дизельного топлива (320 ppm) каталитической системой перекись водорода-молибден/оксид алюминия. Результаты показали, что активность катализатора зависит от наличия на его поверхности кислотных центров. Также увеличению степени обессеривания способствует использование катализаторов, содержащих фосфаты. В статье были получены результаты, свидетельствующие о том, что каталитической системой пероксид водорода-Мо/оксид алюминия, в которой структура катализатора представляет собой гепта- и октамолибдаты, соединенные между собой, можно снизить содержание серы в дизельном топливе с 320 до 10 ppm.

В статье [50] было изучено окислительное обессеривание дизельного топлива с помощью каталитической системы перекись водорода/муравьиная кислота/активированный уголь. Широко известны хорошие адсорбционные свойства активированного угля из-за своей пористой природы и большой удельной площади поверхности, что позволяет использовать его в качестве адсорбента для процесса окислительного обессеривания дизельной фракции. Один из наиболее трудноокисляемых серосодержащих компонентов дизельного топлива – дибензотиофен, - может быть окислен активными формами кислорода на поверхности активированного угля. При изучении различных видов активированного угля было установлено, что адсорбционная способность улучшается с увеличением размера пор, поскольку дибензотиофен – достаточно большая молекула. Помимо адсорбционных свойств, активированный уголь обладает и каталитической активностью. В данном случае каталитическая роль активированного угля заключается в разложении пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов, являющихся сильными окислителями.

1.2.3.3 Обессеривание с использованием кислорода

Ввиду того, что некоторые окислители, такие как пероксид водорода или органические пероксиды, являются взрывоопасными и дорогостоящими, появляется необходимость поиска новых недорогих окислителей, безвредных по отношению к окружающей среде и позволяющих реализовывать окислительное обессеривание с малыми затратами энергии. Одним из таких окислителей является кислород воздуха, дешевый, доступный и не доставляющий таких технологических трудностей, как разделение двухфазных систем.

В работе [51] проводили окисление модельной смеси дизельного топлива, состоящей из тиофена и додекана, в качестве гетерогенного катализатора использовали высшие оксиды ванадия и молибдена V_2O_5 и MoO_3 . Окисление додекана и смеси додекана с тиофеном (98 и 2 % мол.) проводили на лабораторной установке с изотермическим реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора в интервале 275–300 °С при атмосферном давлении. Додекан подавали в смеси с воздухом при мольном отношении додекан: кислород = 1:4. Продолжительность опыта составляла 30–40 мин. В процессе гетерогенного каталитического окислительного десульфирования происходит парциальное окисление тиофена с образованием соответствующих сульфоксидов, а также глубокое окисление с образованием диоксида серы, оксидов углерода и воды:



В этом случае имеет место побочный процесс окисления додекана: парциального, с образованием органических кислот, и глубокого, с образованием оксидов углерода и воды:



Для получения дизельного топлива, удовлетворяющего международным требованиям, степень извлечения сернистых соединений должна составлять 97–99 % [52]. Поэтому в приведенном анализе также был проведен эксперимент, включающий две стадии повторного окисления полученного продукта для достижения максимальной степени удаления серосодержащих соединений. В результате проведенных экспериментов получили следующие результаты: конверсия тиофена при окислении исходной смеси составляет 68,2 % мольн, а количество остаточного тиофена – 0,64 % мольн. Однако после двойного повторного реокисления оксида конверсия тиофена возрастает до приемлемого значения – 98,3 % мольн, а остаточное содержание серы снижается до удовлетворяющего экологическим требованиям уровня –0,03 % мольн. Конверсия додекана в смеси с тиофеном в процессе каталитического окисления ниже конверсии чистого додекана, что связано с ингибированием тиофеном реакции окисления алкана или с адсорбционной конкуренцией между тиофеном и додеканом.

В статье [53] в качестве катализатора окисления дизельного топлива кислородом воздуха использовался тетрадекаванадофосфат $[C_8H_{17}N(CH_3)_3]_5H_4PV_{14}O_{42}$. Окисление представляет собой реакцию псевдопервого порядка по катализатору. Авторами статьи также был исследован механизм процесса окисления, выяснено, что активные формы кислорода, способные к окислению дизельного топлива, получаются в результате реакции $[C_8H_{17}N(CH_3)_3]_5H_4PV_{14}O_{42}$ с кислородом. Далее, активированный катализатором кислород окисляет дибензотиофены до соответствующих сульфонов (рис. 6). Использование данной окислительной системы позволяет добиться 100%-ной конверсии дибензотиофена.

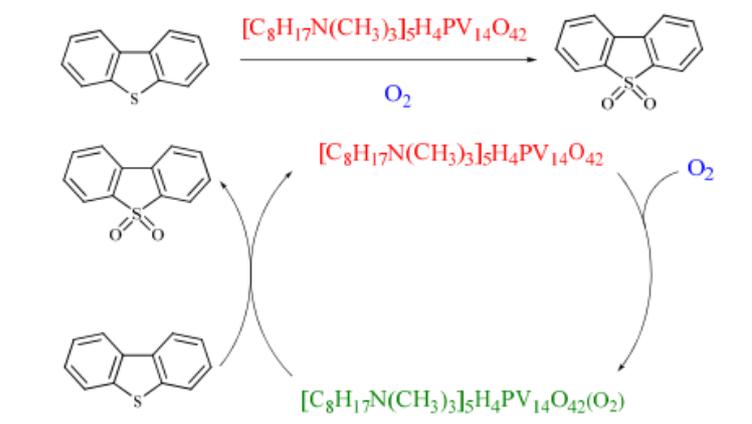


Рисунок 6. Схема окисления дибензотиофена ванадофосфатным катализатором

В качестве катализаторов могут использоваться производные фталоцианинов. В статье [54] использовали тетранитрофталоцианин железа для окисления серосодержащих соединений молекулярным кислородом в углеводородном растворителе в безводных условиях. Активность катализатора зависит от распределения электронной плотности в фталоцианиновом ароматическом кольце. Замещение электроноакцепторной NO_2 группы донорными, такими как NH_2 , способствует снижению активности катализатора в ряду $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4 > \text{FePc}(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2 > \text{FePc}(\text{NH}_2)_4$. В результате окисления модельного топлива, представляющего собой смесь дибензотиофена и декалина, и последующей за ним адсорбцией, содержание серы может быть снижено до 4 ppm после 2-х часового окисления-адсорбции. Активность катализатора на основе $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4$ сохраняется в течение 5 циклов окисления-адсорбции.

Авторами следующей статьи [55] было замечено повышение эффективности обессеривания модельного ракетного и реального ракетного топлива (JR-8) при комбинировании различных методов окислительного обессеривания. Предложенный ими способ сочетает в себе каталитическую стадию окисления в присутствии молекулярного кислорода и стадию адсорбции на углеродсодержащем материале. В качестве катализатора была использована смесь нитрата и бромида $\text{Fe}(\text{III})$, нанесенная на адсорбент на основе активированного

угля (АСС и АСМВ). Было обнаружено, что в процессе окисления тиофеновые соединения топлива окисляются в соответствующий сульфон и/или сульфоксидное соединение при 25°C. Реакционная способность соединений серы уменьшается в следующем порядке: 2-метилбензотиофен > 5-метилбензотиофен > бензотиофен > дибензотиофен. Увеличение количества катализатора на подложке АСМВ еще больше увеличивает каталитическую активность солей Fe(III).

Пероксокислоты, образующиеся непосредственно в реакционной среде из альдегида и молекулярного кислорода являются сильнейшей окислительной системой [56]. Окислительное действие такой системы было опробовано на гидроочищенной дизельной фракции в отсутствие катализаторов на основе металла. Реакции окисления с использованием системы альдегид/молекулярный кислород протекают через автоокисление альдегида, с образованием ацильного радикала (рис. 7).

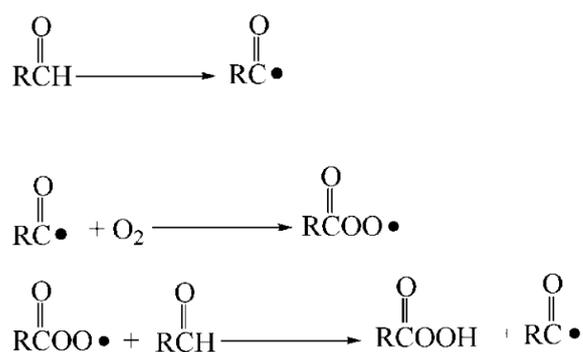


Рисунок 7. Образование надкислот при взаимодействии альдегида и кислорода.

Далее, при реакции с молекулярным кислородом ацильный радикал образует перекисный радикал. Перекисный радикал отнимает атом водорода от другой молекулы альдегида, образуя пероксокислоту и ацильный радикал, способствующий распространению цепной реакции. Было доказано, что серосодержащие соединения окисляются, в основном, до сульфонов и скорость реакции уменьшается в ряду 4,6-диметилдибензотиофен > 4-метилдибензотиофен > дибензотиофен. При изучении влияния времени реакции окисления дизельного топлива на остаточное содержание серы в дизеле, было найдено, что реакция окисления изначально быстрая и становится медленной с течением времени.

Эффективность альдегидов уменьшается в ряду изобутиральдегид > *n*-бутиральдегид > бензальдегид > *n*-октанальдегид, что показывает, что наиболее эффективным альдегидом является изобутиральдегид. Экстракционная способность растворителей уменьшается в ряду ацетонитрил > диметилформамид > 2-этоксиэтанол > метанол. Окислительная система изобутиральдегид-молекулярный кислород в сочетании с экстракцией ацетонитрилом способна эффективно окислять серосодержащие компоненты дизельных топлив до сульфонов. Дизельное топливо с исходным содержанием серы 448 ppm после окисления и экстракции ацетонитрилом содержало 77 ppm серы, а после пропускания через силикагель образца окисленной дизельной фракции содержание серы было снижено до 31 ppm.

Для окислительной десульфуризации была использована другая система действием молекулярного кислорода, где в качестве катализатора применяли смесь соли кобальта и альдегид [57]. Авторами проведена десульфуризация модельных топлив, состоящих из бензола и дибензотиофена. В результате реакции был получен почти количественный выход сульфона дибензотиофена в течение 15 мин. Сульфоновое производное дибензотиофена может быть легко удалено из модельного топлива адсорбцией на силикагеле или оксиде алюминия. Некоторые органические сульфиды в том числе тиоанизол, дифенилсульфид, бензотиофен, и 4,6-диметилдибензотиофен также могут быть превращены в соответствующие сульфоны с почти количественным выходом. С помощью окислительной системы, состоящей из ацетата кобальта, альдегида и молекулярного кислорода и последующей адсорбции продуктов окисления на оксиде алюминия содержание сернистых соединений в образце коммерческого дизельного топлива было снижено с 193 ppm до менее 5 ppm серы, что соответствует удалению более чем 97% серы в топливе.

Механизм реакции представлен на рисунке 8. На первой стадии альдегиды окисляются солями металлов, отдавая протон и образуя соответствующий ацильный радикал. Ацильные радикалы легко вступают в реакцию с кислородом с образованием ацилпероксирадикалов, которые далее реагируют с альдегидами,

образуя перкислоты и регенерируя ацильные радикалы. Сульфиды могут быть окислены в сульфоны с помощью пероксикислот. Поэтому пероксокислоты являются хорошими окислителями для окисления дибензотиофена.

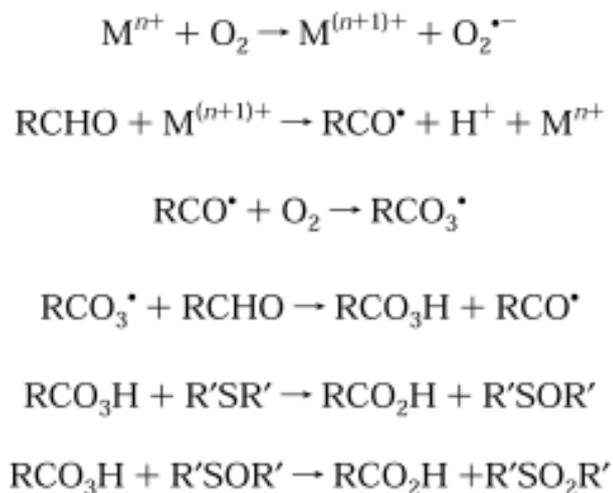


Рисунок 8. Механизм окисления серосодержащих компонентов дизельной фракции до сульфонов.

Для селективной очистки от сероводорода малосернистых газов часто применяют жидкофазные окислительные процессы с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода [58]. Примером может служить наиболее распространенный промышленный процесс «Стретфорд», а также процессы с использованием хелатных комплексов железа. В этом процессе используют абсорбционный раствор, содержащий ванадат натрия, динатриевую соль антрахинондисульфокислоты (АДА), карбонат натрия. Химизм процесса заключается в абсорбции сероводорода щелочным раствором, последующем окислении сульфид ионов в серу, регенерации раствора окислением. АДА является катализатором окисления ионов ванадия на стадии регенерации. «Сульфолин» - модифицированный вариант вышеупомянутого процесса. В этом процессе в качестве катализатора используются комплексные соединения железа. В состав вводят соединения бора, предотвращающие возникновение сульфидных соединений ванадия за счет образования смешанного комплекса ванадий-бор. В данном случае окисление поглощенного сероводорода в серу

происходит селективно без образования ее кислородных соединений. Процессы применяют при небольших парциальных давлениях CO₂ (до 50 МПа), в связи с конкурентной абсорбцией углекислого газа, которая уменьшает поглотительную способность раствора и ухудшает эффективность сероочистки. Недостаток процесса – токсичность используемых соединений ванадия.

Процесс «Мерокс» был разработан американской фирмой «Юниверсал Ойл Продактс». Его применяют для абсорбционно-каталитической демеркаптанализации сжиженных газов. Сущность метода состоит в том, что в изначальном абсорбере меркаптаны поглощаются щелочным раствором, содержащим в качестве катализатора органические соли кобальта. После этого насыщенный раствор направляют на окисление кислородом воздуха, меркаптаны под действием O₂ в присутствии солей кобальта превращаются в инертные дисульфиды:



В данном процессе достигается высокая глубина очистки от ССС, также этот процесс может быть легко реализован на установках щелочной очистки после проведения незначительной реконструкции, но он позволяет очищать топливо только от легких меркаптанов [59].

1.2.3.4 Обессеривание с использованием озона

Озон – один из самых сильных окислителей: его окислительно-восстановительный потенциал, равный 2,07В, уступает только фтору (2,87В). Химические свойства вытекают из структуры: озон обладает большим запасом энергии и сравнительно легко отдает атом кислорода. Реакции озона могут быть сведены к реакциям собственно озона и реакциям атома кислорода или другого активного фрагмента, образующегося в результате распада озона. Если последние также включить в класс реакций озона, то их круг сильно расширится, поскольку легко создать условия, при которых озон быстро генерирует активные формы кислорода, и они взаимодействуют с данным веществом [60].

К реакциям озона может быть отнесено разложение озона в водном растворе. Разложение озона осуществляется по следующей 5-ти ступенчатой схеме, приведенной на рисунке 9.

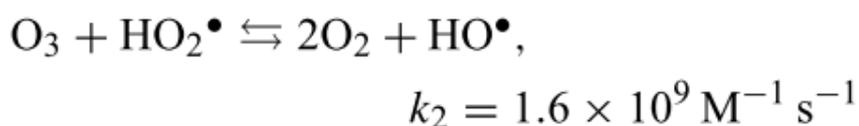
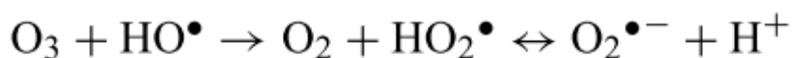
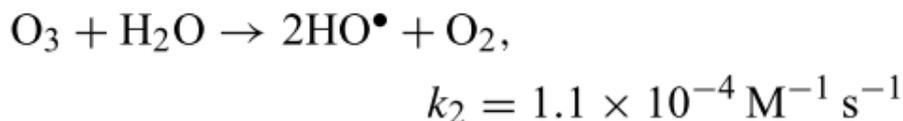


Рисунок 9. Схема разложения озона

Реакционная способность озона значительно увеличивается, когда удается создать благоприятные условия для образования из озона активных частиц. С целью образования активных фрагментов, таких как гидроксильные радикалы, применяются различные соединения, действие которых основано на каталитическом разложении озона в присутствии данных соединений.

В статье [61] было проведено окислительное обессеривание с помощью системы пероксид водорода/озон в ионной жидкости гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия. Озон был получен с помощью озонатора мощностью 0,5 г/ч. В качестве топлива была приготовлена модельная смесь с содержанием серы 779 ppm. В работе использовались различные обессеривающие системы: экстракция ионной жидкостью, экстракция с окислением пероксидом водорода, экстракция с окислением озоном, экстракция с окислением пероксидом водорода и озоном.

Экстракцией ионной жидкостью можно добиться удаления 41,9% серы; при добавлении пероксида водорода или озона степень удаления серы увеличивается до 46,5% и 64,3% соответственно. Одновременным использованием пероксида водорода и озона можно добиться 98,6% удаления серы.

Для получения озона часто используется диэлектрический барьерный разряд. Окислением с помощью озона, полученного таким способом, и последующей экстракцией можно осуществлять глубокую десульфуризацию модельного топлива, содержащего бензотиофен и дибензотиофены [62]. В качестве экстрагента может быть применена ионная жидкость [Bmim]CH₃COO. В отсутствие окисления, бензотиофен экстрагируется в чрезвычайно малых количествах из-за низкой полярности, поэтому экстракция ионной жидкостью оказывается неэффективной. Более 99,9% серы удаляются после 30 минут окисления, и наблюдается резкое увеличение эффективности экстракции окисленных соединений. Увеличение напряжения разряда стремительно увеличивает степень удаления серы, поскольку оно напрямую связано с количеством образовавшегося озона. Оптимальное соотношение массы топлива и ионной жидкости лежит в пределах от 2 до 9. Тиофен и бензотиофен гораздо легче окисляются, чем более объемные дибензотиофен и 4,6-диметилбензотиофен, но при использовании подходящего катализатора (TiO₂/MCM-41), эти компоненты могут быть удалены из углеводородной фракции на 98,6% и 95,2%, соответственно.

Прямое некаталитическое озонирование углеводородного сырья также может использоваться для снижения содержания общей серы в различных нефтяных фракциях. Озонирование позволяет разрушить конденсированные сернистые соединения и полиареновые структуры. Предварительный озонлиз исходного сырья позволяет значительно улучшить процесс гидроочистки дизельных топлив. При сравнении результатов гидроочистки озонированной и неозонированной прямогонной дизельной фракции была доказана эффективность предварительной обработки сырья озоном. Так, общее содержание серы в топливе после гидроочистки озонированной дизельной фракции в три раза

меньше — 0,032% (масс.), чем при гидроочистке неозонированной фракции — 0,099% (масс.). Аналогичный результат был получен и для полициклических ароматических углеводородов, содержание которых в топливе после озонлиза и гидроочистки составляло 1,5% против 2,2% (масс.) для прямогонной фракции [49]. Предварительное озонирование бензиновой и дизельной фракций позволяет при последующем облагораживании на цеолитном катализаторе типа ZSM-5, содержащем 70% (масс.) цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$) и 30% (масс.) оксида алюминия при 320—460°C получать топливо с октановым числом выше 90 и содержанием аренов 56—49% и 61—52% соответственно [20].

В работе [63] была доказана возможность использования озона для облагораживания тяжелого нефтяного и газоконденсатного сырья. Анализу подвергали газоконденсатный мазут АГПЗ, сероочистка заключалась в его озонировании и последующей экстракции окисленных сернистых соединений обводненным ацетоном (с содержанием воды 4% масс и 10% масс). Мазут разделяли на ароматическую и парафиновую составляющие. В ароматической части концентрируются сернистые соединения, растворимые в ацетоне и близкие по химическому сродству к полиароматическим соединениям. Исследования показали, что наилучший результат обессеривания мазута достигается при использовании в качестве экстрагента минимально обводненного ацетона, но ацетон, содержащий 10% воды, имеет наилучший показатель по выходу очищенного мазута. Общее содержание серы в результате эксперимента снизилось с 3,3 % масс. до 1,2% масс. (ацетон, обводненный с 4 % воды) и 1,6% масс. (ацетон, обводненный с 10% воды).

Возможности озонолитического обессеривания дизельных топлив были продемонстрированы на Ташкентском асфальто-битумном заводе на примере прямогонного дистиллята 200-350°C, полученного из высокосернистой нефти и содержавшего 3,34 масс. % серы [64]. В экспериментах дистиллят озонировали при различных удельных расходах O_3 , полученные продукты растворяли в гексане в объемном отношении 1:5, раствор смешивали при 20°C с ДМФА и разделяли образовавшиеся несмешивающиеся фазы. Было установлено, что при

одноступенчатой экстракции дистиллята, проозонированного при расходе озона 96 г/кг (≈ 2 моль/моль), из исходного топлива удаляется около 54%, при трехступенчатой — около 85%, а при четырехкратной — более 90% первоначально содержащейся в нем серы. Озонолиз прямогонных дизельных фракций позволяет решать задачу глубокого обессеривания топлив без применения катализаторов, водородсодержащих газов и высоких температур, и одновременно получать концентраты сульфоксидов и/или сульфонов, применяющихся в промышленности в качестве эффективных экстрагентов металлов, флотоагентов и других ценных веществ. Вместе с тем прямое озонирование нефтяных фракций имеет ряд существенных недостатков, связанных с взрывоопасностью смесей топлив с озоном. Поэтому использование озона в качестве окислителя имеет перспективы только при отсутствии непосредственного контакта озона с топливной фазой.

Каталитическое озонирование. Каталитическое озонирование находит широкое применение в промышленности. Благодаря высокому окислительно-восстановительному потенциалу и дезинфицирующей способности, озон используется для очистки питьевой воды от нежелательных примесей органических соединений, а также для улучшения ее качества [65].

Катализаторы озонирования, основанные на генерировании активных частиц, могут быть как гомогенными, так и гетерогенными. С технологической и практической точки зрения, гетерогенные катализаторы представляют явное преимущество, поскольку могут быть гораздо проще восстановлены, как правило, путем осаждения или фильтрования, с возможностью многократного повторного использования катализатора. В гетерогенных каталитических системах озонирование имеет некоторые особенности по сравнению с другими каталитическими процессами, главным из которых является необходимость мониторинга стабильности катализатора. В литературе описано использование гетерогенных катализаторов на основе оксида меди (II) [66].

В качестве носителя использовался мезопористый оксид кремния SBA-15, как один из наиболее распространенных носителей в своем классе. В статье [66]

используется оксид меди, нанесенный на носитель SBA-15 при окислении озоном щавелевой кислоты. Использование катализатора в данном случае позволяет проводить окисление со значительной эффективностью.

Помимо гетерогенных каталитических процессов, в литературе имеются данные об использовании различных гомогенных катализаторов при озонировании органических соединений в водной среде. Несмотря на высокую окислительную способность, с некоторыми неактивированными ароматическими соединениями, озон реагирует медленно, а в некоторых случаях даже не позволяет полностью окислять их [67]. Использование различных солей металлов позволяет увеличить окислительную способность озона за счет образования свободных гидроксильных радикалов при участии ионов металлов. Однако реакции с участием радикалов не являются селективными и способствуют протеканию побочных реакций. В качестве катализаторов, как правило, используются соли различных переходных металлов, таких как Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II).

В статье [68] было использована окислительная система Mn^{2+}/O_3 для предварительного окисления цианидных соединений, образующихся в качестве побочных продуктов при процессах золотодобычи. Детальное исследование процесса показало, что процесс окисления может происходить тремя различными путями: прямым озонированием, окислением с участием гидроксильных радикалов, получаемых разложением растворившегося озона, и окислением соединениями Mn^{4+} и Mn^{7+} , причем окисление соединениями марганца в высших степенях окисления является преобладающим процессом в кислых средах, а гидроксильные радикалы – основные окислители в нейтральных и щелочных растворах [69].

1.2.3.5 Обессеривание неорганическими окислителями

В качестве окислителя в окислительном обессеривании могут быть применены и неорганические соли, такие как $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ [70]. Эти окислители использовались вместе с каталитической смесью кислоты Льюиса и

органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой) для удаления серы из модельного топлива, содержащего бензотиофен и дибензотиофен. В качестве кислот Льюиса хорошие результаты показали FeCl_3 и ZnCl_2 , которые показали прекрасную способность адсорбировать окисленные сульфоны и сульфоксиды бензотиофена и дибензотиофена, за счет сильного комплексообразования с атомом кислорода окисленных соединений. Каталитическая способность системы напрямую связана с кислотностью каталитической системы. Бренстедовская кислотность смеси (кислота Льюиса + уксусная кислота) увеличивается с увеличением кислотности Льюисовской кислоты, как результат сильного комплексообразования между MCl_n и уксусной кислотой, представленного на рисунке 10. В качестве органической кислоты уксусная и пропионовая кислота показали высокую глубину сероочистки, позволяя удалить более 92% серы за 20 минут. Кроме того, пропионовая кислота показала немного более высокую способность к десульфуризации, чем уксусная кислота, особенно для бензотиофена, что противоречит ее более слабой кислотности по Бренстеду, но согласуется с лучшей способностью экстрагировать бензотиофен и дибензотиофен, благодаря ее меньшей полярности и высоким дисперсионным взаимодействиям. В результате процесса дибензотиофен окисляется до сульфона, в то время как бензотиофен – как до сульфона, так и до сульфоксида, в зависимости от использованной кислоты Льюиса и кислотности смеси кислот. Присутствующие в топливе олефины подвержены конкурентному окислению, наряду с десульфуризацией, и увеличение Бренстедовской кислотности смеси кислот улучшает эффективность сероочистки.

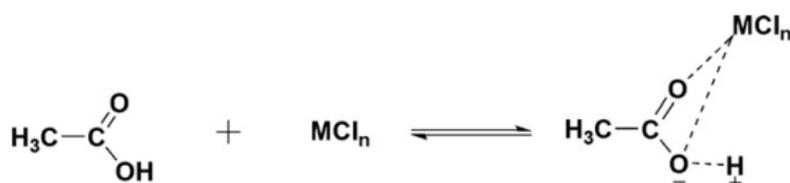


Рисунок 10. Комплексообразование между кислотой Льюиса и уксусной кислотой

Различные комбинации нитратов и бромидов металлов были использованы в качестве компонентов окислительно-восстановительных систем в превращении сульфидов в сульфоксиды в статье [71]. Использовалась смесь нитратов и бромидов переходных металлов, лучшую активность среди которых проявила система $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{FeBr}_3/\text{сульфид}$. Такая система может окислить метилфенилсульфид до метилфенилсульфоксида с 90% конверсией. Благодаря наличию такой окислительно-восстановительной системы, становится возможным создание каталитического цикла селективного окисления сульфидов. Селективное окисление сульфидов происходит на металлическом центре, и содержит два окислительно-восстановительных цикла нитрат/нитрит и бромид/бром. В процессе могут участвовать молекулы воды и атмосферный кислород, растворенный в воде, которые находятся в координационной сфере металла, где происходят процессы оксигенизации и регенерации нитрата. В итоге, процессы происходящие в такой системе можно описать схемой, представленной на рисунке 11.

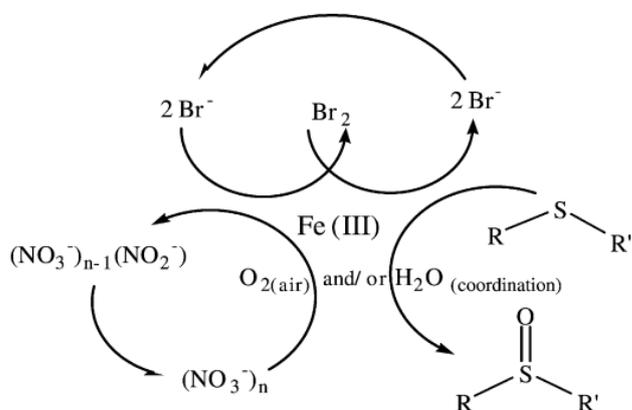


Рисунок 11. Схема окислительного обессеривания с помощью системы $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{FeBr}_3$

Для селективного окисления органических сульфидов в сульфоксиды можно использовать FeBr_3 в роли медиатора окисления. Предложенный механизм процесса показан на рисунке 12. Двухфазная система образована из 10%-ного водного раствора азотной кислоты и бромида железа (III), и органической фазы, содержащей растворенный в метиленхлориде субстрат.

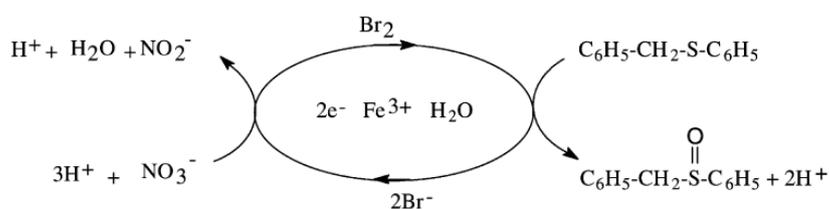


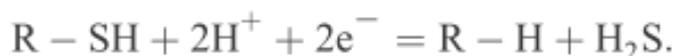
Рисунок 12. Использование бромиды железа (III) в качестве медиатора при окислении органических сульфидов

Неорганические окислители не нашли широкого применения для обессеривания нефтяных фракций, что сопряжено с высокой стоимостью и сложностями при утилизации продуктов их восстановления.

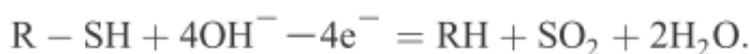
1.2.3.6 Электрохимическое обессеривание

Технология электрохимической сероочистки была использована для удаления серы путем электрохимического окисления или восстановления соединений серы в ископаемых видов топлива. Эта технология позволяет удалять серосодержащие соединения при относительно низких температурах и давлениях, которые делает процесс потенциально гораздо менее энергоемким и более экономичным по сравнению с обычными технологиями [72].

Электрохимические реакции катодного восстановления органических соединений общего вида R-SH приводят к образованию H₂S, как показано в уравнении:



Электрохимическое анодное окисление органических серосодержащих соединений описывается схемой:



Здесь SO₂ представляет продукт окисления RSH, которые в свою очередь также могут содержать кислород (например, RSO_xH). Добавление кислородных атомов к серосодержащим соединениям повышает полярность сернистых компонентов, что улучшает их экстракцию полярными растворителями или адсорбцию полярными адсорбентами.

Для электрохимической сероочистки топлива используются два типа электрохимических реакторов: разделенные и неразделенные ячейки [72]. В разделенной ячейке, используется твердая электролитная мембрана, которая устраняет необходимость поддержания наличия жидкого электролита при подаче углеводородного сырья [73,74]. Преимуществом по сравнению с системой жидкого электролита считается то, что дополнительные этапы процесса, необходимые для отделения десульфуризованных продуктов от жидкого электролита, не нужны. Недостатком является то, что проектирование и эксплуатация реактора может быть ограничена свойствами мембраны. В зависимости от природы химической среды сырья, загрязняющие вещества могут также вызывать разрушения или деградации мембраны [75,76,77].

Неразделенные ячейки, где анод и катод, не разделены мембраной, и ионная проводимость обусловлена жидким электролитом, более простые реакторы по конструкции, но имеют ограниченный контроль над реакциями десульфурации [78,79]. В этих типах реакторов, сырье подвергается как во восстановлению, так и окислению. В некоторых случаях, комбинация окислительной и восстановительной окружающей среды, может привести к повышению степени десульфурации [80].

1.2.3.7 Способы интенсификации процесса окислительного обессеривания

Ультразвуковое воздействие. Ультразвуковое воздействие может быть использовано для повышения степени обессеривания различных нефтяных фракций [81]. В двухфазной системе ультразвук вызывает акустическую кавитацию, создавая микро условия с высокой локальной температурой (>5000 К) и давлением (1000 атм) [82,83]. Более того, ультразвуковой импульс позволяет создать хорошую эмульсию, что резко повышает площадь контакта между двумя фазами и таким образом ускоряет скорость протекания реакций окисления. С помощью ультразвукового воздействия удастся уменьшить время реакции до 7-20

мин, при этом достигая конверсии сернистых соединений порядка 85-99% [82,84,85].

В работе [81] исследовали влияние ультразвукового воздействия на процесс обессеривания в присутствии следующих каталитических систем: пероксид водорода/уксусная кислота, пероксид водорода/муравьиная кислота, реагент Фентона. Во всех случаях использование ультразвукового воздействия позволило существенно повысить конверсию сернистых соединений (от 1,5 до 3 раз), при этом наилучшие результаты были достигнуты при использовании реагента Фентона.

Использование межфазных переносчиков также позволяет повысить глубину обессеривания. Авторы работы [85] исследовали влияние природы межфазного переносчика на эффективность проведения окисления. Согласно полученным данным конверсия сернистых соединений увеличивается с ростом углеродной цепи катиона и уменьшается с увеличением молекулярных размеров аниона. Была найдена следующая закономерность уменьшения эффективности межфазного переносчика: $(C_8H_{17})_4N^+Br^-$ (TOAB) > $(C_4H_9)_4N^+Br^-$ (TBAB) > $(C_4H_9)_3MeN^+Cl^-$ (MBAC) > $(C_4H_9)_3MeN^+OH^-$ (MBAH) > $(CH_3)_4N^+F^-$ (TMAF). Только катионы с длинной углеродной цепью обладают достаточной липофильностью для переноса пероксокомплекса металла в органическую фазу. В качестве межфазных переносчиков также могут быть использованы и ионные жидкости [86].

В статье [83] указывается, что наиболее оптимальная температура для окисления с дополнительным ультразвуковым воздействием лежит в пределах от 25 до 70°C, что позволяет проводить реакции с максимальной скоростью, при этом минимизируя разложения пероксида водорода. Также авторы указывают, что конверсия сернистых соединений выше при низких частотах (20 кГц), чем при высоких частотах (40 кГц) и конверсия увеличивается с увеличением мощности ультразвука до 200 Вт, а выше этого значения падает вследствие кавитационного экранирования [83].

Таким образом конверсию сернистых соединений можно повысить увеличивая продолжительность ультразвукового воздействия, повышая кислотность катализатора, добавляя межфазный переносчик и увеличивая температуру.

Световое воздействие. Кванты света видимого и ультрафиолетового диапазонов также используются для ускорения реакций окисления сернистых соединений [87,88,89]. В работах [90,91,92] использовали ультрафиолетовое облучение для фотокаталитического окисления сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии титансодержащих катализаторов. Используя коммерчески доступный титансодержащий катализатор TS-1 (компания Чанглинг, Китай), авторы статьи [93] успешно провели окисление дибензотиофена пероксидом водорода. Предполагаемый механизм окисления приведен на рисунке 13.

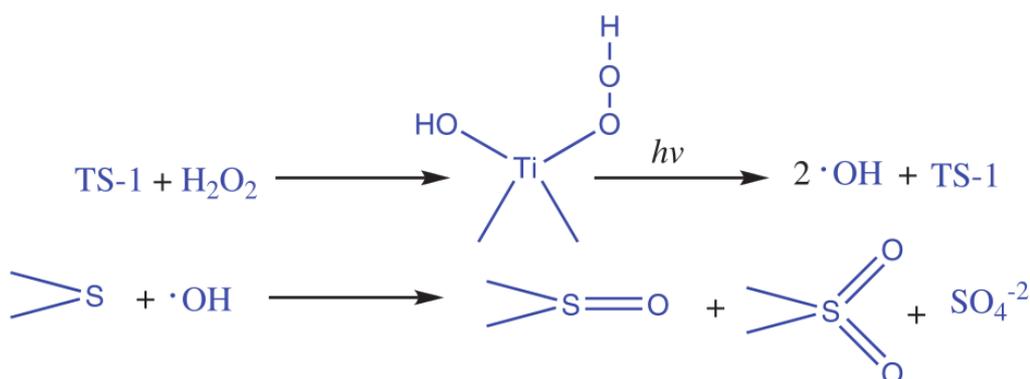


Рисунок 13. Механизм окисления бензотиофена пероксидом водорода титансодержащим катализатором TS-1 при облучении в ультрафиолете ($\lambda=280$ нм).

Прямое некаталитическое окисление модельных смесей серосодержащих соединений пероксидом водорода при облучении ультрафиолетом ($\lambda=266$ нм) изучали авторы статьи [94]. При окислении модельных смесей дибензотиофена, тиофена и 4,6-диметилдибензотиофена удалось достичь конверсии 60%, 60% и 40%.

Для повышения эффективности окисления при воздействии света видимого диапазона ($\lambda>266$ нм) в реакционную смесь добавляют чувствительные к свету

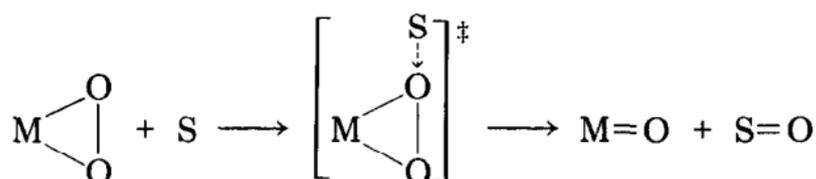
вещества (сенсibilизаторы) такие как бензофенон и 9,10-дицианоантрацен [88,89]. В качестве катализатора для окисления модельной смеси сернистых соединений в *n*-октане использовали оксид железа (III). В условиях, имитирующих дневной свет удалось достичь конверсии сернистых соединений 92% за 90 мин.

Таким образом, различные физические воздействия такие как ультразвук, ультрафиолет позволяют существенно повысить конверсию сульфидов.

1.3 Использование пероксокомплексов переходных металлов для окисления органических субстратов

В последнее время все более возрастает интерес к реакциям окисления различных органических субстратов (олефинов, тиоэфиров и т.д.) пероксидом водорода с использованием переходных металлов в качестве катализаторов. Образующиеся *in situ* пероксокомплексы переходных металлов являются сильными окислителями, что позволяет проводить реакции и с трудноокисляемыми субстратами (в том числе производными бензо- и дибензотиофенов). Пероксокомплексы различных переходных металлов хорошо изучены в литературе [95]. Среди них наибольшее распространение в катализе получили соединения молибдена, вольфрама и ванадия.

В работе [96] исследовали окисление сульфидов и алкенов пероксидом водорода в присутствии различных соединений молибдена ($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и т.д.). На основе полученных данных предложен принципиальный механизм окисления, включающий в себя перенос электрофильного кислорода пероксокомплекса к нуклеофильному органическому субстрату:



S = органический субстрат

Рисунок 14. Схема окисления органических соединений пероксокомплексом переходного металла.

В качестве субстратов были использованы *n*-хлорфенилметил сульфид, *n*-хлорфенилметил сульфоксид и 1-метилциклогексен. Реакционная способность субстратов убывает вместе с их нуклеофильностью в ряду сульфид > сульфоксид > алкен.

Авторы статьи [97] проводили окисление различных модельных смесей алкенов в присутствии катализаторов, содержащих молибден и вольфрам. Сравнение каталитической активности этих двух металлов при эпоксирировании олефинов указывает на большую активность солей вольфрама по сравнению с солями молибдена. В статье также был изучен механизм реакции окисления алкенов, который оказался аналогичен приведенному на рис. 14.

Пероксокомплексы ванадия широко используются для окисления различных органических и неорганических субстратов (рис. 15).

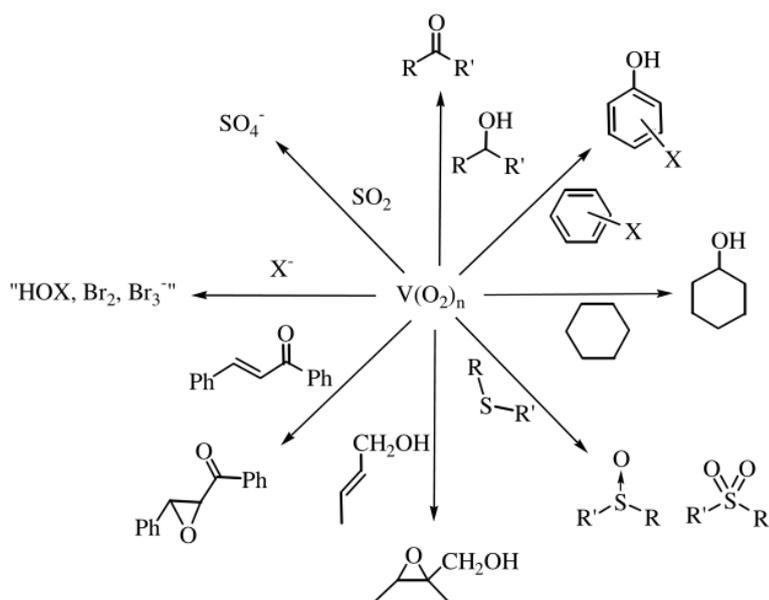


Рисунок 15. Реакции пероксидов ванадия с органическими и неорганическими субстратами.

В статье [98] изучены пероксокомплексы ванадия, а также их каталитическая активность в различных условиях (рН среды, количество окислителя и т.д.) В водном растворе в присутствии пероксида водорода ванадий может образовывать моно-, ди- и трипероксо соединения (рис. 16). Было показано, что наибольшей стабильностью обладают монопероксокомплексы. При этом важно отметить, что уменьшение рН среды позволяло существенно повысить активность

пероксокомплекса в реакциях окисления. Увеличение рН с 1.1 до 3 приводит к уменьшению конверсии продуктов реакции оксигенирования ароматических соединений с 62 до 15 %.

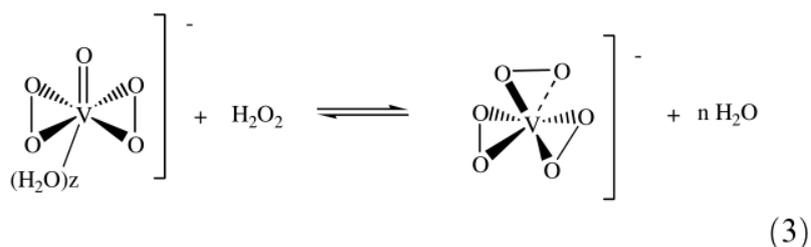
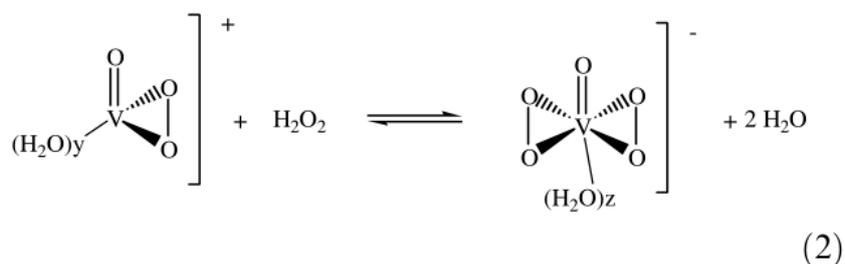
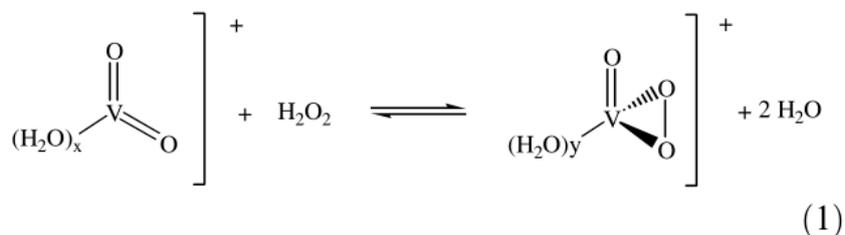


Рисунок 16. Образование пероксокомплексов ванадия.

1.4 Выводы

Все вышеупомянутые безводородные методы обессеривания нефти, газового конденсата и нефтепродуктов весьма эффективны, они позволяют существенно снизить общее содержание серы с минимальными эксплуатационными и капитальными затратами, но они имеют ряд недостатков.

При экстракционном обессеривании особое внимание необходимо уделять подбору растворителя, к которому предъявляются достаточно высокие требования, и в ряде случаев для обессеривания различных нефтяных фракций требуется подбирать экстрагент, который подходит конкретно для данного топлива. Только при верном выборе растворителя, соответствующего

большинству предъявляемых требованиям, процесс становится экономически целесообразным. К тому же, уровень сероочистки обычно составляет 50%. Достичь более высокого уровня сероочистки данным методом можно только после ряда повторяющихся циклов экстракции, сопровождающихся потерями целевой фракции.

Основные недостатки адсорбционных процессов очистки: снизить содержание серы во фракциях до требуемых международных норм невозможно, цикличность процесса, значительный расход газа на регенерацию адсорбента (до 10% объема обрабатываемого газа), причем газы регенерации обычно сжигаются, что ведет к безвозвратным потерям газа и серы, к тому же происходит сильное загрязнение атмосферы, если использовать в качестве адсорбента оксид меди, то можно достичь высокой скорости поглощения, но ССС с адсорбентом образуют соединения, не подлежащие регенерации.

Окислительное обессеривание весьма эффективно, но у применяемых окислителей есть некоторые минусы, которые ограничивают применение данных катализаторов в промышленных масштабах. Например, алкилпероксиды позволяют значительно снизить содержание серы (до 97%), но эти окислители отличаются высокой ценой, этот существенный недостаток не дает возможности применять алкилпероксиды в промышленности.

Применение кислорода для удаления серы из нефти, газового конденсата и различных нефтяных фракций без каких-либо дополнительных катализаторов малоэффективно, достичь необходимого уровня сероочистки не удастся, но кислород является дешевым окислителем, что является его значительным достоинством, но использование дополнительных катализаторов в комбинации с кислородом резко удорожает процесс обессеривания.

Основным недостатком озонолитического обессеривания является неселективность данного метода. В результате озонирования окисляются не только ССС, подлежащие удалению, но и ряд углеводородов, которые необходимы для сохранения эксплуатационных свойств нефтепродуктов.

Хотя электрохимический метод обессеривания не требует высоких температур и давлений, как самостоятельный метод удаления серы из нефти и топлив, его использовать нельзя, так как он не позволяет удалить ССС до требуемых норм, поэтому обязательна дополнительная обработка окисленного продукта экстрагентами.

