

## **Основное содержание курса «Окислительное обессеривание нефтяных фракций: возможности и перспективы»**

Настоящий курс предназначен для студентов химических специальностей 4-5 курсов, специализирующихся по нефтехимии и процессам нефтепереработки. В курсе рассматриваются основные классы гетероатомных соединений нефти, основное внимание уделяется сернистым соединениям. В курсе дается анализ основным способам обессеривания углеводородного сырья; значительное внимание уделяется рассмотрению методов использования окислительного обессеривания для получения моторных топлив, отвечающих экологическим и технологическим требованиям. Также представляются материалы по разрабатываемым процессам в этой области, рассматриваются преимущества указанных процессов как с точки зрения их эффективности, так и с точки зрения достижения показателей, установленных нормативными документами в отношении содержания сернистых соединений в топливах. В задачу курса входит ознакомление студентов с основными подходами, необходимыми для получения экологически чистых топлив из прямогонных фракций, а также из фракций вторичных процессов.

### **Лекция 1**

#### **ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Ценнейшие индивидуальные вещества, находящиеся в нефти, в настоящее время используются в незначительной степени. Это связано с переменным составом нефтей разных месторождений, недостаточной эффективностью доступных аналитических методов, применяемых для изучения состава нефтей, и постоянным дефицитом знаний о природе нефтяных компонентов, особенно это относится к гетероатомным соединениям. Указанные соединения включают такие гетероатомы как кислород, сера, азот, а также некоторые металлы, главным образом никель и

ванадий. Нефти содержат практически все элементы Периодической системы, но абсолютное большинство из них присутствует в ничтожных количествах ( не более 0,001 масс. %).

Кислородсодержащие соединения. Групповой состав кислородсодержащих соединений весьма разнообразен: в нефтях и прямогонных дистиллятах обнаружены карбоновые кислоты, фенолы, простые и сложные эфиры, кетоны, лактоны, амиды, ангидриды и другие классы кислородсодержащих соединений. Низшие алифатические кислоты представлены широким разнообразием структурных форм, как и низкокипящие нефтяные углеводороды. Интересную группу разветвленных алифатических карбоновых кислот составляют изопреноидные кислоты. Содержатся также циклопентан- и циклогексанкарбоновые (нафтеновые) кислоты.

Азотсодержащие соединения. Азот в форме разнообразных органических соединений входит в состав практически всех нефтей и занимает второе или третье место (в зависимости от месторождения) среди гетероэлементов нефти после серы и кислорода. Общая доля азота в нефтях составляет 0,01-0,3 масс.%, достигая иногда 0,8-1,5 масс.%. Азотсодержащие соединения нефтей делят на две большие группы: основные, извлекаемые минеральными кислотами, и нейтральные азотсодержащие соединения.

Нефтяные порфирины практически любой нефти находятся в виде металлокомплексов с ванадием, представленным ионом ванадила  $VO^{2+}$ , и никелем, представленным ионом  $Ni^{2+}$ . Есть данные о нахождении следов железопорфиринов. Основная масса порфиринов (80-95%) представлена алкилпорфиринами и моноциклоалкилпорфиринами: Выделение порфиринов проводят, обрабатывая нефть сильными кислотами с целью деметаллизования порфириновых комплексов и перевода свободных порфириновых оснований в кислотную фазу. Для выделения порфиринов используется также метод комплексообразования с галогенидами металлов и последующим разрушением образующихся комплексов и регенерацией порфиринов.

Асфальтосмолистые вещества являются компонентами почти всех нефтей. Редко встречающиеся «белые» нефти представляют собой продукты разной степени обесцвечивания темных смолосодержащих нефтей, мигрировавших через толщи глин из глубоких недр земли. Асфальтены – черные или бурые твердые, неплавкие высокомолекулярные вещества с плотностью более 1, в которых соотношение углерод:водород в составляет приблизительно 11:1, молекулярная масса измеряется тысячами.. Их содержание в смолистых нефтях составляет 2-4 масс.%. Выше 300°С они разлагаются с образованием газов и кокса, выше 400-450°С образуют мелкопористый, плотный нефтяной кокс. Асфальтены растворяются в пиридине, сероуглероде, тетрахлорметане, бензоле и других ароматических углеводородах. Содержание и химический состав асфальтосмолистых веществ влияют на выбор направления переработки нефти и набор технологических процессов в схемах нефтеперерабатывающих заводов.

