

Министерство образования и науки Российской Федерации  
**Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева**  
Факультет нефтегазохимии и полимерных материалов

Кафедра  
химической технологии  
углеродных материалов

Направление  
Химическая технология – 240100  
Профиль Химическая технология природных  
энергоносителей и углеродных материалов

## **КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА**

### **ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, КАК ОСНОВЫ КАТАЛИЗАТОРОВ, В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СЕРООЧИСТКИ**

Заведующий кафедрой,  
д.х.н., профессор

\_\_\_\_\_

Бухаркина Т.В.

Руководитель работы,  
к.х.н., доцент

\_\_\_\_\_

Вержичинская С.В.

Студент

\_\_\_\_\_

Панюкова Д.И.

Москва  
2016

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение .....                                                                                          | 4  |
| 1. Серосодержащие соединения .....                                                                      | 5  |
| 2. Методы сероочистки углеводородного сырья .....                                                       | 10 |
| 2.1 Гидроочистка .....                                                                                  | 12 |
| 2.2 Адсорбция .....                                                                                     | 14 |
| 2.3 Абсорбция .....                                                                                     | 17 |
| 2.4 Экстракция .....                                                                                    | 19 |
| 2.5 Окислительная демеркаптанализация .....                                                             | 21 |
| 3. Окислительное обессеривание на ионных жидкостях .....                                                | 26 |
| 3.1 Экстракция сераорганических соединений .....                                                        | 26 |
| 3.2 Окисление с последующей экстракцией .....                                                           | 27 |
| 3.3 Окислительная демеркаптанализация на Cu-содержащем гетерогенном катализаторе .....                  | 29 |
| 4. Ионные жидкости .....                                                                                | 33 |
| 4.1 Способы иммобилизации ионных жидкостей .....                                                        | 37 |
| 4.2 Ионные жидкости, как основы катализаторов .....                                                     | 38 |
| 4.3 Области применения катализаторов .....                                                              | 40 |
| 5. Заключение .....                                                                                     | 44 |
| 6. Методическая часть .....                                                                             | 46 |
| 6.1 Основные характеристики исходных веществ и применяемых в работе реагентов .....                     | 46 |
| 6.2 Методика проведения эксперимента .....                                                              | 49 |
| 6.3 Методика анализа содержания сераорганических соединений .....                                       | 51 |
| 7. Экспериментальная часть .....                                                                        | 54 |
| 7.1 Кинетические кривые меркаптана и сульфида на различных носителях Cu -содержащего катализатора ..... | 55 |
| 7.2 Определение стабильности работы Cu -содержащего катализатора ...                                    | 68 |
| 7.3 Определение стабильности работы Mo-содержащего катализатора ...                                     | 73 |

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 8. Обсуждение результатов.....          | 77 |
| 9. Выводы.....                          | 83 |
| 10. Список используемой литературы..... | 84 |

## ВВЕДЕНИЕ

В состав нефти входят две группы неравного содержания: углеводороды и гетероорганические соединения. Углеводороды преобладают в составе нефти и представлены алканами, циклоалканами, непредельными углеводородами, аренами и т.д. Гетероорганические соединения встречаются преимущественно в виде сернистых соединений и составляют от сотых долей процента до 14% от общей массы.

Сера является важнейшим элементом, определяющим качество и стоимость нефти, а также газоконденсатов. Высокое содержание серы в нефти увеличивает расходы на ее транспортировку, усложняет переработку и ухудшает качество нефтепродуктов, активно действует на металлы. Широкое применение разнообразного топлива на основе нефти приводит к загрязнению атмосферы продуктами горения, в первую очередь сернистым газом, что непосредственно угрожает здоровью людей и вызывает кислотные дожди, снижающие плодородие почвы.

Стоимость нефти, газоконденсатов зависит от степени технологической подготовки. Сырье, добываемое на месторождениях, имеет несхожий химический состав и отличие по качеству. Высококачественные эталонные сорта содержат серы в пределах 0,5%.

Для интенсификации качества сырья требуется процедура сероочистки таким способом, чтобы процесс был экономически и экологически выгодным с минимальным количеством продуктов утилизации. Из ряда методов очистки, позволяющих понизить количество сераорганических соединений в сырье, таких как гидроочистка, адсорбционный, абсорбционный, нейтрализационный методы и экстракция, наиболее интересным для исследований является процесс окислительной демеркаптанзации, проводящийся на ионно-жидкостных катализаторах. К его достоинствам относят мягкие условия протекания, относительную простоту оборудования,

а также сохранение серы в составе сераорганических соединений, которые могут найти применение во многих отраслях промышленности или являться ценным сырьем для органического синтеза.

Ионные жидкости (ИЖ) обладают рядом преимуществ по сравнению с известными катализаторами. Достоинство таких систем — сочетание их уникальных свойств (химическая и термическая стабильность, способность к экстракции комплексов металлов и полярных субстратов, продуктов реакции) и развитой поверхности минеральных или полимерных носителей. Создание тонких слоев на носителе приводит к уменьшению расхода ионной жидкости в отличие от двухфазных систем, кроме того упрощает процедуру выделения катализатора из реакционной массы.

Одним из актуальных на сегодняшний день направлений является применение металлокомплексных ИЖ для окислительного обессеривания нефтяного сырья. Эффективность удаления серосодержащих токсичных соединений обусловлена способностью гетерогенных систем адсорбировать и субстраты, и продукты реакции. Такие композиции, действующие как катализатор и адсорбент одновременно, могут удалять из топлива до 99% серосодержащих соединений в одну стадию в доступных условиях.

**Цель данной работы** заключается в сопоставлении характеристик и свойств каталитических систем, содержащих различные ионно-жидкостные фрагменты, базовые основы и активные центры, используемых в процессе бесщелочной окислительной сероочистки нефти и нефтяных фракций в качестве гетерогенных катализаторов.

## **1. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

Тенденция к увеличению объемов добычи и переработки сернистой нефти и газоконденсатов присутствует в настоящее время, поэтому ужесточаются требования к качеству углеводородного сырья. Полученные

продукты должны соответствовать техническим регламентам: массовая доля воды не превышает 0,5%; содержание механических примесей 0,05%; массовые доли органических хлоридов и сероводорода ограничены 10 ppm и тд. Для соответствия вышеуказанным показателям разрабатываются новые и модифицируются доступные методы обессеривания.

В связи с наличием этих компонентов осложняется технология переработки, снижаются срок действия и селективность катализаторов, ухудшаются эксплуатационные характеристики получаемых продуктов, образуются и стабилизируются водонефтяные эмульсии. Существенная часть серосодержащих соединений сжигается, и в результате все вредные продукты выбрасываются в атмосферу, что наносит непоправимый вред окружающей среде. Однако, некоторые сернистые соединения уникальны по своему строению и составу, уничтожать такие продукты нецелесообразно, поскольку это — ценнейшее химическое сырье.

Особое место занимают: сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, тиофены, сероводород и др. Современные способы ориентированы на разрушение этих соединений под воздействием высоких температур и катализаторов. В результате названные компоненты превращаются в сероводород, поэтому очистка как природных так и нефтяных газов, а также газоконденсатов, нефтяных фракций в конечном счете заключается в освобождении углеводородного газа от сероводорода.

Сера — наиболее распространенный гетероэлемент в нефти и нефтепродуктах. Наиболее богаты серосодержащими соединениями нефти, приуроченные к карбонатным породам; нефти песчаных отложений содержат в 2—3 раза меньше серосодержащих соединений. Как правило, содержание серы в нефти увеличивается с повышением температуры кипения, и присутствует в преобладающих количествах в дистиллятных фракциях.

В нефти сера встречается в виде элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в

виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода, азота в различных сочетаниях [1].

Основные виды:

1.Элементарная сера и сероводород ( $S$ ,  $H_2S$ ) – сера содержится в растворенном состоянии (до 0,0001—0,1 %) исключительно в нефти, связанной с известняковыми отложениями; сероводород встречается в нефти, приуроченной к древним отложениям.

2.Меркаптаны (тиолы) – это серосодержащие аналоги спиртов и фенолов, органические соединения, имеющие в своем составе функциональную группу –  $SH$ . Общая формула –  $RSH$ .

2.Сульфиды – это серосодержащие аналоги простых эфиров. Общая формула –  $RSR$ .

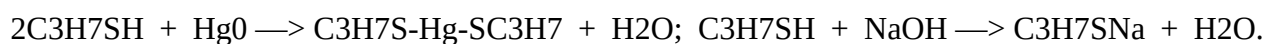
3.Дисульфиды – это серосодержащие аналоги органических пероксидов. Общая формула –  $RSSR$ .

4.Тиюфены – это серосодержащие ароматические гетероциклы, включающие в качестве гетероатома серу. Химическая формула тиюфена  $C_4H_4S$  [2].

*Сероводород* в природе встречается довольно редко в составе попутных нефтяных газов, природного газа, вулканических газах, в растворённом виде в природных водах (например, в Чёрном море слои воды, расположенные глубже 150 – 200м содержат растворённый сероводород). Образуется при гниении белков, только тех, которые содержат в составе серосодержащие аминокислоты. Из-за своей токсичности и резкого запаха ограничен в эксплуатации: в аналитической химии используется в качестве реагента для осаждения тяжелых металлов; в медицине — в составе природных и искусственных сероводородных ванн, а также в составе некоторых минеральных вод. В химической промышленности — для получения серной кислоты, элементарной серы, сульфидов; используется в органическом синтезе

для получения тиофена и меркаптанов; является энергетическим и химическим сырьем.

*Меркаптаны* сосредоточены в основном в легких фракциях нефти, где их содержание может составлять от 40—50 до 70—75% от всех серосодержащих соединений фракции. С ростом температуры кипения фракции их процентное содержание резко падает, а во фракциях, выкипающих выше 300°C, они практически отсутствуют. Все меркаптаны, особенно низшие гомологи, имеют резкий неприятный запах. Тиолы обладают слабокислыми свойствами, реагируют с оксидами тяжелых металлов или гидроксидами щелочных металлов с образованием меркаптидов:



На этом свойстве основано выделение меркаптанов из нефтяных фракций. Однако с увеличением молекулярной массы меркаптанов возрастает склонность меркаптидов к гидролизу, и выделение меркаптанов становится затруднительным. Меркаптаны термически нестабильны, особенно высокомолекулярные гомологи, которые могут разлагаться при температуре ниже 100°C. Низшие меркаптаны при нагревании до 300°C разлагаются, образуя сульфид и сероводород, а при более высоких температурах образуются соответствующие алкен и сероводород. Применяются в качестве регуляторов скорости полимеризации каучуков, сырья для антиокислительных присадок.

*Сульфиды (тиоэфиры)* особенно распространены в средних дистиллятных фракциях нефти, где составляют более половины всех серосодержащих соединений. В тяжелых газойлевых фракциях их содержание несколько снижается из-за появления ароматических серосодержащих соединений. Диалкилсульфиды ( $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ ) обнаружены в бензиновых и керосиновых фракциях нефти, образуют основную массу



сульфидов. С ростом температуры кипения фракции их количество уменьшается, и выше 300°C они практически отсутствуют. Сульфиды более термически стабильны. При нагревании до 400°C диалкилсульфиды разлагаются с образованием сероводорода и соответствующих алкенов. Циклические и ароматические сульфиды более термически стойки. Они разлагаются при нагревании до 400—450°C. При нагревании таких сульфидов в присутствии алюмосиликатов — катализаторов каталитического крекинга — происходит их разложение с образованием сероводорода, меркаптанов и соответствующих углеводородов. Выступают в качестве компонентов при синтезе красителей, эффективных ингибиторов коррозии металлов, антиокислительных и противозадирных присадок к маслам, флотореагентов, поверхностно-активных веществ.

*Дисульфиды* встречаются в легких и средних фракциях безмеркаптановых нефтей, где их количество достигает 7—15% от всех находящихся в этой фракции серосодержащих соединений. По свойствам они аналогичны сульфидам.

*Тиофен и его производные* содержатся главным образом в средне- и высококипящих фракциях нефти, где составляют 45—84% всех серосодержащих соединений. В настоящее время идентифицированы главным образом различные алкилтиофены, значительно реже наблюдаются циклоалкилтиофены. Тиофены химически малоактивны и термостойки, чем, видимо, объясняется наличие серы в пиролизных смолах и даже в нефтяном коксе. Тетра- и пентациклические системы, включающие тиофеновое кольцо, характерны для тяжелых и остаточных фракций нефти. Ни одну систему пока не индивидуализировали, поэтому имеются только гипотетические структурные формулы. Производные тиофена применяют в синтезе лекарственных веществ, стимуляторов роста растений, производстве полимерных материалов, обладающих повышенными диэлектрическими свойствами, а также способных к флуоресценции отбеливателей и др.[3].

Все сераорганические соединения нефти, кроме низших меркаптанов, химически нейтральны и очень близки по свойствам к аренам нефти. Существующие лабораторные и промышленные методы разделения, такие, как сульфирование, адсорбционная хроматография, экстракция, разделение с помощью комплексообразования и другие, малоэффективны и неприемлемы в промышленности. В связи с этим, для удаления серосодержащих соединений из нефтяных фракций активно используют гидрирование.

Таким образом, все серосодержащие соединения нефти уничтожаются гидрированием до сероводорода, а между тем многие из них являются весьма ценными продуктами.

## **2. МЕТОДЫ СЕРООЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

Исходя из мировых показателей добываемого углеводородного сырья, все большую часть от исходного вещества составляет содержание сернистых соединений. Ввиду этого, первоочередной задачей сероочистительных цехов на нефте- и газоперерабатывающих предприятиях является извлечение сероводорода, меркаптанов, сульфидов, поскольку они содержатся в легких углеводородных фракциях и составляют преобладающую часть всех сераорганических соединений.

Выбор процесса очистки зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и характеристики сырья, требуемая степень очистки, область использования и актуальность товарного продукта, наличие и объемы энергоресурсов, индивидуальные для каждого предприятия, способы утилизации отходов производства, экономически и экологически выгодное проведение процесса [4,5].

Способы удаления сернистых соединений делятся на:

а) способы, связанные с разрушением сераорганических соединений и удалением их из топлив;

б) способы селективного извлечения сераорганических соединений с одновременной очисткой нефтяных фракций.

Наиболее развитый способ очистки сернистой нефти на НПЗ – гидроочистка [6]. К сожалению, этот процесс имеет много отрицательных аспектов, к примеру, сложность аппаратного оформления и условий проведения процесса, а также образование нежелательного продукта – сероводорода [7,8].