Анализ литературы показал, что общепризнанных мировых норм по серосодержанию в топливах можно добиться лишь комбинацией различных безводородных методов обессеривания, например, окисление и экстракция или окисление и адсорбция, электрохимическое окисление с последующей экстракцией. Но безусловные достоинства этих методов заключаются в том, что они не требуют затрат больших количеств водорода, высоких температур и давлений, а аппаратное оформление данных процессов отличается простотой.

2 Обсуждение результатов

Исследование каталитической активности солей различных металлов, способных образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода, проводили на модельных смесях сернистых соединений, встречающихся в светлых нефтяных фракциях. В дальнейшем эти катализаторы были использованы для окисления сернистых соединений непосредственно в нефти и продуктах ее переработки. Продукты окисления сернистых соединений – сульфоксиды и сульфоны – являются более полярными, чем исходные серосодержащие соединения, поэтому продукты окисления извлекали методами экстракции и адсорбции. Эффективность данных методов извлечения зависит от углеводородного состава фракции, поэтому ее проверяли для всех светлых нефтяных фракций (прямогонных бензиновой и дизельной фракций, а также бензиновой фракции каталитического крекинга). Очищенное топливо анализировали на содержание общей серы для определения количества прореагировавших серосодержащих соединений. Также исходный и очищенный образец фракции анализировали методом хроматомасс-спектрометрии, с помощью которого можно определить, какие сернистые соединения удается окислить и извлечь из нефти и нефтяных дистиллятов. Для определения вклада побочных реакций в аналогичных условиях проводили окисление модельных смесей алкилароматических соединений, как наиболее легко окисляемых компонентов топлив. Степень конверсии соединений определяли методом ГЖХ.

2.1 Окисление модельных смесей, содержащих индивидуальные сернистые соединения

Для изучения каталитической активности солей переходных металлов проводили окисление модельных смесей индивидуальных серосодержащих соединений, присутствующих в светлых нефтяных фракциях, в *n*-октане. В качестве модельных сернистых соединений были выбраны метилфенилсульфид, *n*-бутилсульфид и бензотиофен. В раствор серосодержащего соединения (1% по

массе) добавляли окислительную каталитическую систему, состоящую из соли переходного металла и пероксида водорода. Добавление соли переходного металла необходимо для получения пероксокомплекса *in situ*, являющегося более сильным окислителем, чем пероксид водорода. Каталитический окислительный цикл приведен на рис. 17.

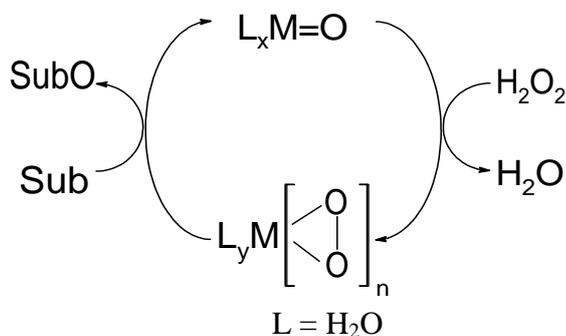


Рисунок 17. Окислительный каталитический цикл

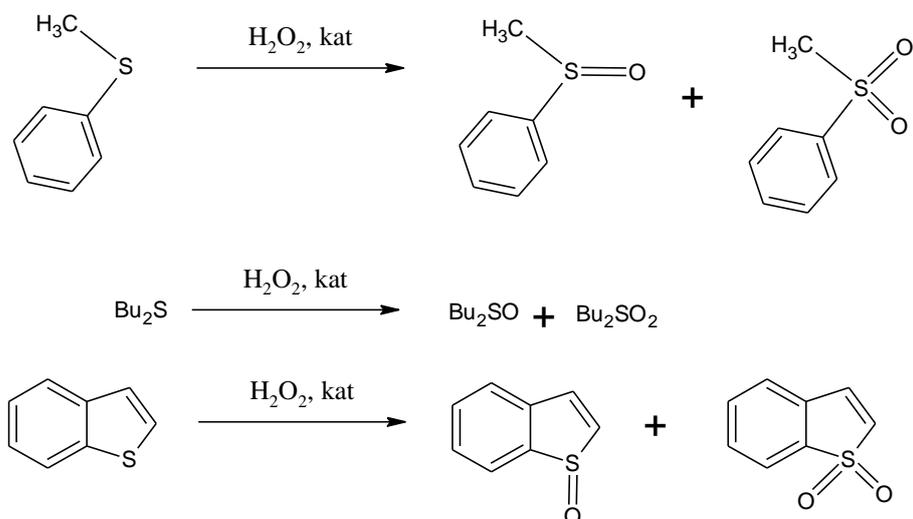
Соли металлов были выбраны так, чтобы они могли взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием пероксокомплекса, но при этом не разлагали бы пероксид водорода, приводя к нецелевому его расходу [99]. Результаты по окислению модельных смесей выбранных серосодержащих соединений в *n*-октане в присутствии различных солей переходных металлов приведены в табл. 4.

Таблица 4. Окисление модельных смесей сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов. Условия реакции: 2 ч, 20 °С, мольное соотношение металл:субстрат:пероксид водорода = 1:100:200.

Соль	Конверсия метилфенилсульфида (MeSPh), %	Конверсия дибутилсульфида (Bu ₂ S), %	Конверсия бензотиофена (БТ), %
Na ₂ MoO ₄	33	24	18
Na ₂ WO ₄	27	22	15
NaVO ₃	26	19	14
KNbO ₃	28	21	14
VO ₂ SO ₄	29	23	16

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сульфиды легче подвергаются окислению, чем бензотиофен, что согласуется с литературными

данными [100]. Продуктами окисления сероорганических соединений были в каждом случае соответствующие сульфоксиды и сульфоны:



Каталитическая активность солей в окислении всех серосодержащих соединений отличается незначительно (не более 5% для одной и той же модельной смеси). Вместе с тем на примерах трех модельных соединений прослеживается большая каталитическая активность молибдата натрия по сравнению с солями других металлов. Поэтому молибдат натрия использовался в дальнейших реакциях окисления.

Для увеличения конверсии серосодержащих соединений в окислительную систему вводили дополнительно органические и минеральные кислоты. Из ряда литературных данных известно, что действие кислот заключается в образовании надкислот; использование кислот также позволяет увеличить каталитическую активность пероксокомплексов. Чем сильнее кислота, тем более сильную надкислоту она может образовать, тем лучше будет проходить окисление сернистых соединений [101]. Поэтому были выбраны четыре кислоты (серная, ортофосфорная, муравьиная и уксусная кислоты) для исследования эффективности их действия. Результаты окисления с применением кислот приведены в таблице 5.

Таблица 5. Окисление модельных смесей сернистых соединений пероксидом водорода в присутствии кислот. Условия реакции: 2 ч, 20 °С, мольное соотношение металл:субстрат:кислота:пероксид водорода = 1:100:100:200.

Добавка	Конверсия метилфенилсульфида (MeSPh), %	Конверсия дибутилсульфида (Bu ₂ S), %	Конверсия бензотиофена (БТ), %
Уксусная кислота	81	52	23
Муравьиная кислота	92	78	31
Фосфорная кислота	86	65	29
Серная кислота	95	84	35

Данные таблицы 5 указывают на то, что добавление кислот позволяет существенно повысить конверсию сульфидов и бензотиофена. При этом конверсия субстрата максимальна в случае добавления серной и муравьиной кислот. Конверсия бензотиофена при добавлении кислот повысилась в среднем в 1,5 – 2 раза, однако не превысила 35 % (при добавлении серной кислоты). Для увеличения конверсии бензотиофена проводили опыты по окислению при нагревании (табл. 6).

Таблица 6. Окисление модельной смеси, содержащей бензотиофен, пероксидом водорода в присутствии серной кислоты. Условия реакции: 2 ч, мольное соотношение молибден:бензотиофен:серная кислота:пероксид водорода = 1:100:100:200.

Температура, °С	Конверсия БТ, %
20	35
40	64
60	84

Таким образом, гетероароматические сернистые соединения (в данном случае бензотиофен) наиболее целесообразно окислять при повышенной температуре (60°С).

Для модельной смеси, содержащей метилфенилсульфид, проводили исследования кинетики реакции окисления. Полученные результаты представлены на рис. 18.

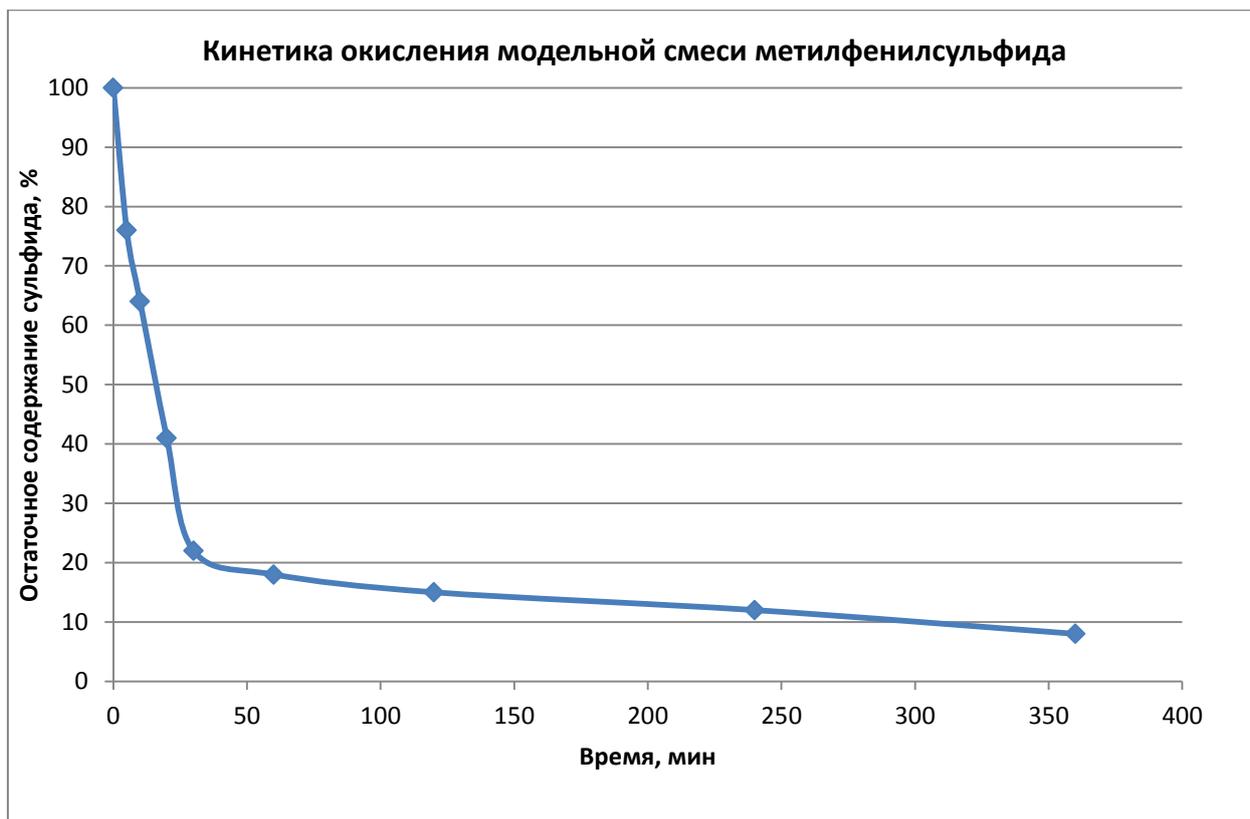


Рисунок 18. Кинетика окисления модельной смеси сульфида. Условия реакции: 20 °С, мольное соотношение молибден:субстрат:уксусная кислота:пероксид водорода = 1:100:100:200

Данные по кинетике окисления показывают, что реакция практически полностью протекает за 2 часа, дальнейшее увеличение продолжительности реакций окисления до 6 часов нецелесообразно.

Таким образом, окислительная система, состоящая из пероксида водорода, соли переходного металла и кислоты позволяет практически полностью окислять сульфиды, а также может быть использована и для окисления гетероароматических сернистых соединений.

2.2 Стереоселективное окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей

Наряду с неселективным окислением серосодержащих соединений до сульфоксидов и сульфонов актуальной является задача стереоселективного окисления органических соединений серы с целью получения энантиомерно чистых сульфоксидов, проявляющих биологическую активность и широко используемых в фармацевтических препаратах. Описанные выше

каталитические системы на основе переходных металлов были использованы с целью стереоселективного окисления модельной смеси, содержащей метилфенилсульфид. В качестве асимметрического центра были использованы хиральные ионные жидкости.

В качестве катализаторов использовали соли переходных металлов, способных образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода. Среди таких металлов большой интерес представляют соли ниобия. В работе [102] исследовали каталитическую активность солей ниобия в окислении модельной смеси сульфида пероксидом водорода. Интересной особенностью пероксокомплексов ниобия является селективность по продукту. Варьируя лиганды в координационном окружении ниобия можно получать катализатор, селективно окисляющий органические сульфиды до сульфоксидов или до сульфонон.

В последние десятилетия интерес к ионным жидкостям постоянно растет в связи с возрастающими возможностями для их применения в решении задач, стоящих перед различными отраслями химии. Такие преимущества ионных жидкостей как простота получения, низкая температура плавления, экологическая безопасность позволили широко использовать их в органическом синтезе, например для проведения окислительных реакций.

Проблема подбора наиболее эффективных и экологически безопасных окислительных систем для органических сульфидов и дисульфидов является актуальной в связи с широкими перспективами использования продуктов окисления (сульфоксидов, сульфонон, тиолсульфонатов, сульфокислот и т.д.) в качестве комплексообразователей, поверхностно-активных веществ, регуляторов роста растений, а также лекарственных препаратов. Отдельное внимание следует уделить проблеме стереоселективного окисления сульфидов до сульфоксидов. Несмотря на то, что ряд биологически активных соединений содержит хиральную сульфоксидную группу, в настоящее время не существует универсальной каталитической системы, подходящей для асимметрического окисления сульфидов с высокой энантиоселективностью. Так, есть примеры использования

ионных жидкостей для хирального окисления сульфидов до сульфоксидов, однако эти методы ограничиваются только окислением модельных сульфидов [103].

Таким образом, окислительная система, состоящая из пероксида водорода или органического пероксида в присутствии солей переходных металлов и оптически активных ионных жидкостей в качестве источника хиральности может быть перспективной для использования в асимметрическом сульфоксидировании. В настоящей работе проводили синтез оптически активных ионных жидкостей и исследовали их каталитическую активность в асимметрическом сульфоксидировании метилфенилсульфида.

При выборе ионных жидкостей с хиральным центром в анионе мы руководствовались следующими принципами.

1. Простота получения ионных жидкостей. Это важный аспект, т.к. большинство реакций асимметрического сульфоксидирования содержат широкий набор жестких требований к технике проведения реакции, что затрудняет широкое применение ИЖ.

2. Низкая температура плавления. Так как при температурах выше комнатной увеличивается скорость рацемизации сульфоксидов, то ионные жидкости, с температурой плавления выше комнатной не подходят в качестве растворителей.

3. Наличие функциональных групп, способных к окислению. Основным подходом к хиральному окислению сульфидов было использовать ионные жидкости в качестве растворителя, источника хиральности, а также окислителя.

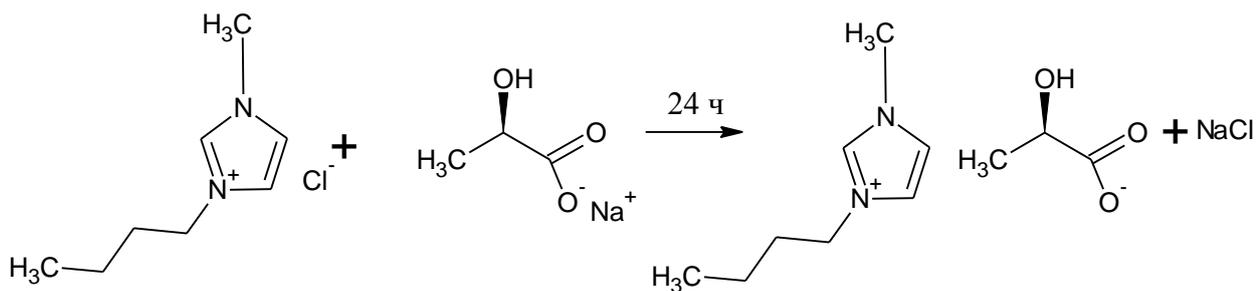
4. Методы синтеза хиральных ионных жидкостей должны были исключать протекание рацемизации. Это важный аспект, так как от оптической чистоты полученных хиральных ионных жидкостей напрямую зависят результаты асимметрического окисления.

В качестве соединений, удовлетворяющих данным требованиям, были выбраны имидазолиевые соли органических кислот. Они получают довольно просто реакциями анионного обмена и многие из них являются жидкими при комнатной температуре, а наличие карбоксильной группы позволяет в условиях

реакции окисления получать соли надкислот, которые будут играть роль асимметрического центра и окислителя.

2.2.1 Синтез ионных жидкостей с хиральным центром в анионе

Получение 1-бутил-3-метилимидазолий лактата. Лактат имидазолия получали анионным обменом между хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]Cl) и L-лактатом натрия по схеме [104]:



Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия получали алкилированием 1-метилимидазола свежеперегнанным *n*-бутилхлоридом. Реакционную смесь кипятили 30 мин, выпадал белый осадок, который промывали бензолом и сушили в глубоком вакууме. Использование *n*-бутилбромида вместо соответствующего хлорида и увеличение времени реакции до 4 часов позволило увеличить выход ионной жидкости с 30 % до 94 %. L-Лактат натрия получали нейтрализацией молочной кислоты раствором гидроксида натрия в воде. Реакцию анионного обмена проводили в сухом ацетоне, перемешивая реакционную смесь при комнатной температуре в течение суток. После фильтрования смеси через слой цеолита, концентрирования и высушивания было получено масло желтого цвета массой 31 г (выход 62 %).

В спектре ЯМР ¹H 1-бутил-3-метилимидазолий лактата присутствует триплет при 0.81 м.д., отвечающий протонам CH₃CH₂-группы, мультиплеты при 1.19, 1.71 и 4.18 м.д., мультиплет при 3.59 м.д., отвечающий протону СН-группы лактат-аниона, синглет при 3.87 м.д., отвечающий протонам CH₃N-группы, мультиплет при 4.02 м.д., отвечающий протонам CH₃-группы лактата, и синглеты при 7.80, 7.88 и 9.63 м.д., отвечающие протонам имидазольного кольца. Смещение сигналов протонов ароматической области в ЯМР спектре

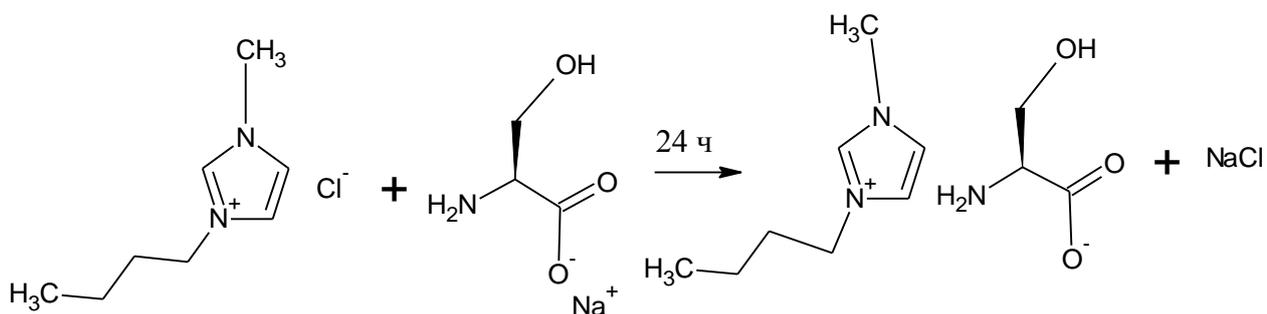
относительно соответствующих сигналов в спектре исходного хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия свидетельствует о протекании реакции обмена (табл. 7).

Таблица 7. Сравнение сигналов протонов ароматической области в спектре ЯМР ^1H реагента и продукта ионного обмена

[BMIM]Cl (исх), м.д.	[BMIM]Lact, м.д.
7.91	7.80
8.01	7.88
9.77	9.63

Синтез 1-бутил-3-метилимидазолий 2-амино-3-гидроксипропионата ([BMIM]Ser). Природные аминокислоты являются одним из наиболее доступных оптически активных веществ и широко применяются для синтеза ионных жидкостей. В литературе описаны различные схемы получения ионных жидкостей с температурами плавления ниже комнатной, содержащих в своем составе аминокислоту [105]. Исходя из данных по температурам плавления ионных жидкостей с анионом той или иной аминокислоты и коммерческой доступности последних мы выбрали L-серин в качестве исходного реагента.

Мы использовали два основных подхода для получения ионных жидкостей, содержащих соль L-серина в своем составе. Первый предполагает анионный обмен между хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия и натриевой солью L-серина по схеме:



Натриевую соль L-серина получали добавляя к водному раствору L-серина рассчитанное количество раствора гидроксида натрия, перемешивали 30 мин, затем смесь упаривали. Остаток заливали сухим ацетоном, перемешивали в течение часа до растворения и добавляли раствор [BMIM]Cl в ацетоне. После перемешивания в течение суток, фильтрования через слой цеолита, упаривания и

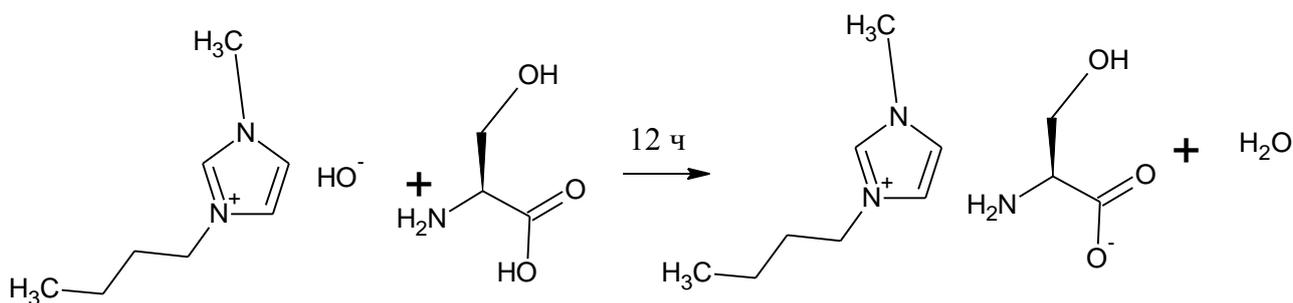
высушивания получили жидкость желто-зеленого цвета массой 1,9 г (выход 83 %).

В спектре ЯМР ^1H 1-бутил-3-метилимидазолий 2-амино-3-гидроксипропионата присутствует триплет при 0.86 м.д., отвечающий протонам CH_3CH_2 -группы, мультиплеты при 1.23, 1.74 и 4.18 м.д., отвечающие протонам CH_2 -групп, два мультиплета при 3.33 и 3.47, отвечающие протонам CH_2 -группы серина, мультиплет при 3.79 м.д., отвечающий протону CH -группы серина, синглет при 3.87 м.д., отвечающий протонам CH_3N -группы и синглеты при 7.77, 7.84 и 9.36 м.д., отвечающие протонам имидазольного кольца. Смещение сигналов протонов ароматической области в ЯМР спектре относительно соответствующих сигналов в спектре исходного 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида свидетельствует о протекании реакции обмена (табл. 8).

Таблица 8. Сравнение сигналов протонов ароматической области в спектре ЯМР ^1H реагента и продукта ионного обмена

[BMIM]Cl (исх), м.д.	[BMIM]Ser, м.д.
7.91	7.77
8.01	7.84
9.77	9.36

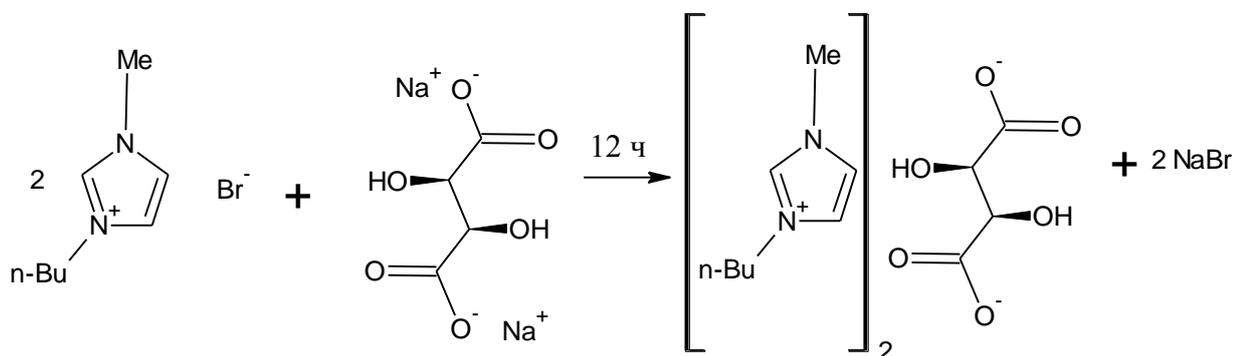
Другим подходом к синтезу, также описанным в литературе [105], является реакция нейтрализации между гидроксидом 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]OH) и L-серином по схеме:



Гидроксид 1-бутил-3-метилимидазолия получают из соответствующего хлорида, пропусканием водного раствора через анионообменную смолу АВ – 17. О протекании реакции следят за изменением рН с помощью индикаторной бумаги (рН > 9 свидетельствует об образовании [BMIM]OH) и с помощью раствора нитрата серебра (образование бурого осадка оксида серебра также

свидетельствует о протекании реакции анионного обмена, в случае [BMIM]Cl образуется белый осадок). Водный раствор концентрировали при температуре 30 °С, т.к. вещество неустойчивое и быстро разлагается. Концентрированный [BMIM]OH - вязкая, легко затвердевающая при охлаждении жидкость белого цвета. Так как вещество довольно быстро разлагается с образованием побочных продуктов, то поэтому его сразу использовали в реакции нейтрализации. Готовили 5%-ный водный раствор ионной жидкости и по каплям добавляли его к эквимолярному водному раствору аминокислоты. После перемешивания при охлаждении до 10°C в течение 12 часов и упаривания растворителя к этой реакционной смеси добавляли 90 мл ацетонитрила и 10 мл метанола, затем смесь фильтровали, фильтрат упаривали и сушили в вакууме в течение 2 дней при 80°C. Получили светло-коричневую жидкость массой 2 г (выход 75 %). Спектр ПМР был идентичен спектру ПМР [BMIM]Ser, полученному анионным обменом. Уменьшение выхода и более темная окраска продукта возможно являются следствием частичного разложения полученного гидроксида 1-бутил-3-метилимидазолия с образованием побочных продуктов.

Получение тартрата 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM]₂Tart). Для моделирования асимметрического сульфоксидирования в условиях реакции Шарплесса с использованием ионной жидкости нами был получен L-тартрат 1-бутил-3-метилимидазолия по приведенной ниже схеме:



Методика получения также основана на реакции анионного обмена между бромидом 1-бутил-3-метилимидазолия и натриевой солью винной кислоты, которую предварительно получали, добавляя рассчитанное количество раствора

гидроксида натрия к водному раствору винной кислот и последующим упариванием. Реакцию анионного обмена проводили в сухом ацетоне при комнатной температуре в течение 24 часов. Реакционную смесь упарили, остаток залили хлористым метиленом, отфильтровали выпавший осадок. Фильтрат концентрировали и затем сушили в вакууме в течение суток при температуре 80 °С. Получили желтое масло массой 8,1 г (выход 83 %).

В спектре ЯМР ^1H 1-бутил-3-метилимидазолий тартрата присутствует триплет при 0.86 м.д., отвечающий протонам CH_3CH_2 -группы, мультиплеты при 1.21, 1.74 и 4.18 м.д., отвечающие протонам CH_2 -групп, синглет при 3.40 м.д., отвечающий протонам двух CH -групп тартрата, синглет при 3.85 м.д., отвечающий протонам CH_3N -группы и синглеты при 7.75, 7.83 и 9.31 м.д., отвечающие протонам имидазольного кольца. Смещение сигналов протонов ароматической области в ЯМР спектре относительно соответствующих сигналов в спектре исходного 1-бутил-3-метилимидазолий бромида свидетельствует о протекании реакции обмена (табл. 9).

Таблица 9. Сравнение сигналов протонов ароматической области в спектре ЯМР ^1H реагента и продукта ионного обмена

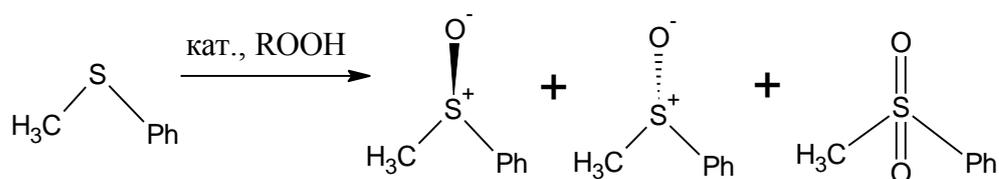
[BMIM]Br (исх), м.д.	[BMIM]Tart, м.д.
7.80	7.75
7.89	7.83
9.43	9.31

2.2.2 Окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей

В литературе относительно мало материала по асимметрическому сульфоксидированию в присутствии хиральных ионных жидкостей. В тех работах, где описываются такие методики, используют ионные жидкости в качестве катализаторов, а не растворителей. Для окисления нами была выбрана методика, описанная в статье [103], так как используемые в этой работе ионные жидкости содержат хиральный центр в анионе и позволяют добиться высоких значений энантиомерного избытка при высоких значениях выхода сульфоксида. В указанной работе использовались ионные жидкости, содержащие бинафтольные

комплексы вольфрама в анионе и катионы тетраалкиламмония. В настоящей работе дополнительно проводилось окисление сульфида с заменой диэтилтартрата на ионную жидкость, содержащую (*R,R*)-тартрат-анион в условиях системы Кагана [106]. Данная система применима для окисления широкого круга органических сульфидов и позволяет получать сульфоксиды с высокими выходами и значениями энантиомерного избытка. Состав продуктов окисления определяли методом ГЖХ, анализ энантиомерного избытка полученного сульфоксида проводили методом ВЭЖХ с использованием хиральной колонки с неподвижной фазой Kromacil 3-Cellucoat CT8032. В качестве модельного соединения для проведения окисления использовали метилфенилсульфид. В качестве окислителей использовались разнообразные источники активного кислорода: гидроперит, пероксид водорода в виде 37%-ного водного раствора, *мета*-хлорпербензойная кислота, пероксид бензоила.

Окисление проводили по схеме:



В присутствии полученных нами ионных жидкостей с хиральным центром в анионе реакция окисления практически не шла при использовании гидроперита в качестве окислителя (выход сульфоксида 1 %). Полученные результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10. Результаты окисления метилфенилсульфида.

ИЖ	Со-катализатор	Время реакции, ч	Окислитель	Растворитель	Выход сульфоксида %		
[BMIM]Lact	-	3	Гидроперит	CH ₂ Cl ₂ / 2% EtOH	1		
[BMIM]Ser							
[BMIM] ₂ Tart							
[BMIM]Lact	Na ₂ WO ₄	24			Гидроперит	CH ₂ Cl ₂ / 2% EtOH	13
[BMIM]Lact							80
[BMIM]Ser							78
[BMIM] ₂ Tart							82
[BMIM]Lact	Na ₂ WO ₄	24	Пероксид бензоила	CH ₂ Cl ₂ / 2% EtOH	90		
[BMIM]Lact	-				Пероксид бензоила	-	65
[BMIM]Ser							61
[BMIM] ₂ Tart							68
[BMIM]Lact	Na ₂ WO ₄	48	<i>m</i> CPBA	CH ₂ Cl ₂ / 2% EtOH			54
[BMIM]Lact			H ₂ O ₂ 30 %	CH ₂ Cl ₂ / 2% EtOH	75		
[BMIM]Lact			Гидроперит	CH ₃ CN	55		

Среди использованных окислителей наилучшие результаты были достигнуты при использовании пероксида бензоила (выход сульфоксида 90 %). В дальнейшем пероксид бензоила использовали для окисления метилфенилсульфида в ионной жидкости без использования органического

растворителя. Окислитель и сульфид легко растворялись в ионных жидкостях и после перемешивания при комнатной температуре в течение 24 часов были получены метилфенилсульфоксид с выходами более 60 %.

Во всех случаях величина энантиомерного избытка не превышала 10 % и была максимальной для случая, где реакцию проводили в ионной жидкости в качестве растворителя. При этом зависимости от используемой ионной жидкости не наблюдалось (во всех трех случаях величина *ee* составила порядка 10 %).

Окисление в системе Кагана. Для сравнения проводили окисление метилфенилсульфида в условиях модифицированной реакции Шарплесса, заменяя диэтилтарترات на (*R,R*)-тарترات 1-бутил-3-метилимидазолия. Реакцию проводили по методике, описанной в литературе [106]. Газохроматографический анализ продуктов позволил определить выход метилфенилсульфооксида (87 %), а анализ методом ВЭЖХ на хиральной колонке показал значение энантиомерного избытка *ee* = 79 % (рис. 19). Следует отметить, что использование диэтилтартрата в классической системе Кагана позволяет получать значение энантиомерного избытка 89 % и выход метилфенилсульфооксида 81 %.

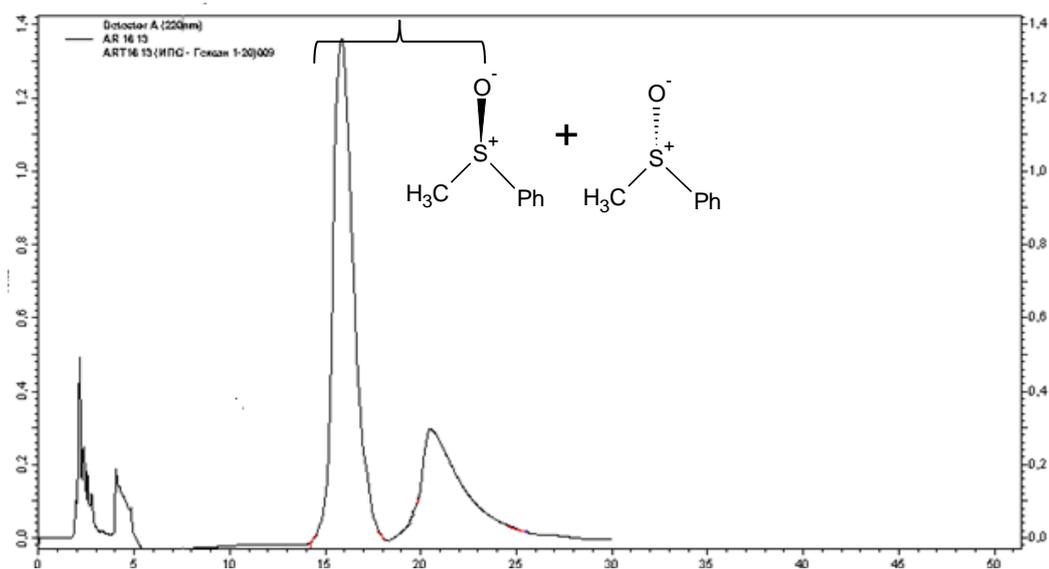


Рисунок 19. Хроматограмма анализа реакционной смеси в системе Кагана (элюент Гексан : ИПС = 40 : 1). Колонка Kromasil 3-Cellucoat CT8032, *t* = 20 °C

Таким образом, были получены различные оптически активные ионные жидкости и проведено окисление модельного метилфенилсульфида в различных

условиях. Использование ионных жидкостей в качестве хирального растворителя пока не позволяет получать высокие значения энантиомерного избытка. С другой стороны, использование ионных жидкостей в традиционных системах асимметрического сульфоксидирования явилось довольно успешным и помогло увеличить выход сульфоксида [107]. Возможность замены традиционных источников хиральности на ионные жидкости может открыть новые возможности для развития уже традиционных методов, благодаря таким свойствам ионных жидкостей, как простота получения, высокая растворимость в большинстве органических растворителей и т.д.

2.3 Окислительное обессеривание прямогонной бензиновой фракции

Исследование процессов окисления сернистых соединений и выбор наиболее оптимальных условий проведения реакции.

На первом этапе исследовалась каталитическая активность солей различных переходных металлов в окислительном обессеривании прямогонной бензиновой фракции, содержащей относительно легко окисляемые сульфиды, меркаптаны и производные тиофена (Приложение 1) (рис. 22). В качестве катализаторов были выбраны соли, способные образовывать пероксокомплексы в присутствии пероксида водорода. Данные по остаточному содержанию серы в присутствии различных катализаторов приведены на рис. 20.

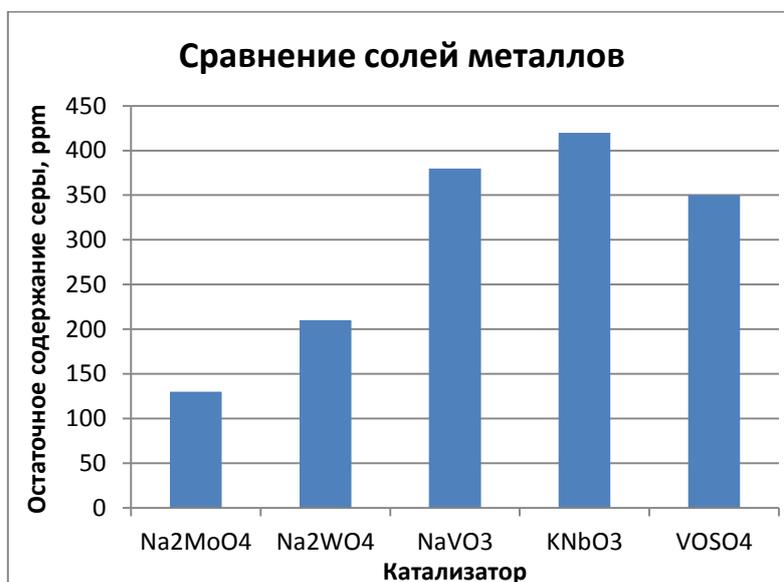


Рисунок 20. Сравнение каталитической активности солей металлов при окислении сернистых соединений прямогонной бензиновой фракции. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение $H_2O_2:S:Me = 400:100:1$ по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что наибольшую активность в реакциях окисления серосодержащих соединений прямогонной бензиновой фракции проявляют молибдат и вольфрамат натрия, что согласуется с литературными данными [99]. При этом активность солей на основе ванадия и ниобия существенно ниже. Поэтому для дальнейших исследований по обессериванию прямогонной бензиновой фракции в качестве катализатора использовался молибдат натрия.

Для определения оптимального количества катализатора были проведены эксперименты с различным соотношением молибден : сера, при этом количество используемого для реакции пероксида водорода оставалось постоянным. Полученные результаты приведены на рис. 21.



Рисунок 21. Влияние концентрации катализатора на глубину протекания обессеривания. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение $H_2O_2:S = 4:1$ по молям, исходное содержание серы – 700 ppm

Полученные результаты позволяют определить наиболее оптимальное соотношение молибден : сера, позволяющее добиться лучшего результата, равное

1 : 200. При меньшей концентрации молибдена содержание серы при других аналогичных условиях повышается, что можно объяснить снижением концентрации активного пероксокомплекса молибдена в водном растворе, что приводит к уменьшению скорости реакции. При повышении концентрации молибдена также наблюдается повышение содержания общей серы в очищенном топливе. Данный факт обусловлен, по видимому, повышением скорости разложения образующегося пероксокомплекса молибдена при высокой его концентрации в растворе.

В таблице 11 приведены результаты по обессериванию прямогонной бензиновой фракции окислительной системой, содержащей различное количество пероксида водорода.

Таблица 11. Зависимость остаточного содержания серы в прямогонной бензиновой фракции от количества добавленного пероксида водорода. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение Mo:S = 1:200 по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.

H₂O₂:S (мольн.)	Остаточное содержание серы, ppm	Степень обессеривания, %
1	347	50
2	135	81
4	96	86
6	84	88

Недостаток пероксида водорода при соотношении H₂O₂ : S = 1:1 не позволяет добиться высокой степени обессеривания, так как основными продуктами окисления сульфидов и производных тиофена являются соответствующие сульфоны, которые образуются при присоединении двух атомов кислорода к атому серы, а меркаптанов – сульфокислоты, которые образуются при присоединении соответственно трех атомов кислорода к атому серы (рис. 22).

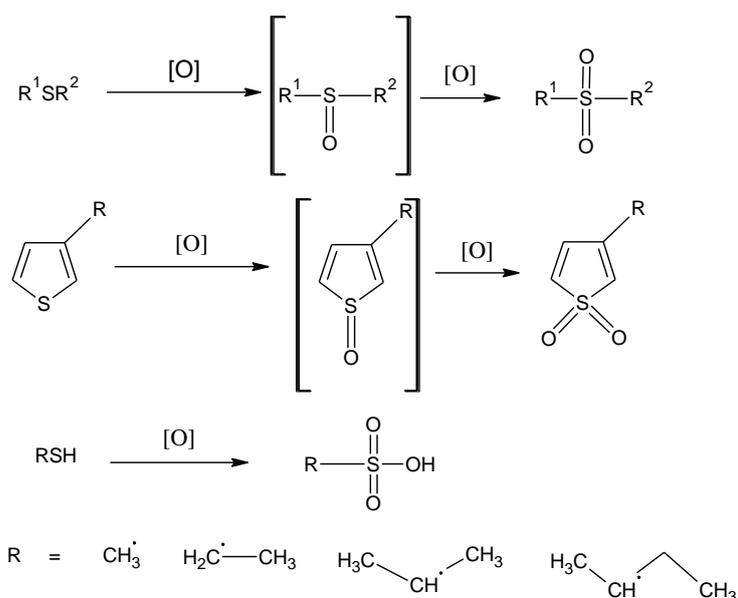


Рисунок 22. Реакции окисления сернистых соединений в прямогонной бензиновой фракции

Поэтому, как видно из приведенных данных (табл. 11), оптимальным соотношением пероксида водорода к сере является 4:1, что согласуется с приведенными реакциями и содержанием меркаптанов в топливе (350 ppm). При дальнейшем увеличении количества пероксида водорода содержание серы снижается незначительно (с 96 до 84 ppm).

В литературе известно свойство кислот и кетонов катализировать процесс окисления сернистых соединений пероксидом водорода [70]. Кетоны с пероксидом водорода образуют гидроксикислоты, являющиеся сильными окислителями (рис. 23), а кислоты образуют соответствующие надкислоты, также являющиеся сильными окислителями.

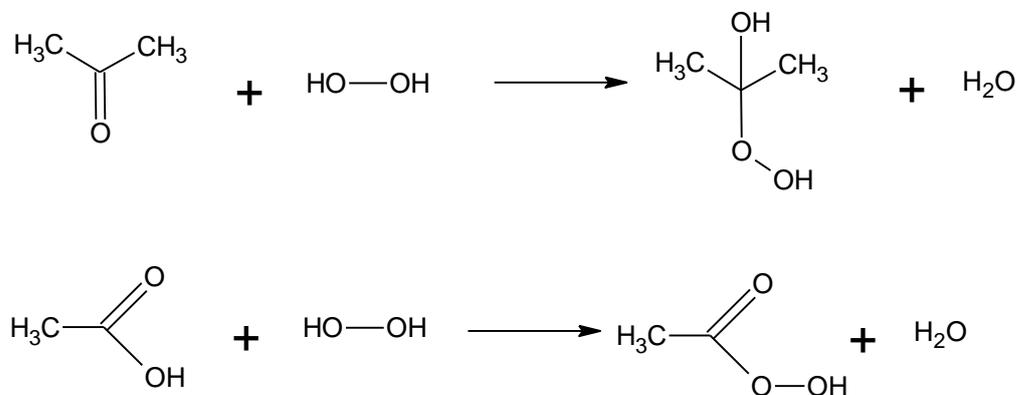


Рисунок 23. Схема образования пероксида ацетона и надкислоты в присутствии пероксида водорода

Результаты окислительного обессеривания в присутствии кислот приведены на рис. 24.



Рисунок 24. Окисление в присутствии кислот с добавлением металла и без металла. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение H₂O₂:S:Mo = 800:200:1 по молям, соотношение кислота:S=1:1 по молям, исходное содержание серы – 700 ppm

Полученные данные позволяют утверждать, что добавление кислот может повысить глубину окисления сернистых соединений вплоть до ультранизких значений менее 10 ppm (для трифторуксусной кислоты). Остаточное содержание серы при окислении в присутствии молибдата натрия в качестве единственного катализатора в аналогичных условиях составляет 96 ppm (табл. 11). При этом добавление в катализатор ацетона не оказывает существенного влияния на степень обессеривания (остаток серы 96 ppm без ацетона и 88 ppm с добавлением ацетона). Наилучший результат был получен в присутствии трифторуксусной кислоты, что можно объяснить образованием соответствующей сильной надкислоты. При этом использование данной кислоты позволяет проводить окисление без металла и добиваться ультранизких значений остаточного содержания серы. Для того, чтобы понять, можно ли использовать трифторуксусную кислоту в качестве единственного катализатора, проводили

окисление сернистых соединений, варьируя концентрацию добавляемой в каталитическую смесь кислоты. Полученные результаты приведены в таблице 12.

Таблица 12. Зависимость остаточного содержания серы в прямогонной бензиновой фракции от концентрации трифторуксусной кислоты. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение $H_2O_2:S = 4:1$ по молям, исходное содержание серы – 700 ppm.

$CF_3COOH:S$	Остаточное содержание серы, ppm
1 : 1	6
1 : 10	297
1 : 100	455

Полученные результаты указывают на резкое падение скорости реакции при уменьшении количества добавленной кислоты. Таким образом, использование трифторуксусной кислоты в качестве единственного катализатора нецелесообразно вследствие большого расхода кислоты и ее высокой стоимости.