## Лекция 2

### ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Сера считается одним из важнейших гетероэлементов нефти из-за ее большой распространенности и широкого круга эффектов, вызываемых наличием сероорганических соединений в сырых нефтях и нефтепродуктах. В элементном составе нефтей сера может составлять от 0,2 до 8 масс.%, иногда до 10 масс.% и даже 14 масс.% (нефти США, штат Юта). В последнем случае нефть практически полностью состоит из сернистых соединений. По содержанию сернистых соединений нефти делятся на малосернистые (до 0,5 масс.% серы), сернистые (0,5-2,0 масс.% серы) и высокосернистые (более 2 масс.% серы). Газоконденсаты содержат 0,14-0,60 % меркаптанной серы .

По содержанию меркаптанов нефти подразделяют на *меркаптановые* и *безмеркаптановые*. Первые являются метановыми, связанными с известняковыми коллекторами, вторые залегают в терригенных коллекторах.

Меркаптаны сосредоточены в основном в легких фракциях нефти. Интересной особенностью строения алкилтиолов является то, что SH-группа в большинстве случаев находится при вторичном и третичном и значительно реже при первичном атоме углеродного скелета молекулы.

Все меркаптаны, особенно низшие гомологи, имеют резкий, неприятный запах. Меркаптаны обладают слабокислыми свойствами, поэтому могут реагировать с оксидами тяжелых металлов или гидроксидами щелочных металлов с образованием меркаптидов:



На этом свойстве основано выделение меркаптанов из нефтяных фракций

В настоящее время меркаптансодержащие нефти и газовые конденсаты добываются в Прикаспийской низменности, Иркутской области (Марковская нефть), Башкирии, Татарии и Самарской области, где быстрыми темпами растет добыча тяжелых нефтей, содержащих до 50-60 ppm метил- и этилмеркаптанов. В Астраханском газоконденсате присутствуют в основном меркаптаны нормального строения, Оренбургский и Карачаганагский газоконденсаты содержат много меркаптанов изо-строения с разветвлением в  $\beta$ -положении к атому серы. В керосиновых фракциях нефтей Урало-Волжских районов и Восточной Сибири (200-300°C) содержится значительное количество высокомолекулярных меркаптанов третичного строения, в частности, *трет*-додecilмеркаптан.

За рубежом меркаптаны получают в основном синтетическим путем. Наибольшего развития достигло производство метилмеркаптана и *трет*-додecilмеркаптана. Первый получают из метанола и сероводорода в присутствии оксида алюминия и используют в основном в качестве сырья для получения заменителя природного метионина, содержащегося в рыбной муке. Второй получают из тетрамера пропилена и сероводорода в присутствии хлористого алюминия и применяют в качестве регулятора молекулярной массы полимерных материалов. Основные производители

меркаптанов – американские фирмы Pentwalt Corp., Phillips Petroleum Co. и французская фирма Atochem.

Из стабильного конденсата с т.кип. 35-130°C Оренбургского месторождения, содержащего до 2% меркаптанов, на ПО «Оренбурггазпром» извлекают смесь природных меркаптанов, основными компонентами которых являются этил- и изопропилмеркаптаны. Смесь применяют как одорант топливных газов. Из пропан-бутановой фракции выделяют ректификацией индивидуальные метил- и этилмеркаптан, которые используют для получения элементарной серы. Еще одно направление утилизации меркаптанов – окисление в виде меркаптидов щелочных металлов до дисульфидов. Смесь дисульфидов используют для осернения кобальт- и никельсодержащих катализаторов процесса гидрообессеривания.

Основными источниками тиофена и его производных являются:

- 1) дистиллятные прямогонные фракции сернистых нефтей;
- 2) высокосернистые сланцы;
- 3) химические продукты коксования каменного угля;
- 4) синтетические методы.