В последнее время растет интерес со стороны промышленности к методам с использованием различных реагентов-нейтрализаторов, в состав которых в качестве активных компонентов входят формальдегид, щелочи, амины и производные триазина. Реагенты на основе формальдегида, интенсивно применяемые до настоящего времени, достаточно эффективны в удалении сероводорода, но характеризуются высокой токсичностью и канцерогенностью активного компонента. Наличие водно-щелочных растворов отличает сложность введения и распределения реагента в среде, обратимость реакции и склонность к образованию эмульсий, по этим причинам, несмотря на невысокую стоимость, использование данных реагентов нерационально [9,13].

Прогрессирующим методом, не включающим стадию экстракции, является окисление сероводорода и меркаптанов до элементной серы, ди- и полисульфидов кислородом воздуха непосредственно в углеводородных средах в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе солей металлов переменной валентности. Такие каталитические системы эффективны и применимы для проведения неэкстракционной демеркаптанзации нефти. В то же время, высокая активность катализаторов не становится единственным условием их промышленного применения. Катализаторы должны соответствовать определенным эксплуатационным характеристикам: иметь необходимую совместимость с углеводородными средами, обладать низкой коррозионной активностью (а точнее, ее

отсутствием), удовлетворительными реологическими свойствами, длительным (не менее 1 года) временем сохранения исходной каталитической активности в широком интервале температур хранения, быть негорючими, не иметь высокой токсичности и отвечать III классу опасности и выше. Удовлетворяющий всем вышеизложенным требованиям стал класс соединений ИЖ, который определяет эффективность и рациональность их использования в качестве катализаторов, каталитических сред или растворителей. Это уникальные объекты в катализе, химических исследованиях, органическом синтезе, биохимии и других областях.

Главная ценность ИЖ – обширный температурный диапазон жидкого агрегатного состояния около 300-400°C, чрезвычайно важное качество для химической технологии, также им свойственно низкое давление насыщенных паров. Характеризуются ИЖ высокой термической устойчивостью, негорючи, малотоксичны и удобны в использовании. С появлением этого нового класса у ученых появилась надежда, что внедрение ИЖ улучшит ряд технологических процессов и создаст новые процессы «зеленой» химии [10].

## **2.1 ГИДРООЧИСТКА**

Каталитический процесс, оказывающий разрушительное действие на структуру исходного углеводородного сырья, целью которого является удаление из нефтяных фракций S-, N-, O-, металлосодержащих соединений, насыщение непредельных и диеновых углеводородов и в отдельных случаях частичное насыщение ароматических структур. Считается самым масштабным процессом нефтепереработки, так как с его помощью улучшается качество топлив [6]. В этих условиях происходит гидрогенолиз связей C—S, сера переходит в сероводород и удаляется, а сопутствующие ей гетероатомы — в виде соответствующих газов. Меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и тиоцикланы в процессе гидрирования превращаются в алканы и алкилпроизводные аренов.

При оценке способов извлечения серы необходимо учитывать, что высококипящие фракции нефти содержат больше серы, чем низкокипящие, а находящиеся в них соединения серы высокомолекулярны. Низкокипящие фракции нефти содержат алифатические меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, легко удаляемые из исходного сырья. Дизельные фракции включают в себя преимущественно тиофены и бензо- и дибензотиофены, удаление которых затруднительно при гидроочистке [11].

Для гидроочистки применимы катализаторы, стойкие к отравлению различными ядами. Наилучшим образом проявили себя оксиды и сульфиды металлов переменной валентности: Ni, Co, Mo, W на оксиде алюминия с другими добавками. Преимущественно в современных процессах гидроочистки используют алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Срок службы катализатора до осуществления регенерации 1-2 года. Предварительно катализатор сульфидируют, переводя оксиды в сульфиды, тем самым увеличивают их селективность в основных процессах. Регенерация закоксованных катализаторов проводится при 400°C паровоздушной смесью с 0,5-1,0% кислорода. Важно отметить, что при наличии АКМ – катализатора интенсивно протекают реакции разрыва C—S связей, он достаточно активен в реакциях насыщения алкенов, разрыва связей C—N и C—O. При этом расщепления связей C—C не происходит. Этот катализатор пригоден для гидроочистки практически любых нефтяных фракций. АНМ – катализатор более активен в реакциях гидрирования полициклических аренов и азотистых соединений, поэтому его рекомендуют использовать с целью очистки тяжелого высокоароматизированного сырья каталитического крекинга [12].

Верхний предел температуры процесса ограничен (400—420°C). Это обусловлено неблагоприятным термодинамическим равновесием гидрирования тиофенов и производных. Сырье с высоким содержанием тиофенов подвергают гидроочистке с меньшей объемной скоростью, чем

сырье, содержащее серу в виде меркаптанов и сульфидов. Повышение температуры приводит к реакциям гидрокрекинга, дегидрирования полициклических циклоалканов и коксообразованию на катализаторе. Гидроочистку проводят при температуре 350-430°C, давлении 3,0-6,0 МПа, объемной скорости подачи сырья от 0,7 до 5 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·ч) и циркуляции водорода 300/600 м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·ч).

Подробно рассмотрев процесс, можно подвести следующие итоги: гидроочистка повышает эффективность технологии каталитических процессов, сокращает загрязнение сернистыми соединениями, достигая 94-96% степень очистки, увеличивает выход чистого дистиллята, уменьшает расход катализатора. Однако, есть недостатки: температурный предел процесса ограничен последующим крекингом, гидроочистка требует больших капитальных и эксплуатационных затрат, органические соединения серы, являющиеся перспективным источником ценных химических соединений, в результате гидроочистки превращаются не только в наименее ценный, но и во многих отношениях нежелательный продукт – сероводород.

## **2.2 АДСОРБЦИЯ**

Наличие сернистых соединений в нефти приводит к колоссальным трудностям при промышленной разработке месторождений. Это интерпретируется высокой стоимостью большинства установок сероочистки и сопутствующей им инфраструктуры. Вариантом решения проблемы может стать процесс адсорбционной сероочистки.

Адсорбционный способ основан на разделении кислых компонентов нефти на твердых носителях, с последующей регенерацией или заменой адсорбента. Полученные серосодержащие соединения утилизируются, перерабатываются или очищаются дополнительно. Это привлекательный метод повышения качества углеводородных топлив, позволяющий одновременно снижать содержание сернистых и полиароматических

соединений в топливе для удовлетворения требований современных стандартов качества. Адсорбционная очистка топлива подразделяется на реактивную, которая, в свою очередь, оказывает разрушительное действие на связь C—S в исходном сырье, и селективную, преобразующую серосодержащие соединения для упрощения их последующего извлечения. Основное отличие двух вариаций заключается в температурном режиме процесса. Реактивная адсорбция протекает, как правило, при температуре более 200°C, а селективная при гораздо более мягких условиях (до 100°C). Реактивная адсорбция выступает промежуточным процессом между селективной низкотемпературной адсорбцией и гидроочисткой. Проводится в присутствии адсорбентов, содержащих каталитически активные элементы, такие как Ni, Co, а также часто реализуется в присутствии пониженного количества (по сравнению с гидроочисткой) молекулярного водорода. Наряду с адсорбцией возрастает вероятность протекания побочных реакций олигомеризации, которые уменьшают актуальность указанного варианта. Селективная адсорбция не предполагает какого-либо присутствия молекулярного водорода, что делает процесс более оптимальным [14,16].

Адсорбционные процессы в основном применяются в тех случаях, когда требуется достичь очень низких концентраций сернистых соединений. В исследованиях адсорбционной сероочистки в качестве адсорбентов использованы различные пористые материалы, такие как активированный уголь, цеолиты, оксиды металлов и их комбинации, металлоорганические комплексы, природные глины и минералы, иммобилизованные на твёрдых подложках ИЖ и др. Эффективность того или иного материала зависит от его состава, строения, пористости, а также от наличия разнообразных функциональных групп на поверхности.

Затрагивая такие адсорбенты, как активированный уголь, силикагели, алюмосиликаты, обладающие макро- и мезопорами, можно сделать вывод, что с сокращением размера пор уменьшается адсорбция

высокомолекулярных соединений. Именно поэтому для крупных молекул (производных тиофена и тд.) размер пор адсорбционного материала непосредственно оказывает влияние на результативность адсорбции. Как правило, адсорбционную способность стремятся повысить и модифицируют различными способами, такими как: рост или понижение температуры в ходе процесса, процедура активации поверхности путем предварительного прокаливании адсорбента при температуре до 500-600°C (такое воздействие направлено на освобождение активной поверхности от адсорбированной из воздуха влаги и примесных газов).

Особенно продуктивны для очистки нефтепродуктов от меркаптанов и сульфидов цеолиты. Эти адсорбенты способны удалять практически все соединения серы из углеводородного сырья – сероводород, меркаптаны, сульфиды и дисульфиды, а также элементную серу, достигая степень сероочистки от 70 до 86% [15].

Процесс адсорбции проводят в аппаратах колонного типа при противоточном движении продуктов: адсорбент движется сверху вниз, а носитель (фракция, подвергающаяся очистке) — снизу вверх. В конечном итоге обеспечивается высокий выход обессеренного вещества, поскольку удаляются только нежелательные компоненты и полностью сохраняются ценные углеводороды исходного сырья, обладающие высокой устойчивостью к окислению.

Однако, широкому внедрению процесса препятствуют высокие эксплуатационные затраты; трудности в конструктивном исполнении установок; частичная потеря углеводородов в результате отработки адсорбента; процесс ограничен главным образом сорбционной ёмкостью применяемых веществ, поэтому адсорбенты целесообразно регенерировать и использовать повторно. Регенерацию адсорбентов реализуют промыванием десорбентом, например, толуолом, бензолом или другим органическим растворителем, в результате чего образуется раствор, содержащий сернистые



соединения, который также должен быть переработан с целью дальнейшего выделения серосодержащих остатков. Другой способ регенерации основан на термической обработке адсорбента газами (водородом, азотом или воздухом) при температурах 200-600°C, к сожалению, отходами такой регенерации являются токсичные газы, требующие специальной утилизации, что лишний раз затрудняет полноценное проведение процесса.

### **2.3 АБСОРБЦИЯ**

Абсорбционные методы сероочистки углеводородных фракций разработаны сравнительно давно и получили весьма существенное распространение.

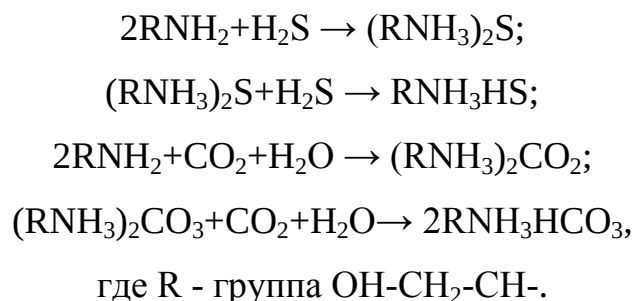
Абсорбционная сероочистка – непрерывный и, как правило, циклический процесс, т.к. поглощение сернистых компонентов обычно сопровождается регенерацией поглотительного раствора, представляющего собой раствор одного или нескольких компонентов в подходящем растворителе, и его возвращением в начало цикла. Извлечение сернистых соединений протекает без предварительного разрушения связи C—S. Наиболее известными способами стали аминная и щелочная очистка [17].

Обширное распространение при очистке природного газа от кислых компонентов получил процесс аминной очистки. Заключается в их абсорбции из газа, как правило, водным раствором алканоломинов (моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и метилдиэтаноламина) с его последующей регенерацией, представляющей собой десорбцию кислых компонентов. При этом из газа выделяют двуокись углерода и сероводород. Продуктивность метода в отношении меркаптанов сильно падает с ростом молекулярной массы последних, так как ослабляется взаимодействие амин – меркаптан.

Преобладающее применение получили процессы этаноламиновой очистки горючих газов. Из аминов в нашей стране распространен моноэтаноламин (МЭА), за рубежом – диэтаноламин (ДЭА). Среди аминов

МЭА наиболее дешевый и имеет такие преимущества, как высокая реакционная способность, стабильность, высокая поглотительная емкость, легкость регенерации. Однако ДЭА превосходит МЭА по таким показателям, как избирательность, упругость паров, потери от уноса и химических необратимых взаимодействий, энергоемкость стадии регенерации и некоторым другим.

Моноэтаноламиновая очистка углеводородного сырья от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  основана на их хемосорбционном взаимодействии с образованием легко разлагаемых при нагревании солей:



Использование раствора МЭА позволяет достичь высокой степени очистки, так как он обладает существенной поглотительной способностью (даже при низком давлении), и в этом основное достоинство предложенного процесса.

Процесс очистки водным раствором МЭА также имеет недостатки, основным из которых является большой расход тепла и охлаждающей воды на регенерацию раствора, что обусловлено значительной теплотой реакции взаимодействия  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  с раствором и существенным температурным перепадом между процессом абсорбции и регенерации. В связи с этим, процесс протекает в области низкого температурного интервала  $25\text{-}40^\circ\text{C}$  и полученная степень сероочистки колеблется от 50 до 90% [18].

Существуют аналоги процесса аминной очистки для выделения серосодержащих соединений из нефти и нефтепродуктов, но они не получили

широкого распространения из-за образования трудноразделимой эмульсии [19].

Абсорбционный метод сероочистки газов капризен в эксплуатации и связан с высокой стоимостью абсорбентов. К недостаткам следует отнести образование твердых осадков, что затрудняет работу оборудования и повышает коррозионную активность многих жидких сред.

## **2.4 ЭКСТРАКЦИЯ**

Экстракционная сероочистка считается одним из лучших неразрушительных методов, поскольку имеет простую технологию. Это процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями, в результате которого происходит отделение целевого продукта от неблагоприятных примесей, и его последующее извлечение.

Существует широкий спектр растворителей различной природы, среди которых: серная кислота, алкиламины, щелочной раствор сульфоталоцианина кобальта, ацетон, этанол, полиэтиленгликоль и азотсодержащие растворители. В зависимости от типа экстрагента и количества циклов экстракции обеспечивается уровень сероочистки от 40 до 90% при температуре, варьирующейся от 20 до 90°C. Высокая результативность достигается при наличии у экстрагента следующих свойств: высокая селективность по отношению к экстрагируемым сернистым соединениям; температура кипения, отличная от температур кипения сераорганических компонентов; невысокая стоимость и доступность. Только при выполнении всех требований процесс становится экономически пригодным. Именно поэтому наиболее актуальными экстрагентами стали щелочной раствор и серная кислота [7,8,14].