Зависимость остаточного содержания серы от температуры реакционной среды приведена на рис. 25.



Рисунок 25. Влияние температуры на глубину обессеривания прямогонной бензиновой фракции. Условия реакции: 2 ч, соотношение $H_2O_2:S:Mo:H_2SO_4 = 800:200:1:200$ по молям, исходное содержание серы – 700 ppm

Как показывают данные приведенной на рис. 25 диаграммы, при увеличении температуры до 60 °С содержание серы снижается практически в 2 раза, что обусловлено ростом скорости окисления сернистых соединений. Дальнейшее повышение температуры до 70 °С незначительно влияет на остаточное содержание серы. Таким образом, оптимальный температурный интервал для проведения реакций окисления сернистых соединений в прямогонной бензиновой фракции лежит в пределах 40 – 60 °С.

При температуре 40 °С и добавлении серной кислоты изучали кинетику реакции окисления, анализируя остаточное содержание серы в топливе после окисления. Полученные результаты приведены на рис. 26.



Рисунок 26. Влияние времени реакции окисления на глубину обессеривания прямогонной бензиновой фракции. Условия реакции: температура 40 °С, соотношение $H_2O_2:S:Mo:H_2SO_4 = 800:200:1:200$ по молям, исходное содержание серы – 700 ppm

Исходя из данных на рис. 26 можно утверждать, что основное количество сернистых соединений окисляется за первые 2 часа. При этом для получения топлива с ультранизким содержанием серы, соответствующего классу К-5 (Евро-5) необходимо проводить реакцию окисления не менее 4 часов.

Таким образом, полученная каталитическая окислительная система, состоящая из молибдата натрия, серной кислоты и пероксида водорода позволяет

окислять практически все серосодержащие соединения в прямогонной бензиновой фракции.

Поиск наиболее оптимального метода извлечения продуктов окисления серосодержащих соединений.

Для того чтобы определить наиболее эффективный метод извлечения окисленных сернистых соединений, образец прямогонной бензиновой фракции с содержанием общей серы 700 ppm окисляли в условиях, позволяющих окислять, как было показано выше, практически все сернистые соединения (2 ч, температура 40 °С, соотношение $H_2O_2:S:Mo:H_2SO_4 = 800:200:1:200$ по молям). Таким образом было наработано 500 мл окисленной бензиновой фракции и в дальнейшем проводились опыты по извлечению продуктов реакции окисления, наработанных в идентичных условиях.

Экстракционный метод. Органические растворители для селективного извлечения окисленных сернистых соединений выбирали, основываясь на литературных данных [13] о применимости растворителей для извлечения сернистых соединений нефтяных дистиллятов, а также исходя из их коммерческой доступности. Были выбраны следующие экстрагенты: метанол, ацетон, диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон (N-МП). Результаты экстракции продуктов окисления представлены на рис. 27.

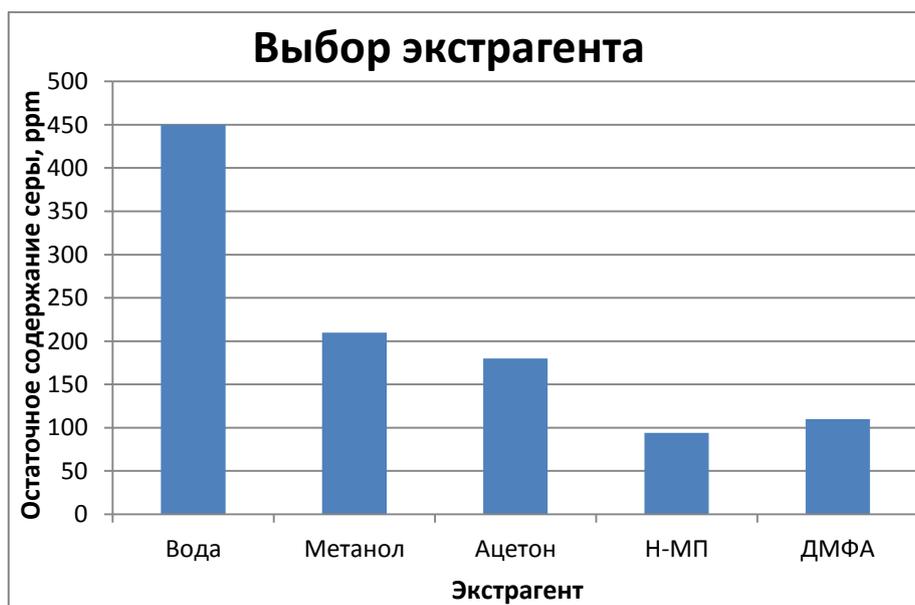


Рисунок 27. Подбор наиболее эффективного экстрагента окисленных соединений серы (соотношение топливо:экстрагент = 1:1 по объему, однократная экстракция, температура 20 °С). Исходное содержание серы в бензиновой фракции – 700 ppm

Как видно из полученных результатов, наиболее эффективными растворителями являются ДМФА и N-МП. Несмотря на ряд положительных качеств (повышенная избирательность и растворяющая способность, низкая температура кристаллизации, биоразлагаемость и низкая токсичность) N-МП имеет ряд существенных недостатков, среди них можно выделить плохое расслоение, проблемы при регенерации, связанные с невысокой стабильностью N-МП, осмоление начинается уже при 200 °С, тогда как его температура кипения равна 206 °С. На заключительных стадиях отгонки из растворов требуется вакуум, так как высокая температура кипения N-МП и его умеренная термическая стабильность ограничивают температуру его нагрева (300 °С). Также при наличии воды данный экстрагент становится коррозионно-агрессивным. Поэтому использование его в промышленных масштабах достаточно проблематично и требует значительных капитальных и эксплуатационных расходов. В связи с этим в качестве экстрагента продуктов окисления в дальнейших исследованиях использовали ДМФА. Температура кипения ДМФА составляет 153 °С, что не требует вакуумной отгонки экстрагента, при использовании обводненного ДМФА не возникает проблем с возможной коррозией оборудования, как в случае с N-МП.

Также интересным фактом является возможность частичной экстракции окисленных соединений серы в бензиновой фракции с помощью воды. Двухступенчатая экстракция, включающая в себя сначала промывку бензина водой и потом ДМФА, позволит снизить расход растворителя и как следствие уменьшить эксплуатационные расходы.

Используя ДМФА в качестве наиболее селективного и технологичного экстрагента в дальнейшем рассматривали влияние количества растворителя на полноту экстракции. Полученные результаты приведены в таблице 13.

Таблица 13. Влияние соотношения топливо : экстрагент на полноту извлечения окисленных соединений серы (экстрагент ДМФА, однократная экстракция, температура 20°С). Исходное содержание серы в бензиновой фракции – 700 ppm

Соотношение топливо:экстрагент (по объему)	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения сернистых соединений, %
100 : 1	650	7
10 : 1	580	17
5 : 1	430	39
1 : 1	110	84
1 : 10	83	88

Таким образом, наилучшие результаты достигаются при соотношении топливо : экстрагент = 1:10 (по объему) для. Однако для дальнейших исследований было выбрано соотношение топливо : экстрагент = 1:1 (по объему), так как при дальнейшем увеличении количества ДМФА в 10 раз содержание серы уменьшается незначительно (со 110 до 83 ppm) с одной стороны, а с другой стороны большие количества экстрагента требуют значительного усложнения аппаратного оформления, что приводит к увеличению капитальных затрат.

Для того определения максимального количества окисленных сернистых соединений, которые могут быть экстрагированы ДМФА, проводили многоступенчатую экстракцию, при которой последующая экстракция осуществлялась на свежей порцией растворителя. Полученные результаты представлены на рис. 28.



Рисунок 28. Многоступенчатая экстракция (соотношение топливо:экстрагент = 1:1 по объему, температура 20 °С). Исходное содержание серы – 700 ppm

Как видно из результатов, использование многоступенчатой экстракции позволяет достичь показателя стандарта К-5 по содержанию серы для бензиновой фракции (менее 10 ppm). Тем не менее, использование экстракционного метода для извлечения продуктов окисления сернистых соединений требует большого количества экстрагента, что с одной стороны связано с высокими капитальными затратами, а с другой стороны приводит к потерям ароматических соединений прямогонной бензиновой фракции, способным частично растворяться в диметилформамиде. Таким образом, экстракционный метод потенциально можно применять для полного извлечения всех окисленных соединений серы, однако данный метод малоэффективен с точки зрения технологического оформления.

Адсорбционный метод. Для выбора наиболее эффективного адсорбента исходя из литературных данных и коммерческой доступности были взяты следующие адсорбенты [24]: силикагель марки АСКГ, активный оксид алюминия, сульфатированный (суперкислый) оксид алюминия, катионит КУ-2 (в H⁺ форме, активированный уголь, сульфоуголь, цеолиты NaA и NaX. Результаты очистки прямогонных бензиновой и дизельной фракций после проведения окисления с помощью выбранных сорбентов представлены в таблице 14.

Таблица 14. Адсорбция окисленных соединений серы на различных сорбентах (масса сорбента 4 г, объем пропущенного топлива 20 мл). Исходное содержание серы в– 700 ppm

Адсорбент	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения сернистых соединений, %
Силикагель АСКГ	5	99
Оксид алюминия	8	99
Сульфатированный оксид алюминия	4	99
Катионит КУ-2	530	24
Уголь активированный	105	85
Сульфоуголь	84	88
Цеолит NaX	234	67
Цеолит NaA	347	50

Из полученных результатов следует, что наиболее эффективными сорбентами для извлечения окисленных соединений серы являются силикагель АСКГ, оксид алюминия и сульфатированный оксид алюминия. Для дальнейших исследований были выбраны силикагель и оксид алюминия, так как сульфатированный оксид алюминия требует дополнительной стадии синтеза из оксида алюминия, что удорожает стоимость сорбента и повышает эксплуатационные расходы.

Сероемкость сорбента – одна из основных его характеристик, позволяющая рассчитать межрегенерационный цикл работы сорбента и оценить размеры адсорбера. Сорбенты с емкостью менее 10 мг серы на 1 г сорбента (или 1 % масс. серы) мало пригодны для использования в промышленности вследствие короткого времени работы адсорбента, недостаточного для регенерации запасной колонны и больших размеров адсорбционного аппарата, что существенно повышает капитальные затраты на технологию. Поэтому для выбранных выше сорбентов (силикагель марки АСКГ и оксид алюминия) были проведены эксперименты по расчету равновесной (когда топливо пропускают через сорбент до тех пор, пока содержание серы не превысит 10 ppm) и полной (когда топливо пропускают через сорбент до тех пор, пока топливо не будет содержать такое же

количество серы, какое содержит исходный неочищенный образец). Полученные результаты расчетов на примере прямогонной бензиновой фракции представлены в таблице 15 и на рисунке 29.

Таблица 15. Расчет сероемкости сорбентов (масса сорбента 4 г). Исходное содержание – 700 ppm

Объем пропущенного топлива, мл	Остаточное содержание серы, ppm	
	силикагель	оксид алюминия
10	3	7
20	5	5
40	7	5
60	5	7
80	6	8
100	7	10
120	4	19
140	10	31
160	24	115
180	57	650
200	103	695
220	690	700

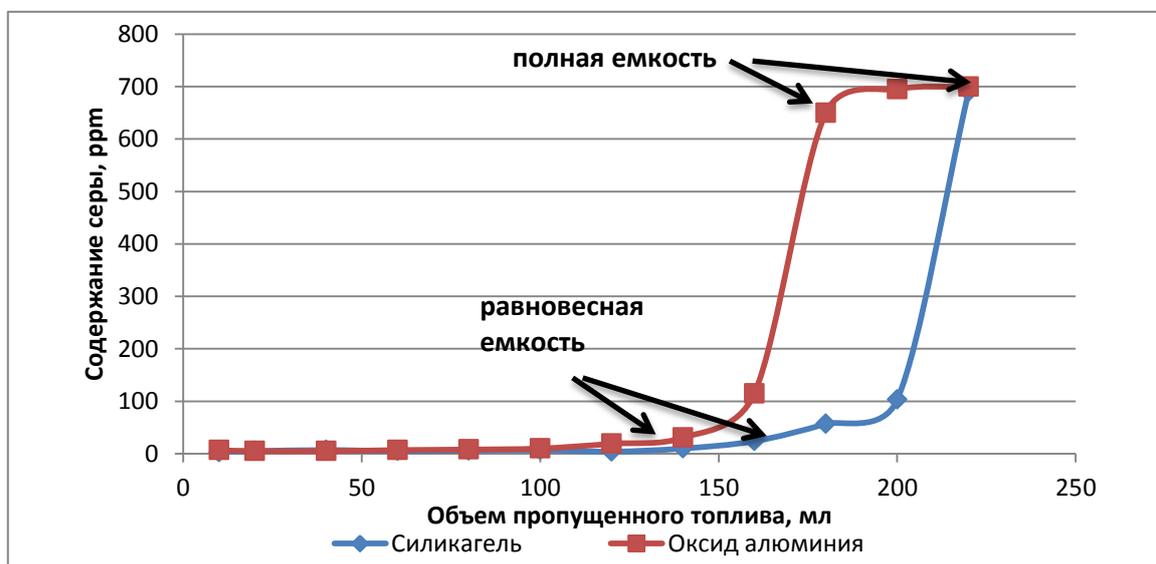


Рисунок 29. Расчет сероемкости сорбентов

На основании полученных данных можно рассчитать равновесную и полную сероемкости использованных адсорбентов.

Расчет равновесной сероемкости силикагеля. Через 4 г сорбента пропустили 140 мл (112 г) топлива и получили продукт с содержанием серы менее 10 ppm.

Таким образом сняли 690 ppm серы из 112 г топлива, что соответствует 77 мг общей серы. Таким образом, на 4 грамма силикагеля адсорбировали 77 мг общей серы, значит 1 г силикагеля адсорбирует 19 мг общей серы, таким образом равновесная сероёмкость силикагеля равна 1,9 %. Аналогичным образом рассчитывалась равновесная сероёмкость оксида алюминия, она составила 1,4 %. Интегрируя площадь под кривой на рис. 29 получили общую сероёмкость. Для силикагеля она составила 2,6 %, для оксида алюминия 2,1 %.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что оба сорбента могут быть использованы для очистки топлива от продуктов окисления сернистых соединений. При этом равновесная и полная сероёмкости силикагеля оказались выше, чем у оксида алюминия.

Для нахождения наиболее простого и технологичного способа регенерации использованного сорбента были опробованы следующие методы: регенерация растворителем, регенерация перегретым паром, регенерация выжиганием в потоке воздуха.

Регенерация растворителем предполагает пропускание органического растворителя через слой насыщенного сернистыми соединениями сорбента, способного хорошо растворять подобные соединения (ацетон, метанол, толуол) и дальнейшую отгонку растворителя с целью его регенерации [28]. Результаты по адсорбции окисленных сернистых соединений на регенерированном различными растворителями сорбенте показаны в таблице 16.

Таблица 16. Адсорбция окисленных соединений серы на регенерированных растворителями сорбентах (масса сорбента 4 г, объем пропущенного растворителя 20 мл). Исходное содержание серы – 700 ppm

Растворитель	Остаточное содержание серы, ppm	
	силикагель	оксид алюминия
Метанол	13	15
Толуол	47	64
Ацетон	7	9

Из полученных результатов следует, что для регенерации адсорбентов наиболее целесообразно использовать ацетон в качестве растворителя. При этом

расчеты сероёмкости для регенерированного адсорбента оказались аналогичными свежему адсорбенту, т.е. при его полной регенерации после первого цикла не происходит изменений сероёмкости.

При регенерации использованных адсорбентов перегретым паром при 300 °С на поверхности силикагеля и оксида алюминия идет образование кокса, что приводит к резкому уменьшению сероёмкости. Поэтому данный метод не пригоден для использования.

Регенерация прокаливанием предполагает нагрев и пропускание перегретого воздуха (более 400°С) через слой сорбента с целью выжигания всех продуктов окисления с поверхности сорбента [108]. Данный метод пригоден только для оксида алюминия, т.к. силикагель неустойчив к воздействию высоких температур (более 300°С), а при относительно низких температурах (250 – 300 °С идет образование кокса). Результаты термогравиметрического анализа для оксида алюминия показали, что полное сгорание всех адсорбированных веществ протекает при температуре 500°С (рис. 30), при этом после первой регенерации не наблюдалось снижения сероёмкости оксида алюминия.

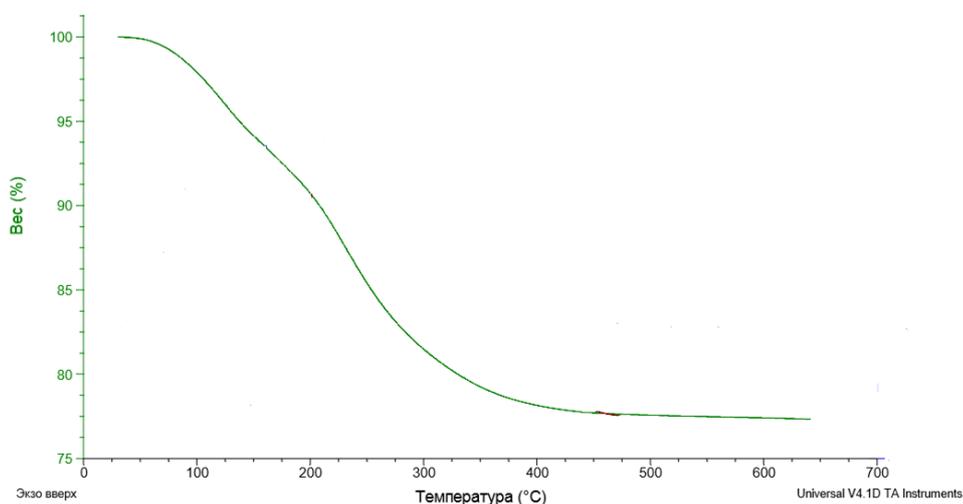


Рисунок 30. Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) оксида алюминия

Таким образом, использование выжигания позволяет полностью регенерировать оксид алюминия. Данный метод регенерации в потоке горячего воздуха обладает рядом таких технологических преимуществ перед регенерацией растворителем как простота эксплуатации, отсутствие потерь (как в случае с

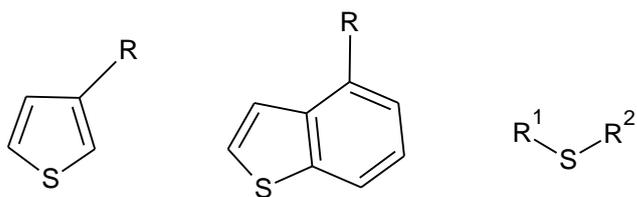
растворителем), дешевизна нагревательного оборудования по сравнению с аппаратами для перегонки растворителей. Поэтому наиболее эффективный и технологичный метод удаления окисленных серосодержащих соединений – это адсорбция на оксиде алюминия с последующим выжиганием продуктов окисления потоком горячего воздуха при температуре 500 °С для полной регенерации сорбента.

2.4 Окислительное обессеривание бензина каталитического крекинга

Очистка продуктов вторичной переработки нефти от избыточного количества серы является одной из важнейших составляющих получения высококачественных моторных топлив. Использование процесса гидроочистки для удаления сернистых соединений из бензина каталитического крекинга не всегда оправдано из-за наличия в нем большого количества олефинов, что приводит к гидрированию последних и снижению октанового числа [109]. Одним из путей решения проблемы обессеривания бензина каталитического крекинга может быть предварительное снижение содержания общей серы безводородными методами [110], например, с использованием окислительного обессеривания, не применяя кислотные катализаторы. Это позволит проводить дальнейшую гидроочистку в более мягких условиях, без заметной потери октанового числа. В данной работе было изучено влияние олефинов на процесс окислительного обессеривания бензина каталитического крекинга с последующим снижением содержания общей серы в углеводородной фракции до значений менее 1000 ppm.

Для исследования процесса обессеривания использовалась широкая бензиновая фракция с температурой кипения до 205°C, получаемая в процессе каталитического крекинга вакуумного газойля на заводе бензинов ОАО «ТАИФ НК». Содержание общей серы составляет 2500 ppm. Предварительное детальное исследование фракции методом хроматомасс-спектрометрии показало, что в ней наряду с алифатическими, олефиновыми и ароматическими углеводородами содержатся также тиофены, бензотиофены и их алкилзамещенные с различным

числом атомов углерода в заместителе и различным положением в молекуле (Приложение 2):



Учитывая состав сернистых соединений бензина каталитического крекинга, на первом этапе работы было исследовано окисление модельных смесей метилфенилсульфида и/или бензотиофена (в виде растворов в *n*-октане) водным раствором пероксида водорода в присутствии соединений переходных металлов – молибдена, вольфрама, а также муравьиной кислоты. Продуктами окисления являлись соответствующие сульфоны с небольшим содержанием сульфоксида (рис. 31):

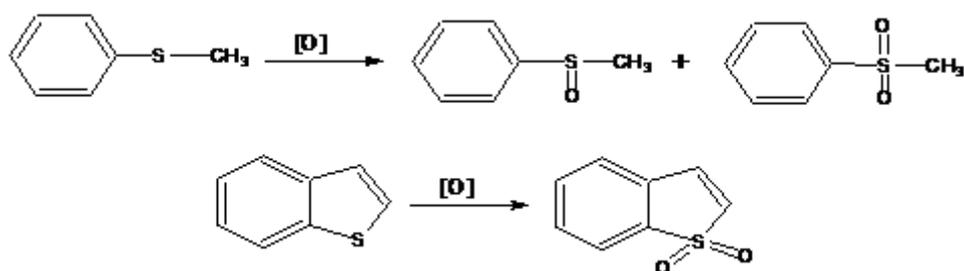


Рисунок 31. Схема реакций окисления модельных метилфенилсульфида и бензотиофена

Для формирования окислительной системы были использованы молибдат и вольфрамат натрия, в которых металл находится в высшей степени окисления. В раствор добавляли циклогексен в количестве, соответствующему содержанию олефинов в бензине каталитического крекинга (20%), либо дибутиловый эфир, моделируя таким образом процесс превращения олефинов в простые эфиры. Выбор простого эфира был обусловлен тем, что наиболее простым путем избавления бензина каталитического крекинга от олефинов может быть их алкилирование метанолом, как это имеет место при получении эфирных антидетонационных добавок – метилтрет-бутилового эфира и его гомологов. Данные по оценке влияния олефина и эфира приведены ниже в табл. 17 и 18.

Таблица 17. Остаточное содержание серы (ppm) в модельных смесях, содержащих метилфенилсульфид, после окисления (40°C, 3 ч, мольное соотношение S:H₂O₂:Me = 200:800:1 или S:H₂O₂:HCOOH = 1:4:1; содержание серы в модельной смеси до окисления 1770 ppm)

Состав смеси	Катализатор		
	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄	HCOOH
Метилфенилсульфид + октан	5	6	47
Метилфенилсульфид + октан +циклогексен	510	435	1100
Метилфенилсульфид + октан + дибутиловый эфир	7	5	35

Результаты, приведенные в табл. 17 показывают, что во всех случаях присутствие олефина тормозит окисление сульфида, присутствие же эфира повышает степень обессеривания модельной смеси.

Так как в бензин каталитического крекинга могут входить бензо- и дибензотиофены, в следующих опытах в качестве сероорганического соединения как компонентов модельной смеси был использован бензотиофен.

Таблица 18. Остаточное содержание серы (ppm) в модельных смесях, содержащих бензотиофен, после окисления (40°C, 3 часа, мольное соотношение S:H₂O₂:Me = 200:800:1 или S:H₂O₂:HCOOH = 1:4:1, содержание серы в модельной смеси до окисления 1880 ppm)

Компонент смеси	Катализатор		
	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄	HCOOH
бензотиофен + октан	790	865	940
бензотиофен + октан +циклогексен	1075	930	1600
бензотиофен + октан + дибутиловый эфир	715	755	860

Как показывают результаты опытов, приведенные в табл. 17 и 18, в случае

бензотиофена процесс обессеривания идет намного хуже, чем в случае метилфенилсульфида в присутствии олефина. Эффект торможения обессеривания в присутствии циклогексена для модельной смеси с бензотиофеном также явно прослеживается.

Как и в предыдущих опытах с метилфенилсульфидом, так и при использовании бензотиофена большую активность в процессе окисления проявляет молибденсодержащий катализатор в присутствии дибутилового эфира.

На втором этапе работы проводили обессеривание образца бензина каталитического крекинга с использованием солей переходных металлов. В качестве солей были выбраны как и в предыдущих опытах молибдат и вольфрамат натрия, ниобат калия, метаванадат натрия, а также ванадил сульфат.

На начальном этапе исследовали влияние продолжительности окисления на глубину протекания обессеривания бензина каталитического крекинга в присутствии различных катализаторов (табл. 19).

Таблица 19. Остаточное содержание серы (ppm) в бензиновой фракции каталитического крекинга после окисления пероксидом водорода при разной продолжительности опыта и в присутствии различных катализаторов (20 °С, мольное соотношение S:H₂O₂:Me = 200:800:1, исходное содержание серы 2500 ppm)

Катализатор	Время, ч			
	1	3	6	12
Na ₂ MoO ₄	1050	755	710	650
Na ₂ WO ₄	990	925	770	670
NaVO ₃	1035	920	810	730
KNbO ₃	960	830	770	715
VO ₂ SO ₄	980	950	870	840

Представленные в таблице 19 данные показывают, что наилучший результат по обессериванию достигается за 12 часов с использованием в качестве катализатора Na₂MoO₄ · x2H₂O. При этом во всех случаях наблюдается прямая зависимость глубины протекания окисления от времени реакции и с ростом последнего остаточное содержание серы уменьшается. Следует отметить, что основная часть сернистых соединений окисляется за первые 6 часов, а при увеличении времени реакции до 12 часов происходит незначительное снижение

содержания общей серы не более чем на 100 ppm, что может быть объяснено тем, что в бензине содержатся сероорганические соединения, труднее поддающиеся окислению (бензотиофен и его производные и т.д.) [100].

На процесс окислительного обессеривания бензиновой фракции каталитического крекинга существенно влияет и температура. Для определения роли температуры проводили опыты по окислению в присутствии молибдата натрия в качестве катализатора при 20, 40 и 60 °С. Полученные результаты приведены на рис. 32.

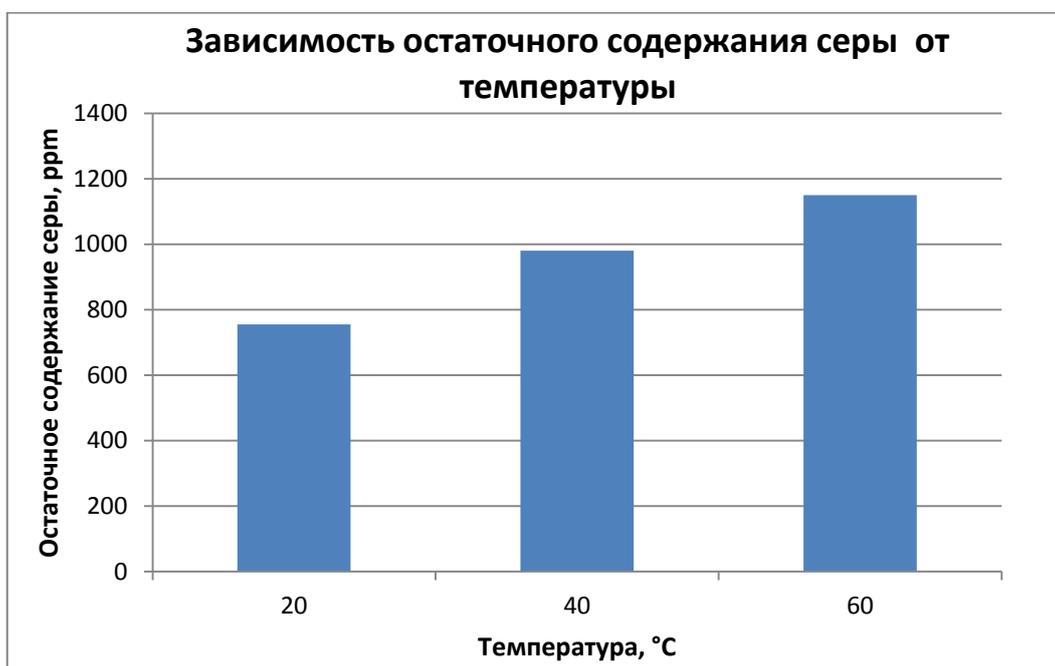


Рисунок 32. Зависимость остаточного содержания серы от температуры. Условия реакции (3 ч, соотношение сера : молибден : пероксид водорода = 200:1:800 по молям). Исходное содержание серы 2500 ppm

Наиболее эффективно окисление сернистых соединений протекает при 20°С. Лучшие показатели обессеривания при 20 °С могут быть связаны с тем, что при более высокой температуре окисление проходит менее селективно, так как возрастают скорости побочных реакций и окислитель непроизводительно расходуется на процесс окисления олефинов до эпоксидов [97] (рис. 33).

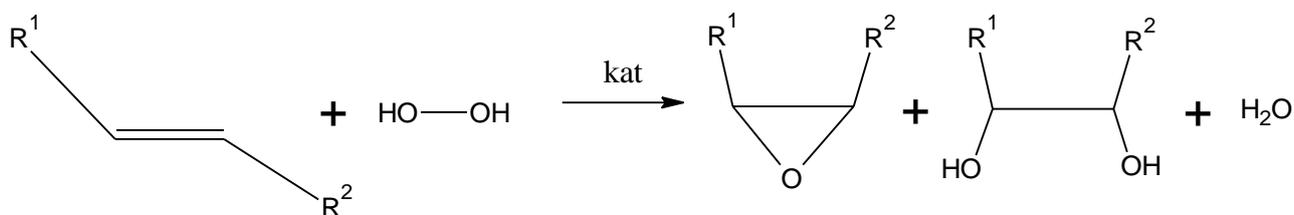


Рисунок 33. Побочные реакции окисления олефинов.

Увеличение количества добавляемого пероксида водорода в 2 и 4 раза по сравнению с дозировками, данными в табл. 18, практически не влияет на глубину обессеривания. Результаты по влиянию количества добавляемого окислителя могут быть объяснены тем, что с увеличением количества взятого пероксида водорода увеличиваются скорости протекания побочных реакций, что приводит, по-видимому, к значительному вкладу окисления олефинов по сравнению с окислением сернистых соединений.

Окисление сернистых соединений в бензиновой фракции каталитического крекинга также проводили и в присутствии ускоряющих окисление добавок, в качестве которых использовали ацетон и различные кислоты (рис. 34).

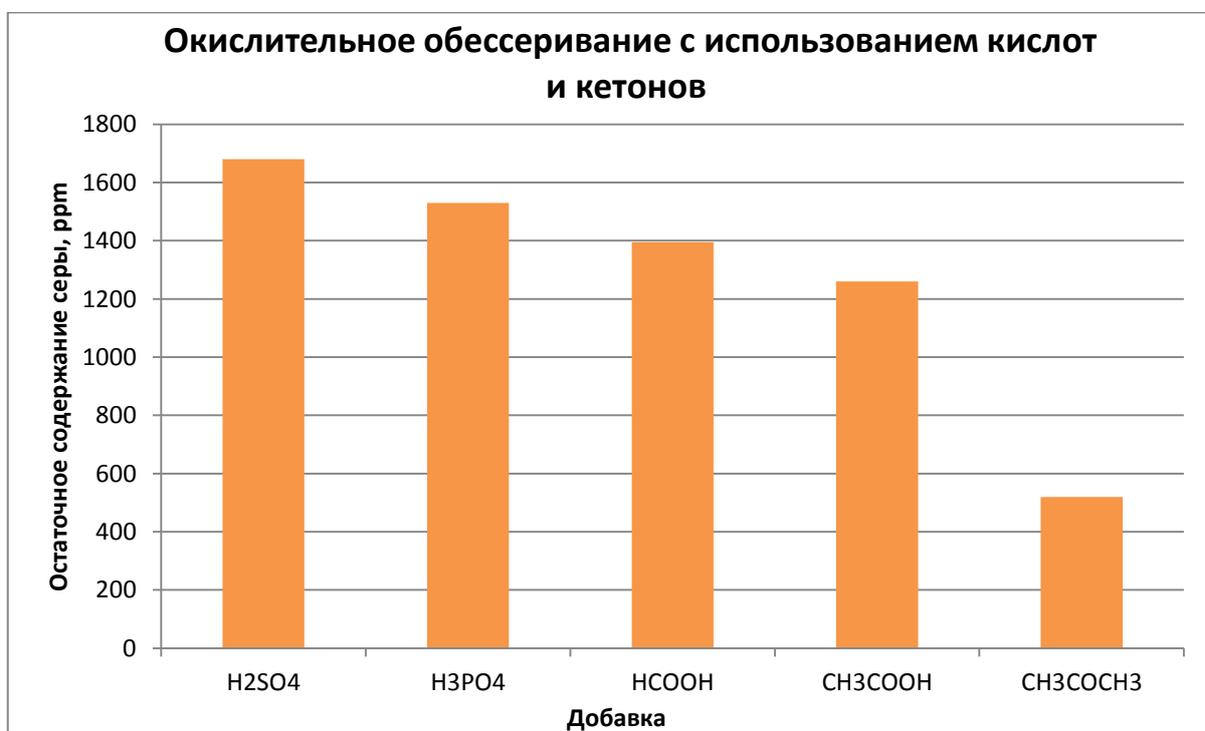


Рисунок 34. Зависимость остаточного содержания общей серы в бензине каталитического крекинга после окисления в присутствии добавок. Условия реакции (3 ч, соотношение сера : молибден : пероксид водорода : добавка = 200:1:800:200 по молям). Исходное содержание серы 2500 ppm

Представленные на рис. 34 данные показывают, что окислительная система на основе ацетона с добавлением соединения переходного металла позволяет достичь лучших результатов обессеривания, чем в отсутствие ацетона (остаточное содержание серы 755 ppm в отсутствие ацетона и 520 ppm при добавлении ацетона). Это может быть связано с тем, что в присутствии пероксида ацетона, образующегося *in situ*, окислителя более сильного, чем пероксид водорода (рис. 23), образуется большая концентрация активного пероксокомплекса металла, который в двухфазной системе является переносчиком активного кислорода на субстрат. При этом образующийся пероксид ацетона достаточно мягкий окислитель, поэтому протекание побочных реакций окисления непредельных соединений сведено к минимуму. Добавление же кислот к окислительной каталитической системе в отличие от обессеривания прямогонного бензина приводит к повышению остаточного содержания серы, что, по-видимому, обусловлено нецелевым расходом пероксида водорода на окисление олефинов. Таким образом, добавление ацетона позволяет улучшить показатели окисления, увеличить его селективность и повысить эффективность процесса окислительного обессеривания.

Так как бензин каталитического крекинга имеет существенные отличия по составу от прямогонной бензиновой фракции (Приложение 2), то для него также проводили поиск эффективного метода извлечения продуктов окисления сернистых соединений. Сравнение экстракционного и адсорбционного методов приведено на рис. 35.

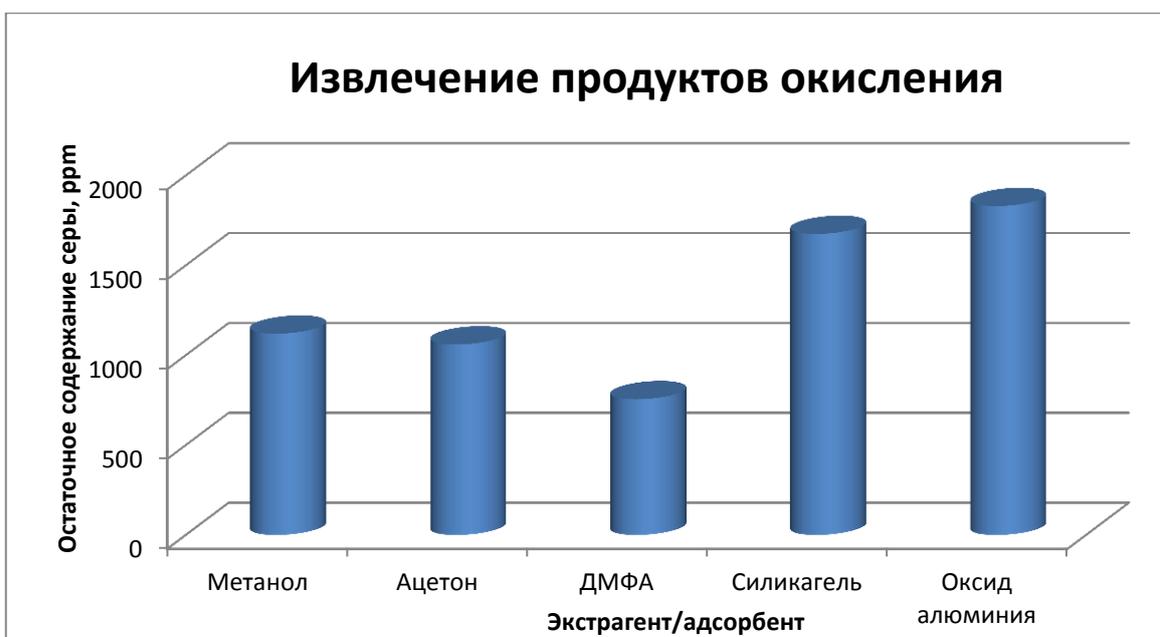


Рисунок 35. Зависимость содержания серы от способа извлечения продуктов окисления. Условия реакции (3 ч, соотношение сера : молибден : пероксид водорода = 200:1:800 по молям, соотношение экстрагент : топливо = 1:1 (по объему), количество адсорбента 4 г на 20 мл топлива). Исходное содержание серы 2500 ppm

Полученные результаты позволяют утверждать что для извлечения продуктов окисления сернистых соединений из бензина каталитического крекинга целесообразно использовать метод экстракции с использованием диметилформамида в качестве экстрагента. Худшие результаты при использовании адсорбционного метода могут быть объяснены конкурирующим действием олефинов за кислотные центры адсорбента.

Таким образом, использование метода окислительного обессеривания позволяет частично снижать содержание общей серы в бензине каталитического крекинга, что дает возможность снижать давление водорода при последующей гидроочистке, а значит минимизирует потери олефинов и, как следствие, октанового числа бензина [111]. При этом высокое содержание непредельных соединений создает конкуренцию сернистым соединениям в реакциях окисления и приводит к повышению расходов окислителя, поэтому использование окислительного обессеривания в качестве единственного метода снижения содержания серы до ультранизких значений (менее 10 ppm) в бензине

каталитического крекинга нецелесообразно в отличие от прямогонной бензиновой фракции.

2.5 Обессеривание прямогонной дизельной фракции

Окислительное обессеривание проводили на образце прямогонной дизельной фракции с температурами выкипания 240 – 345 °С и содержанием общей серы 2000 ppm. По данным хроматомасс-спектрометрического анализа (Приложение 3) сернистые соединения в данном топливе представлены в основном производными бензо- и дибензотиофена. По литературным данным [100] известно, что данные классы соединений значительно хуже подвергаются окислению, нежели сернистые соединения более легкой бензиновой фракции.

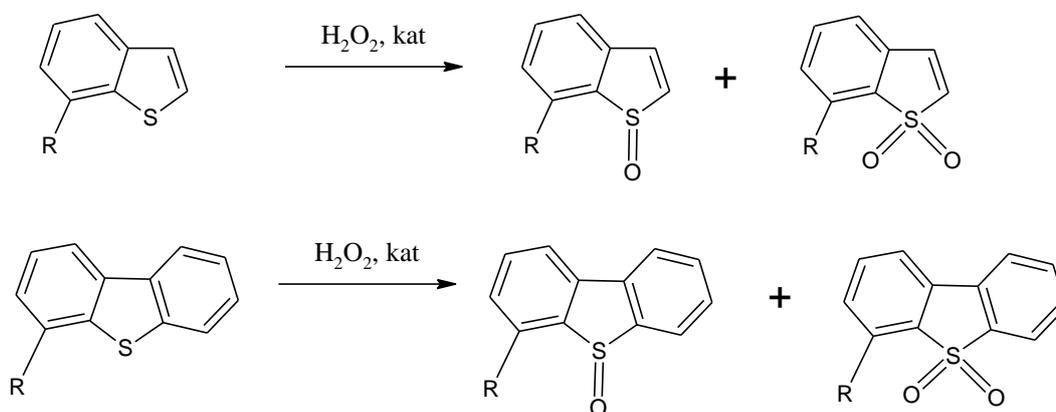


Рисунок 36. Окисление сернистых соединений прямогонной дизельной фракции

По аналогии с более легкими фракциями исследование возможности удаления сернистых соединений из дизельной фракции путем окислительного обессеривания пероксидом водорода начинали с опытов по сравнению каталитической активности солей переходных металлов в одинаковых условиях. Полученные результаты показаны на рис. 37.

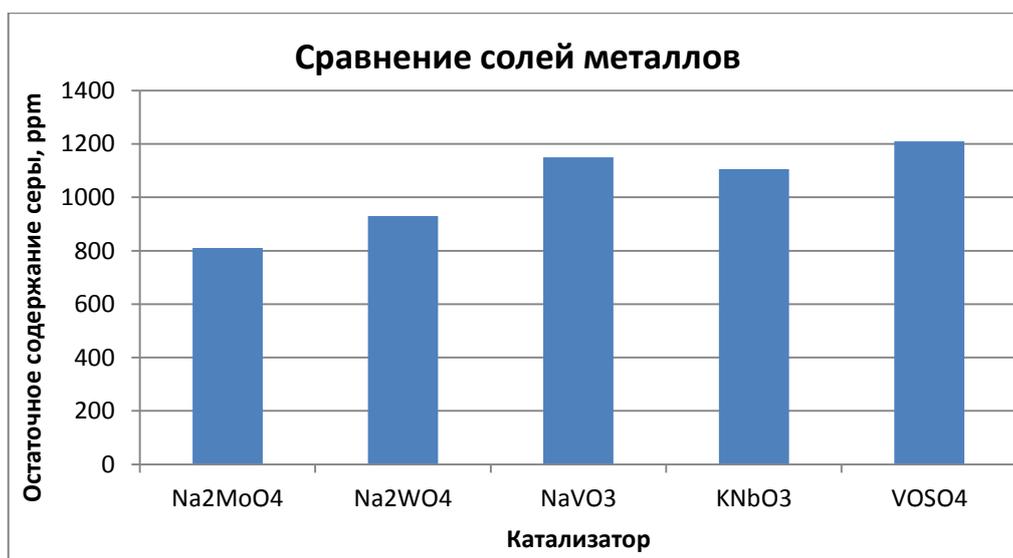


Рисунок 37. Сравнение солей металлов. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение H₂O₂:S:металл = 800:200:1 по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm

Полученные результаты показывают что, как и в случае с окислением сернистых соединений в прямогонной бензиновой фракции, наибольшую каталитическую активность проявляет молибдат натрия, который и использовали в дальнейших экспериментах.

Эксперименты по оптимизации концентрации добавляемого металла (рис. 38) показывают, что вне зависимости от типа углеводорода и состава сернистых соединений наилучшие результаты достигаются при мольном соотношении молибден : сера = 1 : 200.



Рисунок 38. Влияние концентрации катализатора на глубину протекания обессеривания. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S} = 4:1$ по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm

Важно отметить, что использование молибдата натрия в качестве единственного катализатора в мягких условиях не позволяет получать топливо с низким (< 350 ppm, класс К-3) и ультранизким содержанием серы (< 10 ppm, класс К-5).

Поэтому для более существенного снижения содержания общей серы в окислительную смесь добавляли органические или минеральные кислоты, способные образовывать надкислоты, являющиеся сильными окислителями. Результаты по окислению сернистых соединений в дизельной фракции с добавлением кислот приведены на рис. 39.



Рисунок 39. Окисление в присутствии кислот в присутствии и отсутствии металла. Условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение H₂O₂:S:Mo = 800:200:1 по молям, соотношение кислота:S=1:1 по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm

Как видно из полученных результатов, добавление кислот не позволяет существенно снизить содержание серы при окислении в мягких условиях при комнатной температуре, что тоже свидетельствует о меньшей склонности производных бензо- и дибензотиофена к реакциям окисления по сравнению с производными тиофена [100].

Результаты по оптимизации количества добавляемой кислоты на примере серной кислоты приведены в табл. 20.

Таблица 20. Зависимость остаточного содержания серы в прямогонной дизельной фракции от концентрации серной кислоты. Условия реакции: 2 ч, 20°C, мольное соотношение H₂O₂:S = 4:1, исходное содержание серы – 2000 ppm

H ₂ SO ₄ : S (по молям)	Остаточное содержание серы, ppm
5 : 1	763
1 : 1	650
1 : 10	795
1 : 50	808

Как видно из полученных результатов, минимум содержания серы достигается при мольном соотношении серная кислота : сера 1:1. При

уменьшении количества кислоты эффект от ее добавления в окислительную систему сильно падает. При этом резкое повышение количества кислоты также негативно сказывается на содержании общей серы и приводит к осмолению топлива, что можно объяснить протеканием побочных реакций окисления полиароматических соединений.

Для того чтобы повысить степень удаления сернистых соединений проводили окисление при различных температурах (рис. 40).