Содержание тиофенов во фракциях 150-350° некоторых нефтей превышает 3 масс.%. Их содержание возрастает от низкокипящего дистиллята к высококипящему и превосходит содержание сульфидов в дистиллятах с т.кип. выше 350°C. В бензиновой фракции алкилтиофены составляют 2-4 масс.% от общего содержания сероорганических соединений. В тиофеновой части дизельной фракции преобладают алкилбензотиофены (60-80%). Прямое выделение нефтяных тиофенов сопряжено со значительными трудностями из-за близости их свойств к свойствам ароматических углеводородов, в смеси с которыми они находятся.

Нефтяные сульфиды представляют собой газообразные, жидкие или твердые вещества, обычно обладающие более приятным запахом, чем тиолы, и, как правило, нерастворимые в воде. Нефтяные сульфиды делят на две группы: соединения с атомом серы в открытой цепи и гетероароматические

соединения. Среди первых основную массу составляют диалкилсульфиды  $R_1SR_2$ , которые обнаруживаются главным образом в бензиново-керосиновых фракциях. Это диалкил-, алкилциклоалкил-, дициклоалкил-, алкиларилсульфиды. Сульфидная сера составляет 10-40% от общей серы большинства сернистых и высокосернистых нефтей России и СНГ. Содержание сульфидов в бензиновых дистиллятах на порядок ниже, чем в средних и высококипящих дистиллятах.

### Лекция 3

#### ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ УДАЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В последние годы в мире вводятся все более жесткие стандарты по ограничению содержания сернистых соединений в моторных топливах. Так, согласно требованиям ЕВРО-4, содержание серы в бензине и дизельном топливе не должно превышать 50 ppm (таблица 1).

Таблица 1 - Требования, предъявляемые к качеству товарных бензинов

Показатели	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5
Максимальное содержание, %:				
бензола	5,0	1,0	1,0	1,0
серы (ppm*)	0,050 (500)	0,015 (150)	0,005 (50)	0,001 (10)
ароматических углеводородов	-	42	35	35
олефиновых (непредельных) углеводородов	-	18	14	14
Кислорода	-	2,3	2,7	2,7
Фракционный состав:				
до 100 °С перегоняется, %, не менее	-	46	46	46
до 150 °С перегоняется, %, не менее	-	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не более	-	60	60	60
Наличие моющих присадок	-	Обязат.	Обязат.	Обязат.
*1% = 10 000 ppm				

Соединения серы по-разному распределены по фракциям нефти (таблица 2):

Таблица 2 - Распределение серы по фракциям сернистых и высокосернистых нефтей (масс. %)

Регион	Фракция, °С			
	Н.к. - 120	120 - 200	200 - 250	250 - 300
Башкирия	0,02-0,57	0,08-1,74	0,35-2,50	0,67-3,95
Татарстан	0,02-0,25	0,05-1,04	0,17-2,29	0,72-3,13
Самарская обл.	0,01-0,27	0,02-0,75	0,02-1,61	0,07-3,18
Оренбургская обл.	0,01-,18	0,11-0,67	0,38-1,17	1,18-2,40
Пермский край	0,02-0,10	0,06-0,59	1,12-1,56	0,25-2,59
Сибирь	0,01-0,05	0,02-0,6	0,16-0,72	0,43-1,58

Негативные моменты присутствия сернистых соединений в нефти :

выбросы сернистых соединений в атмосферу из двигателей;  
коррозия аппаратуры;  
повышенная склонность к смолообразованию крекинг-бензинов;  
отравление катализаторов, применяемых в процессах вторичной переработки.

Положительные моменты - сернистые соединения служат для получения:

- алканхлорсульфоновых кислот с поверхностной активностью и пенообразующей способностью;
- многофункциональных присадок;
- флотационных реагентов;
- одорантов;
- лекарственных средств.

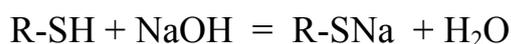
Способы удаления сернистых соединений делятся на:

- а) способы, связанные с разрушением сероорганических соединений и удалением их из топлив;
- б) способы селективного извлечения сероорганических соединений с одновременной очисткой нефтяных фракций.

Основные процессы обессеривания углеводородных фракций:

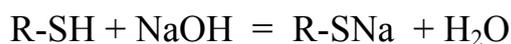
- а) защелачивание;
- б) демеркаптанизация;
- в) гидроочистка;
- г) окислительное обессеривание;
- д) экстракционные и адсорбционные методы.