С целью извлечения слабокислотных сернистых соединений, например, меркаптанов и сероводорода, применимы растворы щелочей. Эти вещества,

реагируя со щелочью, образуют соли, растворимые в воде и легко удаляющиеся с ней. При щелочной очистке из-за гидролиза невозможно достигнуть абсолютного удаления меркаптанов с ростом их молекулярной массы. Повысить процент извлечения меркаптанов возможно путем добавления к щелочному раствору метанола, этанола, пропионовой кислоты, ароматических спиртов и т.д. [20].

Сернокислотная очистка – один из наиболее устаревших методов очистки нефтепродуктов, заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством серной кислоты (90-93%) при нормальной температуре. Концентрированная серная кислота – сильный окислитель, поэтому сернистые соединения сульфуются и окисляются: меркаптаны до дисульфидов, сульфиды до сульфоксидов, тиофаны и тиофены до сульфоксидов. Серная кислота эффективна для извлечения сероводорода, меркаптанов, сульфидов и полиароматических гетероциклов, но ее применение ограничивает высокая коррозионная активность. Также эксплуатация концентрированной серной кислоты для удаления серосодержащих соединений затруднительна, поскольку наряду с комплексообразованием сернистых соединений происходят нежелательные процессы окисления, осмоления, сульфирования и растворения сернистых соединений в кислоте, в результате чего часть их разрушается, а другая безнадежно теряется в виде высокополимерных продуктов. Вследствие этого, для выделения из нефтепродуктов сернистых соединений применяется не концентрированная, а 50-70%-ная серная кислота.

К недостаткам метода следует отнести деструкцию и потерю сульфидов, большой расход серной кислоты. Для получения 1кг концентрата сульфидов требуется около 13-16кг концентрированной серной кислоты. Более привлекательный экстрагент – соляная кислота, однако взрывоопасность и высокая стоимость не позволяют ей конкурировать с серной кислотой. Действие всех экстрагентов основано на слабом диполь-дипольном

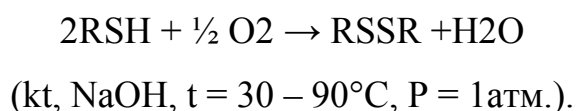
взаимодействии между полярными молекулами экстрагента и сернистых соединений. В наибольшей степени эффективным физико-химическим методом обессеривания является экстракция серосодержащих соединений минеральными и органическими кислотами. Этот способ представляет интерес для получения товарных продуктов – сернистых концентратов [21].

В целом, кислотная и щелочная экстракции по селективности и производительности уступают другим методам, именно поэтому представляется выгодным комбинирование процесса экстракции с другими предварительными методами сероочистки. Общим недостатком всех экстракционных процессов является высокий расход экстрагентов (соотношение экстрагент : топливо = 2:1 и более), что, в свою очередь, не предполагает компактности промышленных установок и высокий уровень выхода рафината (60-80%).

## **2.5 ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ**

В настоящее время вырос интерес к безводородным методам удаления токсичных и коррозионно-опасных соединений серы из нефтяных фракций, поскольку в целом ряде случаев отсутствуют достаточно дешевые источники водорода или не доступен капиталоемкий метод гидроочистки. Применительно к меркаптанам альтернативой гидроочистке может выступать каталитическая окислительная демеркаптанизация, в ходе которой тиолы окисляются воздухом или кислородом в дисульфиды, и далее в тиолсульфонаты и сульфокислоты.

Данный метод основан на способности меркаптанов окисляться с образованием дисульфидов в присутствии катализатора по реакции:



Окислительная демеркаптанализация – неразрушительный метод сероочистки, проводится с целью увеличения полярности связи C—S и химического преобразования исходных сернистых соединений для упрощения их извлечения.

Как правило, в процессе применим катализатор, содержащий активный компонент, нанесенный на устойчивую в щелочной среде подложку. В качестве такого активного компонента выступают производные фталоцианина кобальта, как металла, обладающего большей каталитической активностью в данной реакции, а именно, дисульфопталоцианин кобальта (ДСФК).

Процесс окислительной демеркаптанализации лежит в основе разработанной и широко используемой компанией UOP технологии MEROX. Этот и родственные ему процессы основаны на экстракционном извлечении сернистых примесей водно-щелочными растворами с последующей регенерацией основания в результате окисления образующихся сульфидов и меркаптидов кислородом воздуха в присутствии фталоцианинов кобальта. Возможны варианты гомогенного и гетерогенного катализа.

Несмотря на свою действенность, этот метод имеет существенные недостатки. Они связаны с тем, что рассматриваемая система включает в себя углеводородную и водно-щелочную фазы, и это, в свою очередь, увеличивает количество аппаратов в технологической схеме и ведет к образованию щелочных стоков, которые требуют соответствующей утилизации.

Ограничено применение процесса при демеркаптанализации тяжелых нефтяных фракций (мазут) из-за эмульгирования водно-щелочных растворов и трудности их отделения от этих фракций, требуются трудоемкие операции по утилизации сточных вод, это создает значительные неудобства в плане экологической безопасности [22]. Решить вышеизложенные проблемы, сопутствующие классической окислительной демеркаптанализации, позволяет

проведение бесщелочного процесса или модификация щелочной окислительной сероочистки.

Основной задачей модификации щелочного процесса стало устранение указанных ранее недочетов и исключение стадии водной отмывки очищенного продукта от щелочного экстрагента. Согласно поэтапному протеканию процесса, демеркаптанизацию исходного сырья проводят экстракцией меркаптанов щелочным экстрагентом с последующим отделением и каталитической регенерацией меркаптидсодержащего щелочного экстрагента окислением кислородом воздуха. Степень регенерации меркаптидсодержащего щелочного раствора на катализаторе КСМ (полимер, активные компоненты которого не растворимы в щелочном растворе) составляет 80-98% при температуре 35-40°C. В качестве щелочного экстрагента или добавки к известному экстрагенту используют продукт взаимодействия щелочи (NaOH, KOH) с кислыми примесями высококипящих углеводородных фракций (ВУФ), образующийся в процессе окислительно-каталитической очистки ВУФ от меркаптанов обработкой кислородом воздуха. Указанный продукт представляет собой нерастворимый в углеводородах щелочной раствор.

Отличительным признаком предлагаемого способа является использование вышеуказанного продукта в качестве экстрагента или добавки к известному экстрагенту. Данная особенность определяет существенную разницу между предложенным способом и известным уровнем техники в данной области, т. к. использование указанного продукта для экстракции меркаптанов позволяет, по сравнению с прототипом, повысить глубину демеркаптанизации, ускорить процессы отстоя и регенерации меркаптидсодержащего экстрагента, исключить стадию водной отмывки очищенных углеводородов [23].

Процесс окислительной демеркаптанизации в присутствии водно-щелочного раствора, несмотря на модификацию, оставляет за собой

существенные недостатки по осуществлению сероочистки углеводородного сырья. Предложен альтернативный метод очистки от сернистых соединений – бесщелочная демеркаптанализация.

В бесщелочном процессе механизм активирования меркаптана и превращения в меркаптид-ион происходит ввиду наличия гидроксильной группы. Это обеспечивается за счет использования носителя, обладающего сильными основными свойствами, или ведением гидроксильной группы в структуру активного компонента катализатора. Однако применение в качестве катализатора смеси оксидов ZnO, MgO, CoO и соединения CoOOH, обладающих основными свойствами, не привело к ожидаемому результату.

Вследствие отсутствия каталитической активности у смеси оксидов ZnO, MgO, CoO и соединения CoOOH, было высказано предположение о том, что каталитическую активность в процессе окислительной демеркаптанализации при температурах не превышающих 100°C будут проявлять координационные комплексы металлов переменной валентности, в отличие от соединений, в которых он имеет только ковалентные связи.

Катализаторы окисления меркаптана на основе азотсодержащих (N-278) и кислородсодержащих (O-268) краун-эфиров, распространенных в межфазном катализе, представляющие собой комплекс краун-эфира и металла переменной валентности, в частности кобальта, нанесенного на подложку, в качестве которой использовался металлургический кокс, также не проявили каталитическую активность в бесщелочной окислительной демеркаптанализации. Несмотря на это, в классической окислительной демеркаптанализации комплексы обладали каталитической активностью, но существенно более низкой, по сравнению с активностью дисульфоталлоцианина кобальта.

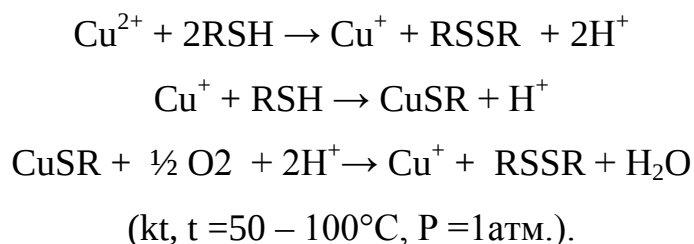
Таким образом, поскольку дисульфоталлоцианин кобальта представляет собой комплексную соль органического лиганда и металла переменной валентности, то можно ожидать, что каталитическую активность в процессе



окислительной демеркаптанизации будут проявлять координационные комплексы металлов переменной валентности в отличие от соединений, в которых он имеет только ковалентные связи [22].

Однако, ввиду вышеуказанных недостатков, приходится отказаться от механизма окислительной демеркаптанизации с использованием щелочного раствора и рассмотреть другой путь активирования меркаптанов в отсутствии щелочи.

Другой возможный вариант проведения процесса демеркаптанизации в отсутствии водно-щелочной фазы связан с его протеканием по другому механизму, а именно, отказом от факта активирования молекулы меркаптана гидроксильной группой. Связывают образование меркаптид-иона с взаимодействием меркаптана и двухвалентной меди. При этом схема процесса сводится к следующему:



Примером катализатора, работающего по данной схеме и отвечающего предположению о наличии координационных связей [22] или цепочки атомов, обеспечивающих свободный перенос заряда, является катализатор, представляющий собой ионную жидкость, содержащую катион двухвалентной меди, иммобилизованную на поверхность носителя. Такие катализаторы способны окислять меркаптаны до дисульфидов в отсутствии водно-щелочной фазы и обеспечивать 98-99% степень сероочистки, что является их преимуществом.

Рассмотрев и проанализировав различные виды процессов очистки от серосодержащих соединений, можно говорить о значимой перспективности

развития бесщелочного процесса демеркаптанзации, а именно поиска и разработки достаточно эффективного катализатора, вследствие вышеперечисленных достоинств процесса.

Для того, чтобы более обоснованно говорить об актуальности и перспективности применения того или иного процесса химической технологии, в настоящее время обязательно нужно учитывать возможности использования его продуктов и их востребованность на рынке. Окислительная демеркаптанзация является единственным из рассмотренных методов, позволяющим выделять серу в составе сераорганических соединений – дисульфидов.

Процесс бесщелочного окисления в присутствии катализаторов с иммобилизованными ионными жидкостями становится наиболее интересным для исследования ввиду его достоинств (мягкие условия проведения, доступность реагентов, простота оборудования, сохранение серы в составе сераорганических соединений) и последующего разнообразного использования продуктов.

### **3. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ**

#### ***3.1. ЭКСТРАКЦИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***

В последние годы для обессеривания различных видов топлив был предложен метод экстракции сернистых соединений ионными жидкостями (ИЖ).

Особенно эффективны ионные жидкости, содержащие в своем составе ионы Cu(I) и Ag(I), ввиду их значительной склонности к образованию  $\pi$ -комплексов с тиофеновыми производными. С целью устранения сернистых соединений активно эксплуатируются ИЖ, полученные в результате взаимодействия 1-бутил-3-метилимидазолийхлорида с безводным

порошкообразным  $\text{CuCl}$ , включающие в качестве анионов частицы  $\text{CuCl}^{2-}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}^{3-}$  и  $\text{Cu}_3\text{Cl}^{4-}$ , устойчивые к действию влаги и стабильные на воздухе. Эти системы показали высокую обессеривающую способность. Например, после экстракции ионной жидкостью  $\text{BMImCu}_2\text{Cl}_3$  степень очистки от сернистых соединений достигает 23%, тогда как с помощью ионной жидкости состава  $\text{BMImBF}_4$  эта же величина не превышала 11%.

Вещества с высокой комплексообразующей способностью, растворенные в топливе, тормозят экстракцию серосодержащих веществ ионными жидкостями и снижают степень удаления серы. Как правило, сами ИЖ в отсутствии окислителя не позволяют достичь высокой степени сероочистки. Например, пероксвольфрамовые и пероксомолибденовые комплексы  $[\text{WO}(\text{O}_2)_2\text{PhenH}_2\text{O}]$  и  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{Phen}]$ , (где Phen — 1,10-фенантролин), иммобилизованные в ионные жидкости (1-метил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат, 1-*n*-октил-3-метилимидазолий гексафторфосфат и тетрафторборат), только экстрагируют дибензотиофен, но не активны в его окислении [24].

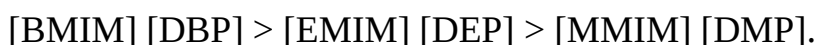
### **3.2. ОКИСЛЕНИЕ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ**

Комбинирование процессов экстракции и окисления позволяет на порядок снизить содержание серы в дизельном топливе при оптимальных температурах и атмосферном давлении. Сочетание методов обеспечивает значительную глубину обессеривания и используется в качестве дополнения к гидроочистке для максимально полного удаления серы. В жидкофазном окислительном обессеривании наиболее распространенными окислителями являются пероксид водорода и алкилгидропероксиды в совмещении с различными переходными металлами. Явное преимущество пероксида водорода — отсутствие жидких продуктов разложения, отличных от воды. Кроме того, он является относительно дешевым. Улучшение и развитие

производства пероксида водорода сделали это химическое вещество перспективным окислителем в промышленных масштабах.

Добавление 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  в ИЖ 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 желаемого результата, и степень удаления серы не превышает 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] в широком диапазоне концентраций серы в топливе показало, что растворимость дибензотиофена и бензотиофена в водных растворах ионных жидкостей при 25°C меняется в следующем порядке:



При этом дибензотиофен растворяется лучше бензотиофена. Из испытанных ИЖ удовлетворительной для обессеривания топлива является [EMIM][DEP], которая обладает относительно высокой способностью к удалению серы, низкой растворимостью в топливе и оказывает незначительное влияние на другие свойства топлива.

Интересным представляется использование для обессеривания ионных жидкостей, синтезированных из органических кислот (муравьиная, уксусная и бензойная) и азотистых оснований (анилина, пиперидина и диэтиламина).