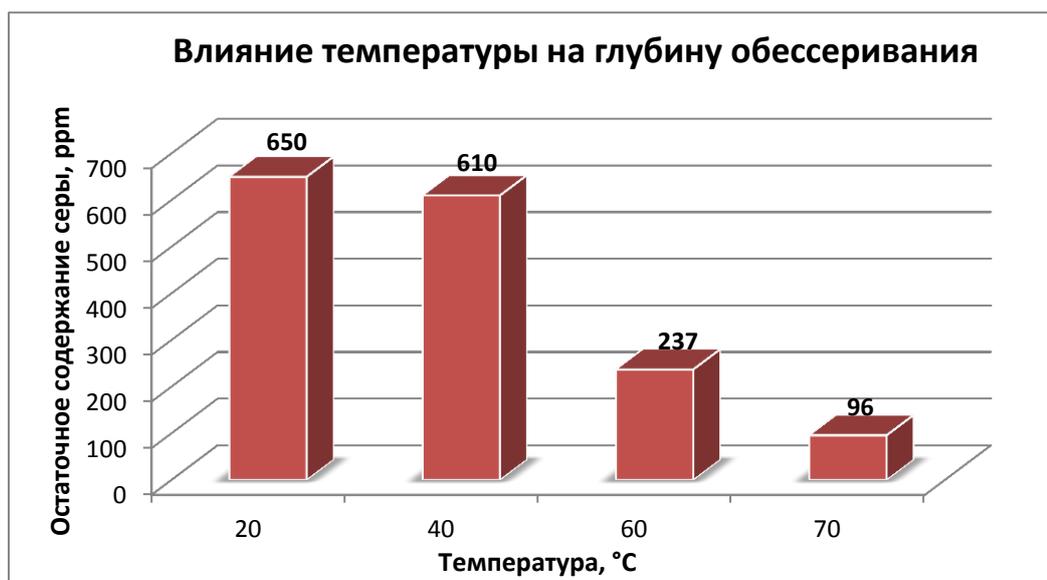


Рисунок 40. Влияние температуры на глубину обессеривания прямогонной дизельной фракции. Условия реакции: 2 ч, соотношение $H_2O_2:S:Mo:H_2SO_4 = 800:200:1:200$ по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее оптимальной температурой реакционной среды при окислении серосодержащих соединений дизельной фракции является 70 °C. Дальнейшее увеличение температуры нежелательно из-за резкого возрастания скорости разложения пероксида водорода, что с одной стороны приводит к нецелевому расходу окислителя, а с другой стороны негативно сказывается на безопасности всего процесса из-за выделения большого объема газовой фазы при распаде окислителя.

На рис. 41 приведена зависимость остаточного содержания серы в прямогонной дизельной фракции от времени реакции окисления при различных соотношениях пероксида водорода к сере (от 4:1 до 6:1 по молям).

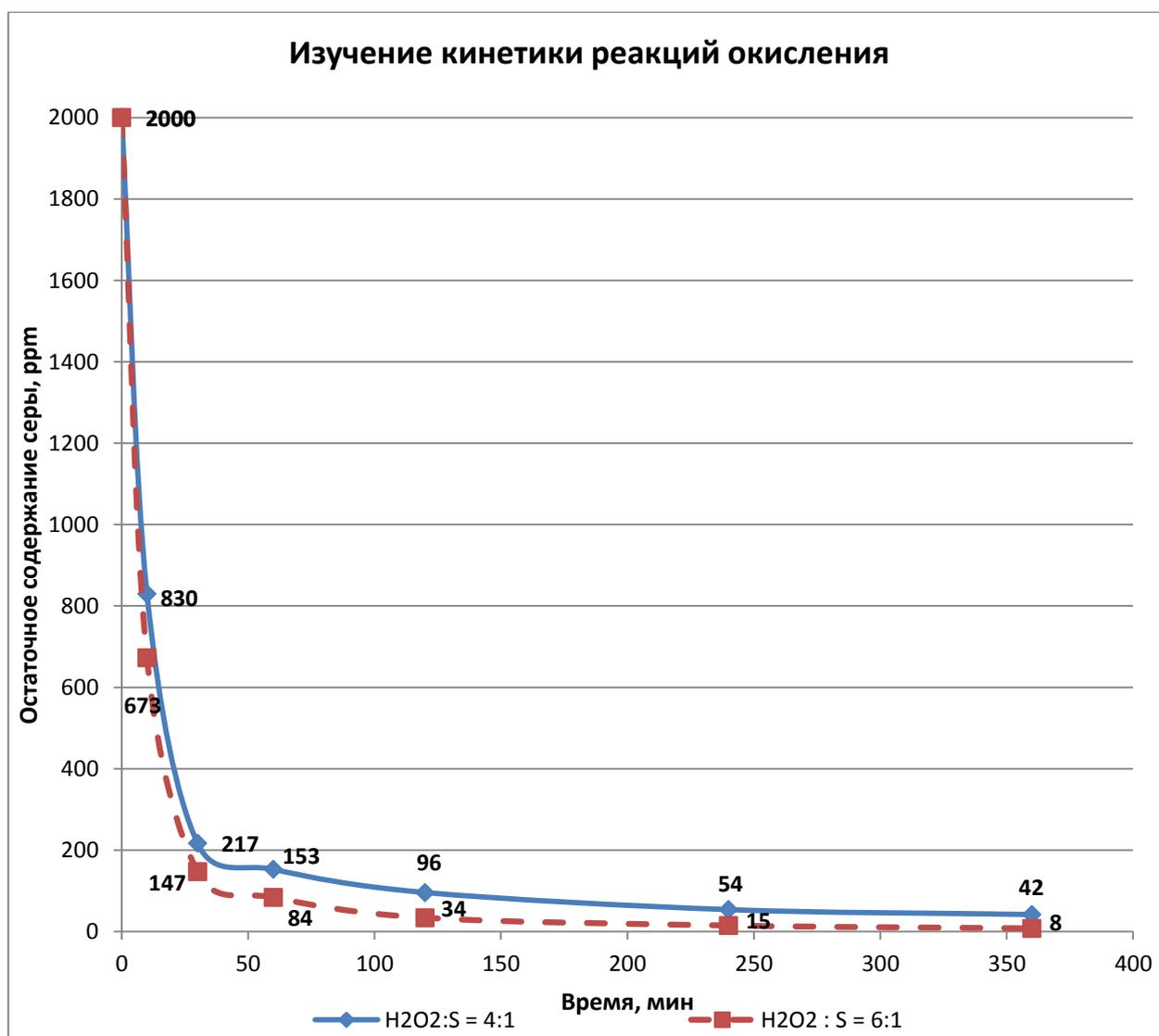


Рисунок 41. Влияние времени реакции окисления на глубину обессеривания прямогонной дизельной фракции. Условия реакции: температура 70 °С, соотношение S:Мо:H₂SO₄ = 200:1:200 по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm

Как видно из полученных кривых, большинство сернистых соединений подвергаются окислению за 2 ч. Для достижения показателя по содержанию общей серы в дизельном топливе, соответствующего классу К-5 (менее 10 ppm), необходимо проводить окисление не менее 6 часов. При этом для преодоления эффекта разбавления сернистых соединений при окислении необходимо добавлять пероксид водорода в 6-кратном мольном избытке по отношению к сере для получения топлива класса К-5.

Для сравнения экстракционного и адсорбционного методов удаления продуктов окисления сернистых соединений, содержащихся в прямогонной дизельной фракции проводили окисление топлива в описанных выше условиях, при которых удастся снизить содержание общей серы в топливе до значений менее 10 ppm. Данные по сравнению различных экстрагентов и адсорбентов приведены в таблице 21.

Таблица 21. Сравнение экстракционного и адсорбционного методов. Условия реакции: температура 70 °С, соотношение S:Mo:H₂SO₄:H₂O₂ = 200:1:200:1200 по молям, исходное содержание серы – 2000 ppm. Соотношение топливо:экстрагент = 1:1 (по объему), количество адсорбента – 4 г

Экстрагент/адсорбент	Остаточное содержание серы, ppm
Вода	3500
Метанол	2650
Ацетон	2440
N-МП	1385
ДМФА	1530
Силикагель АСКГ	7
Оксид алюминия	9
Сульфатированный оксид алюминия	7
Катионит КУ-2	3350
Уголь активированный	2600
Сульфоуголь	2305
Цеолит NaX	2923
Цеолит NaA	3154

Полученные результаты показывают, что наиболее эффективным методом извлечения продуктов окисления из прямогонной дизельной фракции является адсорбция на силикагеле либо оксиде алюминия. Использование экстракционных методов нецелесообразно вследствие неполного удаления продуктов окисления сернистых соединений.

Условия окисления, позволяющие добиться снижения содержания серы до ультранизких значений (менее 10 ppm), были использованы также и для очистки образца дизельного топлива Иркутской нефтяной компании с содержанием общей серы 460 ppm. Исходную и очищенную дизельные фракции анализировали на соответствие всем показателям качества (плотность, температура вспышки, окислительная стабильность и т.д.). Результаты показывают, что метод позволяет

получать топливо, соответствующее по содержанию серы классу К-5 по техническому регламенту Таможенного союза (содержание серы 3 ppm в обессеренной фракции). Также важно отметить, что такой показатель как окислительная стабильность также соответствует требованиям, что говорит о селективном окислении сернистых соединений при контакте топлива с окислительной системой и минимальном вкладе побочных реакций. Снижение содержания общей серы снижает смазывающие свойства топлива и негативно влияет на температуру фильтруемости, однако эти изменения можно нивелировать добавлением соответствующих функциональных присадок (Приложение 4).

Таким образом, окислительная система, состоящая из соли переходного металла, пероксида водорода и кислоты в сочетании с адсорбцией продуктов окисления позволяет получать дизельное топливо самого высокого качества (Класс-5 технического регламента Таможенного союза).

2.6 Окислительное обессеривание нефти и газового конденсата

Повышенное содержание сернистых соединений негативно отражается не только на качестве светлых нефтяных дистиллятов, но также и на качестве самой нефти. Из года в год содержание общей серы в добываемой нефти постоянно растет, что затрудняет ее переработку и негативно отражается на цене. В связи с этим проблема частичного удаления сернистых соединений из добываемого углеводородного сырья приобретает все большую актуальность. Метод окислительного обессеривания пероксидом водорода в присутствии соли переходного металла в качестве катализатора был использован для перевода образца газового конденсата с содержанием общей серы 1,4% из класса «высокосернистый» в класс «сернистый», а также образца сырой нефти с содержанием общей серы 0,76 % из класса «сернистый» в класс «малосернистый». Известно, что чем меньше содержание общей серы в исходном углеводородном сырье, тем выше его стоимость. Поэтому если эксплуатационные

расходы на перевод нефти из класса в класс меньше, чем разница в стоимости разных классов нефти, то такая технология является экономически обоснованной.

Окислительное обессеривание газового конденсата

Для проведения окислительного обессеривания использовали газовый конденсат Кушкульского месторождения (Республика Башкортостан) с содержанием общей серы 1,41 %. Были проведены холостые опыты по экстракции неокисленных сернистых соединений из углеводородной фракции. Цель проведения «холостого» опыта заключалась в том, чтобы оценить, насколько снизится содержание серы в газовом конденсате до окисления и после него при промывке одним и тем же растворителем и при одних и тех же условиях экстракции. В «холостом» опыте неокисленный газовый конденсат промывался различными растворителями, объемное соотношение газовый конденсат : растворитель = 1:1. Результаты исследований приведены в таблице 22.

Таблица 22. Экстракция сернистых соединений из неокисленного газового конденсата (исходное содержание серы - 14110 ppm). Объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1

Растворители	Остаточное содержание серы, ppm
вода	14080
N,N-диметилформамид	12080
ДМФА + метанол (2:1)	11800
метанол	13330
N-метилпирролидон (N-МП)	9060

Как видно из таблицы 22, вода малоэффективна для экстрагирования сернистых соединений. Метанол также плохо экстрагирует неокисленные серосодержащие соединения. ДМФА и N-МП оказались самыми эффективными растворителями неокисленных сернистых соединений. Они являются полярными соединениями, которые хорошо экстрагируют полярные гетероатомные соединения.

Но повышенная растворяющая способность экстрагента по отношению к неокисленным сернистым соединениям не гарантирует аналогичную растворяющую способность и избирательность по отношению к окисленным сероорганическим соединениям. Поэтому аналогичные эксперименты проводили на образце газового конденсата, который заранее подвергли окислению. Конденсат окисляли с использованием каталитического комплекса на основе пероксида водорода и молибдата натрия (мольное соотношение Mo: S = 1:200). Результаты экстракции окисленного газового конденсата приведены в таблице 23.

Таблица 23. Экстракция сернистых соединений из окисленного газового конденсата (исходное содержание серы - 14110 ppm). Объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1

Растворители	Остаточное содержание серы, ppm
вода	13450
ДМФА	9070
метанол	9660
N-метилпирролидон (N-МП)	6900

При сравнении результатов экстракции различными растворителями окисленного и неокисленного газового конденсата видно, что наиболее эффективными являются ДМФА и N-МП, которые проявляют повышенную растворяющую способность и избирательность по отношению как к окисленным, так и неокисленным сероорганическим соединениям. Учитывая ряд негативных качеств N-метилпирролидона, о которых упоминалось выше (высокая температура регенерации, коррозионная активность и т.д.), в дальнейших экспериментах использовали ДМФА в качестве экстрагента продуктов окисления сернистых соединений.

Использованные ранее соли сравнивали также при окислении сернистых соединений в газовом конденсате. Полученные результаты приведены на рис. 42.

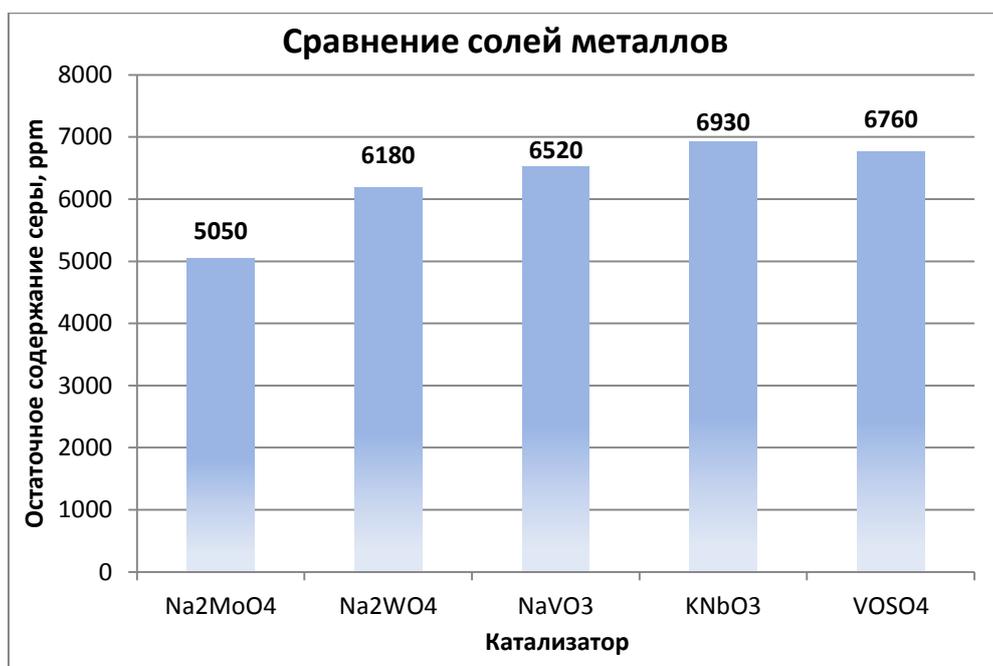


Рисунок 42. Сравнение солей металлов. Исходное содержание серы – 14110 ppm. Условия реакции, 2 ч 20°C, мольное соотношение металл : S : H₂O₂ = 1:200:400. Экстракция продуктов окисления сернистых соединений N-МП (объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1)

Полученные результаты схожи с опытами по сравнению металлов, проведенных на образцах светлых нефтяных дистиллятов (прямогонных бензиновой и дизельной фракций). Наиболее активным катализатором в окислении сернистых соединений является молибдат натрия. Необходимо отметить, что все использованные металлы позволяют перевести газовый конденсат из класса «высокосернистый» в класс «сернистый» (менее 8000 ppm). Поэтому выбор металла для дальнейших опытов осуществлялся исходя из экономической составляющей. Стоимость использованных катализаторов приведена в таблице 24.

Таблица 24. Стоимость солей переходных металлов на российском рынке на март 2015 года

Соль	Цена, руб/кг
Молибдат натрия	1000
Вольфрамат натрия	1800
Ниобат калия	12080
Ванадил сульфат	5670
Ванадат натрия	3100

Исходя из полученных данных по обессериванию и стоимости солей для дальнейших исследований были выбран молибдат натрия.

На рис. 43 приведена диаграмма сравнения различных концентраций молибдена в окислительной системе.

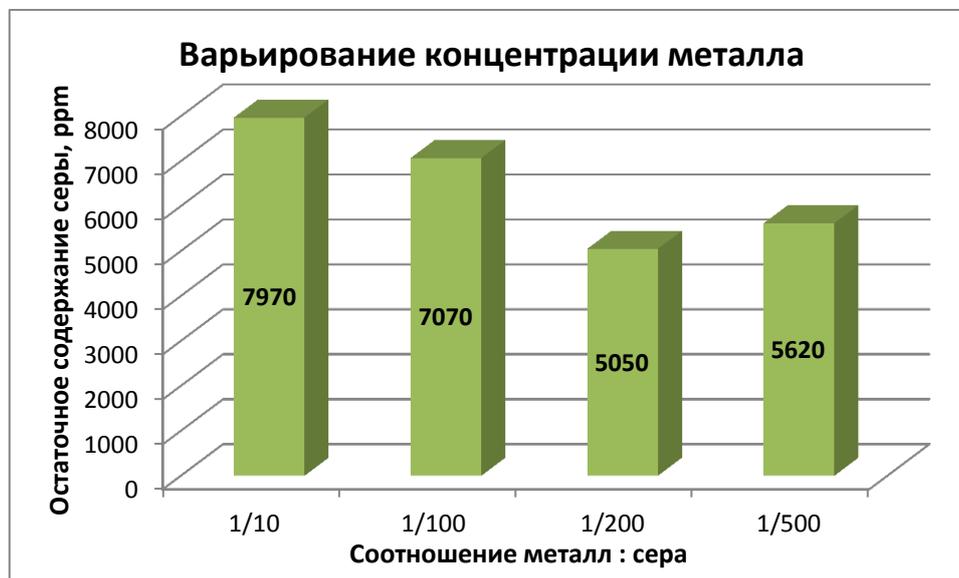


Рисунок 43. Варьирование концентрации металла. Исходное содержание серы – 14110 ppm. Условия реакции, 2 ч 20°C, мольное соотношение S : H₂O₂ = 1:2. Экстракция продуктов окисления сернистых соединений N-МП (объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1)

Данные по влиянию концентрации металла аналогичны тем, что были получены на других фракциях. Важно отметить возможность перевода газового конденсата из класса «высокосернистый» в класс «сернистый» при использовании малых дозировок металла (соотношение металл : сера = 1:500), что благоприятно сказывается на эксплуатационных расходах.

Влияние добавок в виде органических и минеральных кислот было исследовано на примере четырех кислот (серная, ортофосфорная, метансульфокислота и трифторуксусная). Результаты обессеривания с применением кислот приведены на рис. 44.



Рисунок 44. Окисление сернистых соединений в присутствии кислот. Исходное содержание серы – 14110 ppm. Условия реакции, 2 ч 20°C, мольное соотношение Mo : S : H₂O₂ : кислота = 1:200:400:200. Экстракция продуктов окисления сернистых соединений ДМФА (объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1)

Более эффективными оказались метансульфокислота и трифторуксусная кислота, с их использованием содержание серы снизилось на 60 и 62 %, соответственно. Ортофосфорная кислота является самой слабой в данном ряду, поэтому с ее помощью не удастся достичь глубоко обессеривания газового конденсата. Метансульфокислота и трифторуксусная кислота образуют сильные надкислоты, способствующие интенсивному окислению серосодержащих соединений.

Использование добавок в виде кислот оказалось эффективным, поэтому в дальнейших исследованиях использовались метансульфокислота и трифторуксусная кислота в качестве промоторов окисления сернистых соединений в стабильном газовом конденсате.

Зависимость степени обессеривания газового конденсата от температуры исследовали в присутствии трифторуксусной кислоты. Полученные результаты приведены в табл. 25.

Таблица 25. Влияние температуры реакции окисления на остаточное содержание серы в газовом конденсате (исходное содержание серы – 14110 ppm). Условия реакции, 2 ч, мольное соотношение Mo : S : H₂O₂ : кислота =

1:200:400:200. Экстракция продуктов окисления сернистых соединений ДМФА (объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1)

Температура, °С	Остаточное содержание серы, ppm
20°С	5430
40°С	4516
60°С	4453

Полученные результаты показывают, что повышение температуры позволяет незначительно улучшить результаты по обессериванию. Так как при любой из выбранных значений температуры реакции удастся перевести газовый конденсат из одного класса в другой, то для исследования кинетики окисления сернистых соединений были выбраны самые мягкие условия из приведенных выше, при которых скорость разложения пероксида водорода была бы минимальной, что с одной стороны повышает безопасность процесса, а с другой стороны предотвращает нецелевой расход окислителя.

Изучение глубины обессеривания от времени проводили с использованием молибдата натрия в качестве единственного катализатора. Добавление трифторуксусной и метансульфокислот приводит к существенному повышению эксплуатационных расходов из-за высокой стоимости последних. Результаты по исследованию кинетики окисления приведены на рис. 45.



Рисунок 45. Влияние времени реакции окисления на глубину обессеривания газового конденсата. Исходное содержание серы – 14110 ppm. Условия реакции: температура 20 °С, соотношение $Mo : S : H_2O_2 = 1:200:400$ по молям. Экстракция продуктов окисления сернистых соединений ДМФА (объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1)

Полученные данные показывают, что за 30 минут достигается необходимое содержание серы, меньшее 8000 ppm. Уменьшение времени реакции важно, так как при больших потоках сырья необходимость проведения продолжительных реакций приводит к существенному увеличению размеров реакционной колонны, что требует высоких капитальных затрат.

Полученные окислительные системы использовались для частичного снижения содержания общей серы в газовом конденсате Карачаганакского месторождения (Казахстан) с содержанием общей серы 6900 ppm. Результаты по проведению окислительного обессеривания с использованием различных экстрагентов приведены на рис. 46.

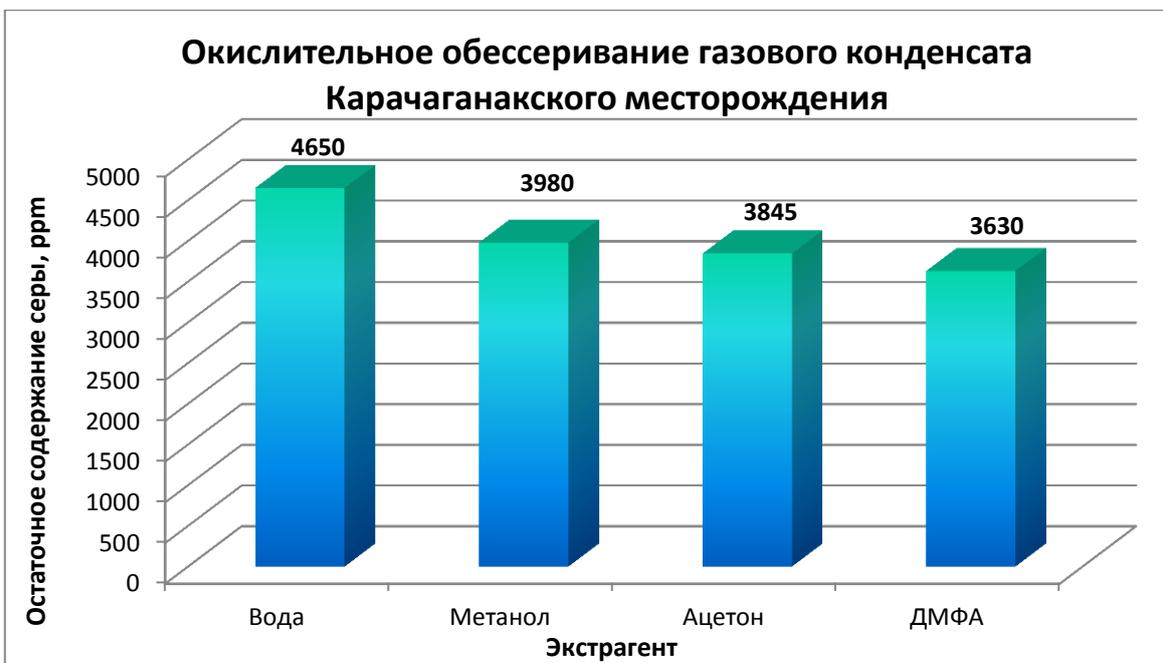


Рисунок 46. Окислительное обессеривание Карачаганакского газового конденсата с использованием различных экстрагентов. Исходное содержание серы – 6900 ppm. Условия реакции: температура 20 °С, время реакции 2 ч, соотношение $M_o : S : H_2O_2 = 1:200:400$ по молям. Объемное соотношение топливо: экстрагент (ДМФА) = 1:1

Таким образом, в относительно мягких условиях путем окислительного обессеривания можно существенно снизить содержание общей серы и в газовом конденсате Карачаганакского месторождения (с 6900 до 3630 ppm). При этом важно отметить, что порядка половины сернистых соединений в конденсате – меркаптаны (порядка 3500 ppm). Продукты окисления легких меркаптанов – сульфокислоты, хорошо растворимы в воде. Поэтому водная промывка после окисления позволяет существенно снизить содержание общей серы в исходном конденсате. Использование воды в качестве экстрагента для окислительного обессеривания газового конденсата с высоким содержанием меркаптанов упрощает технологию обессеривания, уменьшая эксплуатационные расходы, которые могут возрасти при потерях во время регенерации органических растворителей (ДМФА, метанол и т.д.). Аналогичные результаты по уменьшению содержания общей серы путем окислительного обессеривания с последующей водной промывкой были получены на образце газового конденсата из месторождения Кысыл Сыр (респ. Саха, Якутия) с содержанием

общей серы 450 ppm. Сернистые соединения данного газового конденсата представлены в основном легкими сульфидами, производными тиофена, реже – бензотиофена. Результаты по обессериванию газового конденсата месторождения Кысыл Сыр представлены на рис. 47.

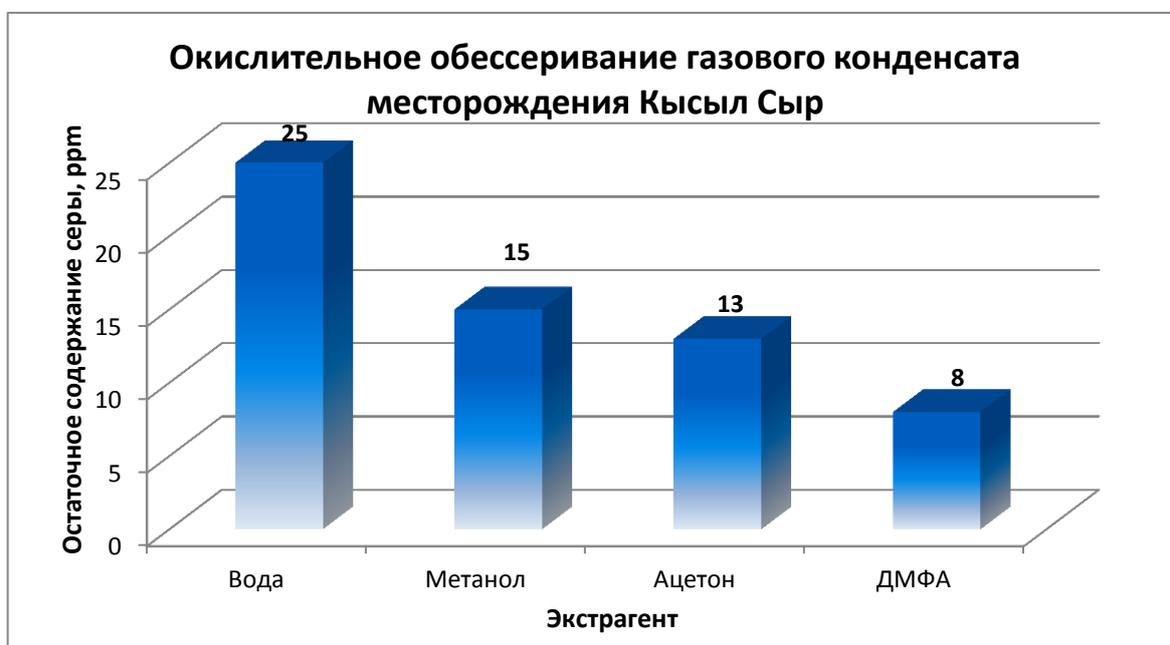


Рисунок 47. Окислительное обессеривание газового конденсата месторождения Кысыл Сыр с использованием различных экстрагентов. Исходное содержание серы – 450 ppm. Условия реакции: температура 20 °С, время реакции 2 ч, соотношение $Mo : S : H_2O_2 = 1:200:400$ по молям. Объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1

Использование ДМФА в качестве экстрагента позволяет снизить содержание общей серы в конденсате до ультранизких значений (менее 10 ppm). Использование воды в качестве экстрагента также существенно снижает содержание общей серы (с 450 до 25 ppm). Таким образом, водную промывку после окисления сернистых соединений целесообразно проводить для углеводородного сырья, содержащего сернистые соединения (легкие меркаптаны, сульфиды, производные тиофена), продукты окисления которых хорошо растворимы в воде.

На основе экспериментальных данных разработана принципиальная технологическая схема окислительного обессеривания стабильного газового конденсата каталитическим окислительным комплексом, состоящим из

пероксида водорода и молибдата натрия с извлечением продуктов окисления экстракцией (Приложение 5).

Окислительное обессеривание нефти.

Полученный оптимальный состав окислительной системы и условия реакции окисления газового конденсата был использован для перевода образца нефти (Жаназолское месторождение, Казахстан) с содержанием общей серы 0,76% из класса сернистый в класс малосернистый. При этом первоначально проводили оптимизацию дозировок окислительной смеси. Так как для перевода нефти из одного класса в другой необходимо окислить и экстрагировать 0,16% общей серы, то расчеты окислителя проводили также по отношению к тому количеству общей серы, которую необходимо окислить и извлечь из нефти. Результаты по обессериванию образца нефти при различных дозировках окислителя приведены в табл. 26.

Таблица 26. Окислительное обессеривание нефти при различных дозировках окислительной системы. Исходное содержание серы 7600 ppm, условия реакции: 2 ч, 20°C, соотношение $Mo : S : H_2O_2 = 1:200:400$. Соотношение экстрагент:нефть = 1:1 (по объему). Экстрагент – обводненный ДМФА с содержанием органического растворителя 67% по объему

Количество общей серы, на окисление которой рассчитывалась дозировка окислительной системы, ppm	Остаточное содержание общей серы, ppm
7600	4930
4000	5350
2000	5680

Из результатов по оптимизации дозировок видно, что для окисления 2000 ppm сернистых соединений вполне достаточно стехиометрического количества пероксида водорода. Данный факт также указывает и на то, что окисление сернистых соединений выбранной окислительной системой протекает селективно и окислитель расходуется только на реакции с серосодержащими соединениями. Также из таблицы можно сделать вывод, что увеличение

дозировки пероксида водорода не приводит к существенному снижению содержания общей серы. Данный факт обусловлен, по-видимому, слабой растворяющей способностью обводненного ДМФА к сульфоксидам и сульфонам по сравнению с необводненным ДМФА. Применение же чистого ДМФА для проведения экстракции затруднено из-за размывания границы раздела фаз и потерь экстрагента в топливе. Результаты по обессериванию с применением различных экстрагентов приведены на рис. 48.

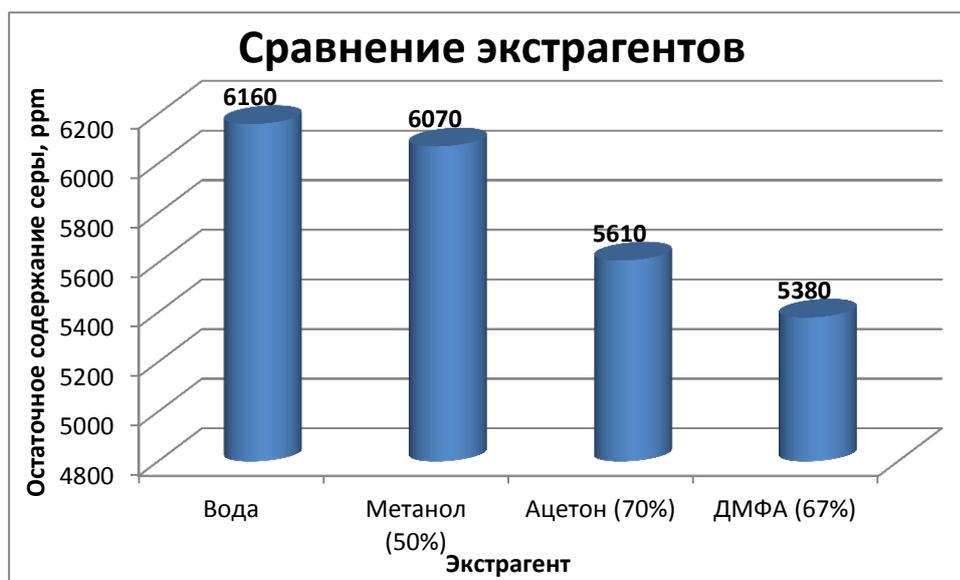


Рисунок 48. Окислительное обессеривание нефти (СНРС) с использованием различных экстрагентов. Исходное содержание серы – 7600 ppm. Условия реакции: температура 20 °С, время реакции 2 ч, соотношение $M_o : S : H_2O_2 = 1:200:400$ по молям. Объемное соотношение топливо: экстрагент = 1:1. Количество окислителя рассчитано для окисления 2000 ppm общей серы

Таким образом для перевода нефти из класса «сернистый» в класс «малосернистый» необходимо в качестве экстрагентов использовать ацетон либо ДМФА. Водная промывка не позволяет добиться содержания общей серы менее 6000 ppm.

На данном образце нефти также проводили исследования по обессериванию легких фракций путем окисления сернистых соединений в сырой нефти с последующей ее разгонкой. Так как температуры кипения продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов, существенно выше неокисленных сернистых соединений, то предполагалось

снизить содержание общей серы в прямогонной бензиновой фракции (с пределами выкипания 35 – 205°C), полученной из нефти (CNPC). Сравнивая содержание общей серы в данной фракции, полученной из сырой нефти и окисленной нефти (в условиях, описанных выше), можно делать вывод о том, можно ли использовать данный метод для снижения содержания серы в легких фракциях. Полученные результаты приведены в табл. 27.

Таблица 27. Обессеривание прямогонной бензиновой фракции путем окисления сернистых соединений в нефти с последующей разгонкой. Фракция 35 – 205°C, содержание общей серы во фракции, полученной из неокисленной нефти 1630 ppm

Условия окисления	Остаточное содержание серы во фракции 35 - 205°C
2 ч, 20°C, мольное соотношение Mo:S:H ₂ O ₂ = 1:200:400	680
2 ч, 50°C, мольное соотношение Mo:S:H ₂ O ₂ = 1:200:400	930
2 ч, 50°C, мольное соотношение Mo:S:H ₂ O ₂ = 1:200:400, мольное соотношение H ₂ SO ₄ :S = 1:1	1230

Из данных таблицы 27 можно сделать вывод, что окисление нефти с последующей разгонкой позволяет существенно снизить содержание серы в бензиновой фракции (с 1630 до 680 ppm). Тем не менее, такой метод менее эффективен, чем прямое окисление сернистых соединений в прямогонной бензиновой фракции, что можно объяснить тем, что диффузия сернистых соединений к границе раздела фаз в нефти затруднена вследствие содержания полиароматических соединений и других высокомолекулярных компонентов. Важно отметить, что при повышении температуры реакции окисления до 50°C и добавлении серной кислоты содержание серы во фракции 35 – 205°C растет. Данный факт обусловлен, по-видимому тем, что при ужесточении условий реакции окислению подвергаются не только легкие серосодержащие соединения, температуры кипения которых лежат в указанном температурном интервале, но и более тяжелые соединения (производные бензо- и дибензотиофенов), что приводит к нецелевому расходу пероксида водорода на

окисление сернистых соединений, являющихся компонентами более тяжелых керосиновой и дизельной фракций.

Таким образом, использование метода окислительного обессеривания позволяет существенно снижать содержание общей серы в жидком углеводородном сырье (нефть, газовый конденсат), переводя из класса «высокосернистый» в класс «сернистый» (или «малосернистый»), что в свою очередь создает экономическую обоснованность для применения данной технологии.

2.7 Окислительное обессеривание жидких продуктов, получаемых термической экстракцией горючего сланца

В настоящей работе для очистки от серы сланцевой нефти, полученной термической экстракцией органического вещества из сланцевой породы в сверхкритических условиях толуолом, в качестве объекта исследования был взят горючий сланец из месторождения поселка «Сланцы-2» Ленинградской области. Окислительное обессеривание полученной сланцевой нефти в виде толуольного экстракта с содержанием общей серы 980 ppm проводили в присутствии каталитической окислительной системы, которую готовили добавлением двуводного молибдата натрия и кислоты (серная, фосфорная, трифторуксусная) к 50%-ному водному раствору пероксида водорода (табл. 28,29).

Таблица 28. Влияние продолжительности окисления на степень извлечения сернистых соединений. Условия реакции: температура 20°C, соотношение молибден:сера: трифторуксусная кислота:пероксид водорода = 1:100:100:300, экстрагент ДМФА:вода = 4:1 (об.)

Время реакции, ч	Остаточное содержание серы, ppm	Степень удаления серы, %
1	890	9
3	600	39
6	550	44

Таблица 29. Влияние природы добавки на степень обессеривания сланцевой нефти. Условия реакции: температура 20°C, соотношение

молибден:сера:кислота:пероксид водорода = 1:100:100:300, экстрагент ДМФА:вода = 4:1 (об.)

Добавка	Остаточное содержание серы, ppm	Степень удаления серы, %
Серная кислота	660	33
Метансульфо кислота	640	35
Ортофосфорная кислота	680	31
Трифторуксусная кислота	600	39
Ацетон	830	15

Приведенные данные свидетельствуют, что наиболее эффективно для обессеривания использование трифторуксусной кислоты, в присутствии которой обеспечивается удаление 44% общей серы из углеводородной фракции. Остающиеся сернистые соединения могут представлять собой конденсированные серосодержащиеся гетероциклические соединения, имеющие фрагменты тиофена, которые, как известно, обладают низкой способностью к окислению. Такое предварительное обессеривание не обеспечивает полное удаление сернистых соединений, но может существенно снизить затраты на проведение в дальнейшем гидроочистки углеводородного сырья, получаемого при переработке горючего сланца [112].

2.8 Использование озона для окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций

Из полученных выше результатов можно сделать вывод о том, что использование пероксида водорода в качестве окислителя позволяет снижать содержание серы до требуемого уровня практически в любых типах углеводородного сырья. Вместе с тем, при высоких содержаниях серы в легких фракциях (более 5000 ppm) использование пероксида водорода сопряжено с рядом трудностей, связанных с высокой стоимостью эксплуатационных расходов, напрямую зависящих от количества общей серы, которую необходимо удалить. Поэтому для того, чтобы процесс окислительного обессеривания можно было использовать при любом содержании общей серы необходимо искать другие доступные и более дешевые окислители. Среди доступных окислителей

наибольший интерес представляет озон. Использование озона имеет ряд преимуществ, среди которых невысокая цена по сравнению с алкилгидропероксидами и пероксидом водорода, а также отсутствие проблемы отделения восстановленных неорганических соединений. Однако непосредственное озонирование топлива сопряжено с большой опасностью из-за образования взрывоопасных смесей с озоном. Поэтому для проведения окислительного обессеривания с использованием озона необходимо создать условия, не допускающие прямого озонирования топлива.

Основной идеей настоящего исследования является использование солей различных металлов в качестве катализаторов озонирования топлива. Использование солей переходных металлов позволяет улучшить окислительную способность озона в реакциях окисления некоторых органических соединений за счет дополнительного образования свободных радикалов из озона [67]. На рис.49 представлены возможные пути окисления серосодержащих компонентов топлива при озонировании топлива:



Рисунок 49. Взаимодействие озона с водным раствором соли переходного металла

Учитывая ограничения в использовании озона, были взяты различные соли переходных металлов в качестве регенерируемого озоном окислителя серосодержащих соединений прямогонной бензиновой и дизельной фракций. Более того, за счет возможного образования свободных гидроксильных радикалов $\cdot OH$ существует возможность дополнительного окисления трудноокисляемых серосодержащих соединений по сравнению с обычным окислением кислородом или пероксидом водорода и реализации окислительного обессеривания светлых

нефтяных фракций без непосредственного контакта между озоном и углеводородным топливом. Окислительное обессеривание с участием озона было проведено по схеме, представленной на рис. 50:

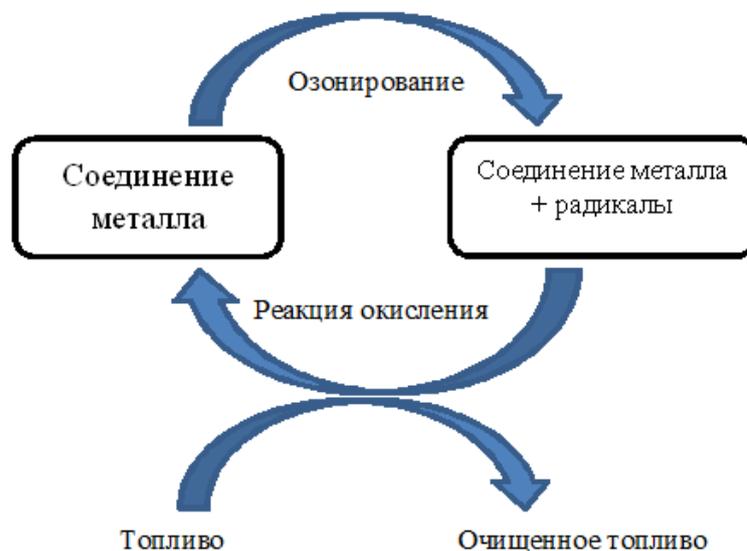


Рисунок 50. Схема проведения окислительного обессеривания

На первой стадии раствор соли металла с добавлением соответствующего лиганда озонируется, после чего озонированный катализатор, содержащий свободные радикалы, добавляется к топливной фазе. Таким образом, реакция сероорганических соединений топлива с катализатором происходит без непосредственного участия озона, что исключает возникновение опасности взрыва в результате контакта озона с топливом.

2.8.1 Каталитический озонлиз с использованием солей переходных металлов

Для окисления органических соединений могут применяться различные методы, существом которых является образование свободных гидроксильных радикалов, окисляющих в дальнейшем молекулы субстрата. Эти методы используют комбинацию окислительных агентов, таких как озон или пероксид водорода, облучение ультрафиолетом, ультразвуковую обработку и каталитическое образование гидроксильных радикалов [65]. В литературе имеются сведения об использовании солей некоторых переходных металлов для

увеличения окислительной способности озона при реакциях с различными органическими соединениями. Природа переходного металла определяется не только скоростью реакции, но и селективностью по отношению к выбранному органическому соединению. В ряде работ была подтверждена каталитическая активность солей Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Cr(III), Zn(II) [67]. Выбор солей был осуществлен исходя из их каталитической активности, кроме того важными критериями были распространенность и доступность. Поэтому в качестве катализаторов окислительного обессеривания с помощью озона нами были использованы следующие соли металлов: CuSO₄, FeSO₄, MnSO₄, CoCl₂, VOSO₄, FeCl₃, Cr(NO₃)₃.

Выбор соли металла

Для определения наиболее эффективных из исследуемых металлов была проведена серия экспериментов по окислению прямогонной бензиновой фракции (нафты) озонированными растворами солей металлов (CuSO₄, FeSO₄, MnSO₄, CoCl₂, VOSO₄, FeCl₃, Cr(NO₃)₃). Исходя из того, что сероорганические соединения нафты представляют собой меркаптаны и сульфиды (Приложение 1), реакция проводилась при 50°C с целью создания благоприятных условий для окисления данных соединений. При температурах выше 50°C наблюдается постепенное кипение компонентов нафты, поэтому для проведения окислительного обессеривания была выбрана температура 50°C. Продолжительность реакции 2 часа была выбрана на основе полученных ранее данных. Результаты представлены в таблице 30.

Таблица 30. Результаты серии экспериментов с солями различных металлов в качестве катализаторов (температура реакции 50°C; время реакции 2 часа; объем катализатора – 20 мл; концентрация катализатора – 0,25 моль/л; исходное содержание серы в нефти – 700 ppm)

Катализатор	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения серы, %
CuSO ₄	489	30,1
FeSO ₄	510	27,1
MnSO ₄	502	28,3
CoCl ₂	487	30,4
VO ₂ SO ₄	501	28,4
FeCl ₃	488	30,2
Cr(NO ₃) ₃	487	30,4

Результаты показывают, что использование растворов солей металлов без добавок не дает хороших результатов в окислении серосодержащих соединений. Далее была проведена серия экспериментов по окислению прямогонной бензиновой фракции (нафты) озонированными растворами солей металлов (CuSO₄, FeSO₄, MnSO₄, CoCl₂, VO₂SO₄, FeCl₃, Cr(NO₃)₃) с глюконатом натрия в качестве лиганда. Исходя из значения координационного числа 6 для большинства используемых металлов было выбрано соотношение металла и лиганда 1:3, результаты представлены в таблице 31.

Таблица 31. Результаты серии экспериментов с солями различных металлов в качестве катализаторов и глюконатом натрия в качестве лиганда (температура реакции 50°C; время реакции 2 часа; объем катализатора – 20 мл; концентрация катализатора – 0,25 моль/л; исходное содержание серы – 700 ppm)

Катализатор	Остаточное содержание серы, ppm	Степень извлечения серы, %
CuSO ₄	180	74,3
FeSO ₄	240	65,7

MnSO ₄	190	72,9
CoCl ₂	230	67,1
VO ₂ SO ₄	256	63,4
FeCl ₃	375	46,4
Cr(NO ₃) ₃	352	49,7

Результаты показали, что сочетание соли металла и лиганда позволяет добиться неплохих показателей по удалению серы. Можно заметить, что наилучшие результаты дают катализаторы на основе солей меди, кобальта и марганца, что согласуется с литературными данными об увеличении окислительной способности озона в присутствии ионов этих металлов [67].