*Защелачивание* заключается в обработке нефти или нефтепродукта раствором щелочи, в результате чего органические кислоты превращаются в соли, при этом также частично удаляются меркаптаны в виде меркаптидов:



Используется 10%-ный раствор NaOH, по мере его срабатывания добавляется новая порция щелочи. Температура процесса определяется типом нефтепродукта: для сжиженного газа – 20-30°, бензина 40-50°, керосина 60-70°, дизельного топлива 80-90°. При более низких температурах затруднен отстой щелочи, образуется эмульсия. Недостаток – безвозвратный расход щелочи и вытекающие отсюда экологические проблемы.

*Демеркаптанизация* - каталитический процесс окисления меркаптанов. Например, широко используется процесс «Мерокс», разработанный для легких фракций и легких нефтепродуктов. Катализатор – раствор органических солей кобальта в щелочи.



Процесс предназначен для очистки сжиженного газа, бензина и керосина до остаточного содержания меркаптанов 5 мг\кг, мощность установок 2-6 млн.т в год.

## Лекция 4

### КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ГИДРООЧИСТКА

Направлена на гидрирование и удаление серы из различных фракций топлив, а также из сырья для каталитического крекинга и риформинга. В этих

условиях происходит гидрогенолиз связей C-S, сера удаляется в виде сероводорода. Одновременно происходит гидрогенолиз связей C-O и C-N с удалением кислорода и азота в виде H<sub>2</sub>O и NH<sub>3</sub>.

Гидроочистка позволяет:

- повысить эффективность технологии каталитических процессов;
- сократить загрязнение атмосферы оксидами серы.

Гидроочистка сырья каталитического крекинга дает:

- увеличение выхода бензина на 10%;
- сокращение выбросов оксидов серы в атмосферу примерно в 10 раз;
- уменьшение расхода катализатора примерно в 2 раза;
- уменьшение на 50-70% содержание V и Ni в сырье каткрекинга.

Наиболее распространенные катализаторы гидроочистки АКМ (алюкобальтмолибденовый) и АКН (алюникельмолибденовый). Срок работы катализатора до регенерации 1-2 года. Перед работой катализатор сульфидируют, переводя оксиды в сульфиды, которые более селективны в основных процессах.

Регенерация катализаторов от углеродистых отложений проводится при 400°С паровоздушной смесью с 0,5-1,0% кислорода.

Гидроочистка дизельных фракций важна по следующим причинам:

- растет доля высокосернистых нефтей;
- идет интенсивная дизелизация транспорта;
- взят курс на увеличение ресурсов дизельных топлив за счет расширения фракционного состава;
- ужесточаются экологические требования к топливам.

При оценке методов удаления серы необходимо учитывать, что высококипящие фракции нефти содержат больше серы, чем низкокипящие, а находящиеся в них соединения серы имеют большую молекулярную массу. Низкокипящие фракции нефти содержат алифатические меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, легко удаляемые гидродесульфуризацией или

экстракцией. Дизельные фракции содержат преимущественно тиофены и бензо- и дибензотиофены, которые труднее всего удаляются при гидроочистке.

Легкость гидродесульфурзации существенно зависит от строения исходных сероорганических соединений. Из сульфидов легче всего обессериваются сульфиды бензильного типа, далее идут алкиларил- и диалкилсульфиды, а наиболее устойчивы диарилсульфиды. Тиофены подвергаются гидрообессериванию труднее, чем сульфиды. Гидродесульфурзация сильно тормозится аммиаком и азотистыми основаниями, которых немало в нефти. Снижение скорости десульфурзации также происходит из-за эффекта нефтяной матрицы. Под этим названием подразумевается влияние сернистых соединений нефти, в результате которого малолетучие и плохо разлагаемые сернистые соединения - алкилзамещенные фенантро- и нафтобензотиофены - блокируют гидрирование легкокипящих соединений, а сами не гидрируются из-за стерических препятствий, возникающих у атомов серы в этих соединениях при их координации на активных центрах гетерогенных катализаторов.