ИЖ повторно используются для обессеривания после их регенерации из экстракта обработкой избытком низкокипящих парафинов, также их очищают активированным углем, с последующей фильтрацией через короткую колонку с нейтральным оксидом алюминия (воду отгоняют нагреванием в

течение нескольких часов до 60°C при пониженном давлении). В промышленности предлагаются различные инновационные методы, например, экстракция продуктов суперкритическим CO<sub>2</sub> или мембранные техники. Высокая обессеривающая способность ионных жидкостей продемонстрирована на примере использования ИЖ, содержащих в качестве катиона 1-бутилметилимидазолий, а в качестве анионов — тетрафторборат, гексафторфосфат, октилсульфат, этилсульфат и диметилфосфат. Таким образом, наблюдается снижение содержания серы с 500 до 10 ppm [25,26].

Соединение окисления углеводородов с последующей экстракционной очисткой от окисленных продуктов не является востребованным и перспективным методом. Проведение процесса требует дальнейшей разработки экстрагентов, которые, в свою очередь, не приводят к существенному снижению выхода рафината, что говорит о значительной растворимости ароматических углеводородов в большинстве используемых экстрагентах.

При проведении ряда анализов и исследований, можно сделать выводы: экстрагенты склонны к селективной экстракции окисленных форм сернистых соединений; при увеличении в 3 раза количества экстрагентов дополнительно снижается содержание серы в рафинатах не более 4% от первоначального значения (содержание серы в полученных экстрактах тоже снижается, что вызвано экстракцией части углеводородов из продуктов окисления при использовании большого количества экстрагента) [27].

### ***3.3. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ НА Cu- СОДЕРЖАЩЕМ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ***

В настоящее время активно протекает разработка катализаторов окисления меркаптанов, сульфидов и тиофенов на основе иммобилизованных на минеральных носителях ионных жидкостей, представляющих собой хлоркупратные комплексы тетраалкиламмония, пиридиния и имидазолия.

Основываясь на многочисленных исследованиях, сделаны следующие выводы о том, что в катализаторе на основе пиридина присутствуют в основном моно- и биядерные хлоркупраты, тогда как в катализаторах на основе имидазола преобладают полиядерные хлоркупраты (2-4 иона меди), следовательно, наибольшая стабильность и активность характерна для катализатора на основе имидазола. Наблюдаются отличия в структурных характеристиках, кинетических закономерностях окисления меркаптанов в углеводородной среде, механизмах каталитического действия.

В результате, катализаторы на основе пиридина менее востребованы вследствие ограниченной доступности и невысокой концентрации активных центров. В связи с этим, рационально использовать гетерогенные катализаторы, в частности, Cu-содержащие производные имидазола [28,29].

Особый интерес представляет влияние структурных особенностей катализаторов различной природы на эффективность процесса. Образцами, удовлетворяющими этапам проведения процесса в отсутствие водно-щелочной фазы и отвечающими всем требованиям, являются катализаторы, представляющие собой различные ИЖ с пиридиновыми и имидазольными фрагментами, содержащие катион двухвалентной меди, иммобилизованные на поверхности минеральных носителей рисунок 1. Свойства носителей представлены в таблице 1:

Таблица 1

## Характеристика минеральных носителей

| Название                  | Silochrome-120                        | Perlkat silica gels                    |
|---------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| Состав                    | $\text{SiO}_2$                        | $\text{SiO}_2$                         |
| Гранулометрический состав | Порошкообразные частицы $d_s$ до 1 мм | Сферические гранулы $d_p$ от 3 до 4 мм |
| Размеры пор               | 40-45 нм                              | 9-10 нм                                |
| Удельная поверхность      | 120 м <sup>2</sup>                    | 300-450 м <sup>2</sup>                 |

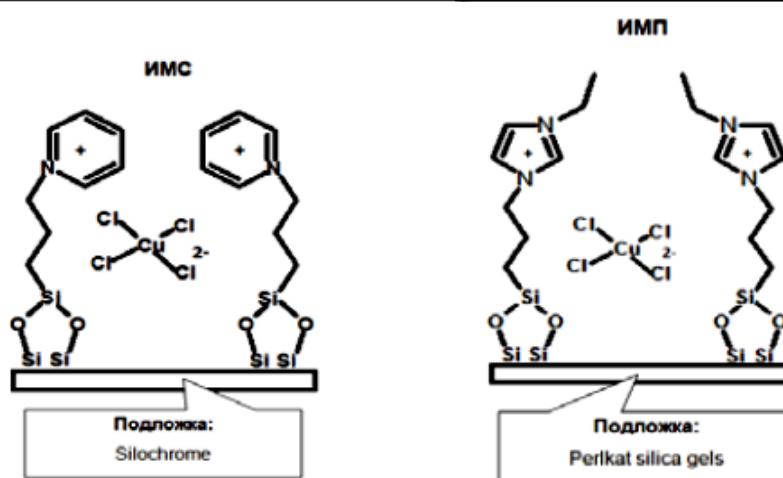


Рис. 1. Структурные формулы катализаторов

Perlkat silica gels представляет собой высокочистотный (обеспечивает инертность), аморфный, шарообразный силикагель, успешно использующийся в качестве носителя катализатора. Его применение имеет решающее значение в гетерогенном катализе, поскольку обладает улучшенной пористой тонкодисперсной структурой, позволяющей, в первую очередь, определять характер реакционной массы и активно проводить каталитические процессы на поверхности. Размер пор обеспечивает свободный перенос реагирующих распределенных веществ и продуктов реакции в прямом и обратном направлениях по отношению к активным центрам. Основными достоинствами носителя являются высокие удельная поверхность и объем пор, устойчивость к повышенным температурам в

течение длительного периода. Шарообразная форма – результат сохранения стабильности при механическом воздействии, обеспечивает пустоты в пространстве для равномерного распределения потока через слой катализатора. Наличие во всем диапазоне носителя гранул разного размера оптимизирует перепады давления [30].

Химический состав:  $\text{SiO}_2$ , мас % > 99,8

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , масс % < 0,1

Na, ppm < 500

Сульфаты, ppm < 500

Физические свойства: Объемная плотность упаковки,  $\text{г/см}^3 \sim 0,45$

Сила дробления, Н/шарик > 60

Оценка истощения, вес % < 0,1

Водонепроницаемость – да

Структурная характеристика пор:

Площадь удельной поверхности,  $\text{м}^2/\text{г} = 300-450$

Объем пор,  $\text{см}^3/\text{г} = 0,75 - 0,95$

Размер гранул, 3 – 5 мм или 0,5 – 3 мм.

Комплекс Silochrome-120 не устойчив в водной среде, не отвечает требованиям к стабильности работы катализатора, чувствителен к методам приготовления. Гранулированный минеральный носитель Perlkat silica gels был выбран ввиду схожести химического состава с Silochrome-120. Применение гранулированного носителя экономически выгодно, в отличие от мелкодисперсного порошкообразного Silochrome-120, так как не происходит значительного уноса катализатора с отработанной реакционной массой.

Из ряда методов окислительной демеркаптанизации наиболее интересным для исследования является процесс с использованием гетерогенного катализатора на основе ионной жидкости, ввиду его эффективности. Важным аспектом становится изучение структуры всех компонентов катализатора, поскольку от выбора каждого составляющего



зависит целостность, интенсификация и востребованность процесса. Необходимо ещё раз подчеркнуть, что именно создание гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованных ионных жидкостей позволяет сочетать «зеленые» свойства последних с технологическими достоинствами твердых каталитических материалов.

#### **4. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ**

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой органические соли, температура плавления которых ниже некоторой условной величины, обычно принимаемой за 100°C. Впервые нитрат этиламмония – соль с температурой плавления 12°C – была синтезирована ещё в 1914г. Паулем Вальденом. Повышенный интерес к таким соединениям возник лишь в конце прошлого столетия [31]. Причиной тому послужило стремительное обострение экологических проблем, связанных с техногенным воздействием на среду обитания, и как отклик научной общественности начавшееся бурно развиваться новое научное направление – «зеленая» химия.

ИЖ образованы органическими катионами и неорганическими или органическими анионами, разнообразие сочетания которых настолько велико, что общее число возможных сочетаний составляет около  $10^6$ . Некоторые примеры катионов и анионов, обычно входящих в состав большинства известных ИЖ, приведены на рисунке 2.

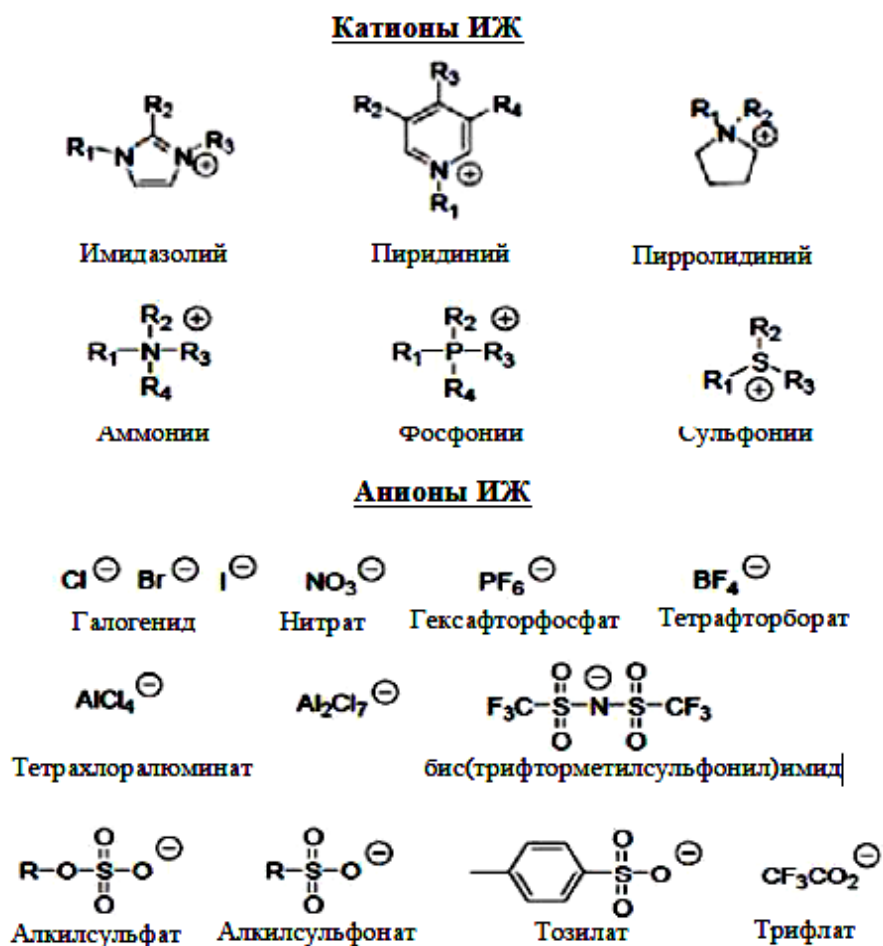


Рис. 2. Основные катионные и анионные компоненты ионных жидкостей

ИЖ синтезируют из N-алкилгалогенидов, фосфатов, фосфония и сульфонов. Основной способ получения ИЖ на основе аммония иллюстрирует рисунок 3.

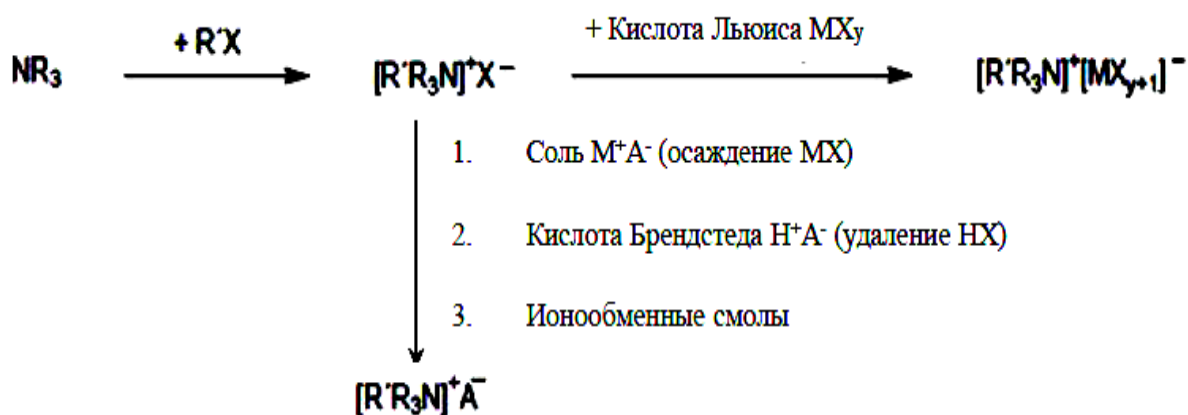


Рис. 3. Традиционный путь синтеза ИЖ

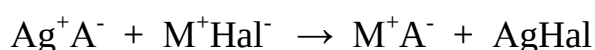
Первой стадией синтеза ИЖ всегда является кватернизация, когда исходный амин алкилируют, используя при этом алкилгалогениды или алкилсульфаты, и таким образом получают ионную жидкость. Реакция кватернизации проста в исполнении: смесь алкилгалогенида и амина в растворителе (этилацетат, толуол и др.) нагревают в атмосфере инертного газа, при этом температуру процесса и время реакции определяет реакционная способность алкилирующего агента. Кроме того, она зависит и от природы галогенида, например, йодиды более активны, чем бромиды и хлориды.

1. Реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:



Далее анион в полученной ИЖ может быть легко заменен другим анионом посредством следующих превращений:

2. Реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион  $A^-$ , и галогенпроизводным с необходимым катионом  $M^+$ :



3. Реакцией ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

Другим практически важным направлением синтеза ИЖ является их приготовление непосредственно в реакторе. В этом случае соответствующий N-алкилгалогенид и галогенид металла смешиваются в реакторе, и ИЖ образуется именно перед запуском химического процесса или каталитической реакции. В основном ИЖ готовят на основе смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами. В результате смешения двух твердых веществ происходит экзотермическая реакция, и образуются эвтектические

смеси с температурами плавления вплоть до  $-90^{\circ}\text{C}$ . Это, как правило, прозрачная бесцветная или желто-коричневая жидкость (цвет обусловлен наличием примесей и локальными перегревами реакционной массы в процессе приготовления ИЖ) [10].