Чтобы изучить влияние лиганда на процесс окисления ими серосодержащих компонентов нефти, проводились реакции в присутствии только органических лигандов без соли металла. При использовании катализаторов на основе глюконата натрия и этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в отсутствие соединений металлов, было выяснено, что заметного снижения содержания остаточной серы не происходит. На основании этих результатов можно заключить, что сами лиганды, содержащие функциональные группы, не катализируют окисление серосодержащих соединений нефти.

Вероятно, отсутствие эффекта обессеривания без использования лиганда связано с тем, что образовавшиеся радикалы ничем не стабилизируются и происходит их гибель. В статье [113] рассмотрен механизм окисления щавелевой кислоты озоном. Так, кроме разложения озона и образования гидроксильного радикала, гомогенный катализатор на основе солей металла может также образовывать комплексы с органическими молекулами, такими как карбоновые кислоты. На первом этапе, формируется комплекс Со (II) – оксалат, который затем окисляется озоном с образованием комплекса Со (III) – оксалат. Частичная подача электронной плотности от иона оксалата к иону кобальта (II) может увеличить активность комплекса по сравнению с ионом Со (II). Поэтому мы предполагаем, что использование лигандов, имеющих карбоксильные группы,

позволяет образовывать комплексы с металлами, что позволяет увеличить число свободных радикалов, реагирующих с сероорганическими соединениями нефти.

Влияние концентрации соли металла

С целью изучения влияния концентрации соли металла, была увеличена в 2 раза концентрация соли меди, как одного из лучших результатов, а также солей железа, хрома и никеля и в аналогичных условиях проведено окисление. Полученные результаты представлены в таблице 32.

Таблица 32. Результаты серии экспериментов с солями различных металлов в качестве катализаторов и глюконата натрия в качестве лиганда (температура реакции 50°C; время реакции 2 часа; объем катализатора – 20 мл; исходное содержание серы – 700 ppm)

Катализатор	Концентрация катализатора, моль/л	Остаточное содержание серы, ppm	Удалено серы, %
VOSO ₄	0,25	256	63,4
	0,5	262	62,6
FeCl ₃	0,25	375	46,4
	0,5	364	47,7
Cr(NO ₃) ₃	0,25	352	49,7
	0,5	333	52,4
CuSO ₄	0,25	180	74,3
	0,5	186	73,4

Из полученных результатов можно сделать вывод, что увеличение концентрации металла не влияет на эффективность обессеривания. Эффективность обессеривания зависит от характера серосодержащих соединений нефти и от количества пропускаемого озона при действии на соль металла и концентрации свободных гидроксильных радикалов. Увеличение концентрации активных комплексов металла хоть и приводит к увеличению числа образующихся гидроксильных радикалов, но до вовлечения в реакцию с

серосодержащими соединениями топлива доживает лишь часть из них. Вероятно, при меньших концентрациях катализатора была достигнута максимальная концентрация гидроксильных радикалов в катализаторе.

Влияние природы лигандов на степень обессеривания

Было произведено сравнение действия катализаторов с разными лигандами на процессе окислительного обессеривания. Основным критерием в выборе лиганда являлась его способность образовывать прочные комплексы с изученными ионами металлов. Также учитывалась их доступность, цена и распространенность. Поэтому в качестве лигандов были использованы широко распространенные глюконат натрия и этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА).

В таблице 33 представлены константы устойчивости комплексов с различными металлами.

Таблица 33. Константы устойчивости комплексов используемых лигандов с исследуемыми металлами [114,115]

Ион металла		Cu^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
lg K	ЭДТА	18,80	14,33	13,56
	Глюконат натрия	18,29	9,63	11,18

Сравнение проводилось в условиях эксперимента, соответствующим условиям на этапе сравнения различных солей в качестве катализатора. Полученные результаты представлены в таблице 34.

Таблица 34. Сравнение влияния лигандов на степень обессеривания (температура реакции 50°C; время реакции 2 часа; объем катализатора – 20 мл; концентрация катализатора – 0,25 моль/ л; исходное содержание серы – 700 ppm)

Соль	CuSO ₄		FeSO ₄		MnSO ₄		CoCl ₂	
	ЭДТА	Глюконат натрия						
Ост. сод. серы, ppm	334	180	355	240	469	190	347	230

Можно заметить, что для всех металлов более предпочтительным лигандом является глюконат натрия. Возможно, это обусловлено тем, что ЭДТА образует более прочные комплексы, за счет более сильного хелатного эффекта четырех карбоксильных групп, что сказывается на доступности иона металла для взаимодействия с молекулами озона.

Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции (НПЗ г. Аксай, Казахстан)

В качестве топлива была также использована дизельная фракция с содержанием серы 3010 ppm. В качестве катализатора был использован CuSO₄ с глюконатом натрия в качестве лиганда, хорошо зарекомендовавшего себя при окислении нефти. Дизельная фракция принципиально отличается по составу от нефти и содержит значительные количества производных бензотиофена и дибензотиофена, которые окисляются в более жестких условиях [100], поэтому температуру окисления целесообразно увеличивать.

Влияние температуры на степень удаления сернистых соединений

Было изучено влияние температуры на эффективность обессеривания дизельной фракции. Так как температура начала кипения дизельной фракции гораздо выше, чем для нефти, то существует возможность повышения температуры реакции. Однако максимальная температура ограничена протеканием побочных реакций. Для изучения влияния температуры были проведены опыты при 50, 60 и 80°C. Результаты представлены в таблице 35.

Таблица 35. Результаты окислительного обессеривания дизельной фракции (время реакции 2 часа; объем катализатора - 20 мл; концентрация катализатора – 0,25 моль/л; лиганд - глюконат натрия; исходное содержание серы – 3010 ppm)

Температура	50°C	60°C	80°C
Ост. сод. серы, ppm	2202	2140	2090
Удалено серы, %	26,7	28,7	30,3

Можно заметить, что повышение температуры улучшает эффективность обессеривания, поскольку увеличивается скорость реакции окисления. Полученные результаты дают основания сделать вывод, что максимальную степень удаления серы можно обеспечить проводя обессеривание при возможно более высоких температурах, но не выше 80°C.

Влияние количества озона на степень обессеривания

Для изучения влияния количества пропущенного через катализатор озона, продолжительность озонирования была увеличена до 2 часов. В качестве углеводородной смеси была использована дизельная фракция, содержащая 3010 ppm серы, а в качестве катализатора – используемый в предыдущих экспериментах комплекс CuSO_4 с глюконатом натрия в качестве лиганда. Результаты экспериментов представлены в таблице 36.

Таблица 36. Результаты окислительного обессеривания дизельной фракции (время реакции 2 часа; температура реакции 80°C; объем катализатора - 20 мл; концентрация катализатора – 0,25 моль/л; лиганд - глюконат натрия; исходное содержание серы – 3010 ppm)

Продолжительность озонирования	30 минут	1 час	2 часа
Ост. сод. серы, ppm	2430	2090	2074
Удалено серы, %	19,0	30,3	30,9

Из полученных результатов видно, что после 30 минут озонирования катализатор не показывает максимальной активности, поскольку через него пропущено недостаточно озона. Исходя из полученных результатов, было сделано предположение, что оптимальным временем озонирования является 1 час, поскольку при дальнейшем увеличении времени озонирования, степень удаления серы увеличивается незначительно.

Для изучения влияния продолжительности реакции на степень обессеривания была исследована дизельная фракция с содержанием серы 3010 ppm, а в качестве катализатора комплекс CuSO_4 с глюконатом натрия в качестве лиганда. Продолжительность опыта менялась от 1 до 4 часов при 80°C. Результаты представлены в таблице 37.

Таблица 37. Результаты окислительного обессеривания дизельной фракции (время озонирования раствора соли металла – 1 час, температура реакции 80°C, исходное содержание серы – 3010 ppm)

Время реакции	1 час	2 часа	4 часа
Ост. сод. серы, ppm	2228	2090	1993
Удалено серы, %	25,7	30,3	33,6

Из полученных результатов видно, что оптимальным временем обессеривания дизельной фракции является 2 часа, поскольку при дальнейшем увеличении продолжительности опыта, степень удаления серы увеличивается незначительно.

2.8.2 Использование перманганата калия для окислительного обессеривания

Работу по проведению окислительного обессеривания соединениями марганца можно разделить на две части: обессеривание топлива соединениями марганца в высших степенях окисления и получение солей марганца в высших степенях окисления из доступных растворимых солей марганца (II). В литературе [68] имеются сведения об образовании соединений марганца в высших степенях окисления в процессе озонирования солей двухвалентного марганца. Соединения марганца в высших степенях окисления образуются при участии свободных гидроксильных радикалов, получаемых разложением озона в присутствии солей двухвалентного марганца. На рис. 51 представлена схема образования перманганат-ионов из соединений марганца (II) при использовании озона в качестве окислителя.

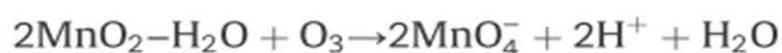
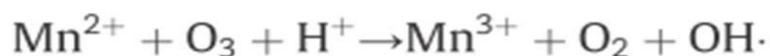
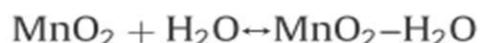


Рисунок 51. Схема образования соединений марганца при озонировании раствора солей марганца (II)

В работе [116] была описана возможность проведения окисления серосодержащих органических соединений с помощью перманганата калия, нанесенного на диоксид марганца. С хорошими выходами были получены сульфоны из алкил- и арилсульфидов. Также было доказано, что ультразвуковая обработка способна увеличить скорость реакции обессеривания. В статье [117] органические сульфиды были окислены до сульфонов с помощью смеси перманганата калия и различных кислот Льюиса. Использование FeCl_3 в качестве кислоты Льюиса позволяет добиться почти 100% выходов при проведении реакции с бензилфенилсульфидом в ацетоне и ацетонитриле. Перманганат калия – известный окислитель для различных процессов химической технологии, в том числе и для серосодержащих соединений углеводородных фракций, однако его использование в окислительном обессеривании ограничено относительно высокой ценой и необходимостью утилизации продуктов восстановления. В нашей работе этих проблем предполагается избежать за счет использования озона для регенерации перманганата. Таким образом, использование перманганата калия в качестве реагента для окислительного обессеривания в сочетании с

регенерацией с помощью озона представляет большой интерес для промышленной сероочистки.

В настоящей работе была рассмотрена возможность окисления серосодержащих соединений нефти и дизельной фракции с помощью перманганата калия, а также с целью получения оптимальных условий окисления было проведено исследование влияния различных факторов на эффективность обессеривания.

Исследование протекания побочных реакций

Так как перманганат калия является сильнейшим окислителем, то его использование при окислении сернистых соединений в нефтяных фракциях сопряжено с возможным протеканием ряда побочных реакций, в частности, окисления ароматических углеводородов. Для оценки возможного протекания побочных реакций с компонентами нефти, было проведено окисление действием перманганата калия ароматических углеводородов с первичным, вторичным и третичным атомами углерода (толуол, этилбензол и кумол). Были приготовлены модельные смеси в виде 1% раствора соответствующего ароматического углеводорода в *n*-додекане. Для исследования возможного протекания побочных реакций с компонентами дизельного топлива, была приготовлена модельная смесь в виде 4% раствора 1-метилнафталина в *n*-гексадекане. По уравнению реакции предполагаемого окисления, было рассчитано стехиометрические количества катализатора. К 5 мл модельной смеси было добавлено 1,5-кратное по отношению к стехиометрическому количеству катализатора, показавшего наибольшую активность - с добавлением серной кислоты. Реакция проводилась при 20°C и 60°C в течение 2-х часов, после ее окончания органическая фаза анализировалась методом газовой хроматографии. Результаты представлены в таблице 38.

Таблица 38. Результаты хроматографического анализа продуктов окисления ароматических углеводородов

Компонент смеси	Температура	Конверсия исходного углеводорода, %
-----------------	-------------	-------------------------------------

Толуол (1% р-р в C ₁₂ H ₂₆)	20°С	2
	60°С	3
Этилбензол (1% р-р в C ₁₂ H ₂₆)	20°С	3
	60°С	11
Кумол (1% р-р в C ₁₂ H ₂₆)	20°С	3
	60°С	9
1-метилнафталин (4% р-р в C ₁₆ H ₃₄)	20°С	2
	60°С	5

Из полученных данных видно, что окисление ароматических компонентов нефти и 1-метилнафталина при 20°С происходит незначительно. При увеличении температуры до 60°С, наблюдается некоторое увеличение доли окисленных соединений, что соответствует увеличению скорости протекания побочных реакций. Таким образом, можно считать, что побочные реакций окисления ароматических углеводородов при 20°С протекают лишь в незначительной степени, а значит использование данного катализатора в данных условиях не может существенно влиять на состав углеводородной фракции.

Обессеривание нефти перманганатом калия

Для того, чтобы рассчитать необходимое количество кислоты и перманганата калия было составлено уравнение предполагаемой реакции окисления серосодержащих компонентов до соответствующих сульфонов и сульфокислот. В нефти присутствует 297 ppm меркаптановой серы с общей формулой RSH и 403 ppm сульфидной серы с общей формулой RSR (рис. 52).



Рисунок 52. Уравнение реакции окисления серосодержащих соединений до соответствующих сульфонов и сульфокислот

Изучение кинетики реакции. В качестве веществ, создающих кислую среду, были использованы серная, фосфорная и трифторуксусная кислоты. Реакции проводились с полуторакратным избытком окислителя при различной продолжительности опыта – от 10 минут до 6 часов. Полученные результаты представлены на рис. 53:

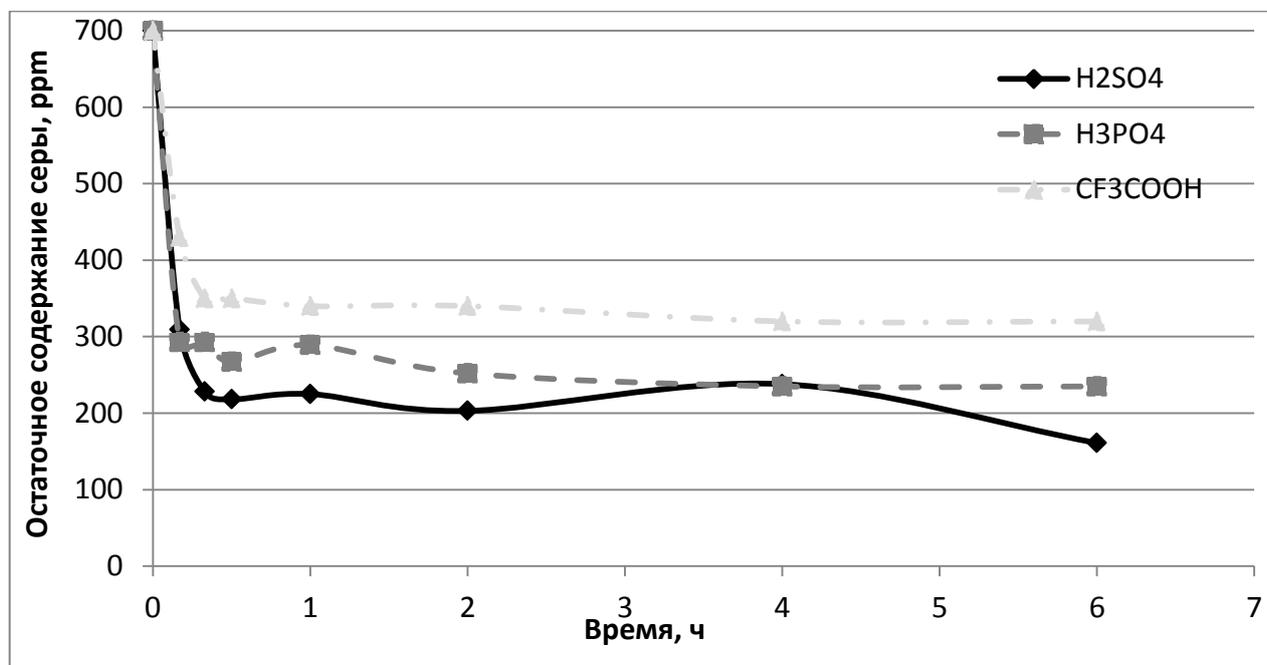


Рисунок 53. Зависимость степени обессеривания прямогонной бензиновой фракции от времени реакции в присутствии H₂SO₄, H₃PO₄ и CF₃COOH. Условия реакции: 20°C, количество окислителя взято в полуторакратном избытке

Из полученных зависимостей видно, что с течением времени содержание серы в нефти снижается, а реакция окисления сернистых соединений протекает с достаточной глубиной уже за 30 минут. В дальнейшем опыты проводились при продолжительности 2 часа.

Можно заметить, что обессеривание в присутствии серной кислотой протекает более глубоко, чем с другими кислотами. Это может быть связано с силой кислоты, поскольку каждая кислота протонирует сероорганические соединения, тем самым повышая их способность к окислению. Кроме того, использование кислоты позволяет создать низкие значения pH, способствующие увеличению величины окислительного потенциала $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.

Для изучения влияния температуры проводили реакцию с полуторакратным избытком окислителя в течение 2-х часов при разных температурах. Результаты представлены на рис. 54:

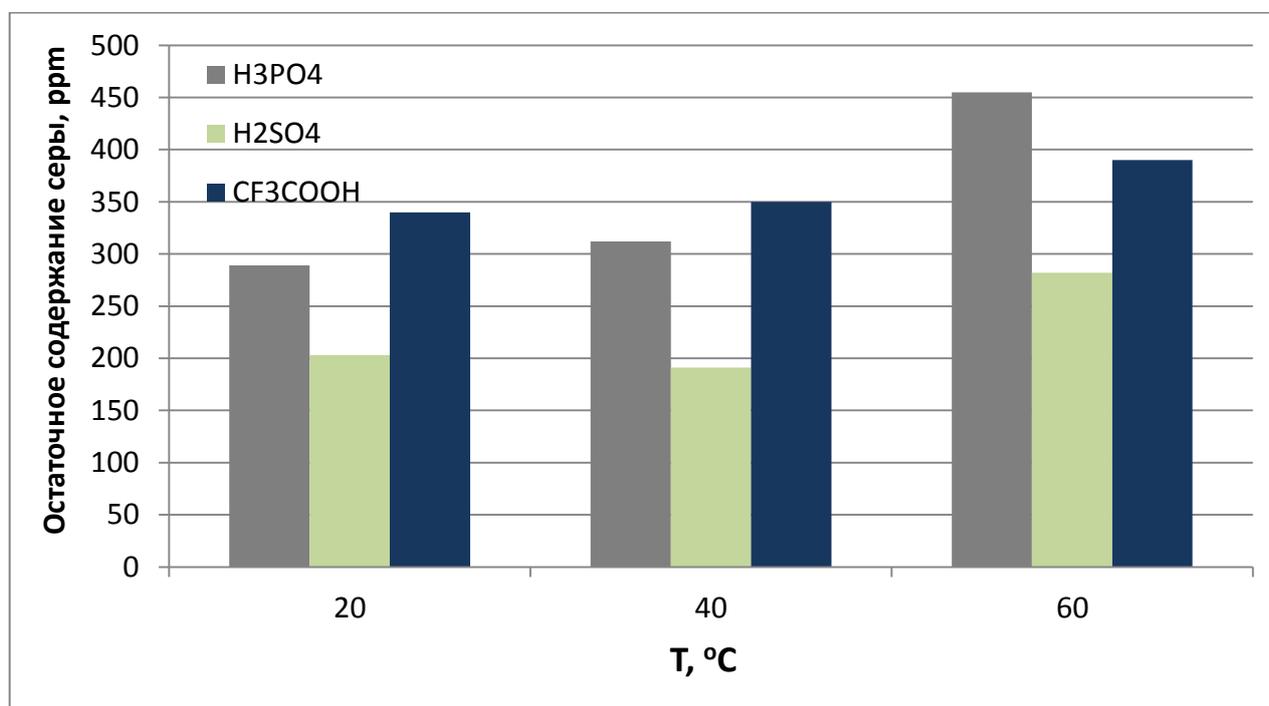


Рисунок 54 Зависимость степени обессеривания прямогонной бензиновой фракции от температуры реакции в присутствии H₂SO₄, H₃PO₄ и CF₃COOH. Условия реакции: 20°C, количество окислителя взято в полуторакратном избытке

В большинстве работ по окислительному обессериванию отмечается, что с увеличением температуры улучшается эффективность обессеривания, поскольку увеличивается скорость реакции окисления сернистых соединений [100]. Полученные нами результаты свидетельствуют об увеличении остаточного содержания серы при повышении температуры реакции. Это может быть объяснено протеканием побочных реакций окисления ароматических углеводородов, не идущих при низкой температуре, скорость которых увеличивается с ростом температуры. Поэтому для окисления нефти наиболее оптимальной температурой является 20°C.

Изучение влияния концентрации окислителя. Было проведено исследование зависимости эффективности обессеривания от соотношения окислитель:сера при температуре 20°C и времени реакции 2 часа. Была проведена серия экспериментов с различными соотношениями окислитель:сера в присутствии трех различных

кислот: серной, фосфорной и трифторуксусной. Результаты представлены на рис. 55.

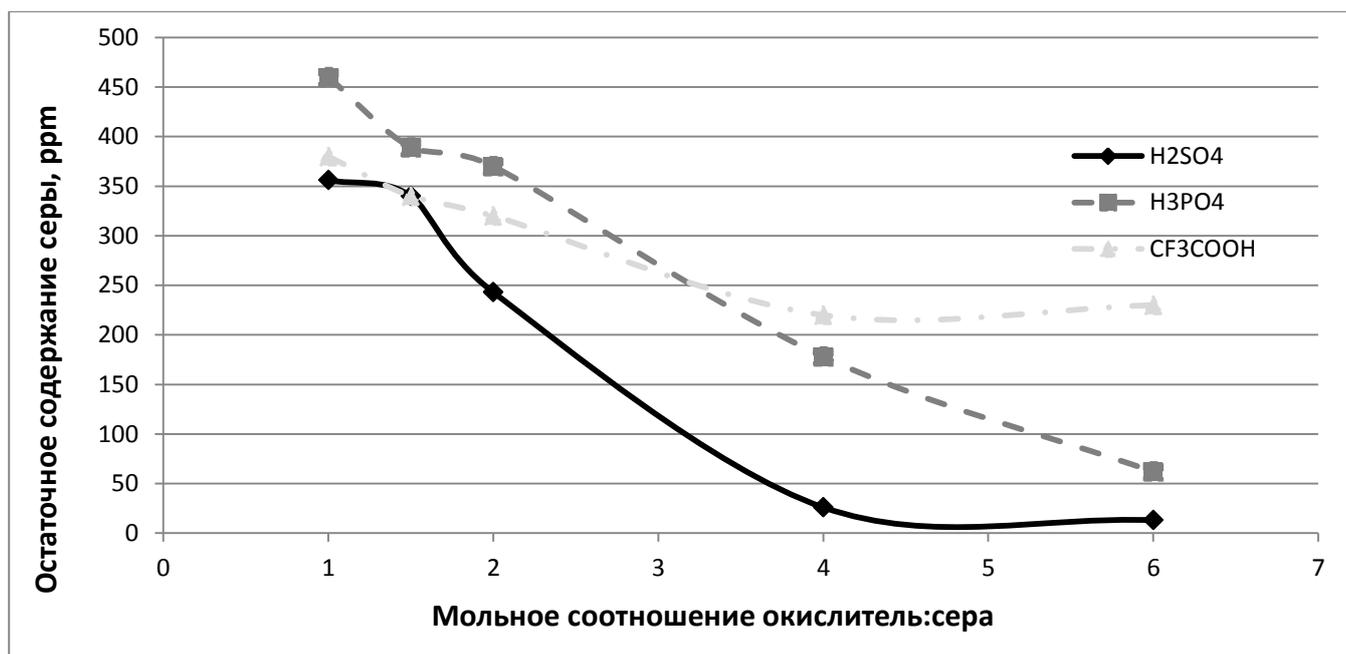


Рисунок 55. Зависимость степени обессеривания прямогонной бензиновой фракции от соотношения окислитель:сера в присутствии H₂SO₄, H₃PO₄ и CF₃COOH. Условия реакции: температура 20°C, время реакции 2 ч

Полученные данные свидетельствуют о снижении остаточного содержания серы при увеличении соотношения окислитель:сера.

Обессеривание дизельной фракции перманганатом калия

Для того чтобы рассчитать необходимое количество кислоты и перманганата калия, было составлено уравнение предполагаемой реакции окисления серосодержащих компонентов до соответствующих сульфонов и сульфокислот. В дизельной фракции практически вся сера присутствует в виде производных бензотиофена и дибензотиофена с формулами C_nH_{2n-10}S и C_nH_{2n-16}S соответственно. На рис. 56 приведена схема окисления серосодержащих соединений дизельной фракции до соответствующих сульфонов:



Рисунок 56. Уравнение реакции окисления серосодержащих соединений дизельной фракции до соответствующих сульфонов и сульфокислот

Также была изучена зависимость степени обессеривания прямогонной дизельной фракции от времени реакции в присутствии серной кислоты при комнатной температуре с соотношением окислитель:сера = 1,5:1. Полученные результаты представлены на рис. 57:

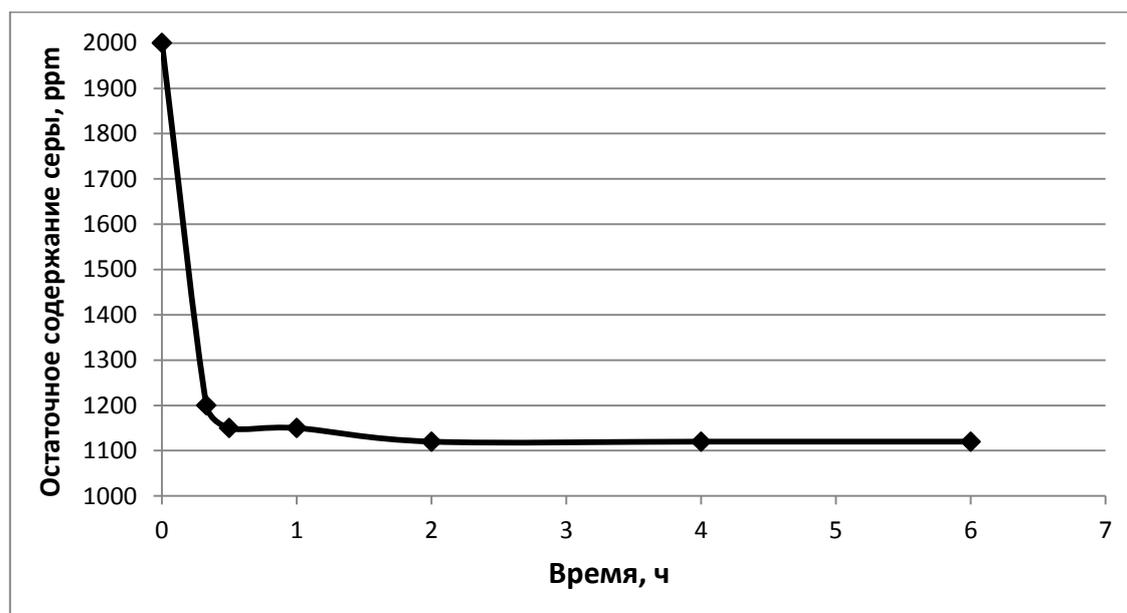


Рисунок 57. Зависимость степени обессеривания прямогонной дизельной фракции от времени реакции при окислении дизельной фракции в присутствии H_2SO_4 при $20^\circ C$, количество окислителя взято в полутора кратном мольном избытке по отношению к сере

Представленная зависимость показывает, что при $20^\circ C$ достигается максимальная степень обессеривания уже за 30 минут. Так как компоненты дизельного топлива, такие как производные бензотиофенов и дибензотиофенов, окисляются в более жестких условиях, то целесообразно проводить реакции обессеривания при более высоких температурах.

В связи с этим были проведены реакции с полутора кратным избытком окислителя в течение различного времени с серной и трифторуксусной кислотами при $60^\circ C$ с соотношением окислитель:сера = 1,5:1. Полученные результаты представлены на рис. 58:

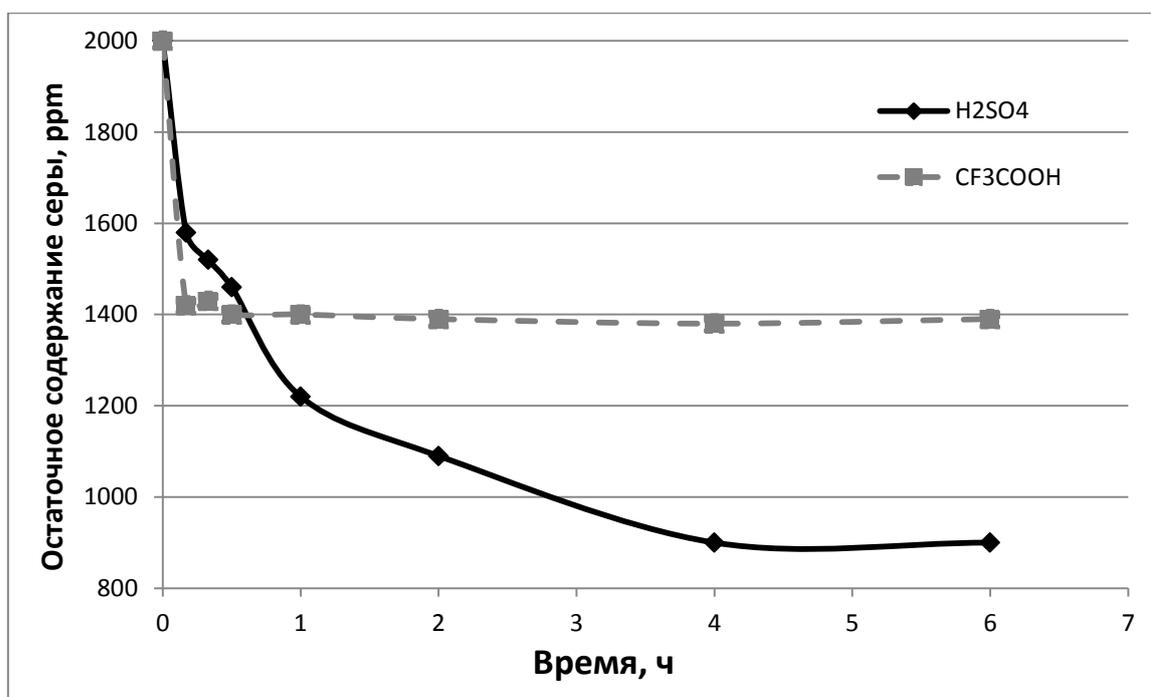


Рисунок 58. Зависимость степени обессеривания от времени реакции при окислении дизельной фракции в присутствии H₂SO₄ и CF₃COOH при 60°C

Можно заметить, что трифторуксусная кислота оказывает более слабый эффект в окислении серосодержащих соединений по сравнению с серной кислотой. Вероятно, важную роль в процессе окисления играет протонирующая способность кислоты. Так как, трифторуксусная кислота имеет большее значение pK_a, чем серная кислота (pK_a (H₂SO₄)=-3; pK_a (CF₃COOH)=0,23), то способность протонировать серосодержащие компоненты дизельного топлива для нее хуже, чем для серной кислоты.

Для изучения влияния температуры проводили реакцию с полуторакратным избытком окислителя в течение 2-х часов при разных температурах. Результаты представлены на рис. 59:

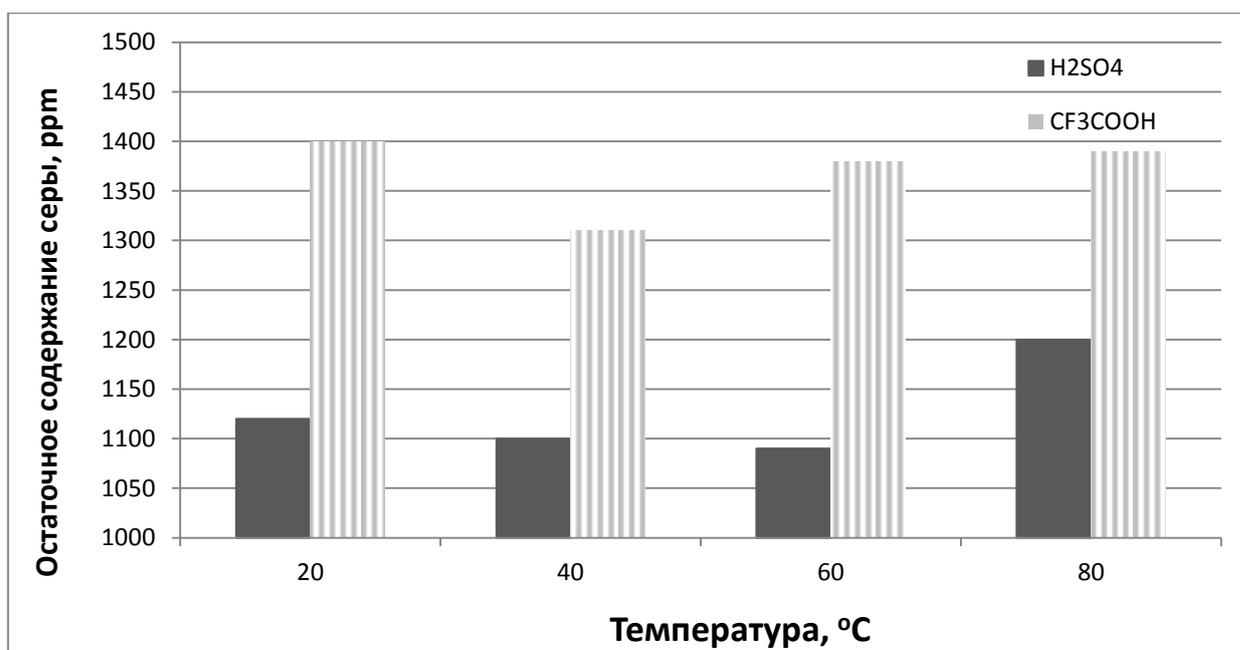


Рисунок 59 Зависимость степени обессеривания от температуры реакции при окислении дизельной фракции в присутствии H₂SO₄ и CF₃COOH. Время реакции – 2 ч

Из полученных зависимостей видно, что для каталитической системы, включающей серную кислоту, с увеличением температуры остаточное содержание серы сначала снижается до температуры 60°C, а затем возрастает. Объяснением этого факта может быть возрастание вклада побочных реакций окисления углеводородных компонентов. Для катализатора с добавкой трифторуксусной кислоты, до 40°C наблюдается сначала снижение остаточного содержания серы, что хорошо соотносится с ужесточением условий реакции, а затем наблюдается увеличение остаточного содержания серы, что может быть объяснено увеличением вклада побочных реакций окисления ароматических углеводородов.

Было проведено исследование зависимости соотношения окислитель:сера при температуре 60°C и времени реакции 2 часа. в серии экспериментов с различными соотношениями окислитель:сера в присутствии серной и трифторуксусной кислот. Результаты представлены на рис. 60:

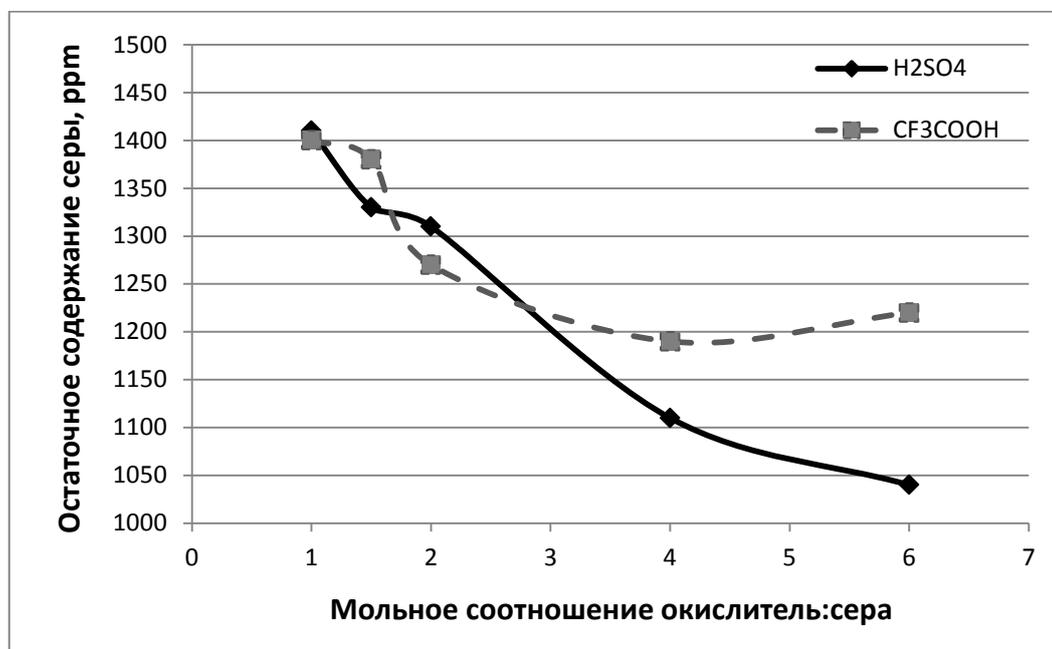


Рисунок 60. Зависимость степени обессеривания от соотношения окислитель:сера в присутствии H₂SO₄ и CF₃COOH. Время реакции – 2 ч

Из полученных зависимостей видно, что при увеличении соотношения окислитель:сера увеличивается степень удаления общей серы из топлива. Также можно заметить, что отсутствует необходимость исследования области более значительного избытка окислителя, чем использованных в данных зависимостях, поскольку при дальнейшем увеличении концентрации окислителя наблюдается лишь незначительное снижение содержания серы.

2.9 Исследование протекания побочных реакций в углеводородной среде при проведении окисления

Водная фаза, состоящая из пероксида водорода с солью переходного металла и кислотой, проявляет очень сильные окислительные свойства. Поэтому для того чтобы ответить на вопрос о протекании побочных реакций в углеводородной среде модельные смеси алкилароматических углеводородов (как наиболее легко окисляемых компонентов светлых фракций) подвергали окислению в условиях, при которых проводили окислительное обессеривание светлых нефтяных дистиллятов. Модельную смесь готовили растворением соответствующего алкилароматического субстрата в инертной среде нормального алкана, в качестве которого использовали *n*-додекан. В качестве алкилароматических соединений выбирали те, которые часто встречаются в прямогонных светлых фракциях и содержат первичный, вторичный или третичный атом углерода.

Первоначально реакции окисления проводили окислительной системой, состоящей из пероксида водорода, взятого в четырехкратном мольном избытке по отношению к субстрату, и молибдата натрия в мольном соотношении молибден : субстрат 1:200. Полученные результаты приведены в таблице 39.

Таблица 39. Окисление модельных смесей алкилароматических соединений. Массовая доля алкилароматического соединения в модельной смеси 1%. Условия реакции, 20°C, соотношение Мо:субстрат:H₂O₂=1:200:800

Время, ч	Количество прореагировавшего субстрата, масс. %				
	Толуол	<i>o</i> -Ксилол	Этилбензол	Кумол	α -метилнафталин
1	0,4	0,2	0,4	0,4	0,3
2	0,9	0,4	1,4	0,9	0,8
4	1,3	1,6	2,0	1,4	1,9
6	1,9	2,0	2,3	2,1	2,3

Как видно из полученных результатов, максимальное количество прореагировавшего алкилароматического соединения составило 2,3 % за 6 часов,

что свидетельствует о незначительном вкладе побочных реакций при проведении окисления в мягких условиях.

В дальнейшем в окислительную систему вводили дополнительно серную кислоту для изучения влияния кислоты в окислительной системе на скорость протекания побочных реакций. Полученные результаты представлены в таблице 40.

Таблица 40. Окисление модельных смесей алкилароматических соединений с добавлением серной кислоты. Массовая доля алкилароматического соединения в модельной смеси 1%. Условия реакции, 20°C, соотношение Мо:субстрат:H₂SO₄:H₂O₂=1:200:200:800

Время, ч	Количество прореагировавшего субстрата, масс. %				
	Толуол	<i>o</i> -Ксилол	Этилбензол	Кумол	α -метилнафталин
1	0,8	0,4	0,6	0,5	0,6
2	1,4	0,5	1,7	1,1	1,9
4	1,7	1,5	2,2	1,5	2,3
6	2,2	2,4	2,4	2,2	2,8

Добавление серной кислоты в окислительную систему приводит к незначительному увеличению скорости окисления алкилароматических соединений (количество прореагировавшего субстрата увеличилось не более 0,5%), что подтверждает возможность использования серной кислоты для окисления сернистых соединений в мягких условиях.

При повышении температуры реакций окисления наблюдается дальнейшее увеличение скорости окисления алкилароматических соединений (табл. 41).

Таблица 41. Окисление модельных смесей алкилароматических соединений с добавлением серной кислоты при нагревании. Массовая доля алкилароматического соединения в модельной смеси 1%. Условия реакции, 50°C, соотношение Мо:субстрат:H₂SO₄: H₂O₂=1:200:200:800

Время, ч	Количество прореагировавшего субстрата, масс. %				
	Толуол	<i>o</i> -Ксилол	Этилбензол	Кумол	α -метилнафталин
1	1,3	0,6	1,3	0,6	1,2
2	1,8	2,2	2,3	1,3	2,4
4	2,1	2,5	3,7	1,9	2,9
6	2,8	3,0	4,2	2,9	3,8

Наиболее активно с окислительным комплексом реагируют этилбензол и α -метилнафталин. Но и в случае этих соединений количество прореагировавшего субстрата в наиболее жестких условиях не превышает 5 %, что позволяет утверждать о высокой селективности реакций окисления сернистых соединений в углеводородной среде для описанной выше окислительной системы. Важно также отметить, что несмотря на различия в строении скорость реакций выбранных ароматических соединений незначительно отличается при переходе соединений с первичным атомом углерода к соединениям со вторичным и третичным атомами углерода. Наиболее активность в окислении проявляли этилбензол, содержащий вторичный атом углерода, и α -метилнафталин, содержащий два конденсированных ароматических кольца. Меньшая реакционная способность кумола по сравнению с этилбензолом, несмотря на имеющийся в кумоле третичный атом углерода, который относительно легко вступает в реакции окисления, по-видимому обусловлена стерическим фактором.

Таким образом, эксперименты по окислению модельных смесей алкилароматических соединений в додекане показывают, что протекание побочных реакций с использованием окислительной системы, состоящей из пероксида водорода, соли переходного металла и кислоты, незначительно, а значит окисление сернистых соединений протекает с высокой селективностью. С одной стороны данный факт позволяет целенаправленно расходовать окислитель только на окисление сероорганических соединений, а с другой стороны позволяет

утверждать, что другие качества топлива (плотность, температура вспышки и т.д.) не будут существенно затронуты при проведении окислительного обессеривания.

3 Экспериментальная часть

3.1 Реактивы и углеводородное сырье

При проведении исследований использовались следующие вещества: соли металлов $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 , KNbO_3 , $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ компании Aldrich Chemical, метилфенилсульфид (Aldrich, 99%), бензотиофен (Aldrich, 99%), дибутилсульфид (Aldrich, 99%) циклогексен, *n*-октан (Компонент-реактив, чда), изооктан (чда, Компонент-реактив), дибутиловый эфир (хч), раствор пероксида водорода (50%, Prime Chemicals Group), муравьиная кислота (88% водный раствор, чда, Компонент-реактив), серная кислота (Сигма Тэк, хч), ортофосфорная кислота (Компонент-реактив, хч), метансульфо кислота (хч), трифторуксусная кислота, ледяная уксусная кислота (хч), толуол (осч), *o*-ксилол (чда), этилбензол (чда), кумол (чда), α -метилнафталин (чда), додекан (чда), гексадекан (хч), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), CoCl_2 , (ЧДА), MnSO_4 (ЧДА), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА), KMnO_4 (ЧДА), Глюконат натрия (ЧДА), Этилендиаминдиацетат динатрия (ЧДА, Союзреактивсбыт).

Растворители для экстракции: метанол (хч), ацетон (ч), *N*-метилпирролидон (хч), *N,N*-диметилформамид (хч).

Адсорбенты для извлечения продуктов окисления сернистых соединений: силикагель (марка АСКГ, фракция 0,2 – 0,5 мм, Сорбис Групп) предварительно прокаливали 5 ч при температуре 250°C, активный оксид алюминия (шарик 3,0 – 5,0 мм, Сорбис Групп) предварительно измельчали в ступке и отбирали фракцию 0,2 – 0,5 мм, которую затем прокаливали 5 ч при температуре 600°C, сульфатированный оксид алюминия получали по методике [118] из активного оксида алюминия, катионит марки КУ-2 в H^+ форме, уголь активированный и сульфоуголь (Сорбис групп), предварительно сушили 80°C, цеолиты NaX (черенок 5 – 8 мм, Сорбис групп) и NaA (черенок 5 – 8 мм, Сорбис групп) предварительно измельчали в ступке, отбирали фракцию 0,2 – 0,5 мм и сушили 5 ч при температуре 350°C.

Углеводородное сырье:

- прямогонная бензиновая фракция (содержание общей серы 700 ppm, фракция 35 – 205°C, АО «Конденсат», Казахстан);
- широкая бензиновая фракция каталитического крекинга вакуумного газойля (содержание общей серы 2500 ppm, фракция 35 – 225°C, Завод бензинов ОАО «ТАИФ НК», РФ);
- прямогонная дизельная фракция (содержание общей серы 2000 ppm, фракция 240 – 345°C, НПЗ г. Урай, РФ);
- прямогонная дизельная фракция (содержание общей серы 460 ppm, фракция 165 – 340°C, ООО «Иркутская нефтяная компания», РФ);
- фракция газойлевая прямогонная (содержание общей серы 3500 ppm, фракция 190 – 360°C, АО «Конденсат», Казахстан);
- газовый конденсат (содержание общей серы 1,41%, Кушкульское месторождение, респ. Башкортостан, РФ);
- газовый конденсат (содержание общей серы 0,69%, Карачаганакское месторождение, Казахстан);
- газовый конденсат (содержание общей серы 0,045%, пос. Кысыл Сыр, Якутия, РФ);
- нефть (содержание общей серы 0,76%, Жанажолское месторождение, Казахстан);
- сланцевая нефть из сланца (содержание общей серы 0,98%, пос. Сланцы-2, Ленинградская обл., РФ).