## Лекция 5

### БЕЗВОДОРОДНЫЕ СПОСОБЫ ОБЕССЕРИВАНИЯ

*Обессеривание алкилированием тиофена* и его производных разработано компанией British Petroleum и сводится к увеличению молекулярной массы сернистых соединений, а, следовательно, к росту точки кипения, что позволяет отогнать не содержащие серу соединения, оставив серу в остатке. Катализаторы алкилирования -  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SbCl}_5$ . В результате из бензина удаляется до 99,5% серы при небольшой потере октанового числа.

*Обессеривание термическим разложением* заключается в окислении сульфидов до сульфонов с последующим термическим разложением и

выделением  $\text{SO}_2$ . Недостатки - метод пожароопасен, сопровождается выделением побочных продуктов, значительным коксообразованием.

*Окислительное обессеривание в жидкой фазе.* Заключается в переводе сульфидной серы в сульфоновую с последующим удалением различными способами (экстракцией полярными растворителями или адсорбцией). Окислительные методы можно применять для очистки как легких нефтяных фракций, так и средних и тяжелых дистиллятов. Наиболее распространенным окислителем является  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который используется в сочетании с соединениями переходных металлов для повышения его окислительной способности. Между тем, единого универсального метода, применимого для очистки как от сульфидной, так и меркаптановой серы, пока не существует.

Поэтому в настоящее время актуальной задачей является разработка технологий сероочистки, характеризующихся:

- (а) меньшей по сравнению с существующими технологиями степенью вредного воздействия на окружающую среду, в частности, снижением объемов жидких стоков и выбросов в атмосферу,
- (б) улучшением экономических параметров процессов окислительной демеркаптанации, связанных с потерями легких фракций в форме паров, отходящих с отработанным воздухом и сжигаемых на факеле,
- (в) отсутствием отрицательного влияния на прочие параметры сырья, в частности, снижением октанового числа бензиновых фракций вторичных процессов и цетанового числа дизельных фракций.

Заслуживают внимания следующие разработки различных вариантов окислительного обессеривания в жидкой фазе:

1. Применение двухфазной системы с межфазным переносчиком, представляющим собой связанные с железом тетраамидомакроциклические лиганды. Реакцию проводят в слабощелочной среде с использованием трет-бутанола. Метод позволяет удалить после дополнительной обработки силикагелем до 75% серы.

2. Использование системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2 +$  уксусная кислота позволяет снизить при  $70^\circ\text{C}$  за 1 ч содержание серы в модельной смеси содержащей дибензотиофен и 4,6-диметилдибензотиофен, с 1100 до 40 ppm (после дополнительной экстракции).
3. Для окислительного обессеривания легкого газойля с содержанием серы 1,35%, вакуумного газойля с содержанием серы 2,17% и модельных сернистых соединений – производных тиофена, бензо- и дибензотиофена эффективна смесь  $\text{H}_2\text{O}_2$  и муравьиной кислоты, что позволяет снизить содержание серы до 0,01 масс.% после экстракции ДМФА.
4. Использование системы изомасляный альдегид/кислород в отсутствие металлического катализатора позволяет снизить содержание серы в дизельной фракции с 448 ppm до 77 ppm (в сочетании с экстракцией полярным растворителем). После пропускания окисленного топлива через колонку с силикагелем содержание серы снижается до 30 ppm.
5. Высокую активность в окислении сульфидов дизельной фракции 30%-ным пероксидом водорода проявляют пероксокомплексы молибдена, содержащие в координационной сфере в качестве лигандов молекулы сульфоксида. Максимальная глубина превращения сульфидов в сульфоксиды - 78%, если в качестве источника металла использовался нафтенат молибдена. Недостаток - потеря катализатора из-за его частичного растворения в органической фазе.
6. Хорошие результаты в обессеривании дизельных фракций дает применение системы из  $\text{H}_2\text{O}_2$  и органической кислоты - муравьиной или уксусной, с последующей экстракцией продуктов ацетонитрилом. Так, проведение окисления при  $50^\circ\text{C}$  обеспечивает удаление до 92% серы. Простая экстракция ацетонитрилом без предварительного окисления не позволяет удалить более 45% серы, при этом также экстрагируется и часть ароматических углеводородов. Скорость окисления дибензотиофена до сульфона растет с повышением температуры, при  $20^\circ\text{C}$  за 90 мин. остается неокисленным до 70% дибензотиофена, а при  $80^\circ$  – только 6%. Однако такую повышенную температуру авторы не рекомендуют, поскольку при

этом окисляются многие полезные компоненты топлива. Муравьиная кислота оказывает больший эффект на окисление, чем уксусная.