Устойчивость ИЖ к высоким температурам, что существенно для высокотемпературных каталитических процессов, определяется прочностью связи углерод-гетероатом и стабильностью образовавшихся ионов. Так, имидазольные ИЖ разлагаются при температуре выше  $200^{\circ}\text{C}$ , а фосфониевые – выше  $300^{\circ}\text{C}$ . Природа аниона оказывает существенное влияние на стабильность ИЖ: чем больше его нуклеофильность, тем легче он подвергается ретро-кватернизации и тем менее стабильна ИЖ при повышенных температурах.

Области применения ИЖ в лабораторной практике весьма разнообразны: это – рефрактометрия, где ИЖ используют в качестве иммерсионных сред, электрохимические методы анализа и создание сенсорных устройств, в том числе и биосенсоров, поскольку некоторые ИЖ способны увеличивать каталитическую активность ферментов. Кроме того, их используют при синтезе полимеров и в устройствах, где ИЖ играют роль компонентов электролитов в литиевых и солнечных батареях, конденсаторах [32].

Между тем, наиболее перспективным направлением практического применения ИЖ, несомненно, является гомогенный и гетерогенный катализ, как неоднократно отмечено в целом ряде обзорных работ, опубликованных в последние несколько лет и касающихся применения ИЖ в катализе.

Использование гомогенного катализатора затрудняет извлечение для вторичного использования, что приводит к большим затратам при высокой стоимости катализатора. Также в продуктах остаются некоторые количества гомогенного катализатора, которые могут отрицательно влиять на их качество, например, увеличивать склонность к самоокислению при хранении.

Целесообразным становится применение гетерогенных катализаторов при проведении различных процессов, поскольку они легко отделяются от реакционной массы и создаются под конкретную реакцию. Особое внимание уделено созданию гетерогенных катализаторов с нанесенным слоем ИЖ, ввиду их универсальности, эффективности и стабильности.

#### ***4.1 СПОСОБЫ ИММОБИЛИЗАЦИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ***

Катализаторы на основе ИЖ включают в свой состав три основных компонента: пористый носитель, тонкий слой ИЖ на его поверхности и активные группы – активные центры, ответственные за ускорение химических реакций. В качестве активных центров выступают брэндстедовские или льюисовские кислотные центры и металлокомплексы, а также наночастицы активного оксида или металла.

Ионную жидкость иммобилизуют различными путями, которые, в свою очередь, подразделяются по принципу и характеру взаимодействия ИЖ как единого целого или её компонентов (катиона или аниона) с носителем.

К первому способу относится иммобилизация ИЖ путем прививки через анион. Методика такой иммобилизации заключается в химической реакции функционализированных анионов ИЖ, содержащих активные группы (типа  $\text{AlCl}_4^-$ ), с образованием ковалентной связи между носителем и анионами ионной жидкости.

Второй способ заключается во взаимодействии поверхностных групп носителя и функционального фрагмента катиона ИЖ. Возможны два варианта: либо катионный компонент ИЖ вводят в процессе получения самого носителя, либо прививают на готовый носитель, а затем вводят галогенид металла.

В препаративном отношении самым простым способом является адсорбционное нанесение ИЖ. В этом случае носитель пропитывают ИЖ и

затем, если это необходимо, вводят металлокомплекс в качестве активного компонента.

В результате, свойства катализатора, полученного на основе иммобилизованной ИЖ, определяются не только природой носителя, содержанием ИЖ и активного металла, но и способом «прививки» к стенкам пор носителя ионной жидкости. В идеальном случае после химической прививки ИЖ к поверхности носителя формируется ультратонкий слой, а молекулярные размеры ИЖ и диаметр пор носителя подбираются таким образом, чтобы не происходила блокировка внутреннего пространства пористой подложки [33].

#### ***4.2 ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, КАК ОСНОВЫ КАТАЛИЗАТОРОВ***

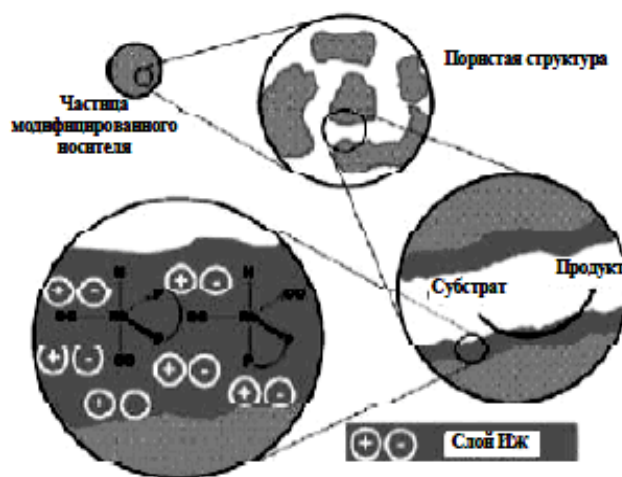
В ряде случаев ИЖ играет роль не только растворителя, но и, собственно, катализатора, если её анион содержит в своем составе металл, например, хлорид меди  $\text{CuCl}$ .

Новое направление эксплуатации ИЖ – создание гетерогенных катализаторов путем адсорбции или ковалентной иммобилизации ИЖ на пористых носителях с последующим введением в слой ионной жидкости активного компонента – соли или комплекса переходного металла, которые далее могут быть восстановлены до металла.

В основном подобные каталитические материалы сходны по своим свойствам с молекулярными катализаторами, где активные центры строго однородны. Ввиду этого фактора в значительной степени обеспечивается высокая селективность гетерогенно-каталитических процессов с использованием активных материалов на основе нанесенных ИЖ. При разработке катализаторов, кроме свойств самой наносимой ИЖ, вторым ключевым фактором, определяющим эффективность конечного материала, являются текстурные характеристики носителя: размер и морфология его

частиц, удельная поверхность, средний диаметр, распределение пор по размерам и т.д.

Рисунок 4 поэтапно иллюстрирует приготовление гетерогенных катализаторов на основе иммобилизованных ИЖ.



**Рис. 4. Структурно-химическая иерархия каталитических материалов на основе иммобилизованной ИЖ**

Для иммобилизации ИЖ прогрессивно используются катализаторы на основе аморфного силиката с диаметром пор до 10 нм. Причина интереса к этим носителям вполне понятна: это их высокоразвитая поверхность в сочетании с большим объемом пор и возможностью химического модифицирования их поверхности. Синтез таких систем ориентирован на методы ковалентного связывания ИЖ с силикатным носителем за счет взаимодействия с его поверхностными ОН-группами, а также простого нанесения ИЖ методом пропитки. Модифицирование поверхности мезопористого силиката возможно провести непосредственно в процессе получения.

Вместе с тем, преимущество данного носителя заключается в наибольшей стабильности и возможности реализации нескольких циклов без заметной потери активности и селективности. Полученный результат

свидетельствует о достаточно прочном удерживании введенной соли меди в ультратонком слое ИЖ.

Использование любого из описанных в научной литературе типов носителей для иммобилизации ИЖ позволяет получить активную каталитическую систему. Выбор того или иного носителя определяется конкретными задачами и условиями реакции, в которых будет участвовать катализатор [33].

#### ***4.3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ***

Каталитические системы, полученные в соответствии с приведенным выше описанием, применяются для проведения разнообразных органических реакций, таких как алкилирование, ацилирование или карбонилирование, например, ароматических веществ или олефинов; присоединение; элиминирование; нуклеофильное замещение; окисление или фторирование; как разделяющие агенты в процессах экстракции, ректификации, абсорбции [34].

Эксплуатация катализаторов проводится с целями: улучшения выделения продуктов и отделения катализатора от реакционной смеси, увеличения селективности за счет эффекта пор носителя и облегчения регенерации или повторного использования катализатора.

В настоящее время опубликовано относительно большое количество данных, демонстрирующих значительные преимущества гетерогенных систем. Для их приготовления рекомендуются носители  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , микропористые полимеры, носители на основе углей, глины, мезопористые материалы. Актуальны такие системы в процессах нефтехимии, органического и тонкого органического синтеза. Интересными для промышленности представляются реакции димеризации, алкилирования, гидроформилирования, олигомеризации олефинов. Стремительное развитие



этой области катализа требует как увеличения числа используемых ИЖ, так и расширения областей их применения. В частности, активация насыщенных циклических и алифатических углеводородов в реакциях скелетной изомеризации, диспропорционировании представляется перспективной областью их использования.

Процессы Фриделя-Крафтса и связанная с ними химия карбокатионов являются основой для изучения возможностей использования ИЖ. Типичным примером ацилирования по Фриделю-Крафтсу стало ацилирование алкилароматических углеводородов и ферроцена. Эти реакции чрезвычайно важны, поскольку катализаторы на основе ИЖ открывают уникальные способы, т.к. твердые кислотные катализаторы (цеолиты и твердые суперкислоты) не могут эффективно катализировать реакции этого типа из-за сильной адсорбции образующихся продуктов, протекания побочных реакций и дезактивации катализатора.

Алкилирование по Фриделю-Крафтсу – еще одна перспективная область применения ИЖ. Превалирующее количество публикаций посвящено использованию этих катализаторов в алкилировании изобутана бутенами с образованием изооктана или бензиновых фракций. Однако, помимо этого, ИЖ 1-н-бутид-3-метилимидазолий хлорид –  $\text{AlCl}_3$  использовалась как катализатор алкилирования изобутана бутенами. В результате протекания реакции были получены 2,2,4-триметилпентан и диметилгексаны. В последующем активное внедрение представленных каталитических систем позволит получать данные ведущие продукты нефтяного производства в промышленном масштабе.

Другим примером алкилирования в присутствии таких катализаторов может служить С-алкилирование фенола трет-бутанолом в BMIM-PF<sub>6</sub>. Основным продуктом реакции является 2,4-ди-трет-бутилфенол, образующийся с выходом около 90% и селективностью выше 99%. 2,4-ди-трет-бутилфенол является ключевым промежуточным продуктом в

получении антиоксидантов (в том числе фосфитных) и УФ-стабилизаторов, используется в производстве фармацевтических препаратов и компонентов парфюмерных композиций.

Синтезы сложных эфиров аминокислот проводятся под действием катализаторов с ИЖ. При использовании N-этил-пиридиний трифторацетата процесс этерификации аминокислот протекает с высокими конверсиями. Полученные в результате продукты имеют важное значение как интермедиаты в химической и фармацевтической промышленности.

ИЖ могут дать новый импульс в разработке востребованных катализаторов для димеризации  $\alpha$ -олефинов, их олигомеризации, полимеризации и сополимеризации. В настоящее время только олигомеризация олефинов (бутенов) рассматривается как промышленный процесс (Difasol process). Основываясь на результатах исследований, ИЖ может использоваться повторно в качестве катализатора до 30 раз без регенерации и дополнительной активности, что делает процесс экономически выгодным и интересным для реализации его аналогов.

Немаловажным процессом является изомеризация алканов. Принципиальным является переход от двухфазной системы к гетерогенным катализаторам на основе нанесенной ИЖ триметиламмоний гидрохлорид –  $\text{AlCl}_3$  (1:2) на различные носители:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , HZSM-5 и смесь 40%  $\text{AlCl}_3$  + 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Синтезированные катализаторы были протестированы в превращениях н-гептана и 2-метилгексана в проточном реакторе, реакция проводилась в потоке аргона при атмосферном давлении. Для повышения активности и селективности процесса вводились некоторые активирующие добавки к сырью: 1-хлорпропан, метилциклопентан, адамантан. В результате, при изомеризации 2-метилгексана в присутствии ИЖ триметиламмоний гидрохлорид –  $\text{AlCl}_3$  (1:2), нанесенной на фторированный оксид алюминия конверсия составила 60-70% при селективности образования изогептанов 70-80%, отношения дизамещенных к

монозамещенным достигает 1,01, что в 3 раза больше, чем на типичных гетерогенных катализаторах ( $\sim 0,3$ ). Благодаря особенностям свойств ИЖ, каталитические системы на их основе не требуют наличия дорогостоящих благородных металлов и, впоследствии, полностью вытеснят ранее применявшиеся катализаторы.

В реакциях конденсации по Хеку, Стилле, Негиши, Сузуки, Мукаями и др. также идет активное внедрение представленных каталитических систем. В частности, это осуществляется в реакции Дильса-Альдера с образованием C-C-связей, поскольку увеличивается региоселективность циклоконденсации с образованием желаемого эндо- или экзо-аддукта. В качестве примера проведена реакция метилакрилата с цикlopентадиеном, обнаружен эндо-аддукт (97%). Общими преимуществами стоит отметить: увеличение активности (10-50%) и сокращение времени реакции, допускается возможность рециклизации, осуществляется высокий выход продуктов.

Ионно-жидкостные катализаторы изучены на предмет удаления сераорганических соединений. В особенности проанализировано устранение тиофенов либо путем экстракции, за счет гораздо более высокой их растворимости в ИЖ, чем в алифатических углеводородах, либо путем каталитических превращений сернистых соединений в более тяжелые продукты (реакции окисления, конденсации, полимеризации и т.д.). Стремительное развитие получило окисление сернистых соединений на ИЖ-катализаторах, вследствие эффективности, простоты оборудования и мягких условий процесса, также возможность использования преобразованных сернистых соединений в качестве сырья [10].

Таким образом, уникальные физико-химические свойства ИЖ позволяют совершенствовать новые технологии, а также модифицировать существующие. Целесообразным представляется использование ИЖ на носителе в связи с более продолжительной жизнеспособностью катализатора и уменьшением загрязнения продукта [35]. Меняя их свойства и

составляющие (катионы и анионы) в соответствии с необходимыми условиями, появляется возможность внедрения таких результативных каталитических систем в различные области химии, биологии, биотехнологии и т.д.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие существенных количеств сераорганических соединений в нефти оказывает значительное влияние на стабильность нефтяных топлив. В связи с этим, требуется проведение процедуры сероочистки для ликвидации нежелательных компонентов.

Существуют разнообразные методы сероочистки, и каждый из них зависит от многих факторов. Разрушительные способы предусматривают эффективное удаление сернистых соединений, помимо этого, процессы приводят к изменению структуры сырья, требуют высоких эксплуатационных затрат, ограничены температурным интервалом и превращают соединения серы в более неблагоприятный продукт –  $H_2S$ .

Альтернативой выступают методы, не нарушающие структуру углеводородов, протекающие в относительно мягких условиях. Однако, некоторые из них имеют существенные недостатки: громоздкость оборудования, наличие трудноразделимых эмульсий, низкая селективность и высокий расход экстрагентов, абсорбентов, что делает процессы невыгодными.