3.2 Аналитическое оборудование

Анализ состава продуктов реакции в модельных смесях и контроль чистоты исходных веществ осуществляли методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-2000 М» с ПИД, колонка – стеклянный капилляр, $l = 30$ м, $d = 0.32$ мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100 до 250°C, газ-носитель – азот.

Хроматомасс-спектрометрический анализ осуществляли на приборе Pegasus 4D фирмы LECO в режиме электронного удара с энергией ионизирующего излучения 70 эВ. Газохроматографическое разделение проводили на силиконовой

капиллярной колонке Rxi-5Sil MS, $l=30$ м и внутренним диаметром 0.25 мм в режиме программирования температуры от 50°C (2 мин) до 280°C (5 мин) со скоростью 20°C/мин. Сканируемые массы 29–500 Дальтон.

Определение содержания серы в углеводородных фракциях до и после обессеривания проводили на анализаторе Multi EA 3100 с флуоресцентным детектором HORIBA AP5A-360 A, температура сжигания пробы 1050°C, скорость потока Ar – 200 мл/мин, O₂ – 200 мл/мин, масса пробы – 3 мг, время анализа 20 мин.

Также определение содержания общей серы в углеводородных фракциях осуществляли с помощью анализатора серы в нефтепродуктах Спектроскан SL. Принцип действия прибора основан на методе рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии, являющимся арбитражным методом определения массовой доли серы в дизельном топливе и допустимым методом определения массовой доли серы в неэтилированном бензине. Диапазон определения концентраций серы от 7 ppm до 50000 ppm. Для калибровки прибора использовали государственные стандартные образцы (ГСО) с содержанием серы 10, 50, 1000, 50000 ppm фирмы «НефтьСтандарт».

Спектры ЯМР ¹H регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 с рабочей частотой 400МГц. Использовали 2%-ные растворы образцов в дейтерохлороформе или дейтерированном диметилсульфоксиде. Химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) по шкале относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта.

Спектры ESI-MS были зарегистрированы на приборе AB Sciex QTRAP 3200 при ионизации пробы электрораспылением (ESI) в режиме регистрации положительных ионов. Пробы готовили в хлористом метиле или воде (LS MS Grade Aldrich), массовая доля вещества 2 %. Условия анализа: режим прямого ввода с шприцевого насоса, напряжение источника – 5,5 кВ, температура в источнике – 300 °С, целевая масса от 100 до 500.

Анализ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) проводили на пластинках Sulufol UV 254 или на целлюлозе. В зависимости от качественного состава реакционной

смеси использовали системы элюентов с различной полярностью. Проявление пластинок проводили действием паров йода, при УФ-облучении или с использованием раствора перманганата калия.

Анализ энантиомерного состава продуктов окисления сульфидов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием хиральной колонки с неподвижной фазой Kromacil 3-Cellucoat CT8032 на хроматографе Shimadzu 231 со спектрофотометрическим детектором при длине волны 220 нм. Условия определения: смесь гексан : изопропиловый спирт = 40 : 1, давление 1 МПа.

3.3 Методики окисления модельных смесей и обессеривания углеводородных фракций

3.3.1 Приготовление и окисление модельных смесей индивидуальных сернистых соединений

Модельные смеси были приготовлены в виде 1%-го раствора метилфенилсульфида, *n*-бутилсульфида или бензотиофена в изооктане.

К 5 мл раствора метилфенилсульфида (*n*-бутилсульфида, бензотиофена) в изооктане (0,0012 моль) добавляли 0,135 мл окислительной смеси, содержащей 0,065 мл пероксида водорода, 0,070 мл уксусной (серной, муравьиной, фосфорной) кислоты, 0,0029 г двуводного молибдата натрия (вольфрамата натрия, ванадил сульфида, ванадата натрия, ниобата калия). Количество компонентов в окислительной смеси было рассчитано по отношению к количеству сульфида в соотношении сульфид : H₂O₂ : кислота : металл = 1:1:1:0,01 по молям. Окисление проводили при температуре от 20°C до 60°C при постоянном перемешивании в течение 10 – 360 мин. По окончании реакции смесь отмывали водой (3*1 мл) и анализировали методом ГЖХ.

Модельные смеси с содержанием олефина или эфира были приготовлены в виде 1%-го раствора метилфенилсульфида или бензотиофена в *n*-октане с добавлением 20% (по объему) циклогексена или дибутилового эфира, для которых предварительно определялось содержание общей серы.

Окисление полученных смесей проводили по следующей методике. В термостатированный реактор помещали 3,95 мл *n*-октана, 0,05 мл метилфенилсульфида, 1 мл циклогексена (или дибутилового эфира), 0,25 мл 37% H₂O₂, 2,6 мг Na₂MoO₄ *2H₂O (или 1,8 мг Na₂WO₄ *2H₂O) и перемешивали при 40⁰С в течение 3 ч. По окончании реакции смесь отмывали водой (3x1 мл) и анализировали методом ГЖХ.

3.3.2 Стереоселективное окисление метилфенилсульфида

Окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей [103]

К 5 мл растворителя (хлористый метилен : этанол = 50 : 1, ацетонитрил), добавляют 0,2 г (1,6 ммоль) метилфенилсульфида. Затем добавляют 1 мольный процент хиральной ионной жидкости и 1,15 эквивалента окислителя (гидроперит, пероксид водорода, *мета*-хлорпербензойная кислота, пероксид бензоила). Перемешивают смесь в течение 24 (48) часов. Полученную смесь при необходимости фильтровали, промывали водой и анализировали на газовом хроматографе. Энантиомерный избыток определяли на жидкостном хроматографе с хиральной колонкой для реакций с выходом сульфоксида более 50 %.

Окисление метилфенилсульфида в системе Кагана [106]

Тетраизопропилат титана 0,142 мг (0,5 ммоль) и 1-бутил-3-метилимидазолий тартрат 0,428 г (1 ммоль) растворяют в 5 мл безводного хлористого метилена в атмосфере аргона. Затем через септу добавляют из микрошприца по каплям 9 мкл воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин до тех пор, пока желтый раствор не станет гомогенным и добавляют метилфенилсульфид 0,062 г (0,5 ммоль). Раствор охлаждают до – 20⁰С и добавляют 200 мкл 5М раствора *трет*-бутилгидропероксида (1 ммоль). Смесь перемешивают при – 20⁰С в течение 12 часов. Затем добавлением 2 мл воды останавливают реакцию, смесь фильтруют, органическую фазу отделяют и анализируют методом ГЖХ. Выход сульфоксида составил 87 %, энантиомерный избыток 79 %.

3.3.3 Обессеривание углеводородных фракций, нефти и газового конденсата пероксидом водорода

Приготовление окислительной каталитической системы

Окислительная система состояла из пероксида водорода, солей переходных металлов и кислот. К 2 мл (35 ммоль, мольное соотношение S : H₂O₂ от 1:2 до 1 : б) пероксида водорода добавляли рассчитанные количества молибдата натрия (вольфрамата натрия, ванадата натрия, ниобата калия, ванадил сульфата) 0,0213 г (0,18 ммоль), из расчета S: Me [металл] (по молям) = 1:0.02 (1:01, 1:0.01, 1:0.05) и 1.37 мл трифторуксусной кислоты (серной кислоты, ортофосфорной кислоты, метансульфоуксусной кислоты, муравьиной кислоты, уксусной кислоты) (0,017 мол., мольное соотношение S : кислота = от 1:1). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение тридцати минут на магнитной мешалке.

Проведение окисления

К 40 мл анализируемого образца углеводорода добавляли 2,8 мл приготовленной заранее окислительной системы (для газового конденсата Кушкульского месторождения) исходя из мольных соотношений S:H₂O₂:кислота:Me от 1:2:0,1:0,002 до 1:6:5:0,1. Реакцию проводили при постоянном перемешивании при температуре от 20°C до 70°C в течение 10 – 360 мин.

Извлечение продуктов окисления

Экстракция. К 20 мл окисленной углеводородной фазы добавляли от 0,2 мл до 200 мл экстрагента (метанол, ацетон, N-метилпирролидон, N,N-диметилформамид), содержащего 5% (об.) воды и проводили экстракцию в делительной воронке, итерацию повторяли от 1 до 4 раз. Верхнюю очищенную углеводородную фазу анализировали на содержание общей серы.

Адсорбция. 25 мл окисленного топлива (прямогонных бензиновой и дизельной фракций, а также бензиновой фракции каталитического крекинга) пропускали через 4 г сорбента (силикагель, оксид алюминия, катионит КУ-2,

цеолиты NaX, NaA) со скоростью 0,62 мл/мин. Очищенный образец анализировали на содержание общей серы.

3.3.4 Обессеривание прямогонных бензиновой и дизельной фракций с использованием озона

Приготовление окислительной каталитической системы

В химический стакан на 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл дистиллированной воды, рассчитанное количество сухой соли металла (CuSO_4 , FeSO_4 , MnSO_4 , CoCl_2 , VOSO_4 , FeCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) для получения раствора с концентрацией металла от 0,25 до 0,5 моль/л, соответствующего лиганда (глюконат натрия, ЭДТА динатриевая соль) в мольном соотношении металл : лиганд от 1:2 до 1:3. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин до полного растворения. Полученный раствор подвергали озонированию в мерном цилиндре на 50 мл в течение 1 – 2 часов на озонаторе фирмы Ozoner GL-3188 мощностью 200 мг/час с концентрацией озона $34,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Полученную окислительную систему использовали для реакций с сернистыми соединениями в прямогонной бензиновой и дизельной фракциях.

Проведение окисления прямогонных бензиновой и дизельной фракций

В реактор, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл анализируемого образца углеводорода и 20 мл озонированного раствора окислительной системы. Смесь перемешивали в течение 2 – 4 ч при температуре от 50 до 80°C. Далее смесь оставляли на 15 мин до появления четкой границы раздела фаз. Нижнюю водную фазу, содержащую катализатор отделяли и регенерировали с использованием озона для дальнейшего окисления новой порции топлива. Верхнюю фазу, содержащую окисленное топливо, промывали водой (10 мл * 2) и пропускали через стеклянную колонку, заполненную 4 г силикагеля марки АСКГ. Полученное очищенное топливо было проанализировано на содержание серы на анализаторе серы Спектроскан SL.

Для того чтобы оценить количество серы, которое может быть удалено с помощью адсорбции без предварительного окисления, образцы прямогонных бензиновой и дизельной фракций с содержанием серы 700 и 3000 ppm соответственно были пропущены через 4 г силикагеля марки АСКГ. Остаточное содержание серы составило для бензиновой и дизельной фракций 493 и 2510 ppm соответственно.

3.3.5 Обессеривание прямогонных бензиновой и дизельной фракций перманганатом калия

Приготовление катализатора

В химический стакан на 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл воды, рассчитанное для получения насыщенного раствора количество перманганата калия, соответствующей кислоты (серная, ортофосфорная, трифторуксусная) в стехиометрическом количестве, рассчитанном по уравнению реакции. Смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин до полного растворения. Полученную окислительную систему использовали для окисления прямогонной бензиновой и дизельной фракций. Уравнения реакций окисления показаны на схеме (содержание меркаптановой серы составляет 350 ppm):



Проведение окисления прямогонных бензиновой и дизельной фракций

В реактор, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 20 мл образца углеводорода и рассчитанное количество окислительной системы в стехиометрических отношениях общая сера : перманганата калия от 1:1 до 1:6 (шестикратный избыток окислителя по стехиометрии). Смесь перемешивали в течение 10 мин – 6 ч при температуре 20 – 80°C. Далее смесь оставляли на 15 мин до появления четкой границы раздела фаз. Верхнюю фазу, содержащую окисленное топливо, промывали водой (5 мл * 2) и пропускали через стеклянную

колонку, заполненную 4 г силикагеля марки АСКГ. Полученное очищенное топливо было проанализировано на анализаторе серы Спектроскан SL.

3.3.6 Окисление модельных смесей индивидуальных алкилароматических соединений

Модельные смеси были приготовлены в виде 1%-го раствора толуола (этилбензола, *o*-ксилола, кумола, α -метилнафталина) в додекане.

Окисление перманганатом калия

В реактор, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 5 мл модельной смеси и рассчитанное по стехиометрическому уравнению реакции количество перманганата калия и серной кислоты. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре от 20 до 60°C. По окончании реакции смесь отмывали водой (3*1 мл) и анализировали методом ГЖХ.

Окисление пероксидом водорода

В реактор, снабженный магнитной мешалкой, добавляли 5 мл модельной смеси и рассчитанное количество окислительной системы 1, исходя из мольных соотношений субстрат : пероксид водорода : молибден равных 1:4:0,005 или окислительной системы 2, исходя из мольных соотношений субстрат : пероксид водорода : серная кислота : молибден равных 1:4:1:0,005. Смесь перемешивали в течение 2 ч при температуре от 20 до 60°C. По окончании реакции смесь отмывали водой (3*1 мл) и анализировали методом ГЖХ.

3.4 Синтез хиральных ионных жидкостей

3.4.1 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида [BMIM]Cl [119]

К 10 г 1-метилимидазола (0,122 моль) добавили 1,2 кратный избыток хлористого бутила (13,54 г, 0,1463 моль) и перемешивали при кипячении 3 часа. После протекания реакции образовалось две фазы. Нижнюю фазу с ионной жидкостью промыли небольшим количеством бензола (3 раза по 20 мл). Затем получившуюся вязкую жидкость сушили сутки под вакуумом на масляном насосе

($p = 1$ мм рт.ст.). Масса полученной ионной жидкости 5 г (выход продукта 30 %). $T_{пл} = 60 - 61^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $\delta = 0.80$ (т, 3H), 1.14 – 1.19 (м, 2H), 1.68 – 1.73 (м, 2H), 3.86 (с, 3H), 4.19 – 4.23 (м, 2H), 7.91 (с, 1H), 8.01 (с, 1H), 9.77 (с, 1H).

3.4.2 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий лактата [104]

К раствору [BMIM]Cl (1,91 г; 11 ммоль) в ацетоне (10 мл) при комнатной температуре добавляли L-лактат натрия (1,23 г; 11 ммоль). После перемешивания в течение 24 ч реакционную смесь фильтровали через стеклянный пористый фильтр со слоем цеолита (1 см). Растворитель удаляли, полученную ионную жидкость сушили под вакуумом на масляном насосе 24 ч. Получили 1,30 г желтой жидкости (выход 52 %). $T_{пл} = -57 - 56^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $\delta = 0.81$ (т, 3H), 1.19 (м, 2H), 1.71 (м, 2H), 3.59 (м, 1H), 3.87 (с, 3H), 4.02 (м, 3H), 4.18 (т, 2H), 7.80 (с, 1H), 7.88 (с, 1H), 9.63 (с, 1H).

В масс-спектре на положительные ионы присутствует сигнал $m/z = 140$, отвечающий имидазольному катиону.

3.4.3 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий 2-амино-3-гидроксипропионата ([BMIM]Ser) [105]

Получение натриевой соли серина. К 1 г L-серина (9,5 ммоль) в 5 мл воды добавляли 5 мл раствора гидроксида натрия 0,38 г (9,5 ммоль), перемешивали 30 мин и упаривали при 60°C досуха.

Получение [BMIM]Ser. К раствору хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия 1,65 г (9,5 ммоль) в 50 мл ацетона добавляли раствор натриевой соли L-серина и перемешивали в течение 24 часов. Затем реакционную смесь фильтровали через фильтр со слоем цеолита. Растворитель удаляли, масса полученного продукта 1,9 г (выход 83 %). $T_{пл} = -53 - 52^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $\delta = 0.86$ (т, 3H), 1.23 (м, 3H), 1.74 (м, 2H), 3.33, 3.47 (м, 2H), 3.79 (м, 1H), 3.87 (с, 3H), 4.18 (т, 2H), 7.77 (с, 1H), 7.84 (с, 1H), 9.36 (с, 1H).

В масс-спектре на положительные ионы присутствует сигнал $m/z = 140$, отвечающий имидазольному катиону.

3.4.4 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий бромида [BMIM]Br [120]

В трехгорлую круглодонную колбу на 250 мл, оснащенную капельной воронкой, обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещали 33 мл (33,75 г, 0,38 моль) 1-метилимидазола. Колбу нагревали до 70 °С и по каплям прибавляли бромистый бутил 48 мл (60,96 г, 0,44 моль). После добавления всего объема бромистого бутила наблюдалось расслоение смеси на двухфазную систему (верхняя фаза - бромистый бутил). В этом случае перемешивание делали более интенсивным. После растворения всего бромистого бутила в реакционной смеси реакцию продолжали еще 4 часа при температуре около 70°С. Продукт представляет собой светло-желтую жидкость, которая кристаллизуется в белую твердую массу. Масса продукта 78,2 г (выход 94 %). $T_{пл} = 69 - 70$ °С.

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $\delta = 0.84$ (т, 3H), 1.21 (м, 2H), 1.73 (м, 2H), 3.87 (с, 3H), 4.20 (м, 2H), 7.80 (с, 1H), 7.89 (с, 1H), 9.43 (с, 1H).

3.4.5 Получение 1-бутил-3-метилимидазолий (R,R)-тартрата [104]

К раствору 3,42 г (23 ммоль) винной кислоты в 30 мл воды добавляли 2 эквивалента гидроксида натрия 1,824 г. Раствор перемешивали 30 мин и упаривали. Далее к раствору 1-бутил-3-метилимидазолий бромида 10 г (46 ммоль) в 100 мл сухого ацетона добавляли полученный (R,R)-тарترات натрия и перемешивали при комнатной температуре 24 ч. Затем раствор упаривали досуха, заливали хлористым метиленом (50 мл) и отделяли органическую фракцию, которую затем промывали водой (2 раза по 20 мл), сушили над сульфатом натрия, концентрировали на ротационном испарителе и сушили под вакуумом. Образовалась вязкая жидкость желтого цвета массой 8,1 г (выход 83 %). $T_{пл} = -35 - 33$ °С.

^1H ЯМР спектр (DMSO, 400 МГц): $\delta = 0.86$ (т, 6H), 1.21 (м, 4H), 1.74 (м, 2H), 3.40 (с, 2H), 3.85 (с, 6H), 4.18 (м, 2H), 7.75 (с, 2H), 7.83 (с, 2H), 9.31 (с, 2H).

В масс-спектре на положительные ионы присутствует сигнал $m/z = 140$, отвечающий имидазольному катиону.

4 Выводы

1. Разработана каталитическая окислительная система для глубокого окислительного обессеривания прямогонных бензиновой и дизельной фракций на основе пероксида водорода и солей переходных металлов, позволяющая достигать ультранизких значений содержания серы (менее 10 ppm).

2. Разработана каталитическая окислительная система для перевода нефти и газового конденсата из класса с более высоким содержанием общей серы в класс с более низким содержанием общей серы.

3. Разработан способ снижения содержания общей серы в продуктах термической экстракции горючих сланцев (сланцевой нефти) на основе пероксида водорода и солей переходных металлов.

4. Установлена возможность окислительного обессеривания светлых нефтяных фракций с использованием озона в качестве окислителя без непосредственного контакта окислителя с топливом.

5. Доказано отсутствие негативного влияния каталитических окислительных систем на основе солей переходных металлов и пероксида водорода на углеводородный состав и качество топлив.

6. Проведено асимметрическое окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей и солей переходных металлов.

7. Доказана возможность использования каталитических окислительных систем на основе пероксида водорода и солей переходных металлов для частичного снижения содержания серы в углеводородных фракциях с высоким содержанием олефинов.

5 Список литературы

1. Рудяков Е.В. и др. Система оценки качества топлива, масел и специальных жидкостей. - Иркутск: Изд-во Иркутского гос.техн.университета, 2013. -56 с.
2. Петрухина Н.Н., Вострикова Ю.В., Некоторые аспекты превращений высокомолекулярных соединений нефтей в процессе окислительного обессеривания. -Москва: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2013. -3 с.
3. Гриднева Е.С., Десульфурация нефтепродуктов под действием ультразвука: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (20.05.10) – Москва, 2010. – 28 с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 669 с.
5. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологические и экологические аспекты. – М.: Техника, 2001. – 384 с.
6. Huo Q., Gong Y., Dou T. Novel Micro- and Mesoporous Composite Molecular Sieve Assembled by Zeolite L Nanocrystal and its Performance for the Hydrodesulfurization (HDS) of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Gasoline // Energy&Fuels. 2010. V. 24. № 7. P. 3764 – 3771.
7. Landau M.V., Kogan L.O., Herskowi M. Tail-selective hydrocracking of heavy gas oil in diesel production. Studies in Surface Science and Catalysis // Catalysis Today. 1997. V. 36. № 4. P. 371 – 378.
8. Bosmann A., Datsevich L., Jess A. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids // Chem. Commun. 2001. V. 24. № 24. P. 2494 – 2495.
9. Полезная информация/ Химический состав нефтепродуктов: [Электронный ресурс] // Сайт компании ООО «Уралэнерджи». Урал, 2009-2015. URL: <http://uralenerdgi.ru/himicheskiysostav/>. (Дата обращения: 28.03.2015 г.)
10. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть 2. Деструктивная переработка нефти и газа. –М.: Химия, 1985. – 376 с.

11. Магирамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. – Баку: Изд-во «Баку Университети», 2009. – 660 с.
12. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. –М.: Химия, 2013. – 496 с.
13. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box–Behnken design // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. V. 35. P. 314 – 319.
14. Wan Mokhtar W., Ali Kader A., Abu Bakar W. Effects of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // Fuel Process Technology. 2012. V. 101. P. 78 – 84.
15. Сафаров Б.Ж. и др. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. 2014. № 9. С. 200 – 204.
16. Gentry J. et al. GT-DesulfSM takes a profitable look at desulfurization // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2002. V. 38. № 3. P. 150 – 153.
17. Макаров М.Е., Вержичинская С.В. Экстракция сероорганических соединений из углеводородных систем // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. XXI. В. 74. № 6. С. 109 – 111.
18. Смолянинов И.В., Кузьмин В.В., Джувалыкова Н.С. Экстракция органических соединений серы из модельной углеводородной смеси с применением N-метилпирролидона // Геология, география и глобальная энергия. 2014. В. 54. № 3. С. 126 – 129.
19. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // Fuel. 2014. V. 137. P. 36 – 40.
20. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. (ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. – Т. LII. № 4. С. 32 – 40.

21. Ban L., Ping Liu, Ma C. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl_3 /ionic liquids // Chinese Chemical Letters. 2013. V. 24. P. 755 – 758.
22. Николаев В.В., Бусыгина И.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. – М.: Недра, 1998. – 184 с.
23. Zhou A., Ma X., Song Ch. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties // J.Phys.Chem. B. 2006. V.110. P. 4699 – 4707.
24. Kim H. J., Ma X., et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism // Catalysis Today. 2006. V. 111. P. 74 – 83.
25. Моновян А.К. Технология первичной переработки нефти и газа. –М.: Химия, 1999. – 567 с.
26. Sarda K., Bhandari A., Pant K. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{ZSM-5}$ extrudates // Fuel. 2012. V. 93. P. 86 – 91.
27. Yanjun G., Tao D., Shanjiao K. Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: Cu(I) - and Ag(I) -beta // Fuel Processing Technology. 2009. V. 90. P. 122 – 129.
28. Yosuke S., Kazuomi S., Ki-Hyouk C. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil // Fuel. 2005. V. 84. P. 903 – 910.
29. Xiaoliang M., Lu S., Chunshan S. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications // Catalysis Today. 2002. V. 77. P. 107 – 116.
30. Ito E., Rob J.A. On novell processer for removing sulfur from refinery streams // Catalysts Today. 2006. V. 116. P. 446 – 460.
31. Khare GP, Engelbert DR. Cass BW. US Patent 5,914,292.
32. Khare GP, Engelbert DR. Cass BW. US Patent 6,056,871.
33. Ma X., et al. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over nickel-based adsorbent for fuel cell applications // Ind.Eng.Chem.Res. 2005. V. 44. P. 5768 – 5775.

34. SulphCo. Oxidative desulfurization. IAEE Houston Chapter. June 11, 2009.
35. Фу Е.Т., Хай М., Хунг-Моу Л. С. Патент РФ 2235754, 2004.
36. Харлампиди Х.Э. Сероорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соровский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 7. С. 42 – 46.
37. Шарипов А.Х. и др. Каталитическое окисление сульфидов средних дистиллятов сернистой нефти // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 6. С. 45 – 51.
38. Zhou X. et al. Catalytic oxidation of dibenzthiophene using cyclohexanone peroxide // Energy and Fuels. 2007. V. 21. № 1. P. 7 – 10.
39. Wang D., Qian E., Amano H. Oxidative desulfurization of fuel oil Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 253. P. 91 – 99.
40. Asghar M., Mohammad A.S., Mohammad A.N. Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2009. V. 17. № 5. P. 869 – 874.
41. Otsuki S. et al. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction // Energy and Fuels. 2000. V. 14. № 6. P. 1232 – 1239/
42. Кривцова К.Б., Кривцов Е.Б. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Известия томского политехнического университета. 2011. В. 319. № 3. С. 116 – 120.
43. Sujit M., Yelda H., Alexandrova L., Link D. Oxidation of sulfur components in diesel fuel using Fe-TAML catalysts and hydrogen peroxide // Catalysis Today. 2006. V. 116. P. 554 – 561.
44. Sachdeva T., Pant K. Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst // Fuel Processing Technology. 2010. V. 91. P. 1133 – 1138.
45. Zhang J., Wang A., Li X. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀ // Journal of Catalysis. 2011. V. 279. P. 269 – 275.

46. Komintarachat C., Trakarnpruk W., Oxidative desulfurization using polyoxometalates // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 1853 – 1856.
47. Trakarnpruk W., Rujiraworawut K. Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts // *Fuel Processing Technology.* 2009. V. 90. P. 411 – 414.
48. Torres-Garcia E. et al. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxy-metallate complexes of WO_x-ZrO_2 : Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses // *Journal of Catalysis.* 2011. V. 282. № 1-2. P. 201 – 208.
49. Gutierrez J., Fuentes G. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the $Mo/Al_2O_3-H_2O_2$ system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General.* 2008. V. 334. P. 366 – 373.
50. Guoxian Y., Shanxiang L., Hui C. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid // *Energy and Fuels.* 2005. V. 19. P. 447 – 452.
51. Вишнецкая М.В., Вахрушин П.А. Окислительное десульфирование дизельного топлива на ванадий-молибденовых катализаторах // *Труды нефти и газа им. И.М.Губкина.* 2011. В. 264. № 3. С. 69 – 77.
52. Постановление правительства РФ от 12.10.2009 г. № 609 «Об утверждении технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории РФ, вредных (загрязняющих) веществ» (с изменениями от 27.11.2006 г., 26.11.2009 г., 8.12.2010 г.)
53. Nanfang T., Xiaoping Z., Zongxuan J. Oxidation of dibenzothiophene using oxygen and a vanadophosphate catalyst for ultra-deep desulfurization of diesels // *Chinese Journal of Catalysis.* 2014. V. 35. P. 1433 – 1437.
54. Xinrui Z., Juan Li, Xiuna W., Kun J. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine // *Fuel Processing Technology.* 2009. V. 90. P. 317 – 323.

55. Xiaoliang Ma, Anning Z., Chunshan S. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption // *Catalysis Today*. 2007. V. 123. P. 276 – 284.
56. Tumula V., Bir S., Sudha K., Bhagat R. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system // *Energy and Fuels*. 2007. V. 21. P. 3420 – 3424.
57. Murata S., Murata K., Kiden K. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes // *Energy and Fuels*. 2004. V. 18. P. 116 – 121.
58. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 1. Первичная переработка углеводородных газов. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2004. – 242 с.
59. Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. XXVI. В. 134. № 5. С. 53 – 56.
60. Лунин В., Попович М., Ткаченко С. Физическая химия озона // М. Изд-во МГУ, 1980.- 480 с.
61. Jianlong W., Dishun Z., Li K. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 527 – 529.
62. Ma C., Bin D., Liu P. Deep oxidative desulfurization of model fuel using ozone generated by dielectric barrier discharge plasma combined with ionic liquid extraction // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013. V. 34. P. 1014 – 1019.
63. Казаков А.А., Тараканов Г.В. О возможности использования озона для облагораживания тяжелого нефтяного и газоконденсатного сырья // *Вестник Астраханского государственного технического университета*. 2011. В. 2. С. 65 – 68.

64. Камьянов В, Лебедев А.К., Сивирюлов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. – Томск: МГП «Раско», 1997. – 258 с.
65. Beltran F., Rivas F. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water // *Water Res.* 2005. V. 39. P. 3553 – 3564.
66. Turkey O., Inan H., Dimoglo A. Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid // *Separation and Purification Technology.* 2014. V. 134. P. 110 – 116.
67. Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2003. V. 46. P. 639 – 669.
68. Li Y., Li D., Li J. Pretreatment of cyanided tailings by catalytic ozonation with Mn^{2+}/O_3 // *Journal of Environmental Sciences.* 2015. V. 28. P. 14 – 21.
69. Zang X., Zhang H., Shi R. Catalytic performance of Fe_3O_4-CoO/Al_2O_3 catalyst in ozonation of 2-(2,4-dichlorophenoxy)propionic acid, nitrobenzene and oxalic acid in water // *Journal of Environmental Sciences.* 2009. V. 60. P. 428 – 434.
70. Hongyan S., Jiajun G., Xingyu C., Jing H. Catalytic oxidation-extractive desulfurization for model oil using inorganic oxysalts as oxidant and Lewis acid-organic acid mixture as catalyst and extractant // *Applied Catalysis A: General.* 2013. V. 456. P. 67 – 74.
71. Laura R., Sandra M. Possible role of nitrate/nitrite redox cycles in catalytic and selective sulfoxidation reaction. Metallic nitrates and bromides as redox mediators: a comparative study // *Applied Catalysis A: General.* 2003. V. 250. P. 271 – 278.
72. Lam V., Li G., Song Ch. A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels // *Fuel Processing Technology.* 2012. V. 98. P. 30 – 38.
73. Fairbridge C., Taylor E., Petrovic S., Lessard J., Chapuzet J. Electrocatalytic hydrogenation of organic sulphur compounds. NCUT Report 96-17 (CF), 1996.
74. Baez V.B. Desulphurisation process of hydrocarbon feeds with electrolytic hydrogen. U.S. Patent 2007. 0108101 A1.

75. Greaney M.A., Wang K., Bielenberg J.R., Hissong D.W. Electrodesulfurization of heavy oils using a divided electrochemical cell // WO. 2009. 082456 A1.
76. Schucker R.C. Electrochemical oxidation of sulfur compounds in Naphtha. U.S. Patent. 2001. 6274026 B1.
77. Schucker R.C., Baird W.C. Electrochemical oxidation of sulfur compounds in Naphtha using ionic liquids. U.S. Patent 2002. 6338788 B1.
78. Greaney M.A., Wang K., Wang F.C. Electrochemical treatment of heavy oil feedstocks followed by caustic extraction or thermal treatment. U.S. Patent 2009. 0159503 A1.
79. Greaney M.A., Wright C.A., McConnachie J.M., Freund H., Wang K. Electrodesulfurization of heavy oils. U.S. Patent 2009. 0159500 A1.
80. Greaney M.A., Wang K., Wang F.C. Partial electrochemical hydrogenation of sulfur containing feedstreams followed by sulfur removal // WO. 2009. 082467.
81. Dai Y., Qi Y., Zhao D., Zhang H. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel // Fuel Process Technology. 2008. V. 89. P. 927 – 932.
82. Mei H., Mei B.W., Yen T.F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization // Fuel. 2003. V. 82. P. 405 – 414.
83. Wu Z., Ondruschka B. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application // Ultrason Sonochem. 2010. V. 17. P. 1027 – 1032.
84. Etemadi O., Yen T.F. Selective adsorption in ultrasound-assisted oxidative desulfurization process for fuel cell reformer applications // Fuel. 2007. V. 21. P. 2250 – 2257.
85. Wan M.W., Yen T.F. Enhance efficiency of tetraoctylammonium fluoride applied ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) process // Appl. Catal. A. 2007. V. 319. P. 237 – 245.
86. Chen S.S., Yen T.F. Use of ionic liquids as phase transfer catalyst for deep oxygenative desulfurization // Energy Fuels. 2008. V. 22. P. 1400 – 1401.

87. Hirai T., Ogawa K., Komasaawa I. Desulfurization process for dibenzothiophenes from light oil by photochemical reaction and liquid-liquid extraction // *Ind Eng Chem Res.* 1996. V. 35. P. 586 – 589.
88. Hirai T., Shiraishi Y., Komasaawa I. Desulfurization process for light oil by photochemical reaction and liquid-liquid extraction:removal of benzothiophenes and alkyl sulfides // *J. Chem Eng Jpn.* 1997. V. 30. P. 173 – 175.
89. Hirai T., Shiraishi Y., Ogawa K., Komasaawa I. Effect of photosensitizer and hydrogen peroxide on desulfurization of light oil by photochemical reaction and liquid-liquid extraction // *Ind Eng Chem Res.* 1997. V. 36. P. 530 – 533.
90. Abdel-Wahab A., Gaber A. TiO₂-photocatalytic oxidation of selected heterocyclic sulfur compounds // *J. Photochem Photobiol A.* 1998. V. 114. P. 213 – 218.
91. Matsuzawa S., Tanaka J., Sato S., Ibusuki T. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO₂ effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation // *J. Photochem Photobiol A.* 2002. V. 149. P. 183 – 189.
92. Robertson J., Bandosz T.J. Photooxidation of dibenzothiophene on TiO₂ /hectorite thin films layered catalyst // *J. Colloid Interface Science.* 2006. V. 299. P. 125 – 135.
93. Juan Z., Zhao D.S., Liyana Y., Yongbo L. Photocatalytic oxidation dibenzothiophene using TS-1 // *Chem Eng J.* 2010. V. 156. P. 528 – 531.
94. Siddiqui M.N., Alhooshani K.R., Gondal M.A. Non-catalytic deep desulfurization of model fuel oil // *Prepr Pap Am Chem Soc Div Fuel Chem.* 2012. V. 57. P. 764 – 765.
95. Conte V., Bortolini O. *The Chemistry of Peroxides – Transition Metal Peroxides. Synthesis and Role in Oxidation Reactions.* Wiley Interscience. 2005.
96. Bortolini O., Furio F., Yodena G., Scardellato C. Metal catalysis in oxidation by peroxides. Part II. Kinetics and mechanism of molybdenum-catalyzed oxidation of sulfides and alkenes with hydrogen peroxide // *Journal of Molecular Catalysis.* 1981. V. 11. P. 107 – 118.

97. Amato G., Arcoria A., Paolo F., Tomaselli G.A. Oxidations with peroxotungsten complexes: rates and mechanism of stoichiometric olefin epoxidations // *Journal of molecular catalysis*. 1986. V. 37. P. 165 – 175.
98. Bortolini O., Conte V. // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2005. V. 99. P. 1549 – 1557.
99. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 1. С. 1 – 4.
100. Рахманов Э. В., Баранова С. В., Ван Цзысяо, Тараканова А.В., Кардашев С.В., Акопян А.В., Анисимов А.В.. Окислительное обессеривание пероксидом водорода смесей, моделирующих дизельное топливо, с использованием азакраун-эфиров // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 4. С. 318 – 324.
101. Yazu K. et al. Oxidative Desulfurization of Diesel Oil with H₂O₂ in the Presence of Acid Catalyst in Diesel Oil / Acetic Acid Biphasic System // *Chemistry letters*. 2004. V. 33. P. 1306 – 1307.
102. Рахманов Э.В., Чжун Синянь, Тараканова А.В., Анисимов А.В., Акопян А.В., Балеева Н.С. Синтез и каталитические свойства инденильных пероксокомплексов ниобия // *Журнал общей химии*. 2012. Т.82. № 6. С. 960 – 963.
103. Bigi F., Nimal Gunaratne H.Q., Quarantelli C., Seddon K. R. Chiral ionic liquids for catalytic enantioselective sulfide oxidation // *C. R. Chimie*. 2011. V. 14. P. 685 – 687.
104. Earle M. J., McCormac P. B., Seddon K. R. Diels–Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures // *Green Chem*. 1999. V. 1. P. 23 – 25.
105. Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H. Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids // *J. Am. Chem. Soc*. 2005. V. 127. P. 2398 – 2399.

106. Pitchen Ph., Kagan H.B. Chemoselective methyltrioxorhenium (VII)-catalyzed sulfoxidations with hydrogen peroxide // *Tetrahedron Letters*. 1984. V. 25. № 10. P. 1049 – 1052.
107. Акопян А.В., Рахманов Э.В., Григорьев Д.А., Рыжов М.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В. Стереоселективное окисление метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей // *Журнал общей химии*. 2014. Т.84. № 7. С. 1105–1112.
108. Wang L., Sun B., Yang F.H., Yang R.T. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by π -complexation and carbon adsorbents // *Chemical Engineering Science*. 2012. V. 73. P. 208 – 217.
109. Аладышева Э.З. Гидроочистка бензина каталитического крекинга // *Химия и технология топлив и масел*. 1988. № 3. С. 34.
110. Matsuzawa S., Tanaka J., Sato S., Takashi I. // *J. Photochem.Photobiol. A*. 2002. V. 149. P. 183.
111. Акопян А.В., Иванов Е.В., Поликарпова П.Д., Тараканова А.В., Рахманов Э.В., Полякова О.А., Анисимов А.В., Винокуров В.А., Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного топлива с высоким содержанием олефинов // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 5. С. 426 – 429.
112. Анисимов А.В., Кардашев С.В., Акопян А.В., Теренина М.В., Поликарпова П.Д., Винокуров В.А., Караханов Э.А. Снижение содержания серы в жидких продуктах, получаемых экстракцией горючего сланца // *Химия твердого топлива*. 2015. № 5. С. 59 – 60.
113. Pines D.S., Reckhow D.A. Effect of dissolved cobalt(II) on the ozonation of oxalic acid // *Environmental Science Technology*. 2002. V. 36. P. 4046 – 4051.
114. Escandar G., Salas J., Sierra M. Interaction of divalent metal ions with d-gluconic acid in the solid phase and aqueous solution // *Polyhedron*. 1996. V. 15. № 13. P. 2251 – 2261.
115. Johan T., Williams D. Formation constants for citrate-, folic acid-, gluconate and succinate-proton, manganese (II), and zinc (II) systems: relevance

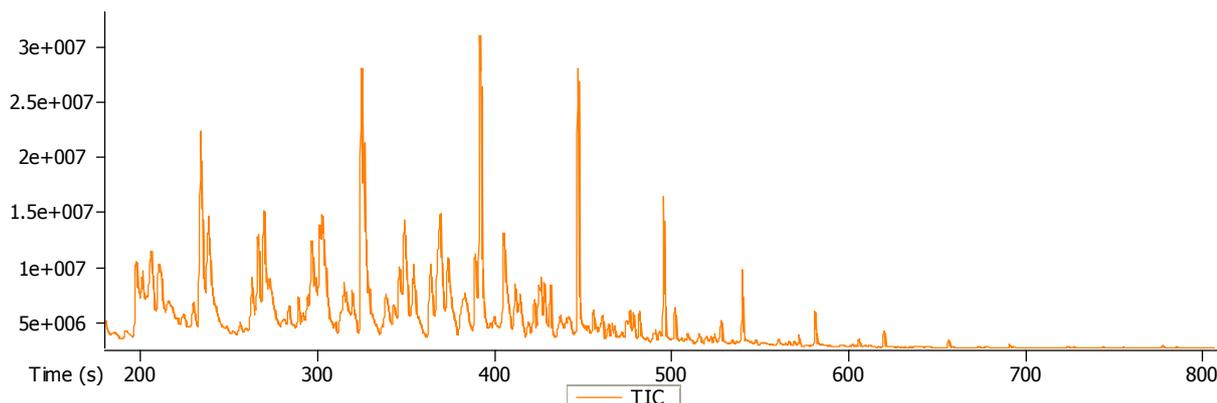
- to absorption of dietary manganese, zinc and iron // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1977. V. 39. № 2. P. 367 – 369.
116. Shaabani A., Mirzaei P., Naderi S. Green oxidations. The use of potassium permanganate supported on manganese dioxide // *Tetrahedron*. 2004. V. 60. P. 11415 – 11420.
117. Lai S., Lee D. Lewis acid assisted permanganate oxidations // *Tetrahedron*. 2002. V. 58. P. 9879 – 9887.
118. Лермонтов С.А., Малкова А.Н., Юркова Л.Л., Казаченко В.П. Сульфатированный оксид алюминия в реакции олигомеризации гексена-1 и циклогексена // *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*. 2013. Т. 4. С. 113 – 119.
119. Delphine C. B., Levillain B.J., Guillen F., Plaqueventb J., Gaumonta A. Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents. Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis // *Tetrahedron Asymmetry*. 2005. V. 16. P. 3921 – 3945.
120. Гришина Е.П., Груздев М.С., Червонова У.В. Модифицированный синтез бромида 1-бутил-3-метил-N,N'-имидазола // 2009. Т. 52. № 10. С. 94 – 97.