7. Сочетание окисления и последующей экстракции эффективно при очистке дизельной фракции действием 30%  $H_2O_2$  в присутствии гетерогенного катализатора  $WO_x/ZrO_2$  (15% вольфрама). Проведение окисления при  $40^\circ C$  с последующей экстракцией полярным растворителем позволяет снизить содержание серы с 320 до 90 ppm.

8. Хороших результатов можно добиться пятикратной экстракцией смесью 70% ДМФА и 30%  $H_2O_2$  в присутствии комплекса  $Ru(NH_3)_5(H_2O)^{2+}$ . В этом случае содержание серы снижается с 400 до 25 ppm.

9. Эффективно также использование гетерогенных катализаторов окисления. Так, молибденовые кислоты, нанесенные на  $\gamma-Al_2O_3$ , позволяют снизить содержание серы в дизельной фракции до 10 ppm. При этом возрастание кислотности оксида алюминия повышает эффективность сероочистки.

10. Изучение кинетики окисления нефтяной фракции смесью муравьиной кислоты и  $H_2O_2$  и четвертичной аммониевой соли в качестве межфазного переносчика показало, что реакция имеет псевдо-первый порядок по субстрату. При этом соль может переносить полярный фрагмент окислителя  $[HCOO^-]$  в неполярную органическую фазу; в процессе переноса образуется комплекс  $[HCOO-Q-x]$ , который уменьшает полярность окислителя и кажущуюся энергию активации процесса.

Лучшие достигнутые результаты приведены в таблице 3:

Таблица 3 - Результаты окислительного обессеривания в жидкой фазе

№ п/п	Окислительная система	Исходная нефтяная фракция	Содержание серы после обессеривания
1	$H_2O_2$ , $AcOH$	Дизельная фракция	40 ppm
2	$H_2O_2$ , $HCOOH$	Вакуумный газойль	100 ppm
3	Изомасляный альдегид/кислород	Дизельная фракция	77 ppm
4	30% $H_2O_2$ + $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]$ $[H_2NaPW_{10}O_{36}]$ + экстракция	Дизельная фракция, прямогонный газойль	10 ppm

5	Экстракция системой 70% ДМФА + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , комплекс Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)	Модельная дизельная фракция	25 ppm
---	--	-----------------------------	--------

### *Обессеривание ионными жидкостями*

В последние годы для обессеривания различных видов моторных топлив были предложены различные варианты окислительной экстракции в присутствии ионных жидкостей (таблица 4). Особенно эффективны ионные жидкости, которые содержат ионы Cu (I) и Ag (I), ввиду их значительной склонности к образованию π-комплексов с тиофеновыми производными. Так, ионные жидкости, полученные взаимодействием 1-бутил-3-метилимидазолийхлорида с безводным порошком CuCl, содержащие в качестве анионов частицы CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cu<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>, устойчивы к действию влаги и стабильные на воздухе. Они эффективны при очистке бензиновой фракции. Например, после экстракции ионной жидкостью BMImCu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> степень удаления серы достигает 23%.

Как правило, сами ионные жидкости без окислителя не позволяют достичь высокой степени удаления серы. Например, фенантролиновые комплексы [WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Phen H<sub>2</sub>O] и [MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Phen], иммобилизированные в ионные жидкости, экстрагируют дибензотиофен, но не проявляют активности в его окислении. Добавление 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> создает условия для 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%, что указывает на преимущества метода, сочетающего каталитическое окисление и экстракцию.

Исследование экстракционной способности N-метил-N-метилимидазолий диметилфосфата [MMIM][DMP] и N-бутил-N-метилимидазолий дибутилфосфата [BMIM][DBP] показало, что растворимость дибензотиофена и бензотиофена в водных растворах ионных жидкостей при 25°C меняется в следующем порядке:



При этом дибензотиофен растворяется лучше бензотиофена. Наиболее эффективна для обессеривания оказалась [EMIM][DEP].