Окислительная демеркаптанизация – каталитический перспективный процесс, относящийся к данной группе методов. Особое внимание следует уделить бесщелочной окислительной сероочистке на катализаторах с иммобилизованными ионными жидкостями. Преимуществами этого способа являются: окисление сераорганических соединений в отсутствие водно-щелочной фазы, тем самым обеспечивается отсутствие щелочных стоков,

уменьшение количества аппаратов в технологической схеме, доступность реагентов и последующего широкого использования продуктов.

Выбор конкретного катализатора для проведения процесса основывается на продуктивности, именно поэтому большое внимание уделено подробному изучению структуры и свойств каждого составляющего.

Востребованными прекурсорами в катализе стали ИЖ, разнообразие которых очень велико. Основное достоинство – сочетание уникальных свойств: широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния; высокие плотность и вязкость, что объясняется наличием упорядоченных структур; возможность применения в качестве растворителей; негорючесть; низкое давление насыщенных паров; термическая и химическая устойчивость и малотоксичность, которая, в свою очередь, предоставляет дополнительное удобство в использовании. Благодаря своим сильным поляризующим и сольватирующим свойствам, они в редких случаях выполняют роль растворителя, в большинстве демонстрируют собственную каталитическую активность.

В сочетании с носителями, ИЖ образуют стабильные и активные каталитические системы, востребованные для множества процессов, в частности, для актуального – сероочистки нефти и нефтяных фракций. Интенсивное внедрение катализаторов данного типа в эту область возникло в связи с сопоставлением проявления их свойств в процессах, где претерпевают превращения углеводороды (олигомеризация, алкилирование, ацилирование, диспропорционирование и т.д.) с процессами облагораживания сырья, направленными на удаление гетероатомов, и получением соответствующих удовлетворительных результатов.

Таким образом, ИЖ, в связи с многообразием их свойств, в том числе, возможностью получения каталитических комплексов с заданными параметрами, представляют особый интерес для дальнейшего синтеза и эксплуатации в процессе сероочистки, поскольку обладают рядом

преимуществ перед другими катализаторами, подлежат регенерации и являются полноправными участниками «зеленой» химии.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран процесс бесщелочной окислительной демеркаптанизации, проводимый в присутствии ряда каталитических систем, представляющих собой ИЖ, нанесенные на силикатные носители. Сопоставление каталитических и технологических параметров выбранных систем позволит на конкретных примерах показать целесообразность использования ИЖ в каталитических процессах обессеривания нефтяных фракций.

## **6. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

Для сопоставления каталитических систем процесса бесщелочной окислительной демеркаптанизации в качестве серосодержащих веществ были выбраны диэтилсульфид и додецилмеркаптан. Процесс окисления протекает в условиях проведения окислительной демеркаптанизации. В качестве органической среды использовалась фракция керосина с температурой кипения выше 125°С. Окислителем являлся кислород воздуха, инертной средой выступает азот.

### **6.1 ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРИМЕНЯЕМЫХ В РАБОТЕ РЕАГЕНТОВ**

#### *Керосин*

*Физико–химические свойства.* Горючая смесь жидких углеводородов (от C<sub>8</sub> до C<sub>15</sub>) с температурой кипения в интервале 150—250°С, прозрачная, бесцветная (или слегка желтоватая), слегка маслянистая на ощупь, получаемая путём прямой перегонки или ректификации нефти. Плотность 0,78—0,85 г/см<sup>3</sup> (при 20°С), вязкость 1,2—4,5 мм<sup>2</sup>/с (при 20°С), температура вспышки 28—72°С, теплота сгорания около 43 МДж/кг.

### Диэтилсульфид ( $C_2H_5-S-C_2H_5$ )

*Физико-химические свойства.* Бесцветная жидкость;  $M = 90,187 \text{ г/моль}$ ,  $t_{\text{кип}} = 92,1^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0,837 \text{ г/см}^3$ , растворим в диэтиловом эфире и этаноле. Имеет наркотическое действие. Может иметь неприятный запах чеснока (при  $0,01 \text{ мг/л}$ ). ПДК =  $50 \text{ мг/м}^3$ .

### Додекантиол-1 (додецилмеркаптан) ( $C_{12}H_{25}SH$ )

*Физико-химические свойства.* Бесцветная жидкость;  $M = 202 \text{ г/моль}$ ,  $\rho = 0,8453 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = -8^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 277,3^\circ\text{C}$ , нерастворим в воде, растворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Многодневное вдыхание  $0,01 \text{ мг/л}$   $C_{12}H_{25}SH$  нарушает умственную деятельность [36].

### Кислота соляная (HCl)

*Физико-химические свойства.* Бесцветный газ;  $M = 36,46 \text{ г/моль}$ ,  $\rho = 1,639 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = -114,2^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -85,08^\circ\text{C}$ , растворима в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле.

### Йод ( $I_2$ )

*Физико-химические свойства.* Фиолетово-черный, ромбический с металлическим блеском;  $M = 253,81 \text{ г/моль}$ ,  $\rho = 4,940 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 113,6^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 185,5^\circ\text{C}$ , растворим в этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, растворе йодида калия в воде.

Йод ядовит. Смертельная доза составляет 3г. Вызывает поражение почек и сердечно-сосудистой системы. ПДК йода в воде  $0,125 \text{ мг/дм}^3$ , воздухе  $1 \text{ мг/м}^3$ .

### Йодид калия (KI)

*Физико-химические свойства.* Йодид калия представляет собой бесцветные или белые кубические кристаллы;  $M = 166,00 \text{ г/моль}$ ,  $\rho = 3,115 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 686^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 1320^\circ\text{C}$ , растворим в этаноле, воде, мало растворим в диэтиловом эфире.

### Уксусная кислота ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )

*Физико–химические свойства.* Бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом. Для безводной ("ледяной") уксусной кислоты  $t_{\text{пл}} = 16,64^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 117,8^\circ\text{C}$ . Смешивается со многими растворителями, хорошо растворяет органические соединения, в ней растворяются газы  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  и др., гигроскопична.

Пары уксусной кислоты раздражают слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Ледяная уксусная кислота имеет концентрацию, близкую к 100 %, при попадании на кожу и поверхность слизистых оболочек вызывает развитие коагуляционного некроза тканей. Смертельная доза в организме человека – приблизительно 20мл. ПДК =  $0,06\text{мг/м}^3$ .

### Бромид калия ( $\text{KBr}$ )

*Физико–химические свойства.* Бесцветные или белые блестящие кристаллы или мелкокристаллич. порошок без запаха. Растворим в воде, малорастворим в спирте.

### Бромат калия ( $\text{KBrO}_3$ )

*Физико–химические свойства.* Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, слабо растворимые в этаноле.

### Изопропиловый спирт ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ )

*Физико–химические свойства.* Бесцветная жидкость;  $M = 60,09\text{г/моль}$ . Смешивается с водой и органическими растворителями во всех соотношениях; образует с водой азеотропную смесь.

Оказывает вредное влияние на центральную нервную систему. ПДК паров изопропилового спирта в воздухе рабочей зоны  $10\text{мг/м}^3$ .

### Тиосульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ )

*Физико–химические свойства.* Бесцветные кристаллы моноклинной структуры;  $M = 248,17\text{г/моль}$ ,  $\rho = 1,715\text{г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 48,5^\circ\text{C}$ , растворим в воде, не растворим в этаноле, реагирует с кислотами.



### Воздух

*Физико–химические свойства.* Естественная смесь газов, главным образом азота ( $\approx 79\%$  об.) и кислорода ( $\approx 21\%$  об.);  $M = 28,98\text{г/моль}$ ,  $\rho = 1,2041\text{г/см}^3$  (сухой воздух при  $t = 20^\circ\text{C}$ ),  $t_{\text{кип}} = -190^\circ\text{C}$ , растворимость в воде  $29,18\text{см}^3/\text{л}$ .

### Азот

*Физико–химические свойства.* При нормальных условиях азот — это бесцветный газ, не имеет запаха, мало растворим в воде ( $2,3\text{мл}/100\text{г}$  при  $t = 0^\circ\text{C}$ ,  $1,5\text{мл}/100\text{г}$  при  $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $1,1\text{мл}/100\text{г}$  при  $t = 40^\circ\text{C}$ ,  $0,5\text{мл}/100\text{г}$  при  $t = 80^\circ\text{C}$ ),  $\rho = 1,2506\text{кг/м}^3$  (при н. у.).

В жидком состоянии (температура кипения  $-195,8^\circ\text{C}$ ) — бесцветная, подвижная, как вода, жидкость. Плотность жидкого азота  $808\text{кг/м}^3$ . При контакте с воздухом поглощает из него кислород.

## **6.2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА**

*Окисление додекантиола* проводилось при атмосферном давлении под действием воздуха на установке периодического действия (барботажный реактор с роторной мешалкой) в присутствии гетерогенного гранулированного катализатора на основе ИЖ.

При проведении эксперимента в реактор периодического действия (5-горлая колба объемом  $120\text{мл}$ ) загружалось  $70\text{мл}$  раствора додецилмеркаптана в керосине необходимой концентрации. Затем в реактор засыпался катализатор. По достижении заданной температуры ( $t = 50^\circ\text{C}$ ) в реактор подавался воздух. Этот момент принимался за начало реакции.

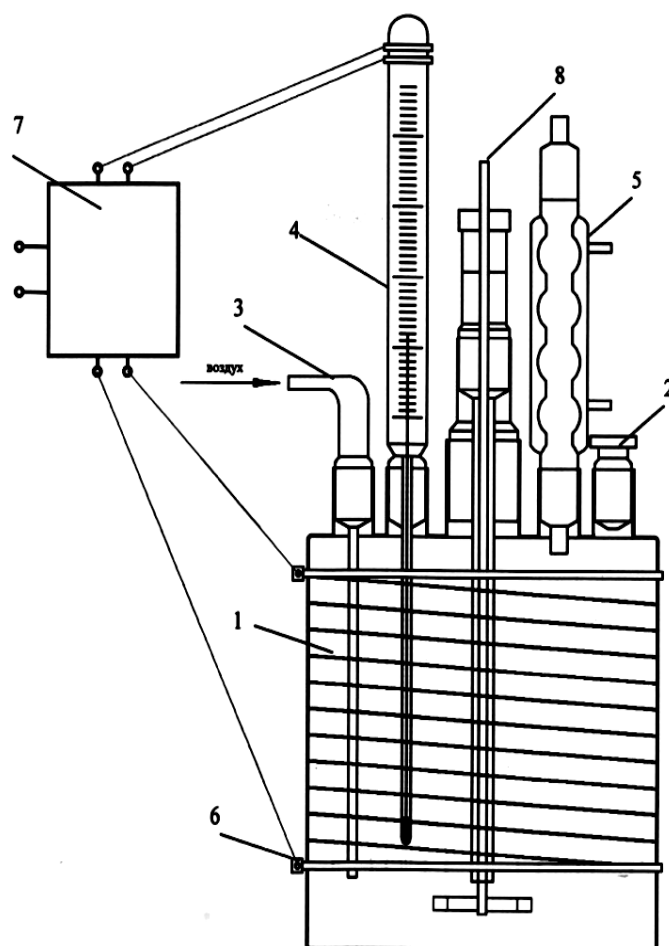
По ходу реакции через определенные промежутки времени (каждые 15 минут) прекращалась подача воздуха. Сразу после прекращения подачи воздуха пробоотборником отбирались 2 параллельные пробы, в которых аналитическим методом (йодометрическое титрование) определялось

содержание меркаптановой серы. По окончании опыта выключались последовательно подача воздуха, обогрев и реакционная масса выгружалась из реактора.

*Окисление диэтилсульфида* осуществлялось аналогичным образом за исключением определения содержания сернистых соединений. Анализ двух параллельных экспериментов, отобранных через равные промежутки времени, проводился методом потенциометрического титрования.

#### *Описание установки*

Установка периодического действия (барботажный реактор с мешалкой), представленная на рисунке 5, состоит из следующих принципиальных узлов: окислительного реактора (1), системы контроля и регулирования процесса, системы подачи воздуха. В качестве реактора (1) использовался стеклянный цилиндрический сосуд емкостью 150мл, снабженный отверстием для отбора проб (2), газоподводящей трубкой (3), контактным термометром (4), обратным холодильником (5). Обогрев реактора осуществлялся с помощью нихромовой спирали (6). Постоянство температуры поддерживалось контактным термометром и лабораторным автотрансформатором (ЛАТР) (7). Через воздушный компрессор воздух поступал в реактор через газоподводящую трубку. Из реактора парогазовая смесь поступала в обратный внешний холодильник, в котором пары углеводорода конденсировались и возвращались в реактор.



**Рис. 5. Установка периодического действия с мешалкой**

1. – реактор; 2. – отверстие для отбора проб; 3. – газоподводящая трубка;  
 4. – контактный термометр; 5. – обратный холодильник;  
 6. – нихромовая спираль; 7. – ЛАТР; 8. – роторная мешалка.

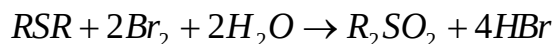
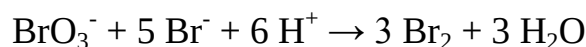
### **6.3 МЕТОДИКИ АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

#### **МЕТОДИКА АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ДИЭТИЛСУЛЬФИДА**

Содержание диэтилсульфида в углеводородной фазе определялось методом потенциометрического титрования. В колбы с притертой пробкой отбирались две параллельные пробы углеводородной фазы объемом 0,5мл. В каждую колбу добавлялось 20мл «ледяной» уксусной кислоты, 3мл концентрированной соляной кислоты и приливалось  $\approx$  5мл изопропилового спирта для погружения электродов. Приготовленные пробы оттитровывались

0,005н бромид-броматным раствором до появления точки эквивалентности.

Химизм реакций этого метода можно представить следующим образом:



Концентрация диэтилсульфида рассчитывалась по формуле:

$$C_{\text{RSR}} = \frac{(V_{\text{хол}} - V_{\text{тек}}) \cdot C_{\text{титр}}}{V_{\text{проб}}}, \text{ где}$$

$C_{\text{RSR}}$  – концентрация сульфида, моль/л;

$V_{\text{хол}}$  – объем титранта, пошедшего на титрование холостой пробы, мл;

$V_{\text{тек}}$  – объем титранта, пошедшего на титрование пробы, мл;

$C_{\text{титр}}$  – концентрация раствора титранта, моль/л;

$V_{\text{проб}}$  – объем отбираемой пробы, мл.

Расчет доверительного интервала для концентрации сульфида.