6 Приложение

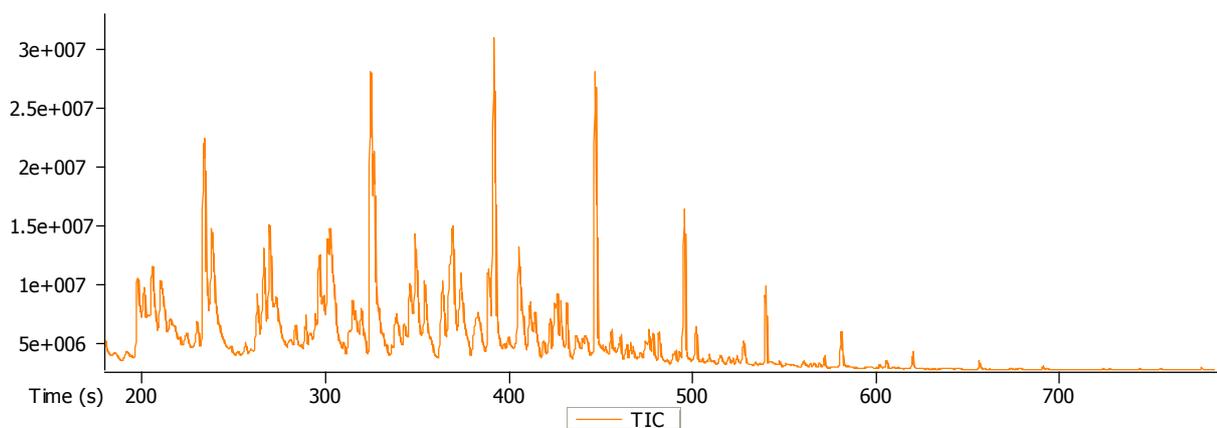
Приложение 1

Хроматомасс-спектрометрический анализ прямогонной бензиновой фракции до и после окислительного обессеривания

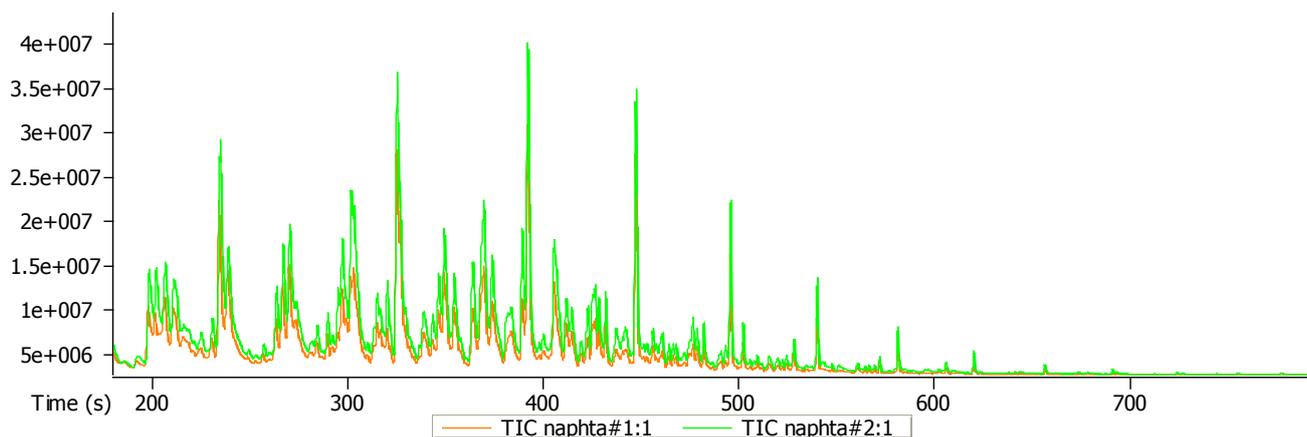
Хроматограмма образца №1 (обессеренный)



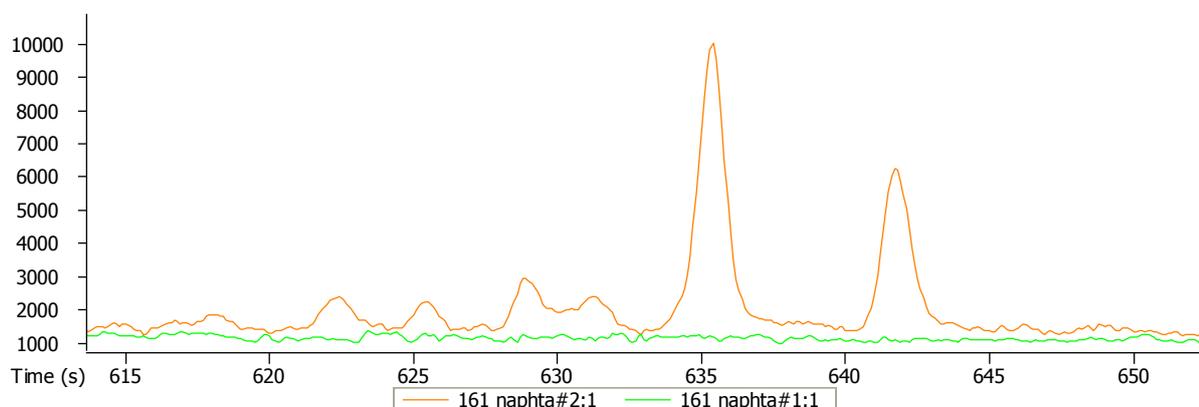
Хроматограмма образца №2 (исходный)



Хроматограммы образцов №1 + №2



Фрагмент хроматограмм образцов №1 и №2, построенных по
характеристическому иону для алкилбензо[б]тиофенов m/z 161



Содержание серосодержащих соединений в образцах бензина относительно
нафталина

Peak #	Name	R.T. (s)	Quant Masses	№ 2 (исх)	№ 1 (очищ)
1	Thiophene, tetrahydro-2,5-dimethyl-, trans-	311.7	101	3.6	-
2	Thiophene, tetrahydro-2,5-dimethyl-, cis-	314.9	101	3.8	-
3	trans-2-Ethyl-3-methylthiophane	381.2	101	10.2	-
4	cis-2-Ethyl-3-methylthiophane	384.019	101	9.0	-
5	Naphthalene	493.1	128	100.0	100.0
6	Benzo[b]thiophene, -ethyl-	599	147	2.6	-
7	Benzo[b]thiophene, C3	622.369	161	0.3	-
8	Benzo[b]thiophene, C3	625.486	161	0.2	-
9	Benzo[b]thiophene, C3	628.903	161	0.4	-
10	Benzo[b]thiophene, C3	631.22	161	0.3	-
11	Benzo[b]thiophene, C3	635.4	161	2.0	-
12	Benzo[b]thiophene, C3	641.8	161	1.2	-

Образец №2 (исходный)

Peak #	Name	R.T. (s)	%%
1	Cyclopentane, 1,3-dimethyl-	180.4	0.002

2	Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-	185.8	0.026
3	Hexane, 2,3-dimethyl-	192.2	0.196
4	Pentane, 3-ethyl-2-methyl-	193.5	0.055
5	3-Heptene, 2-methyl-	195.3	0.022
6	Heptane, 2-methyl-	198.3	1.403
7	Toluene	201.8	1.779
8	Hexane, 2,3,4-trimethyl-	205.7	0.401
9	Hexane, 3,4-dimethyl-	206.7	1.441
10	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	210.9	1.185
11	Cyclohexane, 1,2-dimethyl-	212	0.809
12	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-	216.3	0.626
13	Cyclohexane, 1,1-dimethyl-	218.8	0.154
14	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	221.3	0.046
15	Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl-	225.1	0.278
16	Cyclohexane, 1,2-dimethyl-	230.6	0.363
17	Octane	234.6	3.274
18	1-Hexene, 5,5-dimethyl-	238.7	2.611
19	3-Hexene, 2,3-dimethyl-	243	0.339
20	2,4-Dimethyl-1-heptene	249.3	0.073
21	Hexane, 2,2,3-trimethyl-	252.9	0.045
22	Cyclohexane, ethyl-	255.8	0.010
23	Heptane, 2,4-dimethyl-	257	0.152
24	Cyclopentane, 1,1,3,3-tetramethyl-	259.9	0.039
25	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	262.4	0.042
26	Heptane, 2,6-dimethyl-	263.5	0.693
27	Cyclohexane, ethyl-	267	1.494
28	Heptane, 2,5-dimethyl-	270	2.221
29	Cyclopentane, 1,1,3,4-tetramethyl-	270.3	2.234
30	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	274	1.152
31	trans-1,3-Diethylcyclopentane	276.3	0.318
32	Hexane, 3-ethyl-2-methyl-	280.8	0.071
33	cis-1,3-Diethylcyclopentane	282	0.128

34	Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-	284.4	0.348
35	Cyclopropane, butyl-	287.2	0.013
36	Cyclohexane, 1,3,5-trimethyl-	287.4	0.022
37	Hexane, -ethyl-	289.7	0.373
38	Hexane, -ethyl-	292.1	0.112
39	Ethylbenzene	295	0.463
40	Octane, -methyl-	297.4	1.347
41	Pentalene, octahydro-	299.1	0.172
42	Octane, -methyl-	299.5	0.172
43	p+m-Xylene	301.6	1.766
44	Octane, -methyl-	303	2.268
45	Decene	304.3	1.200
46	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-	304.5	0.730
47	Decane, 2,5-dimethyl-	304.9	0.567
48	Phenylethyne	307.6	0.015
49	Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-	308.3	0.009
50	Cyclohexane, 1,1,2-trimethyl-	310.2	0.074
51	Thiophene, tetrahydro-2,5-dimethyl-, trans-	311.7	0.001
52	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-, trans-	313.4	0.268
53	Thiophene, tetrahydro-2,5-dimethyl-, cis	314.9	0.001
54	Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, trans-	316.7	0.511
55	Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-, cis-	318.4	0.185
56	o-Xylene	320.1	0.779
57	Nonane	325.1	3.121
58	Octane, 2-methyl-	326.7	2.229
59	4-Nonene, 2,3,3-trimethyl-	328.2	0.329
60	3,5-Dimethyl-3-heptene	329.6	0.440
61	Cyclohexane, C3	331.8	0.041
62	Alkene	333.2	0.033
63	Decane, 4-methyl-	333.5	0.033
64	1H-Indene, octahydro-	338.6	0.781
65	Cyclohexane, propyl-	339.1	0.360

66	Cyclohexane, 1,1,3,5-tetramethyl-	341.1	0.021
67	Hexane, 4-ethyl-2-methyl-	343.1	0.266
68	Benzene, C3	343.5	0.266
69	Heptane, 2,4,6-trimethyl-	346	0.901
70	Cyclohexane, propyl-	346.3	0.901
71	Octane, 2,6-dimethyl-	349.3	1.963
72	Cyclohexene, 3-(2-methylpropyl)-	352.4	0.007
73	Octane, 2,6-dimethyl-	353.1	0.042
74	Alkane	354.3	0.993
75	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, cis-	354.6	0.993
76	Pentalene, octahydro-1-methyl-	357.7	0.194
77	Benzene, propyl-	363.5	0.450
78	Cyclooctane, 1,4-dimethyl-, trans-	364.2	1.215
79	Alkane	368	0.853
80	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	368.9	1.674
81	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	369.4	2.302
82	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	373.2	0.859
83	Alkane	374	1.277
84	Dihydromyrcene	375.5	0.647
85	Menthene	376.3	0.255
86	Decene	377.7	0.099
87	Benzene, C3	380.7	0.192
88	trans-2-Ethyl-3-methylthiophane	381.2	0.003
89	Cyclohexane, C4	381.7	0.615
90	Cyclohexane, C4	383.2	1.000
91	Cyclohexane, C4	383.9	1.000
92	cis-2-Ethyl-3-methylthiophane	384.019	0.003
93	Alkene	384.4	0.324
94	1,1,3,3,5-Pentamethylcyclohexane	384.8	0.225
95	Cyclohexene, C3	385.7	0.089
96	Benzene, C3	389.1	1.528
97	Cyclohexane, C4	390.5	0.102

98	Decane	392.1	4.249
99	Decene	393	0.912
100	Diisoamylene	395.5	0.035
101	Benzene, C4	397.7	0.079
102	Dodecadiene	398	0.079
103	Benzene, C4	399.6	0.180
104	9-Methylbicyclo[3.3.1]nonane	402.4	0.002
105	Alkane	405.4	1.345
106	Benzene, C4	406	1.401
107	Benzene, C3	406.7	0.925
108	Alkane	408.4	0.190
109	Cyclohexane, C4	411.4	0.704
110	Alkane	411.9	0.704
111	Cyclopentane, C5	413.5	0.114
112	Alkane	414.6	0.797
113	Benzene, C4	415.9	0.122
114	1,9-Tetradecadiene	416.4	0.060
115	Cyclohexane, C3	418.9	0.215
116	Alkane	421.7	0.078
117	Benzene, C4	422	0.135
118	Benzene, C4	422.8	0.509
119	Cyclohexane, C2	423.3	0.078
120	Alkane	424.8	0.240
121	Benzene, C4	425.3	0.734
122	Benzene, C4	425.6	0.627
123	Alkane	426.5	0.741
124	Benzene, C4	426.8	0.739
125	Alkane	428.4	0.655
126	Benzene, C4	431.8	0.498
127	Alkane	433.6	0.004
128	1,4-Undecadiene	435.7	0.026
129	4-Decene, 6-methyl-	436.1	0.058

130	Benzene, C4	437	0.410
131	Cyclohexane, alkyl	437.3	0.224
132	Benzene, C4	438.1	0.181
133	Benzene, -butenyl-	439.8	0.065
134	Cyclohexane, C5	440.3	0.215
135	Benzene, C4	441.6	0.480
136	Benzene, -butenyl-	442.9	0.109
137	Cyclohexane, C5	443.3	0.063
138	Benzene, C4	445.3	0.014
139	Undecane	447.4	2.680
140	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	448.1	0.438
141	Alkene	448.5	0.173
142	Benzene, C5	449.8	0.078
143	Benzene, C5	451.4	0.041
144	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	452.6	0.071
145	Benzene, C4	453	0.071
146	Alkene	453.3	0.071
147	Benzene, C5	454.4	0.001
148	Alkene	455.6	0.068
149	Alkane	456.2	0.261
150	Benzene, C5	456.9	0.026
151	Benzene, C5	457.7	0.133
152	Benzene, C5	458.3	0.040
153	Alkane	459.2	0.034
154	Cyclohexane, alkyl	459.5	0.068
155	Benzene, C5	460	0.219
156	Benzene, pentyl-	460.4	0.219
157	Alkane	461.1	0.239
158	Dodecene	463.5	0.028
159	1H-Indene, 1-ethyl-2,3-dihydro-1-methyl-	464	0.176
160	Alkene	464.5	0.160
161	Benzene, C6	464.8	0.033

162	Cyclohexane, pentyl-	466.5	0.142
163	4-tert-Butyltoluene	467.4	0.024
164	Benzene, C5	467.9	0.147
165	Cyclopentane, 2-propenyl-	468.1	0.147
166	trans-1,3-Diethylcyclopentane	468.3	0.147
167	1H-Indene, 1-ethyl-2,3-dihydro-1-methyl-	469.4	0.015
168	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	470	0.007
169	Benzene, C5	471.3	0.021
170	Benzene, C5	471.8	0.104
171	Alkane	472.1	0.094
172	Benzene, alkenyl	472.3	0.095
173	Alkane	474.3	0.070
174	Alkane	474.9	0.236
175	Benzene, C5	475.5	0.251
176	1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	475.8	0.081
177	Benzene, C5	476.5	0.463
178	Alkane	476.8	0.463
179	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C2	477.2	0.081
180	Benzene, C5	478	0.046
181	Alkane	478.8	0.322
182	Benzene, C5	479.9	0.021
183	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-C2	481.9	0.391
184	Benzene, C5	482.9	0.086
185	Benzene, C5	483.7	0.037
186	Benzene, C5	486.5	0.040
187	Alkane	489.8	0.097
188	Cyclohexane, C4	491.1	0.112
189	Benzene, C6	492.9	0.201
190	Naphthalene	493.1	0.032
191	Benzene, C6	494.8	0.079
192	Dodecane	495.8	1.425
193	Alkene	496.3	0.339

194	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	496.8	0.085
195	Benzene, C6	497.6	0.019
196	Benzene, alkenyl	498.7	0.044
197	Benzene, C6	500.4	0.023
198	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,8-dimethyl-	500.6	0.023
199	Alkane	502.2	0.359
200	Benzene, C6	502.6	0.118
201	Benzene, C6	503.2	0.033
202	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5-trimethyl-	505.4	0.045
203	Alkane	505.7	0.045
204	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-	507.4	0.049
205	Benzene, C6	507.7	0.049
206	Cyclohexane, 2-butyl-1,1,3-trimethyl-	509.5	0.118
207	Benzene, C6	510	0.032
208	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	511.7	0.045
209	Benzene, C5	514.9	0.042
210	Cyclohexane, hexyl-	515.5	0.192
211	Naphthene	516.1	0.023
212	Cyclopentane, ethyl-	516.4	0.049
213	Benzene, C6	518	0.000
214	Alkane	519.3	0.035
215	Naphthene	519.6	0.008
216	Alkane	520.2	0.122
217	Benzene, alkenyl	520.6	0.023
218	Alkane	522.2	0.066
219	Naphthene	522.4	0.004
220	Alkane	524.3	0.098
221	Benzene, C6	524.9	0.026
222	Alkane	528.3	0.294
223	Benzene, alkenyl	528.6	0.294
224	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-	529.8	0.024
225	Alkane	531.3	0.007

226	Benzene, C6	531.7	0.007
227	Benzene, C6	535.8	0.003
228	Cyclopentane, C4	536.9	0.015
229	Tridecane	540.1	0.692
230	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-	542.3	0.041
231	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1-dimethyl-	542.6	0.057
232	Naphthalene, 2-methyl-	543.3	0.083
233	Alkane	544.9	0.021
234	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,2-dimethyl-	545.9	0.002
235	Alkane	547.9	0.045
236	Naphthalene, 1-methyl-	551	0.060
237	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-	552.9	0.040
238	Benzene, C6	553.8	0.007
239	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,5-trimethyl-	556.5	0.010
240	Benzene, C6	558.6	0.001
241	Heptylcyclohexane	560.5	0.035
242	Alkene	560.9	0.087
243	Alkane	561.2	0.087
244	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,6-dimethyl-	564.3	0.036
245	Alkane	566.5	0.038
246	Alkane	569.5	0.057
247	Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	570	0.016
248	Benzene, C7	571.8	0.109
249	Alkane	572.1	0.109
250	Biphenyl	578.6	0.000
251	Tetradecane	581.4	0.343
252	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-	583.9	0.006
253	Alkane	587.7	0.006
254	Naphthalene, C2	589.4	0.014
255	Benzene, C7	594.5	0.003
256	Naphthalene, C2	595.5	0.028
257	Naphthalene, C2	596.9	0.029

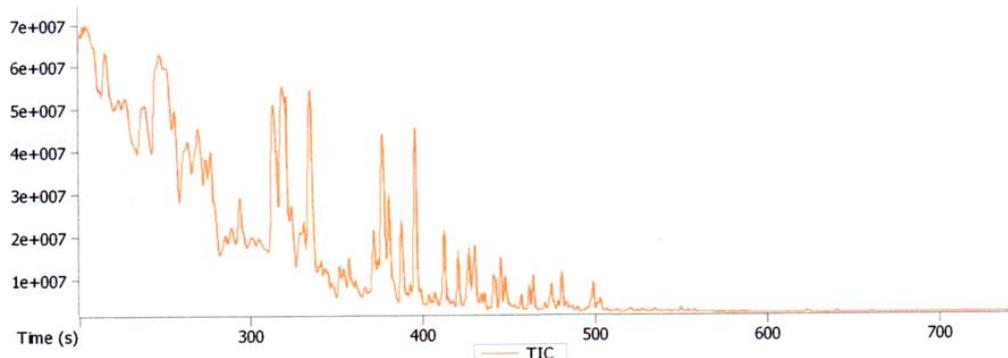
258	Diene	598	0.003
259	Benzo[b]thiophene, 7-ethyl-	599	0.001
260	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	599.7	0.002
261	Alkane	602.2	0.032
262	Cyclohexane, octyl-	602.5	0.021
263	Naphthalene, C2	603.7	0.003
264	Alkane	604.3	0.011
265	Naphthalene, C2	605	0.004
266	Naphthalene, C2	605.4	0.015
267	Alkane	606	0.084
268	Alkane	609.2	0.016
269	Naphthalene, C3	609.6	0.016
270	Benzene, C6	610	0.014
271	Benzene, octyl-	610.5	0.008
272	Alkane	613.3	0.007
273	Pentadecane	620.2	0.179
274	Benzo[b]thiophene, C3	622.369	0.000
275	Benzo[b]thiophene, C3	625.486	0.000
276	Naphthalene, C3	628.3	0.002
277	Benzo[b]thiophene, C3	628.903	0.000
278	Benzo[b]thiophene, C3	631.22	0.000
279	Naphthalene, C3	632.7	0.000
280	Benzo[b]thiophene, C3	635.4	0.001
281	Naphthalene, C3	636.5	0.003
282	Naphthalene, C3	638.5	0.005
283	Benzo[b]thiophene, C3	641.8	0.000
284	Alkane	643.6	0.009
285	Naphthalene, C3	644.7	0.014
286	Alkane	646.3	0.007
287	Naphthalene, C3	651	0.004
288	Benzene, C6	651.1	0.004
289	Hexadecane	656.7	0.073

290	Alkane	673.9	0.019
291	Alkane	678.7	0.019
292	Heptadecane	691.3	0.038
293	Alkane	693.4	0.019
294	Octadecane	724.2	0.014
295	Alkane	727.5	0.009
296	Alkane	744.1	0.006
297	Nonadecane	755.5	0.009
			100.000

Приложение 2

Хроматомасс-спектрометрический анализ бензиновой фракции каталитического крекинга вакуумного газойля (35-225^oC)

До 70^oC



Peak #	Name	R.T. (s)	
1	Hexene, -methyl-	200.3	0.054
6	Hexane, -methyl-	202.2	0.039
8	Cyclopentene, C2	202.8	0.245
15	Alkane	205.8	0.541
16	Alkene	206.2	0.541
18	Diene	211.3	0.003
26	Cyclohexane, methyl-	216.3	0.889
33	Cyclopentane, ethyl-	224.1	0.310
37	Cyclopentene, -dimethyl-	228.9	0.416
38	Disulfide, dimethyl?	230.1	0.138
39	Alkene	232	0.038
41	Cyclopentadiene, -dimethyl-	234.1	0.000
44	Diene	237.4	0.971
45	Naphthene	238.1	1.209
46	Naphthene	239.1	3.151
52	Alkane	247.2	4.750
54	Toluene	249.6	8.169
59	Alkane	252.3	2.145
60	Benzene, C4	252.6	1.976
63	Cyclohexane, -dimethyl-	256.1	1.525
64	Thiophene, -methyl-	256.5	0.887
69	Cyclopentane, alkyl	260.6	0.363
70	Alkene	261.3	0.779
73	Alkene	263.7	3.600
75	Diene	267	0.682
78	Alkene	269.2	1.313
79	Alkane	269.7	1.605
82	Diene	272.8	0.205
84	Alkene	274	1.298
89	Cyclopentene, C3	277.1	1.585
91	Alkene	279.3	0.659
97	Alkane	284.7	0.135
98	Cyclopentane, C3	285.6	0.446
100	Cyclohexene, -dimethyl-	287.9	0.179
108	Alkane	294	1.253
110	Naphthene	296.3	0.152
126	Ethylbenzene	313.1	5.385
133	m+p-Xylene	318.3	8.071

141	Naphthene	322.4	0.001
143	Cyclohexane, C3	323.6	1.294
144	Thiophene, -dimethyl-	324	0.509
148	Alkene	328.2	0.283
149	Alkene	329.1	0.770
153	Thiophene, -dimethyl-	331.4	1.074
159	o-Xylene	334.8	5.783
162	Alkane	336.2	0.655
168	Alkene	340.7	0.282
169	Dimethylthiophene	341.2	0.282
170	Diene	341.8	0.039
171	Cyclohexane, C3	343.1	0.242
173	Alkene	344.9	0.192
176	Alkene	346.8	0.026
177	Alkane	347.2	0.175
179	Alkene	348.4	0.046
180	Butenylcyclopentane	349.1	0.008
186	Benzene, C3	353.7	0.505
187	Alkane	354.2	0.505
188	Cyclohexene, C3	354.6	0.257
189	Alkane	355.3	0.118
191	Alkane	357.3	0.529
192	Alkene	357.7	0.422
193	Cyclopentane, butyl-	358.9	0.088
194	Alkane	359.4	0.086
197	Alkene	361	0.244
204	Alkene	366.4	0.122
205	Cyclopentene, alkyl	366.8	0.036
211	Alkene	371.3	1.489
212	Benzene, C3	371.7	1.008
215	Alkane	374.2	0.376
220	Benzene, C3	376.7	4.407
222	Alkane	379.4	0.094
225	Benzene, C3	380.6	1.886
233	Benzene, C3	387.6	1.528
235	Thiophene, C3	388.9	0.200
236	Alkene	390.9	0.140
238	Alkene	392.8	0.150
240	Cyclopentane, alkenyl	394.3	0.139
242	Nonane	395.6	1.518
243	Benzene, C3	396	1.682
248	Alkene	399.1	0.095
249	Benzene, C3	399.5	0.038
255	Benzene, C4	403.3	0.145
256	Alkene	403.7	0.145
258	Benzene, C4	405.2	0.034
259	Thiophene, C3	406.9	0.226
262	Alkane	408.4	0.030
264	Benzene, C4	410.6	0.050
268	Benzene, C4	412.5	1.405
272	Alkane	415	0.131
275	Cyclohexane, alkyl	416.7	0.003
277	Alkane	417.6	0.053
278	Cyclopentane, alkyl	417.9	0.053

281	Indane	420.6	0.771
287	Alkane	424.2	0.012
289	Indene	425.5	0.167
291	Benzene, C4	426.8	1.107
297	Benzene, C4	430.5	1.405
301	Benzene, C4	433.1	0.012
302	Thiophene, C2	433.6	0.041
303	Alkane	434.1	0.141
305	Benzene, C4	435.9	0.173
308	Alkene	438.5	0.019
309	Thiophene, C2	438.8	0.019
312	Benzene, C4	441.1	0.426
313	Alkene	441.6	0.379
314	Benzene, C4	441.9	0.348
315	Thiophene, C2	442.8	0.042
316	Dimethylstyrene	444.2	0.040
317	Benzene, alkenyl	444.8	0.188
318	Benzene, C4	445.4	0.746
320	Indan, -methyl-	447.8	0.559
322	Alkane	448.9	0.119
323	Benzene, C4	449.4	0.050
324	Alkane	450.5	0.064
325	Thiophene, C2	450.8	0.026
327	Benzene, alkenyl	452.6	0.006
328	Benzene, C5	453.2	0.036
329	Benzene, C5	454.3	0.009
330	Benzene, C5	454.6	0.009
334	Benzene, C4	457.1	0.197
335	Alkane	457.5	0.197
337	Benzene, C5	459.5	0.000
340	Benzene, C5	461.8	0.349
342	Menthatriene	462.9	0.019
344	Benzene, C4	464.1	0.461
347	Alkane	466	0.007
350	Benzene, C4	468	0.013
351	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	468.3	0.013
354	Amylcyclohexane	470.2	0.005
355	Benzene, C5	471	0.075
357	Thiophene, alkyl	472.5	0.002
359	Benzene, C5	473.6	0.072
361	1H-Indene, 2,3-dihydro-methyl-	474.8	0.492
363	Alkane	476	0.061
365	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	476.9	0.008
367	Alkane	478.3	0.087
368	Benzene, C5	478.5	0.088
369	Indan, -methyl-	479.2	0.008
370	Benzene, alkenyl	480.3	0.173
371	1H-Indene, 2,3-dihydro-methyl-	480.6	0.558
372	Benzene, C4	480.9	0.558
377	Alkane	483.8	0.116
378	Benzene, C5	484	0.134
380	Benzene, C5	485.5	0.024
383	Benzene, C5	486.6	0.054
384	Benzene, C5	487	0.051

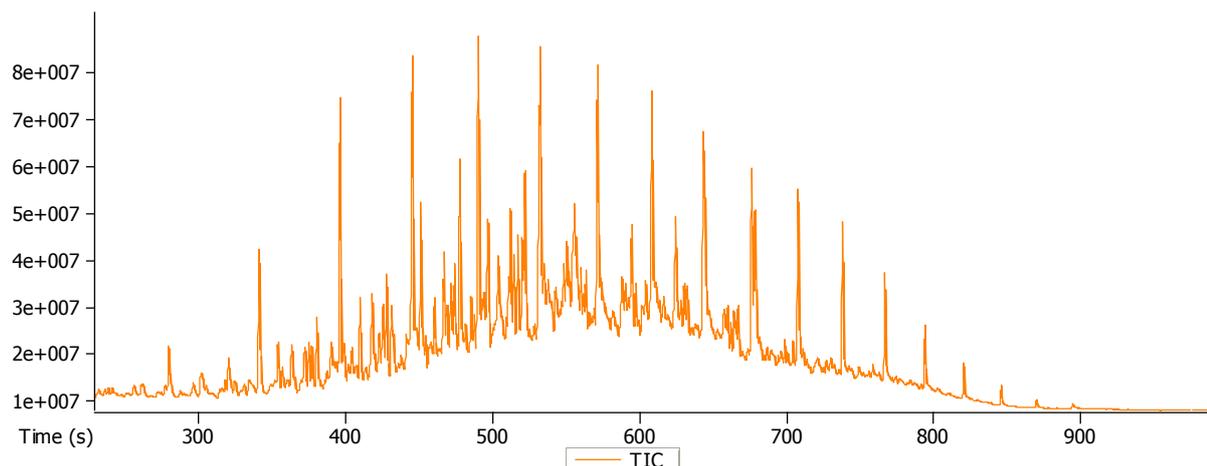
388	Benzene, C5	490	0.058
392	Benzene, C6	494.2	0.006
393	Naphthene	494.7	0.006
394	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	495.5	0.015
396	Benzene, C5	496.6	0.009
397	Alkane	497.3	0.050
398	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	497.8	0.129
399	Naphthalene	499	0.351
400	Benzene, C5	499.7	0.043
401	Benzene, C5	501.3	0.073
402	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	501.9	0.020
403	Benzene, C5	502.5	0.035
404	Benzo[b]thiophene	503.2	0.178
405	Benzene, alkenyl	503.4	0.178
407	Benzene, C6	506.1	0.001
408	Benzene, C5	507.1	0.028
409	Alkane	507.8	0.005
411	1H-Indene, 2,3-dihydro-trimethyl-	509.9	0.004
414	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-dimethyl-	512.3	0.007
416	Benzene, C6	513.1	0.032
417	Benzene, C4	513.4	0.032
418	1H-Indene, 2,3-dihydro-trimethyl-	515	0.002
422	Benzene, C6	518.3	0.009
423	1H-Indene, -ethyl-2,3-dihydro-	519.5	0.029
424	Benzene, alkenyl	519.7	0.029
427	Benzene, alkenyl	520.9	0.045
434	Alkane	526.4	0.003
435	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	527.6	0.049
436	Benzene, C6	528.1	0.017
438	Benzene, C6	529	0.003
439	Alkane	529.6	0.006
440	Naphthalene, 1,2-dihydro-methyl-	530	0.002
442	Benzene, C6	531.9	0.002
443	Benzene, C6	532.6	0.009
445	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	534.3	0.050
446	Alkane	534.6	0.050
447	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-methyl-	535.6	0.006
448	Benzene, C6	536.8	0.007
450	Naphthalene, -ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	537.8	0.006
451	Alkane	538.2	0.003
453	1H-Indene, -ethyl-2,3-dihydro-methyl-	540.6	0.006
454	Benzene, alkyl	541.5	0.005
455	Alkane	542.2	0.007
456	1H-Indene, 2,3-dihydro-dimethyl-	543.2	0.010
462	1H-Indene, 2,3-dihydro-trimethyl-	546.8	0.012
463	Methylbenzothiophene	547.4	0.010
464	Naphthalene, 2-methyl-	549.9	0.079
465	Benzo[b]thiophene, -methyl-	550.3	0.027
468	1H-Indene, 2,3-dihydro-trimethyl-	551.6	0.001
469	Alkane	552.4	0.002
470	Benzo[b]thiophene, -methyl-	553.9	0.024
471	Alkane	554.2	0.017
474	Methylbenzothiophene	557.3	0.008
475	Naphthalene, 1-methyl-	558	0.040

476	Alkane	558.2	0.024
478	1H-Indene, 2,3-dihydro-propyl-	560.5	0.000
479	Alkane	561.3	0.007
480	Alkane	562.6	0.004
481	1H-Indene, 2,3-dihydro-propyl-	562.8	0.004
482	1H-Indene, -ethyl-2,3-dihydro-methyl-	567.3	0.001
483	Naphthalene, C2	592.2	0.000
485	Naphthalene, C2	596.7	0.000
486	Naphthalene, C2	603.1	0.000
489	Alkane	623.7	0.027
492	Alkane	640.4	0.019
493	Alkane	647.5	0.003
494	Alkane	660.8	0.011
496	Alkane	696	0.005
497	Alkane	701.9	0.008
498	Alkane	716.2	0.009
			100.000

Приложение 3

Хроматомасс-спектрометрический анализ прямогонной дизельной фракции (240 - 345°C)

Хроматограмма образца дизельного топлива



Peak #	Name	R.T. (s)	%%
1	Heptane, 2,6-dimethyl-	232.4	0.10
2	Cyclohexane, ethyl-	238.9	0.06
3	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	241.7	0.08
4	Ethylbenzene	256.4	0.15
5	Octane, 2-methyl-	256.9	0.15
6	Octane, 3-methyl-	261.3	0.06
7	p+m -Xylene	262.3	0.20
8	Cyclohexane, 1-ethyl-4-methyl-	275.1	0.03
9	o-Xylene	277.6	0.12
10	Nonane	280	0.62
11	Hexane, 4-ethyl-2-methyl-	295.4	0.02
12	Cyclohexane, -propenyl-	296.6	0.21
13	Cyclopentane, 1,1'-ethylidenebis-	296.8	0.10

14	Benzene, C3	297.3	0.09
15	Alkane	301.7	0.10
16	Cyclopentane, butyl-	303.4	0.13
17	Alkane	305.7	0.16
18	Benzene, C3	316.1	0.11
19	Alkane	318.5	0.13
20	Cyclohexane, C4	321	0.56
21	Alkane	324.6	0.08
22	Benzene, C3	325.6	0.13
23	Diene	326.6	0.01
24	Benzene, C3	331.4	0.14
25	Alkene	334.5	0.27
26	Cyclohexane, C4	334.9	0.26
27	Cyclohexane, C4	336.3	0.06
28	Benzene, C3	340.8	0.16
30	Decane	341.7	1.64
31	Cyclohexane, C4	343.1	0.12
32	Benzene, C4	348.6	0.02
33	Alkane	349	0.04
34	Benzene, C4	349.7	0.07
35	Alkane	354.2	0.46
36	Benzene, C4	355.1	0.06
37	Benzene, C3	357	0.20
38	Alkane	357.4	0.20
39	Benzene, C4	358.2	0.02
40	Cyclopentene, alkyl	360.3	0.07
41	Cyclohexane, C4	363.3	0.20
42	Alkane	363.7	0.58
43	Cyclopentane, C4	364.1	0.58

44	Indane	365.5	0.13
45	Naphthene	369.8	0.11
46	Benzene, C4	370.6	0.03
47	Benzene, C4	372.4	0.55
48	Alkane	375.1	0.27
49	Benzene, C4	375.6	0.20
50	Alkane	377.5	0.34
51	1,1'-Bicyclopentyl	380.5	0.66
52	Benzene, C4	387.6	0.07
53	Naphthene	390.1	0.09
54	Naphthene	390.6	0.42
55	Benzene, C4	391	0.42
56	Naphthene	391.3	0.12
57	Benzene, -butenyl-	393	0.13
58	Undecane	396.4	2.38
59	Naphthene	398.3	0.09
60	Benzene, -methyl-butenyl-	398.7	0.15
61	Benzene, C4	401.8	0.15
62	1H-Indene, -2,3-dihydro-alkyl	402	0.15
63	Benzene, C5	404.2	0.32
64	Alkane	404.8	0.32
65	Benzene, C5	406.6	0.14
66	Benzene, C4	408.2	0.09
67	Alkane	409.9	0.73
68	1H-Indene, -2,3-dihydro-alkyl	413.5	0.07
69	Alkane	413.7	0.07
70	Benzene, C5	416.7	0.05
71	Naphthene	417.6	0.23
72	Naphthene	417.9	0.35

73	Naphthene	418.5	1.00
74	Benzene, alkenyl	419.6	0.06
75	Benzene, C5	420.2	0.15
76	Benzene, -butenyl-	421	0.02
77	Alkane	423	0.15
78	Alkane	423.7	0.47
79	Benzene, C5	425.2	0.15
80	Alkane	426	0.80
81	Benzene, C5	426.4	0.25
82	Benzene, C5	427.8	0.21
83	Alkane	428.3	0.90
84	Benzene, C5	428.6	0.94
85	Alkane	431.5	0.62
86	Benzene, C5	432.3	0.14
87	Diene	435.4	0.01
88	Benzene, C5	436.1	0.08
89	Naphthene	441.4	0.21
90	Naphthene	442.4	0.19
91	Benzene, C6	442.7	0.07
92	Dodecane	445.6	3.42
93	Naphthalene	446.3	0.47
94	1H-Indene, -2,3-dihydro-alkyl	446.7	0.12
95	Naphthene	451	1.37
96	Alkane	451.4	1.37
97	Benzene, C6	452.1	0.35
98	Benzene, C6	452.5	0.23
99	Alkane	454.9	0.16
100	Benzene, C5	457	0.11
101	Alkane	458.2	0.29

102	Benzene, C6	458.7	0.29
103	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-methyl-	459.4	0.04
104	Naphthene	460.8	0.51
105	Benzene, alkyl	462	0.01
106	Benzene, C6	464.3	0.04
107	Naphthalene, -ethyldecahydro-	466.2	0.07
108	Naphthene	466.6	0.20
109	Naphthene	467.4	0.90
110	Benzene, C6	467.7	0.20
111	Alkane	468.7	0.21
112	Alkane	469.5	0.30
113	Benzene, C6	471.6	0.66
114	Alkane	471.9	0.66
115	Alkane	474.4	0.72
116	Benzene, C6	475.4	0.09
117	Alkane	477.5	1.93
118	Benzene, C6	481.2	0.03
119	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-alkyl	481.9	0.18
120	Benzene, C6	483.1	0.00
121	Naphthene	485.5	0.45
122	Benzene, C6	486.5	0.03
123	Naphthene	487.8	0.25
124	Tridecane	490.6	3.21
125	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-alkyl	493.4	0.53
126	Naphthene	494.6	0.50
127	Naphthalene, 2-methyl-	496.9	1.49
128	Benzene, C7	498.3	0.03
129	Alkane	499.6	0.05
130	Naphthene	500.5	0.12

131	1,1'-Bicyclohexyl	501.7	0.19
132	Naphthalene, 1-methyl-	504.1	1.31
133	Alkane	504.9	0.43
134	Benzene, cyclohexyl-	506.7	0.17
135	Naphthalene, -butyldecahydro-	509.9	0.14
136	Alkane	511.2	0.46
137	Naphthene	512.8	1.13
138	Alkane	514.7	0.56
139	Benzene, C7	515.4	0.10
140	Alkane	517.2	0.71
141	Alkane	520.1	0.88
142	Benzene, alkyl	520.4	0.88
143	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-alkyl	520.8	0.23
144	Tridecane	522.2	1.72
145	Benzene, alkyl	525.3	0.06
146	Tetradecane	532.5	3.71
147	Alkane	535.2	0.80
148	Benzo[b]thiophene, C2	536.4	0.01
149	Alkane	537.7	0.30
150	Naphthalene, C2	538.4	0.18
151	Alkane	540.4	0.19
152	Benzene, octyl-	541	0.07
153	Benzo[b]thiophene, C2	542.9	0.01
154	Naphthalene, C2	543.3	0.47
155	Benzo[b]thiophene, C2	545.9	0.06
156	Naphthene	547.1	0.13
157	Benzene, alkyl	547.3	0.13
158	Naphthalene, C2	548.8	0.45
159	1-But-3-enylnaphthalene	550.4	0.76

160	Naphthalene, C2	550.7	0.71
161	Alkane	551.2	0.24
162	Benzo[b]thiophene, C2	551.5	0.13
163	Alkane	552.5	0.26
164	Naphthene	554.3	0.16
165	Naphthene	554.7	0.40
166	Naphthene	555.1	0.53
167	Hexadecane	556	0.74
168	Alkane	557.3	0.59
169	Alkane	560.1	0.28
170	Naphthalene, C3	562.3	0.17
171	Naphthalene, C2	563.4	0.38
172	Benzene, alkyl	563.6	0.38
173	Pentadecane	571.7	2.57
174	1,1'-Biphenyl, -methyl-	572.9	0.08
175	Naphthalene, C3	573.7	0.54
176	Naphthalene, C3	575.7	0.30
177	Naphthene	577.1	0.04
178	Alkane	579.3	0.06
179	Naphthalene, 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-alkyl	579.6	0.06
180	Benzo[b]thiophene, C3	582.1	0.19
181	Benzo[b]thiophene, C3	583.4	0.10
182	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-alkyl	585	0.07
183	Benzene, alkyl	586.8	0.03
184	Benzene, alkyl	587.4	0.10
185	Benzo[b]thiophene, C3	588	0.42
186	Dibenzofuran	588.8	0.19
187	Naphthalene, C3	589.1	0.16
188	Alkane	590.6	0.50

189	Naphthalene, C3	592	0.10
190	Alkane	592.6	0.30
191	Naphthene	593.7	0.09
192	Benzo[b]thiophene, C3	594.2	0.20
193	Alkane	595	0.97
194	Benzene, alkyl	595.6	0.13
195	Alkane	597.7	0.32
196	Benzene, alkyl	599.4	0.11
197	Naphthalene, C3	599.6	0.11
198	Benzene, alkyl	601.3	0.16
199	Naphthene	601.9	0.21
200	Alkane	602.4	0.21
201	Alkane	604.2	0.45
202	Hexadecane	608.5	2.39
203	Naphthalene, C3	610.7	0.39
204	Naphthene	611.6	0.24
205	Naphthalene, C4	612.2	0.10
206	Benzene, alkyl	613.1	0.09
207	Naphthalene, C3	613.9	0.04
208	Fluorene	614.3	0.01
209	Naphthalene, C4	616	0.08
210	Naphthalene, C4	616.5	0.30
211	1H-Indene, 1-ethyl-2,3-dihydro-alkyl	618	0.02
212	Naphthalene, C3	618.9	0.08
213	Benzene, alkyl	619.8	0.07
214	Dodecane	620.3	0.06
215	Naphthalene, C4	623.1	0.05
216	Alkane	623.8	0.20
217	Benzo[b]thiophene, C4	624	0.29

218	Alkane	624.7	1.17
219	Alkane	625.2	0.26
220	9H-Xanthene	626	0.18
221	Alkane	628.3	0.17
222	Benzo[b]thiophene, C4	629.6	0.01
223	Naphthene	632.3	0.52
224	Alkane	633.3	0.11
225	Naphthalene, C4	635.2	0.03
226	Anthracene, 1,2,3,4-tetrahydro-	635.5	0.06
227	Benzene, alkyl	636.5	0.01
228	Benzene, alkyl	638.2	0.10
229	Benzo[b]thiophene, C4	640.1	0.02
230	Naphthalene, C4	641.9	0.01
231	Heptadecane	643.5	2.01
232	Alkane	644.6	1.24
233	Naphthalene, C4	647.3	0.10
234	Benzene, alkyl	652.2	0.01
235	Naphthene	652.6	0.03
236	Naphtho[2,1-b]furan, -dimethyl-	655.6	0.00
237	9H-Fluorene, -methyl-	656.6	0.09
238	Alkane	657.6	0.57
239	Naphthalene, C4	659.1	0.03
240	Alkane	660	0.35
241	Alkane	662.3	0.18
242	2,2'-Dimethylbiphenyl	663.1	0.01
243	Naphthalene, C4	664.8	0.10
244	Naphthene	665.7	0.24
245	Naphthene	667.5	0.46
246	Benzene, alkyl	673.3	0.02

247	Dibenzothiophene	675.5	0.07
248	Octadecane	676.5	1.95
249	Alkane	678.8	1.91
250	Phenanthrene	684.8	0.04
251	Undecane	686.8	0.11
252	Alkane	693	0.01
253	Alkane	694.4	0.05
254	Alkane	696.4	0.12
255	Benzene, alkyl	697.5	0.04
256	Naphthene	698.8	0.19
257	Benzene, alkyl	700.6	0.09
258	Naphthene	700.9	0.09
259	Alkane	704.5	0.19
260	Benzene, alkyl	706.5	0.02
261	Nonadecane	708	1.92
262	Benzo[b]thiophene, C5	710.2	0.04
263	Thioxanthene	713.9	0.08
264	Thioxanthene	721.1	0.17
265	Alkane	725.1	0.03
266	Alkane	726.9	0.09
267	Benzene, alkyl	727.9	0.04
268	Naphthene	730.3	0.19
269	Benzene, alkyl	732.2	0.09
270	Cyclohexane, alkyl	732.6	0.08
271	Eicosane	738.1	1.34
272	Benzene, alkyl	749	0.12
273	Alkane	749.3	0.13
274	2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene	752	0.04
275	Alkane	756.2	0.04

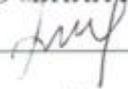
276	Eicosane	758.7	0.12
277	Alkane	761.4	0.02
278	Cyclohexane, alkyl	762.9	0.08
279	Heneicosane	766.8	0.97
280	Alkane	777.1	0.07
281	Heptadecylcyclohexane	791.8	0.04
282	Docosane	794.2	0.55
283	Benzene, nonyl-	796.9	0.07
284	Tricosane	820.5	0.30
285	Tetracosane	845.8	0.16
286	Pentacosane	870	0.09
287	Hexacosane	894.5	0.04
288	Heptacosane	920.726	0.01
			100.00

Приложение 4

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО - ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПО
ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ» (ОАО «ВНИИ НП»)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ОАО «ВНИИ НП»

 В.А. Хавкин
« ____ » _____ 2015 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по результатам испытаний дизельного топлива ООО
«Иркутская нефтяная компания» после обессеривания по
технологии ТИНОЛ
Договор №3554/4500

Руководитель работы:
Зав. отделом ОАО «ВНИИ НП»


02.07.15

Митусова Т.Н.

Москва, 2015

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ**ОТВЕТСТВЕННЫЙ ИСПОЛНИТЕЛЬ:**

КАЛИНИНА М.В.

зав. лабораторией, к.т.н.

ИСПОЛНИТЕЛИ

ЛОБАШОВА М.М.

зав. лабораторией, к.т.н.

САФОНОВА Е.Е.

зав. лабораторией

БОБКОВА М.В.

с.н.с.

ПОЛИНА Е.В.

с.н.с., к.т.н.

НЕДАЙБОРЦ А.С.

н.с.

БРАГИНА Г.А.

м.н.с.

ДОВЛАТБЕГОВА О.Б.

м.н.с.

БАРМИНА Л.В.

инженер

БОЙЧЕНКО В.А.

инженер

ЗУБО Т.А.

инженер

МЕЛЕХИНА Л.А.

инженер

МОРОЗОВА Н.В.

инженер

ТИТАРЕНКО М.А.

инженер

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
1. Оценка базового дизельного топлива на соответствие требованиям ГОСТ Р 52368.....	4
2. Исследование смазывающей способности дизельного топлива, содержащего противоизносную присадку.....	6
3. Влияние депрессорно-диспергирующей присадки на предельную температуру фильтруемости дизельного топлива	7
4. Седиментационная устойчивость при холодном хранении дизельного топлива с пакетом присадок.....	8
5. Выводы.....	10

1. Оценка базового дизельного топлива на соответствие требованиям ГОСТ Р 52368

В ОАО «ВНИИ НП» (испытательный центр, аттестат аккредитации Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии РФ РОСС RU. 0001. 22 НХ 23, действителен с 30.09.2014) проведены исследования качества дизельного топлива ЕВРО ООО «Иркутская нефтяная компания» после процесса обессеривания по технологии ТИОНОЛ.

На испытания был предоставлен образец дизельного топлива для холодного и арктического климата. Исследования проводились по методам ГОСТ Р 52368 (таблица 1). Дополнительно топливу определялась кислотность по ГОСТ 5985 и йодное число по ГОСТ 2070 (таблица 2).

Как видно из данных, приведенных в таблицах 1 и 2, испытанное дизельное топливо характеризуется низким содержанием серы – 3,0 мг/кг, что соответствует требованиям ГОСТ для вида III – не более 10 мг/кг, и высоким цетановым числом – 52,0 ед. при норме не менее 49,0 ед.

Топливо характеризуется низкими значениями кислотности и йодного числа 0,05 мгКОН/100см³ и 0,1 г йода на 100 г топлива.

Топливо не соответствует требованиям ГОСТ Р 52368 по смазывающей способности – 590 мкм при норме не более 460 мкм. Для доведения качества топлива до требований нормативной документации необходима добавка противоизносной присадки.

Исследованное топливо по температуре помутнения соответствует требованиям для Класса 1 – температура помутнения равна минус 17⁰С при норме не выше минус 16⁰С, но не соответствует по предельной температуре фильтруемости – минус 17⁰С при норме не выше минус 26⁰С. Для снижения предельной температурой фильтруемости и получения топлива, соответствующего требованиям стандарта для Класса 1, необходимо использовать депрессорно-диспергирующую присадку.