Интересным представляется использование ионных жидкостей, синтезированных из органических кислот (муравьиная, уксусная и бензойная) и азотистых оснований (анилин, пиперидин и диэтиламин). Так, в результате трехкратной экстракции в их присутствии содержание серы может быть снижено 240 до 30 ppm, а содержание ароматики - с 26 до 14%. Ионные жидкости могут быть повторно использованы после регенерации их из экстракта обработкой избытком низкокипящих парафинов.

Высокую эффективность в обессеривания дизельных фракций проявляют ионные жидкости, содержащие в качестве катиона 1-бутилметилимидазолий, а в качестве анионов – тетрафторборат, гексафторфосфат, октилсульфат, этилсульфат и диметилфосфат. В оптимальных условиях обеспечивается снижение содержания серы с 500 до 10 ppm.

Значительных результатов можно достичь при сочетании окислительного обессеривания пероксидом водорода в смеси с ионной жидкостью [Bmim]PF<sub>6</sub> и облучения УФ-светом.

Соли поливольфрамовой кислоты - [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>, [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub>, и [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>4</sub>W<sub>10</sub>O<sub>32</sub> способны за 4 ч при 60°C катализировать окисление дибензотиофенов в присутствии [bmim]PF<sub>6</sub> и снижать содержание серы с 250 до 100 ppm, при этом наблюдается следующий ряд активностей:

дибензо- > 4,6-диметилдибензо- > бензотиофен

Применение ультразвука для повышения эффективности обессеривания H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> позволяет, в сочетании с последующей экстракцией продуктов окисления ацетонитрилом или ДМФА, удалить до 99% серы.

Таблица 4 - Сравнительные данные результатов окислительного обессеривания в ионных жидкостях

№ п/п	Ионная жидкость	Сырье	Степень удаления серы
-------	-----------------	-------	-----------------------

1	$\text{Me}_3\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}\cdot x\text{ZnCl}_2$	дибензотиофен + <i>n</i> -октан	94%
2	$\text{BMImCu}_2\text{Cl}_3$	бензиновая фракция	23%
3	1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат	бензиновая фракция	11%
4	1-метил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат + $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ Phen] + 30% $\text{H}_2\text{O}_2$	дибензотиофен + углеводород	99%
5	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NC}_7\text{H}_7]_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ + 1- метил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат	дибензотиофен, бензотиофен, 4,6-диметил- дибензотиофен	40%
6	1-бутил-3-метилимидазолий диметилфосфат	дизельная фракция	98%
7	1-метил-3-бутилимидазолий тетрафторборат	дибензотиофен + <i>n</i> -додекан	47%

В литературе имеются немногочисленные примеры окисления органических соединений серы в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ . В большинстве исследований выход продуктов не превышает, как правило, 25%.

При плазменном обессеривании в жидкой фазе охлаждающая жидкость может подавить побочные процессы. Соотношение потока кислорода и мощности плазмы является главным фактором, воздействующим на процесс. В оптимальных условиях при  $-85\text{ }^\circ\text{C}$  степень обессеривания достигает 99% по тиолам и 79% по тиофенам.

Предварительный озонлиз исходного сырья может интенсифицировать процесс гидроочистки. Так, содержание серы в топливе после гидроочистки озонированной дизельной фракции в три раза меньше, чем при гидроочистке неозонированной фракции и составляет 320 ppm. Следует, однако, отметить, что процессы с применением плазмы и радиолитического окисления являются достаточно дорогими для применения на промышленных установках.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», утвержденный постановлением Правительства РФ № 118 от 27 февраля 2008 г.
2. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей. 6. Распределение серы и азота во фракциях сырых нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. - № 10. – С. 29-34.
3. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛII. - №4. С.41-52.
4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // Росс. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛII. - С. 32-40.
5. Азизов А.Г., Гусейнова А.Д., Ибрагимова М.Д., Азмамедов Н.Г., Гусейнова И.С., Эйвазов Э.З., Юнусов С.Г. Применение ионных жидкостей в процессе получения высококачественных экологически чистых автомобильных бензинов //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - №6. – С. 25-26.

Автор курса:

С.н.с., к.х.н.                      Рахманов Э.А.

*Курс разработан в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 –2013 годы»; Соглашение №8469 от 31.08.2012 г.*