Погрешность при определении концентрации сульфида в пробах, составляет:

$$\Delta V = 0,02 \text{ мл.}$$

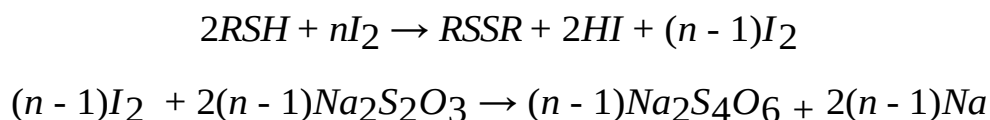
Расчет погрешности:

$$\Delta C_{\text{RSR}} = \Delta V \cdot \frac{C_{\text{RSR}}}{V_{\text{RSR}}} = 0,02 \cdot \frac{0,04}{0,5} = 0,0016 \text{ моль/л}$$

#### *МЕТОДИКА АНАЛИЗА СОДЕРЖАНИЯ ДОДЕКАНТИОЛА*

Содержание меркаптановой серы в углеводородной фазе определялось методом йодометрического титрования. В колбы с притертой пробкой отбирались две параллельные пробы объемом 0,5мл. В каждую колбу добавлялось 2мл 0,02н водного раствора йода [37] и 1мл соляной кислоты

концентрацией  $\approx 4,7$ мас. %. Приготовленные пробы выдерживались в течение 5 минут в темном месте, после чего избыток йода оттитровывался 0,005н водным раствором тиосульфата натрия до полного исчезновения окраски. Химизм реакций этого метода можно представить следующим образом:



Концентрация меркаптана рассчитывалась по формуле:

=

$$C_{RSH} = \frac{(V_{хол} - V_{тек}) \cdot C_{Na_2S_2O_3}}{V_{проб}}, \text{ где}$$

$C_{RSH}$  – концентрация сульфида, моль/л;

$V_{хол}$  – объем титранта, пошедшего на титрование холостой пробы, мл;

$V_{тек}$  – объем титранта, пошедшего на титрование пробы, мл;

$C_{Na_2S_2O_3}$  – концентрация раствора титранта, моль/л;

$V_{проб}$  – объем отбираемой пробы, мл.

Расчет доверительного интервала для концентрации сульфида.

Погрешность при определении концентрации сульфида в пробах, составляет:

$$\Delta V = 0,02 \text{ мл.}$$

Расчет погрешности:

$$\Delta C_{I_2} = \Delta V \frac{C_{I_2}}{V_{I_2}} = 0,02 \cdot \frac{0,02}{2} = 0,0002 \text{ моль / л}$$

Погрешность при определении концентрации сульфида в пробах, составляет:

$$\Delta V = 0,05 \text{ мл.}$$

Расчет погрешности:

$$\Delta C_{RSH} = \Delta V \frac{C_{Na2S2O3}}{V_{проб}} = 0,05 \cdot \frac{0,005}{5} = 0,0005 \text{ моль / л}$$

Таким образом, общая погрешность при приготовлении пробы и её титровании составила:

$$\Delta C_{RSH} = \Delta C_{RSH(0)} + \Delta C_{I2} = 0,0007 \text{ моль / л}$$

## 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании обзора литературы перспективными направлениями исследования являются:

1. применение в качестве катализаторов комплексов меди с четвертичными аммонийными основаниями (имидазолий, пиридиний), иммобилизованных на подложках Perlkat silica gels и Silochrome-120;
2. оценка каталитической активности и стабильности работы представленных катализаторов;
3. подтверждение потенциальной способности протекания процесса окислительной демеркаптанизации на примерах додекантиола и диэтилсульфида в предложенных условиях, с максимальной конверсией исходных веществ.

Наглядно оценить каталитическую активность катализаторов позволяет метод кинетического моделирования.

Кинетические опыты проводились как однофакторные, заключающиеся в изучении поведения каждого фактора в отдельности и включающие: выделения нужных; стабилизацию мешающих; поочередное варьирование интересующих факторов.

Исходные концентрации серосодержащих соединений изменялись в интервале от 0,2моль/л до 0,8моль/л для осуществления большего количества экспериментов, тем самым отображая полноту протекания реакции, в то время как концентрация катализатора и температура являлись постоянными в ходе экспериментов.

**7.1 КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ  
НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕРКАПТАНА И СУЛЬФИДА  
НА РАЗЛИЧНЫХ НОСИТЕЛЯХ Cu-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА**

Поставлены серии опытов при постоянном начальном количестве катализаторов, содержащих пиридиниевые и имидазольные фрагменты на подложке Perlkat silica gels, и постоянной температуре реакции. Начальные условия опытов представлены в таблицах 2,3 [38].

**Таблица 2**

Начальные условия экспериментов при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана для катализатора с пиридиневыми фрагментами (П):

|                         |                    |         |         |         |         |
|-------------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| Perlkat silica gels (П) | № опыта            | 1.1     | 1.2     | 1.3     | 1.4     |
|                         | $C_{RSH}$ , моль/л | 0,0203  | 0,0385  | 0,0605  | 0,0785  |
|                         | $m_{kt}$ , г       | 1,0033  | 1,0023  | 1,0060  | 1,0045  |
|                         | $C_{kt}$ моль/л    | 0,00437 | 0,00435 | 0,00437 | 0,00436 |
|                         | $t^{\circ}C$       | 70      | 70      | 70      | 70      |

Таблица 3

Начальные условия экспериментов при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана для катализатора с имидазольными фрагментами (И):

|                         |                    |         |         |         |         |
|-------------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| Perlkat silica gels (И) | № опыта            | 1.1*    | 1.2*    | 1.3*    | 1.4*    |
|                         | $C_{RSH}$ , моль/л | 0,02    | 0,025   | 0,035   | 0,078   |
|                         | $m_{kt}$ , г       | 0,7781  | 0,6017  | 0,7744  | 0,7764  |
|                         | $C_{kt}$ моль/л    | 0,00506 | 0,00504 | 0,00504 | 0,00505 |
|                         | t°C                | 50      | 50      | 50      | 50      |

Получены кинетические кривые, при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана, которые представлены на рисунках 6, 7.

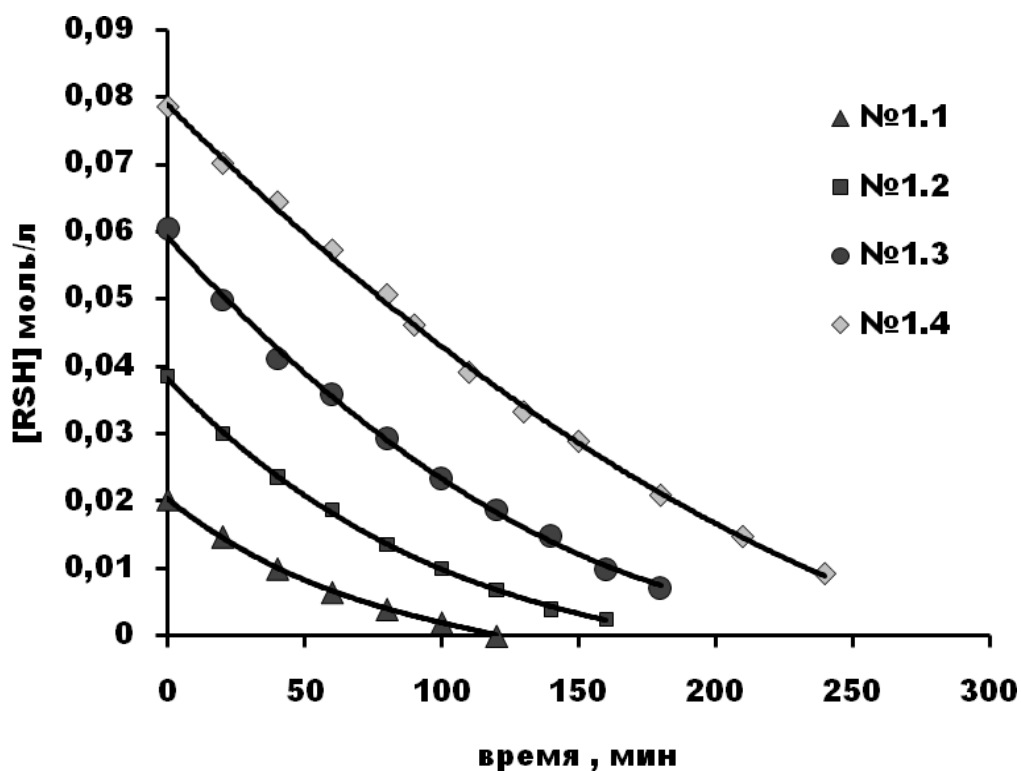


Рис. 6. Кинетические кривые, полученные при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана для Perlkat silica gels (II)



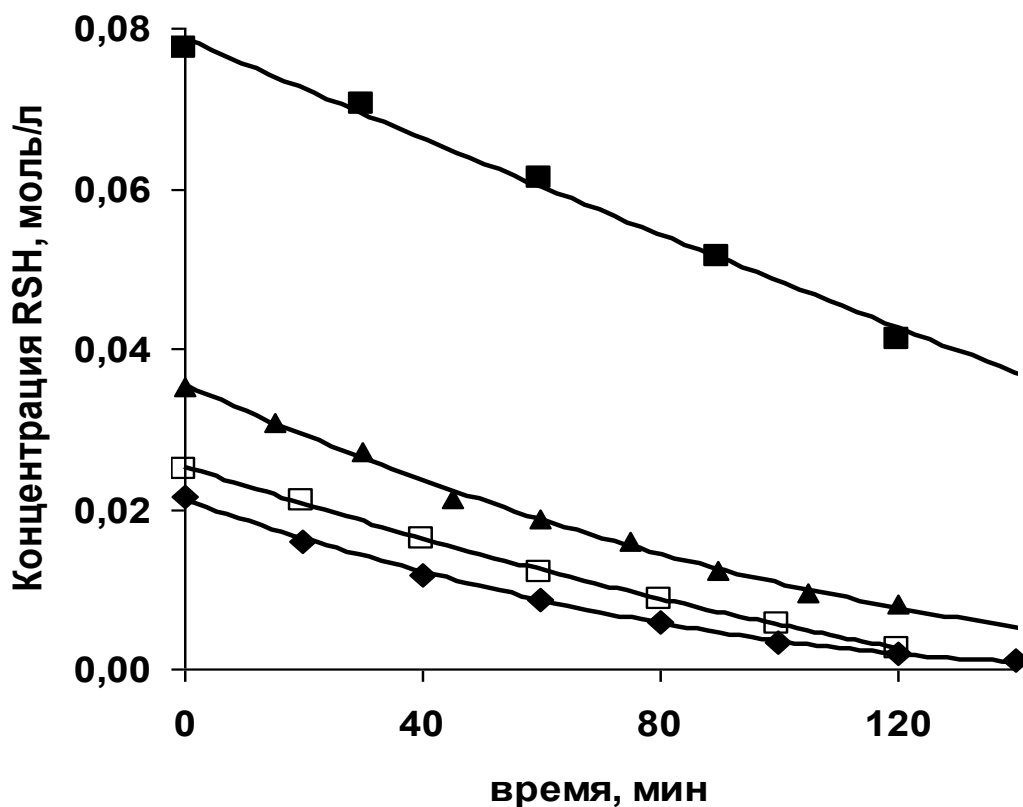


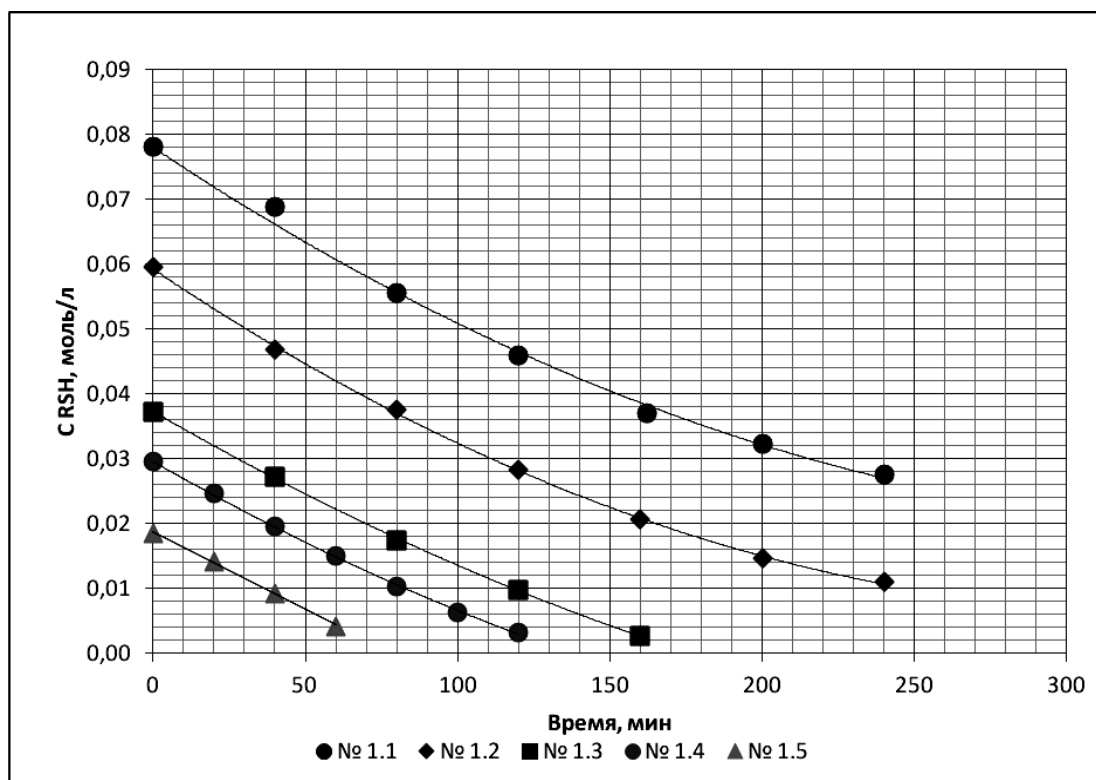
Рис.7. Кинетические кривые, полученные при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана для Perlkat silica gels (II)

С целью сопоставления поведения реакции в присутствии носителя, альтернативного Perlkat silica gels (II) и (I), были проведены эксперименты с начальными условиями: варьирование начальной концентрации додецилмеркаптана, установление постоянных значений температуры и массы катализатора, содержащего пиридиновые фрагменты, иммобилизованные на Silochrome-120. Начальные условия опытов представлены в таблице 4 [39].