**Физико-химические показатели дизельного топлива ООО «ИНК»
после обессеривания по технологии ТИОНОЛ**

Показатель	Норма ГОСТ Р 52368	Фактические данные	Методы испытаний
Цетановое число	Класс 1 Не менее 49,0	52,0	ГОСТ Р 52709
Цетановый индекс	Не менее 46,0	58,4	ЕН ИСО 4264
Плотность при 15 ⁰ С, кг/м ³	800-845	812,7	ГОСТ Р 51069
Полициклические ароматические углеводороды, %	Не более 8	2,2	ГОСТ Р ЕН 12916
Содержание серы, мг/кг	Вид III Не более 10	3,0	ГОСТ Р 52660
Температура вспышки в закрытом тигле, ⁰ С	Не ниже 55	57	ГОСТ Р ЕН ИСО 2719
Коксовый остаток (10%-ого остатка разгонки)	Не более 0,3	0,01	ЕН ИСО 10370
Зольность, % масс.	Не более 0,01	Отсутствие	ЕН ИСО 6245
Общее загрязнение, мг/кг	Не более 24	2,1	ЕН 12662
Содержание воды, мг/кг	Не более 200	37,6	ЕН ИСО 12937
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 ⁰ С), единицы по шкале	Класс 1	Кл.1	ЕН ИСО 2160
Окислительная стабильность, г/м ³	Не более 25	4,8	ЕН ИСО 12205
Вязкость кинематическая при 40 ⁰ С, мм ² /с	1,50-4,00	2,34	ЕН ИСО 3104
Предельная температура фильтруемости, ⁰ С	Класс 0 Не выше -20	-17	ЕН 116
	Класс 1 Не выше -26		
Температура помутнения, ⁰ С	Класс 1 Не выше -16	-17	ЕН 23015
Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа (WSD 1,4) при 60 ⁰ С, мкм	Не более 460	590	ГОСТ Р ИСО 12156-1
Фракционный состав, ⁰ С: Н.к.		165,6	ГОСТ Р ЕН ИСО 3405
	10% об. перегоняется при температуре	190,9	
	20% об. перегоняется при температуре	206,2	
	30% об. перегоняется при температуре	222,3	
	40% об. перегоняется при температуре	240,0	
	50% об. перегоняется при температуре	257,0	
	60% об. перегоняется при температуре	273,7	
	70% об. перегоняется при температуре	290,5	
	80% об. перегоняется при температуре	308,1	
	90% об. перегоняется при температуре	327,5	
	95% об. перегоняется при температуре	340,1	
	% об. перегоняется до 180 ⁰ С	Не более 10	
% об. перегоняется до 340 ⁰ С	Не менее 95	95,0	

Таблица 2

**Определение кислотности и йодного числа дизельному топливу
ООО «ИНК»**

Показатель	Норма	Фактические данные	Методы испытаний
Кислотность, мгКОН/100см ³	Не более 5	0,05	ГОСТ 5985
Йодное число, г йода на 100 г топлива	Не более 6	0,1	ГОСТ 2070

**2. Исследование смазывающей способности дизельного топлива,
содержащего противоизносную присадку.**

Для улучшения смазывающей способности дизельного топлива использовалась отечественная противоизносная присадка Байкат, допущенная в ООО «ИНК». Основным действующим веществом противоизносной присадки являются жирные кислоты таллового масла.

Присадка Байкат испытывалась в концентрациях 0,02% и 0,03% (табл.3).

Принимая во внимание погрешность метода испытаний для обеспечения гарантированного запаса качества топлива, при подборе концентрации противоизносной присадки рекомендуется та концентрация, которая обеспечивает получение диаметра пятна износа не более 400 мкм.

Таблица 3

**Влияние противоизносной присадки Байкат на смазывающую
способность дизельного топлива ООО «ИНК»**

Присадки	Концентрация, %	Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа, мкм
Базовое топливо		590
Байкат	0,02	410
	0,03	398
Норма ГОСТ Р 52368		Не более 460
Рекомендуемое значение диаметра пятна износа		Не более 400

Как видно из результатов испытаний, представленных в таблице 3, для получения дизельного топлива, соответствующего требованиям ГОСТ Р 52368 по смазывающей способности с гарантированным запасом качества необходимо добавить не менее 0,03% противоизносной присадки Байкат. Диаметр пятна износа топлива в этом случае снижается с 590 мкм до 398 мкм.

3. Влияние депрессорно-диспергирующей присадки на предельную температуру фильтруемости дизельного топлива

С целью получения дизельного топлива, отвечающего требованиям по предельной температуре фильтруемости для Класса 1, использовалась депрессорно-диспергирующая присадка Dodiflow 5416 фирмы Clariant, допущенная к применению в ООО «ИНК».

Присадка Dodiflow 5416 испытывалась в концентрациях 0,02%, 0,03% и 0,05%.

Учитывая ошибки измерений и погрешность метода, при подборе присадок выбирается та концентрация, которая обеспечивает получение предельной температуры фильтруемости топлива с запасом в 1-3⁰С.

Результаты испытаний представлены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние депрессорно-диспергирующей присадки на предельную температуру фильтруемости топлива ООО «ИНК»

Присадки	Концентрация, %	Предельная температура фильтруемости, ⁰ С
Исходное	-	-17
Dodiflow 5416	0,05	-34
	0,03	-32
	0,02	-30
Требования ГОСТ Р 52368 для Класса 1		Не выше -26

Как видно из результатов испытаний, приведенных в таблице 4, депрессорно-диспергирующая присадка Dodiflow 5416 в концентрациях 0,02%-0,05% позволяет получить дизельное топливо Класс 1 с предельной

температурой фильтруемости не выше минус 26⁰С с гарантированным запасом качества.

Окончательный вывод по выбору концентрации депрессорно-диспергирующей присадки можно дать только после испытаний дизельного топлива на седиментационную устойчивость в холодильной камере.

4. Седиментационная устойчивость при холодном хранении дизельного топлива с пакетом присадок.

Опыт применения дизельных топлив с депрессорными присадками в зимний период времени показал, что в условиях длительного хранения при температуре ниже температуры помутнения из топлива кристаллизуются парафиновые углеводороды, которые могут осаждаться на дно емкости, что ведет к расслоению топлива и забивке топливных фильтров. Для оценки устойчивости дизельного топлива с присадками к расслоению используется методика СТО 11605031-041-2010.

На седиментационную устойчивость при отрицательных температурах было испытано топливо с депрессорно-диспергирующей присадкой Dodiflow 5416 в концентрациях 0,02%, 0,03% и 0,05%. Результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5

Влияние депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5416 на седиментационную устойчивость дизельного топлива ООО «ИНК»

Концентрация присадки, %	Температура помутнения, °С				Предельная температура фильтруемости, °С			
	В исходном образце до испытаний	После испытаний			В исходном образце до испытаний	После испытаний		
		Нижняя часть топлива (20%)	Верхняя часть топлива (20%)	Разность температур по сравнению с исходным образцом		Нижняя часть топлива (20%)	Верхняя часть топлива (20%)	Разность температур по сравнению с исходным образцом
0,05	-17	-18	-18	1; 1	-34	-35	-35	1; 1
0,03	-17	-17	-19	0; 2	-32	-27	-32	5; 0
0,02	-17	-15	-19	2; 2	-30	-19	-34	11; 4

Как видно из результатов испытаний, приведенных в таблице 5, дизельное топливо, содержащее депрессорно-диспергирующую присадку Dodiflow 5416 в концентрации 0,05%, стабильно при холодном хранении и не расслаивается. В концентрациях 0,02% и 0,03% депрессорно-диспергирующая присадка Dodiflow 5416 не обеспечивает стабильности топлива при отрицательной температуре.

Учитывая, что присадки различного функционального назначения могут влиять на эффективность действия диспергатора парафинов, входящего в состав депрессорно-диспергирующей присадки, были проведены испытания седиментационной устойчивости при холодном хранении дизельного топлива с пакетом присадок, содержащим противоизносную и депрессорно-диспергирующую присадки (табл. 6). Концентрация депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5416 составляла 0,05%, противоизносной присадки Байкат – 0,03%.

Таблица 6

Седиментационная устойчивость при холодном хранении дизельного топлива, содержащего пакет присадок

Концентрация присадки, %	Температура помутнения, °С				Предельная температура фильтруемости, °С			
	В исходном образце до испытаний	После испытаний			В исходном образце до испытаний	После испытаний		
		Нижняя часть топлива (20%)	Верхняя часть топлива (20%)	Разность температур по сравнению с исходным образцом		Нижняя часть топлива (20%)	Верхняя часть топлива (20%)	Разность температур по сравнению с исходным образцом
0,05% Dodiflow 5416 0,03% Байкат	-17	-17	-19	0; 2	-34	-33	-35	1; 1

Как видно из результатов испытаний, дизельное топливо, содержащее пакет присадок, стабильно при холодном хранении и не расслаивается.

Известно, что депрессорно-диспергирующие присадки влияют на эффективность действия противоизносной присадки. В таблице 7 приведены результаты исследований смазывающей способности дизельного топлива с пакетами присадок. Концентрация депрессорно-диспергирующей присадки составляла 0,05%, концентрации противоизносной – 0,03% и 0,02%.

Влияние пакетов присадок на смазывающую способность дизельного топлива ООО «ИНК»

Присадки	Концентрация, %	Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа, мкм
Базовое топливо		590
Dodiflow 5416	0,05	362
Байкат	0,03	
Dodiflow 5416	0,05	390
Байкат	0,02	
Норма ГОСТ Р 52368		Не более 460
Рекомендуемое значение диаметра пятна износа		Не более 400

Как видно из приведенных данных, депрессорно-диспергирующая присадка Dodiflow 5416 в концентрации 0,05% несколько улучшает эффективность действия противоизносной присадки Байкат: для получения дизельного топлива Класс 1 с рекомендуемым значением диаметра пятна износа – не более 400 мкм достаточно добавить в концентрации 0,02% противоизносной присадки. Диаметр пятна износа топлива в этом случае уменьшается с 590 мкм до 390 мкм.

5. Выводы

1. Проведены исследования по всем показателям качества методами ГОСТ Р 52368 базового образца дизельного топлива для холодного и арктического климата производства ООО «ИНК» после процесса обессеривания по технологии ТИОНОЛ.

Показано, что испытанное дизельное топливо характеризуется низким содержанием серы – 3,0 мг/кг, что соответствует требованиям ГОСТ для вида Ш – не более 10 мг/кг, и высоким цетановым числом – 52,0 ед. при норме не менее 49,0 ед.

Топливо характеризуется низкими значениями кислотности и йодного числа 0,05 мгКОН/100см³ и 0,1 г йода на 100 г топлива.

Однако, топливо не соответствует требованиям ГОСТ Р 52368 по смазывающей способности – 590 мкм при норме не более 460 мкм.

Исследованное топливо по температуре помутнения соответствует требованиям для Класса 1 – температура помутнения равна минус 17⁰С при норме не выше минус 16⁰С, но не соответствует по предельной температуре фильтруемости – минус 17⁰С при норме не выше минус 26⁰С.

2. Для улучшения смазывающей способности дизельного топлива ООО «ИНК» использовалась противоизносная присадка Байкат. Установлено, что для получения дизельного топлива, соответствующего требованиям ГОСТ Р 52368 по смазывающей способности с гарантированным запасом качества, необходимо добавить не менее 0,03% противоизносной присадки Байкат. В присутствии депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5416 концентрация присадки Байкат может быть снижена до 0,02%.

3. Для снижения предельной температуры фильтруемости дизельного топлива использовалась депрессорно-диспергирующая присадка Dodiflow 5416. На основании проведенных исследований, в т.ч. седиментационной устойчивости дизельного топлива в холодильной камере, установлено, что для получения дизельного топлива для холодного и арктического климата Класс 1 необходимо добавить 0,05% депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5416.

4. В результате проведенных исследований установлено влияние противоизносной присадки Байкат и депрессорно-диспергирующей присадки Dodiflow 5416 на дизельное топливо ООО «ИНК» по ГОСТ Р 52368:

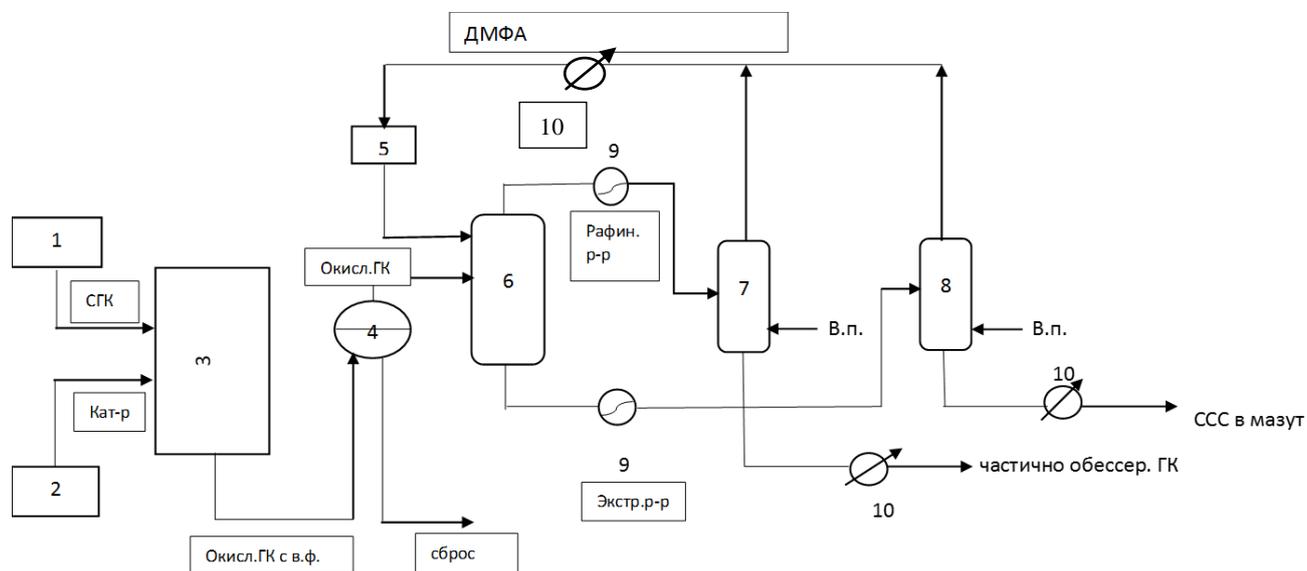
Присадки	Концентрация, %	Предельная температура фильтруемости, ⁰ С	Смазывающая способность, скорректированный диаметр пятна износа, мкм
Dodiflow 5416 Байкат	0,05 0,02	-34	390
Норма ГОСТ Р 52368 Рекомендуемый диаметр пятна износа		Класс 1–не выше -26	Не более 460 Не более 400

**Зав. лабораторией ОАО «ВНИИ НП»,
к.т.н.**

 **Калинина М.В.**

Приложение 5

Принципиальная технологическая схема окислительного обессеривания стабильного газового конденсата



Из емкости 1 стабильный газовый конденсат поступает в реактор автоклавного типа 3, туда же из емкости 2 подают водный раствор окислительной системы. Состав окислительной системы выбран на основе предыдущих исследований: мольное соотношение пероксид водорода: сера = 2:1, мольное соотношение металл: сера = 1:200. В реакторе 3 протекает сама реакция окисления при постоянном перемешивании, температурный режим поддерживается в зависимости от типа сырья от 20 до 60°C. Продолжительность окисления составляет от 30 минут до 2 часов. Перемешивание осуществляется с помощью электромотора. Реактор оборудован водяной рубашкой, что дает возможность легко подводить и отводить тепло за счет нагрева, в случае подвода, или испарения воды, в случае вынужденного отвода теплоты реакции.

После реактора окисленный газовый конденсат поступает в сепаратор 4, так как реакция протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении нет необходимости в установке каких-либо редуцирующих устройств для сброса давления или дополнительных теплообменников. В сепараторе 4 происходит отделение водной фазы, окисленный стабильный газовый конденсат, поступает

на дальнейшую обработку, а оставшаяся водная фаза сбрасывается. Газовый конденсат подается в экстракционную колонну 6, выше противотоком подается экстрагент. Окисленный газовый конденсат движется вверх по колонне, постепенно освобождаясь от продуктов окисления, а растворитель с извлеченными сульфонами и сульфоксидами опускается вниз. Рафинатный раствор после подогрева в теплообменнике 9 поступает в отпарную колонну 7, где посредством водяного пара, подаваемого в низ колонны, от стабильного газового конденсата отпариваются остатки растворителя. Рафинат (частично обессеренный стабильный газовый конденсат) выводится с низа колонны 7, охлаждается в холодильнике 10 и затем откачивается с установки. Экстрактный раствор освобождается от паров растворителя в отпарной колонне 8, также предварительно пройдя подогрев в теплообменнике 9, с помощью водяного пара, экстракт в виде сульфоксидов и сульфонов выводят с низа отпарной колонны 8, его можно направлять в мазут после охлаждения. Пары растворителя сверху колонн 7 и 8 конденсируются в холодильнике 10 и поступают снова в емкость для экстрагента.

Приложение 6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

проведения исследований обессеривания

фракции газойлевой прямогонной (СТ АО 15336125-03-2009)

АО «Конденсат» на поточной пилотной установке

1. Общая характеристика производства

Настоящий регламент разработан для проведения исследований на поточной пилотной установке для отработки режимов обессеривания фракции газойлевой прямогонной АО «Конденсат» с 3500 до 350 ppm. Производительность пилотной установки - 1 л/час.

2. Характеристика исследуемой продукции

Фракция газойлевая прямогонная, производимая АО «Конденсат» по СТ АО 15336125-03-2009, представляет собой смесь углеводородов, включающую дизельную фракцию с содержанием общей серы в количестве до 3500 ppm. Физико-химические характеристики исследуемой продукции представлены в таблице 2.1

Таблица 2.1 Физико-химические свойства исследуемой продукции по СТ АО 15336125-03-2009

Наименование показателя	Норма		Метод испытаний
	Лето	Зима	
1 Плотность при 20 ⁰ С, кг/м ³ , не более	830	820	ГОСТ 3900
2 Массовая доля общей серы, %, не более	0.70	0.60	ГОСТ 19121, ГОСТ Р 51947, СТ РК ИСО 8754
в том числе: массовая доля серы меркаптановой, %, не более	0.16	0.16	ГОСТ 17323
3 Кинематическая вязкость, мм ² /с, при 20 ⁰ С, не более	6.0	3.2	ГОСТ 31391
4 Коксуемость 10%-ного остатка, %мас., не более	0.30	0.30	ГОСТ 19932
5 Температура помутнения, ⁰ С, не более	Минус	Мину	ГОСТ 5066

	5	с 10	(второй метод)
6 Температура застывания, °С, не более	Минус 10	Мину с 20	ГОСТ 20287
7 Температура вспышки определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	40	35	ГОСТ 6356, ASTM D 93, ГОСТ Р ЕН ИСО 2719
8 Фракционный состав °С: 50% перегоняется при температуре, не более 96% перегоняется при температуре, не более	280 360	250 340	ГОСТ 2177
9 Массовая доля золы, %, не более	0.010	0.010	ГОСТ 1461

3 Характеристика используемых реагентов и катализаторов

Характеристика используемых реагентов, и катализаторов представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 Характеристика реагентов и катализаторов

№ п/п	Наименование сырья, продукта	ГОСТ, ОСТ, СТП, ТУ, регламент или методика на подготовку	Регламентируемый показатель	Значение показателя
1	<u>Молибдат натрия</u>		Плотность при 15°С, г/см ³	3,28
			Температура плавления °С	687

2	<u>Перекись водорода(H₂O₂) 58%</u>		Плотность при 20°С, г/см ³	1,241
3	<u>Теплоноситель Вода (40°С)</u>		Плотность при 20°С, г/см ³	1
4	<u>Силикагель АСКГ</u>		Диаметр	0.3-0.8
5	<u>Раствор регенерации</u> <u>Ацетон</u>			
6	<u>Вода для промывки</u>		Плотность при 20°С	1.0-1.2

4. Описание технологической схемы процесса

Процесс включает в себя следующие стадии:

Стадия ТП.1. Загрузка емкостей Фракцией газойлевой прямогонной - емкость 1, далее Газойлем, каталитическим комплексом (смесь катализатора и перекиси водорода), далее КК - емкость 6 и водой – емкость Е4.

Стадия ТП.2. Подготовка приемников обессеренного Газойля – емкость 8, отработанного КК – емкость 10.

Стадия ТП.3. Подключение водяной тепловой рубашки к реакторам окисления Е1, Е2.

Стадия ТП.4. Запуск насосов прокачки газойля Н1.1 и Н1.2 из емкости 1, дозировочного насоса из емкости 6 (Н2.1), термостата теплоносителя из емкости 12, и насосов линий циркуляции КК Н4.1 и водной промывки Газойля Н5.1 и Н5.2.

Стадия ТП.5. Окисление газойля в емкостях Е1 и Е2 и промывка газойля водой в емкости Е4.

Стадия ТП.6. Адсорбция окисленной серы в емкостях 7.

Стадия ТП.7. Регенерация адсорбента.

Стадия ТП.8. Проведение исследований физико-химических характеристик обессеренного Газойля и отработанного КК.

Описание стадий технологического процесса

Стадия ТП.1. Загрузка емкостей исходным Газойлем, каталитическим комплексом и водой.

Все краны переводится в положение **Закрыто**. Производится загрузка емкостей исходным газойлем и каталитическим комплексом.

В емкость 1 загружается 5 л исходного газойля. В емкость 6 загружается каталитический комплекс в объеме 1 л. в емкость 9 загружается вода в объеме 1 л.

Емкость Е2 заполняют каталитическим комплексом на 20% от объема (230гр) и емкость отстоя Е4 водой на 10% от объема 100 мл.

Емкости 7 заполняются адсорбентом по 150 гр в каждую.

Стадия ТП.2. Подготовка приемников обессеренного газойля и отработанного каталитического комплекса.

Подключить емкости 8, 10.

Стадия ТП.3. Подключение водной тепловой рубашки к реакторам окисления.

В емкость 12 загружается вода в количестве 5 литров и устанавливается температура 40°C.

Стадия ТП.4. Запуск насосов подачи газойля Н1.1 из емкости 1, дозирочных насосов из емкости 6 Н3.1, насоса вывода реагента из емкости Е2 Н 4.2, насоса вывода отработанного реагента Н4.1 в емкость 10, и насосов линий циркуляции каталитического комплекса Н2.1 и Н2.2 и насосов подачи воды.

1. Кран К1, К2, К24, Кр25, К6, К7, К8, К9, К10, К11, К12, К13, К15, К16 емкостей Е1, Е2, Е3, Е,4 К24, переводится в положение **Открыто**. Трехпозиционные ключи К 3.17 – К3.23 подключают емкость Е5 к линии входа – выхода Газойля, при этом емкость Е6 блокируется от линии подачи Газойля и переводится в положение регенерации адсорбента.
2. Включаются насос подачи Газойля Н1.1 из емкости хранения Газойля 1 в емкость Е1 и насос подачи Газойля Н1.2 из емкости Е1 в емкость Е2, включается термостат для обогрева емкостей Е1, Е2.
3. Включаются дозирочный насос подачи КК из емкости 6 «Хранения Каталитического Комплекса» Н3.1 в емкость Е2 и насос подачи каталитического комплекса Н4.2 в емкость Е1.

4. Включаются дозировочный насос вывода отработанного КК в емкость 10 из линии циркуляции емкости Е1.
5. Включаются насосы циркуляции КК емкости Е1 Н2.1 и насос циркуляции емкости Е2 Н2.2.

Стадия ТП.5. Окисление фракции Газойлевой прямогонной.

Окисление Газойля проводят при температуре +40, массовая скорость подачи сырья составляет 1 л/ч.

Газойль подается в нижнюю часть емкости предварительного окисления Е1 и после заполнения Е2 выходит через верхнюю часть и подается в нижнюю часть емкости основного окисления Е2. В емкость Е1 сверху подается частично отработанный КК из емкости Е2 с помощью насоса Н4.2 для предварительного окисления. В емкость Е2 подается свежий каталитический комплекс из емкости 6 с помощью насоса Н3.1. КК подается в линию циркуляции каталитического комплекса, которая входит вверх емкости Е2. Окисленный газойль выходит сверху емкости Е2.

Стадия ТП.6. Адсорбция окисленной серы в емкостях Е7.

Окисленный Газойль, поступающий из емкости Е2 в емкость Е3 отстойник КК. В случае проскока КК в емкость Е3 КК возвращается в линию циркуляции емкости Е2 с помощью насоса Н3.2, который подключается и отключается с помощью крана К14. Далее Газойль поступает на смеситель 11 (состоящий из двух частей) где смешивается с водой, которая поступает на смеситель 11 из емкости 9 с помощью насоса Н5.1. Затем смесь поступает в емкость сепарации Е4, где происходит разделение воды и Газойля. После разделения в емкости Е4 Газойль поступает в адсорбер Е5, вода после отстоя выводится из емкости Е4 с помощью насоса Н5.2.

Промытый Газойль поступает в адсорбер Е5 и проходя через него очищается от сернистых соединений. Обессеренный газойль поступает в емкость 8.

Стадия ТП.7. Регенерация адсорбента.

После прохождения Газойля через адсорбент сернистые соединения адсорбируются и адсорбент насыщается соединениями серы. После насыщения адсорбента емкость Е5 отключается от потока Газойля трехпозиционным краном К3.17, К3.22 и переходит в режим регенерации. Газойль начинает поступать в емкость Е6. Кран К3.20 открывается и в емкость Е5 подается раствор регенерации для извлечения сернистых соединений из адсорбента. Раствор регенерации

сбрасывается в Емкость Е14. После удаления серы из адсорбента кран К3.20 закрывается и открывается кран К3.18 и в емкость Е5 подается воздух для просушки адсорбента от раствора регенерации. После просушки Адсорбер Е5 готов к работе. Затем цикл работы адсорберов Е5, Е6 повторяется.

В данном эксперименте, как раствор регенерации используется ацетон.

Стадия ТП.8. Проведение исследований физико-химических характеристик обессеренного Газойля, кубового остатка промывки адсорбента и отработанного каталитического комплекса.

Определение содержания общей серы производится по ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии, СТ РК ИСО 8754-2004 Нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции, а также на анализаторе СПЕКТРОСКАН S.

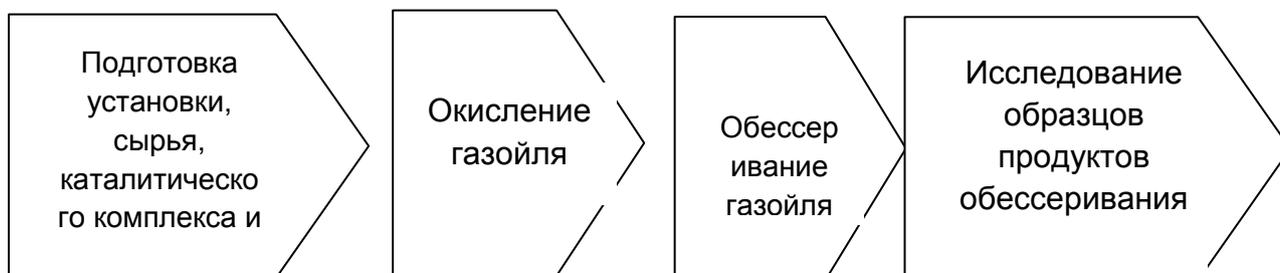
На основе данных рассчитывают:

- содержание целевых и побочных продуктов;
- выход обессеренного газойля,

Для каждой пробы рассчитывают конверсию сырья, выходы продуктов и селективность, затем рассчитывают среднее значение этих величин из результатов анализа 3-4 проб.

4. Принципиальная технологическая схема производства

На блок-схеме ниже представлена принципиальная схема технологии обессеривания Газойля на поточной пилотной установки производительностью 1 л/час.



5. Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

Для проведения обессеривания газойля необходимо следующее лабораторное оборудование:

Рисунок 5.1 – Схема пилотной установки для испытания обессеривания Газойля

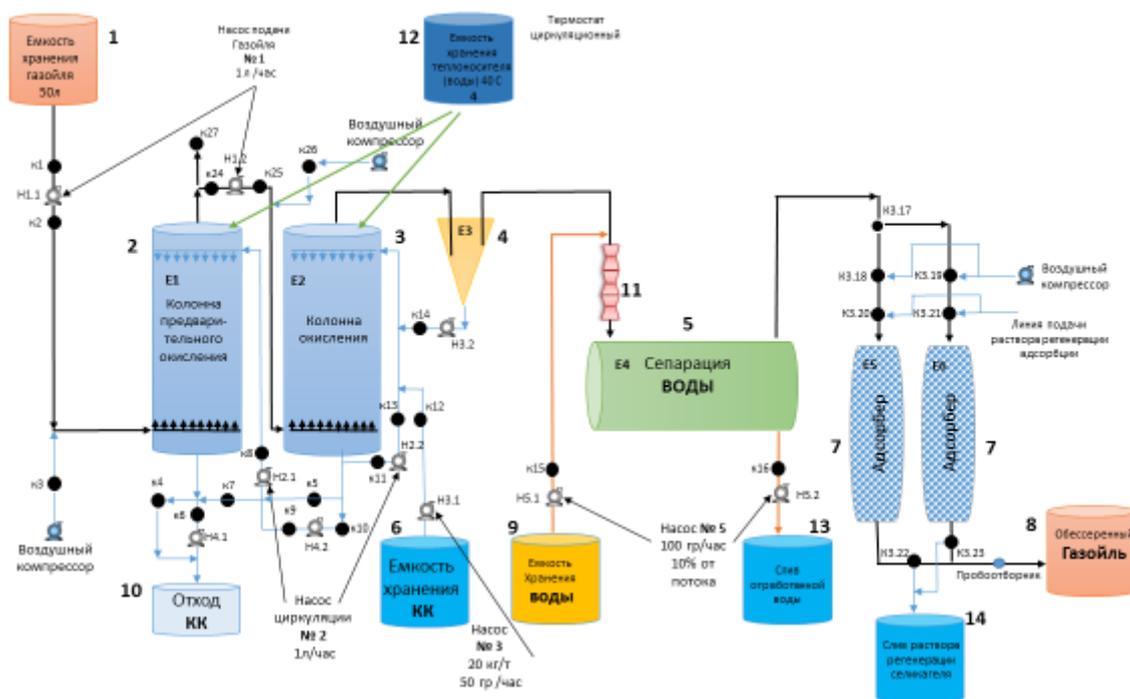


Рис. 5.1 Схема установки:

1 – Емкость хранения Газойля; 2 – Реактор предварительного окисления; 3 – Основной реактор окисления; 4 – Каплеуловитель; 5 – Сепаратор воды; 6 - Емкость хранения каталитического комплекса; 7 - Адсорберы; 8 – Приемник обессеренного Газойля; 9 – Емкость хранения воды; 10 - Приемник отхода каталитического комплекса; 11 - Смеситель; 12 - Емкость с теплоносителем, 13 – Емкость отработанной воды, 14 – Емкость отработанного раствора регенерации.

Спецификация оборудования, закрепленного за данным производством, для стадий ТП.1.-ТП.7., представлена в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Спецификация оборудования

Наименование оборудования	Материал	Кол-во	Техническая характеристика	Категория взрывоопасности
---------------------------	----------	--------	----------------------------	---------------------------

	рабочей зоны		ка	ности аппарата
1	2	3	4	5
1.Емкость, хранения Газойля 5 л	Стекло	1		Отс.
2.Реактор предварительного окисления 2 л	Стекло	1	С водяной рубашкой	Отс.
3.Реактор основного окисления 2 л		1	С водяной рубашкой	Отс.
4. Каплеуловитель 1л	Стекло	1		Отс.
5. Отстойник 1 л	Стекло	1		Отс.
6. Емкость хранения каталитического комплекса 1л	Стекло	1		Отс.
7.Адсорбер 0.5 л	Стекло	2		Отс.
8.Приемник обессеренного газойля 5л	Стекло	1		Отс.
9.Приемник для сбора отработанного катализатора 1 л	Стекло	1		Отс.
10.Приемник для отработанного раствора регенерации 1л.	Стекло	1		Отс.
11.Насосы перестальтические Двухголовчатые	Сталь	4	50 Ватт	Отс.
12.Смесители	Стекло	2		Отс.

13.Емкость хранения теплоносителя	Сталь	1	500 Ватт	Отс.
-----------------------------------	-------	---	----------	------

6.1 Материальный баланс

Таблица 6.1 – Материальный баланс по Газойлю на стадии Окисление

ВЗЯТО		ПОЛУЧЕНО	
Наименование сырья и полупродуктов	Значение, кг.	Наименование конечного продукта, отходов и потерь	Значение, кг.
Газойль S=3400 ppm	1.0	Газойль S=3400 ppm	1.005
Каталитический комплекс	0.014	Отход каталитического комплекса	0.009
ИТОГО	1.014 кг	ИТОГО	1.014 кг

Таблица 6.2 – Материальный баланс по Газойлю на стадии адсорбция

ВЗЯТО		ПОЛУЧЕНО	
Наименование сырья и полупродуктов	Значение, кг.	Наименование конечного продукта, отходов и потерь	Значение, кг.
Газойль S=3400 ppm	1.005	Дизельная фракция S=200 ppm	0.992
Сернистые соединения после выпаривания раствора регенерации	-	Сернистые соединения после выпаривания раствора регенерации	0.013
ИТОГО	1.005 кг	ИТОГО	1.005 кг*

*** В связи со сверхмалым количеством серы попадающим в воду – вода выведена за материальный баланс.**

7. Нормы расхода основных видов сырья, материалов и энергоресурсов

По предварительным результатам лабораторных исследований установлено, что средний выход обессеренной газойлевой фракции составляет 99,2 % (по массе), расход электроэнергии составляет 1 кВт/л. Нормы расхода сырья и электроэнергии представлены в

Таблице 7.

Таблица 7- Нормы расхода сырья, химреанетов и катализатора при обессеривания газойля

Наименование сырья, материалов и энергоресурсов	Ед. изм.	Нормы расхода на 1 кг. Газойлевой фракции	
		По проекту	Примечание
Газойль	г/кг	8,0	Потери за счет удаления серы
Электроэнергия*	кВтч/ кг	1	
Каталитический комплекс	г/кг	14,0	За счет выработки ресурса
Раствор регенерации	г/кг	-	Не входит в матбаланс эксперимента
Вода для промывки газойля	г/кг	-	Не входит в матбаланс эксперимента

8. Переработка и обезвреживание отходов производства

Стадии по переработке используемых отходов.

Отходом процесса обессеривания газойля являются кубовый остаток раствора регенерации и неактивный каталитический комплекс.

Помещения, в которых проводятся работы должны быть оборудованы проточно-вытяжной вентиляцией.

Жидкие отходы органического происхождения

Жидкие отходы органического происхождения представляют собой сульфоны, которые могут утилизироваться сбросом в канализацию.

Вентиляционные выбросы

Вентиляционные сборы содержат пары углеводородов концентрационные значения которой находятся в пределах ПДК, поэтому стадии обезвреживания вентиляционных выбросов в настоящем регламенте не предусмотрены.

9. Контроль технологического процесса

Наименование стадии процесса, места измерения параметров или отбора проб	Контролируемый параметр	Частота и способ контроля	Нормы и технические показатели	Метод испытания и средство контроля	Требуемая точность измерения параметров
1	2	3	4	5	6
ТП1. Прием сырья в накопит. емк. 1	Массовая доля серы	Каждая операция	≥ 4000 ppm	Спектроскопия S ASTM D4294 или ГОСТ Р 51947-2002, СТ РК ИСО 8754-2004	20 ppm

Прием каталитического комплекса в накопительную емкость 10	Плотность	Каждая операция	1.15-1.20	Ареометр	0.01
Прием экстрагента в накопительную емкость 3		Каждая операция			
	1. Объем	-“-	(50±2) дм ³	Уровнемер	
	2. Температура	-“-	40 - 45 ⁰ С	Термометр. Пр. изм. (20)-(+80) ⁰ С	Кл. точ. 1,0
	1. Объем подачи Газойля	1 раз в час	0.95-1.1 л/час	электронн.весы	Кл. точ. 1,0
	2. Объем подачи каталитического комплекса	1 раз в час	0.013-0.14 л/час	электронн.весы	Кл. точ. 1,0
	3. Объем циркуляции каталитического комплекса	1 раз в час	0.4 л/час	электронн.весы	Кл. точ. 1,0

	4.Объем циркуляц и воды	1 раз в час	0.1 л/час	электронн.в есы	Кл. точ. 1,0
	1.Темпер атура	-«-	38-42 ⁰ С	термометр	Кл. точ. 1,0
	Массовая доля серы	-«-	0-500 ppm	Спектроска н S ASTM D4294 или ГОСТ Р 51947-2002, СТ РК ИСО 8754-2004	20 ppm
Регенерация адсорбента.	Количест во раствора регенерац ии		50 мл	Мерная колба	Кл. точ. 1,0

10. Возможные неисправности и методы их устранения

Неисправность	Вероятная причина	Метод устранения
1.Не включается оборудование	1.1. Отключено электропитание	1.1.1 Включить электропитание
	1.2. Поврежден кабель	1.2.1 Заменить кабель

11. Охрана окружающей среды

В процессе обессеривания газойля вредных выбросов в окружающую среду не происходит. Жидкие отходы органического происхождения собирают в специальные сборники, которые утилизируются в централизованном порядке. Стоки от мытья оборудования и помещений направляют в канализацию. Твердые отходы в виде боя стеклопосуды направляют на свалку. Концентрационные

значения паров легколетучих веществ, содержащихся в вентиляционных выбросах вытяжных шкафов, находятся в пределах ПДК.

12. Безопасная эксплуатация производства

К проведению испытаний экспериментальных образцов компонентов топлив допускается персонал, прошедший обучение и аттестацию, изучивший методики испытаний.

При проведении работ персонал обязан соблюдать правила техники безопасности согласно «Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей» и «Правилам техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей», «Правилам техники безопасности при работе в химической лаборатории», «Правилам техники безопасности при работе на электропечах, термостатах и сушильных шкафах», «Правилам техники безопасности при работе с ЛВЖ» .

Инструкция по технике безопасности, производственной санитарии и пожарной безопасности;

- Инструкция по обслуживанию сосудов, работающих под давлением;
- Инструкция по подготовке технологического оборудования и трубо- проводов к ремонту;
- План локализации и ликвидации аварийных ситуаций;
- Инструкция по организации безопасного ведения газоопасных работ;
- Инструкция по защите от статического электричества;

Данные по характеристике пожароопасных и токсических свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства представлены в таблице 11.1

Таблица 11.1 – Характеристике пожароопасных и токсических свойств сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Наименование сырья, готовой продукции (в-ва, % масс.), отходов производства		Каталитический комплекс	Газойль	Жидкость регенерации	Теплоноситель, вода
Класс опасности (ГОСТ 12.1.007-76)		4	4	3	4
Агрегатное состояние при нормальных условиях		Ж.	Ж.	Ж	Ж
Плотность паров (газа) по воздуху		-	-	-	-
Удельный вес для твердых и жидких веществ, г/см ³		0,720-0,820	0,830-0,840	0.01-0.02	-
Растворимость в воде, % масс.		неограничено	нет	неограничено	неограничено
воспламенение или взрыв при воздействии на него	Воды (да, нет)	да	нет	да	да
	кислорода	нет	нет	нет	нет
Температура, °С	Кипения	100	180-360	56 ÷ -58	100
	плавления	0	(-27)	-10	0
	самовоспламенения	-	310	250	-
	воспламенения	-	-	-	-
	вспышки	-	52 (з.т.)	-	-
пса мов оспл	онн нижн.	1	2	5	1,4

	температурные, °C	верх.	-	3	-	-
		нижн.	-	69	-	-
		верх.	-	105	-	-
ПДК в воздухе раб. зоны производств. помещений, г/м ³			-	300	20	-
Характеристика токсичности (воздействие на организм человека)			раздражающее действие на слизистые оболочки, вызывает острые и хронические воспаления кожи.	Оказывает раздражающее действие на слизистые оболочки и кожу. При длительном вдыхании паров возможны заболевания органов дыхания	раздражает слизистые оболочки, вызывает острые и хронические воспаления кожи. при длительном вдыхании паров, возможны отравления.	
Литература			ГОСТ 51105-97	ГОСТ Р 52368-		

		2005		
--	--	------	--	--

Санитарная характеристика производственных процессов приводится в соответствии с СНиП 2.09.04.87:

- водоснабжение холодное и горячее;
- канализация хозяйственно-фекальная;
- отопление центральное городское;
- вентиляция общеобменная приточно-вытяжная и местная вытяжная от шкафов;
- освещение естественное и люминисцентное;
- производственные комнаты оборудованы раковинами для мытья рук и посуды.

Санитарно-бытовые помещения, комната для приема пищи, спецодежда и дезинфицирующие средства имеются.

Планировка, набор основных и вспомогательных помещений профилю объекта соответствуют.

Условий, препятствующих соблюдению санитарно-гигиенических и противоэпидемиологических режимов, нет.

13. Перечень инструкций по безопасности производства

Перед началом работы каждый сотрудник должен быть ознакомлен со следующими инструкциями:

- 1 Инструкция по технике безопасности при работе в химической лаборатории.
- 2 Инструкция по технике безопасности при работе с электрическими приборами и установками напряжением до 1000 В.
- 3 Инструкция по работе с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями.
- 4 Инструкция о мерах пожарной безопасности в рабочих помещениях.
- 5 Инструкция по предупреждению и ликвидации аварии (пожара).
- 6 Инструкция по применению средств индивидуальной защиты.

Наличие перечисленных инструкций на рабочих местах обязательно.

Лабораторная методика обессеривания газойля

Экспериментальные исследования проводятся на установке проточного типа с жидким каталитическим комплексом и адсорбционным блоком. Внутренний объем стеклянных реакторов (E1, E2) предварительного и основного окисления составляет 2 литра. Подача Газойля в реакторы окисления осуществляется дозировочным насосом Н1.1. Газойль поступает сначала в реактор предварительного окисления E1, а затем в реактор основного окисления E2. Каталитический комплекс поступает в емкость E1 и E2 где газойль смешивается с КК и происходит процесс окисления сернистых соединений в сульфоны. Окисленный Газойль далее поступает в емкость E3 для отстоя КК. Затем через смеситель 11 Газойль смешивается с водой и далее разделяется на Газойль и воду в емкости E4. После емкости E4 Газойль поступает в блок адсорберов E5, E6 работающих попеременно по мере насыщения адсорбентом серы.

Перед началом проведения опыта реактор тщательно очищается, в него загружается отмеренная порция катализатора (230,0 г.). Для поддержания устойчивого температурного режима реактора окисления выполнены с тепловыми рубашками в которые подается горячая вода. После загрузки реактора система герметизируется.

Перед началом проведения опыта реактор тщательно очищается, в него загружается отмеренная порция катализатора (230,0 г.). Для поддержания устойчивого температурного режима реактора окисления выполнены с тепловыми рубашками в которые подается горячая вода. После загрузки реактора система герметизируется.

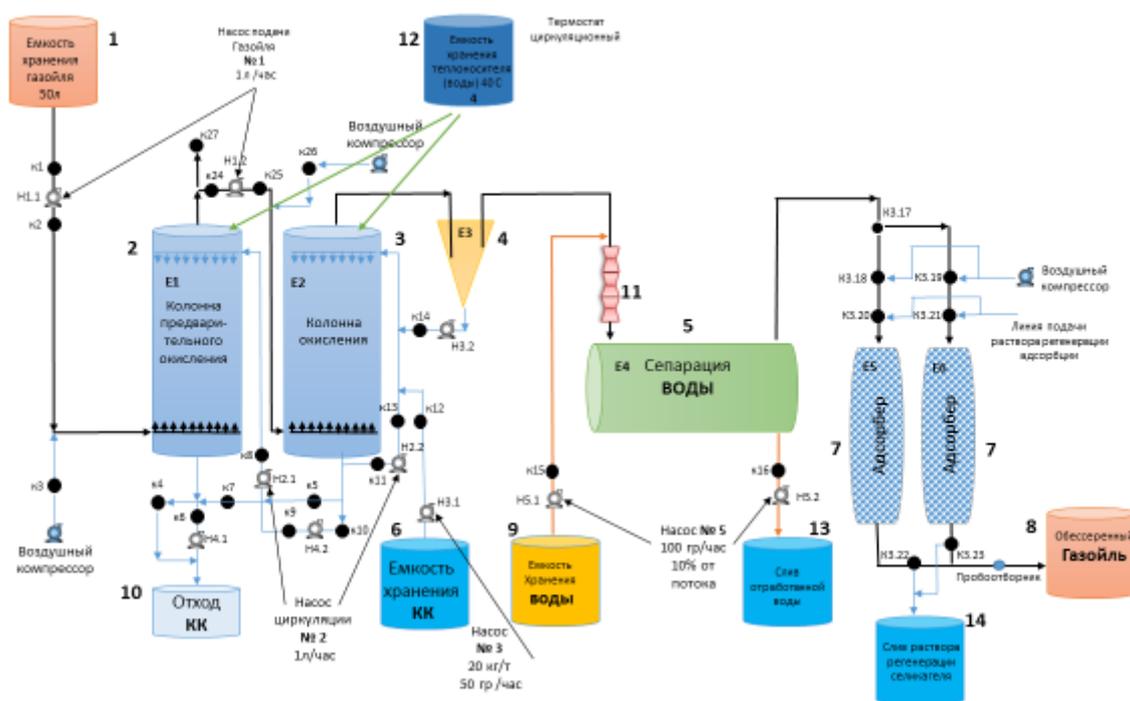


Рис. 1 Схема установки:

1 – Емкость хранения Газойля; 2 – Реактор предварительного окисления; 3 – Основной реактор окисления; 4 – Каплеуловитель; 5 – Сепаратор воды; 6 - Емкость хранения каталитического комплекса; 7 - Адсорберы; 8 – Приемник обессеренного Газойля; 9 – Емкость хранения воды; 10 - Приемник отхода каталитического комплекса; 11 - Смеситель; 12 - Емкость с теплоносителем, 13 – Емкость отработанной воды, 14 – Емкость отработанного раствора регенерации.

При проведения опыта Газойль анализируется на наличие серы с помощью СПЕКТРОСКАН S каждый час. На основе весовых данных рассчитывают содержание целевых и побочных продуктов для каждой партии газойля. Для каждой партии газойля рассчитывают выходы продуктов.

Определения содержания общей серы производится на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе для измерения массовой доли серы в автомобильном топливе, а также в нефти и нефтепродуктах СПЕКТРОСКАН S.

Таблица 1- Содержание серы в обессереном газойле

№	Температура окисления, °С	Количество серы, ppm
1	56	89
2	59	150
3	62	256
4	60	334