**Таблица 4**

|                     |                         |        |         |        |        |         |
|---------------------|-------------------------|--------|---------|--------|--------|---------|
| Silochrome-120 (II) | № опыта                 | 1.1    | 1.2     | 1.3    | 1.4    | 1.5     |
|                     | $C_{RSH}^0$ ,<br>моль/л | 0,0780 | 0,05925 | 0,0373 | 0,0296 | 0,01875 |
|                     | $m_{kt}$ , г            | 0,2    | 0,2     | 0,2    | 0,2    | 0,2     |
|                     | t°C                     | 100    | 100     | 100    | 100    | 100     |

Полученные кинетические кривые при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана представлены на рисунке 8.



**Рис.8. Кинетические кривые, полученные при варьировании начальной концентрации додецилмеркаптана для Silochrome-120 (II)**

В соответствии с данными таблиц 2,3,4 были получены зависимости скоростей химических реакций в нулевой момент времени при различной начальной концентрации додецилмеркаптана [38,39]:

|                          |                                                                |        |        |        |        |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Perlkat silica gels (II) | № опыта                                                        | 1.1*   | 1.2*   | 1.3*   | 1.4*   |
|                          | $C^0_{RSH}$ , моль/л                                           | 0,0203 | 0,0385 | 0,0605 | 0,0785 |
|                          | $r_0 \cdot 10^4 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$ | 2,56   | 3,71   | 4,13   | 4,19   |

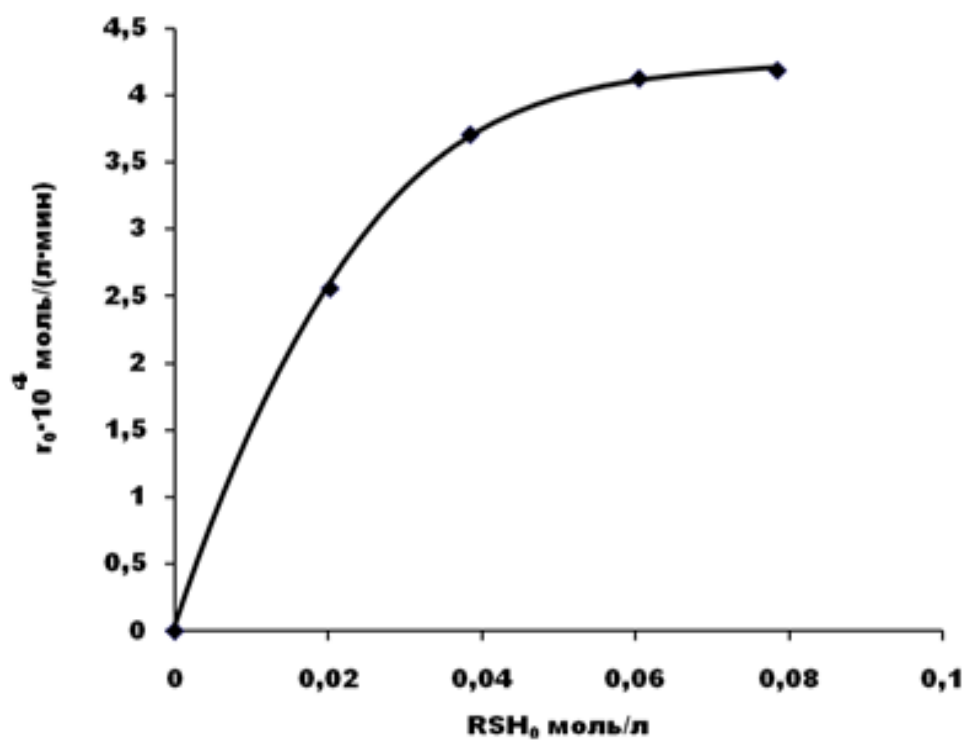


Рис. 9. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации додецилмеркаптана для Perlkat silica gels (II)

|                          |                                                                |        |        |        |        |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Perlkat silica gels (II) | № опыта                                                        | 1.1*   | 1.2*   | 1.3*   | 1.4*   |
|                          | $C^0_{RSH}$ , моль/л                                           | 0,0215 | 0,0250 | 0,0354 | 0,0775 |
|                          | $r_0 \cdot 10^4 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$ | 2,14   | 2,17   | 2,79   | 2,91   |

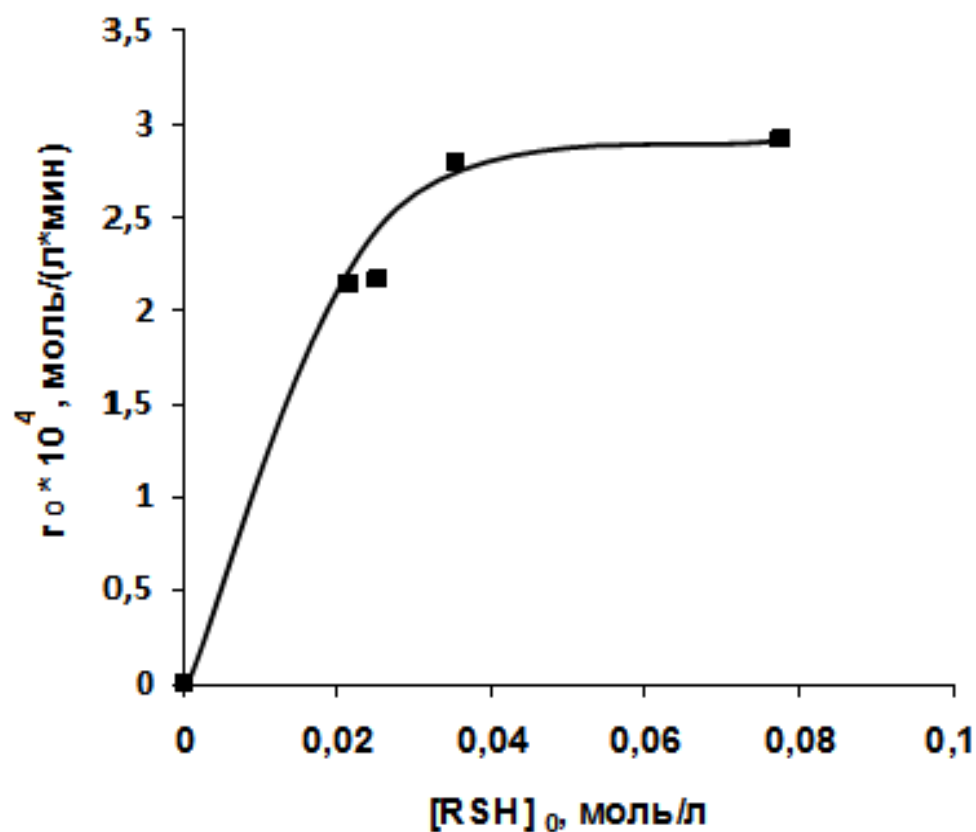
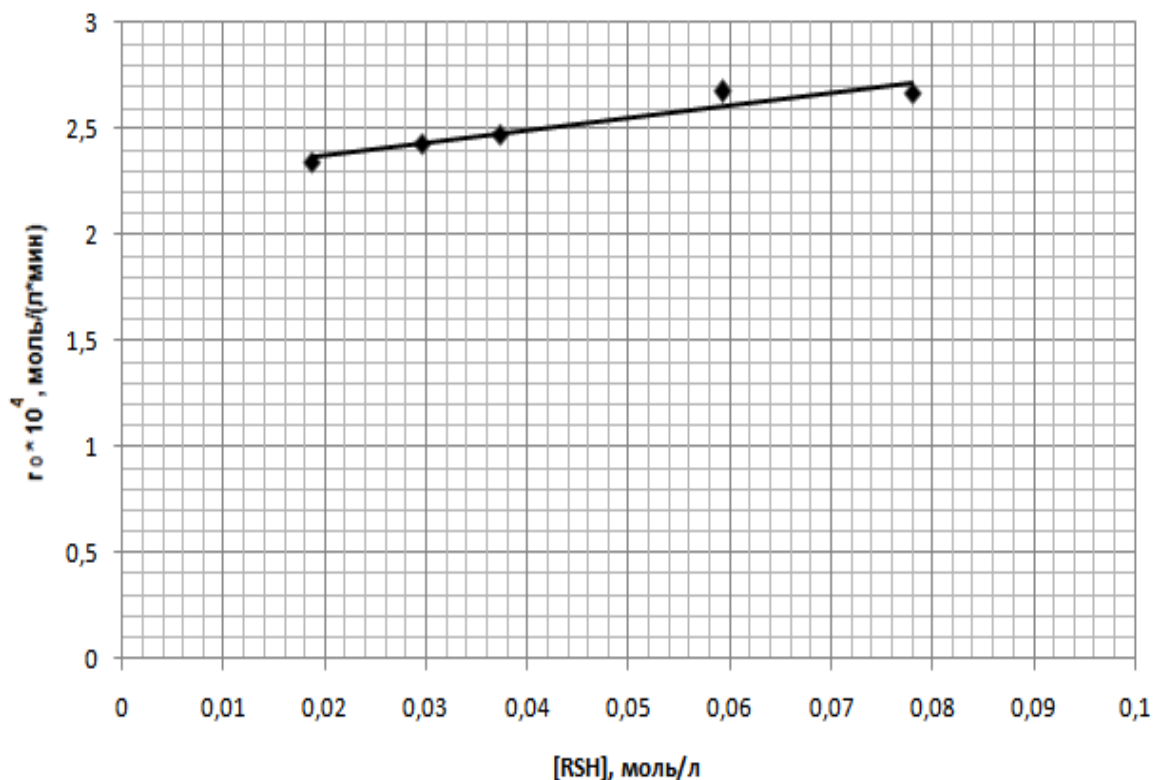


Рис. 10. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации додецилмеркаптана для Perlkat silica gels (II)

|                     |                                                                |         |        |        |         |        |
|---------------------|----------------------------------------------------------------|---------|--------|--------|---------|--------|
| Silochrome-120 (II) | № опыта                                                        | 1.1     | 1.2    | 1.3    | 1.4     | 1.5    |
|                     | $C^0_{\text{RSH}}$ , моль/л                                    | 0,01875 | 0,0296 | 0,0373 | 0,05925 | 0,0780 |
|                     | $r_0 \cdot 10^4 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{мин}}$ | 2,341   | 2,431  | 2,471  | 2,674   | 2,668  |



**Рис. 11. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации додецилмеркаптана для Silochrome-120 (II)**

По результатам проведения реакции окисления додецилмеркаптана на катализаторах со структурными фрагментами пиридиния и имидазолия, иммобилизованных на подложку Perlkat silica gels, начальные скорости реакций имеют существенные различия в области высоких концентраций тиола ( $r_0 = 4,19 \cdot 10^{-4}$  моль/л·мин и  $r_0 = 2,91 \cdot 10^{-4}$  моль/л·мин соответственно). Сопоставляя виды зависимостей начальных скоростей от концентраций, на катализаторе Perlkat silica gels (II) наблюдается постепенный рост скорости по достижении конечного значения, в отличие от Perlkat silica gels (I), где скорость реакции на всем протяжении слабо меняет свою величину, приближая режим процесса к стационару. Имидазольные структуры, таким образом, проявляют повышенную активность, мгновенно взаимодействуют с меркаптанами, образуя меркаптид-ионы.

Следует отметить, что для осуществления экспериментов на подложке Perlkat silica gels (I) и (II) были взяты отличные массы катализаторов ( $m_{kt} = 1,0033$  г и  $m_{kt} = 0,7781$  г) для достижения приблизительно равных

начальных концентраций активных центров, что свидетельствует о большем расходе катализатора, включающем пиридиновые структурные фрагменты; также, проводя реакции на подложке с пиридиновыми фрагментами, потребовалось увеличение температуры ( $t = 70^{\circ}\text{C}$  и  $t = 50^{\circ}\text{C}$ ) для достижения равной степени превращения с катализатором, в состав которого входят структуры имидазола.

Скорости реакций, проведенных на подложке Silochrome-120, также как и на подложке Perlkat silica gels (И), имеют сопоставимые значения и стремятся не к интенсивному возрастанию ( $r_0 = 2,341 \cdot 10^{-4}$  моль/л·мин и  $r_0 = 2,14 \cdot 10^{-4}$  моль/л·мин), а, наоборот, к постоянству. Уместно предположить, что протекание реакций на катализаторе с подложкой Silochrome-120 обусловлено высокой дисперсностью носителя, доступностью активных центров и, как следствие, равномерностью процесса. Гранулированный катализатор с подложкой Perlkat silica gels (И) позволяет достичь подобных результатов скоростей реакций ввиду наличия имидазольных структур, отличающихся активностью от пиридиновых.

По виду зависимости начальных скоростей от концентраций на катализаторе с подложкой Silochrome-120 наблюдается линейная зависимость изменения концентрации тиола во времени, исключая торможение реакции и отвечающая за нулевой порядок по концентрации меркаптана, в отличие от кривых зависимостей на подложках Perlkat silica gels (И), (П):

$$\text{Silochrome-120 (П): } -\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k'_0 \cdot c_{\text{кт}} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

$$\text{Perlkat silica gels (П): } -\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0 \frac{c_{\text{RSH}}}{1 + 60 \cdot c_{\text{RSH}}} \cdot c_{\text{кт}} \cdot \frac{c_{\text{O}_2}}{1 + 714 \cdot c_{\text{O}_2}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$\text{Perlkat silica gels (И): } -\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0^* \frac{c_{\text{RSH}}}{1 + 60 \cdot c_{\text{RSH}}} \cdot c_{\text{kt}} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

Однако, с ростом концентрации тиола первичные кинетические кривые для катализатора Silochrome-120 (П) постепенно перестают иметь линейный вид. Это может быть обусловлено ограниченной доступностью активных центров мелкодисперсного носителя при увеличении концентрации субстрата.

Таким образом, кинетическое выражение для Silochrome-120 (П) должно учитывать равновесную концентрацию тиола на поверхности катализатора, выраженную аналогично кинетическим зависимостям для Perlkat silica gels (П) и (И):

$$-\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0'' \frac{c_{\text{RSH}}}{1 + K \cdot c_{\text{RSH}}} \cdot c_{\text{kt}} \cdot c_{\text{O}_2} \cdot \exp\left(-\frac{E'}{RT}\right)$$

В конечном итоге, линейная зависимость изменения концентрации во времени для малых значений RSH дает основание предполагать, что константа равновесия K мала, и слагаемым ( $K \cdot c_{\text{RSH}}$ ) можно пренебречь по сравнению с 1. Следовательно, с учетом содержания меркаптанов в легких нефтяных фракциях, для низких концентраций тиола можно использовать имеющееся кинетическое выражение.

Дробно-линейный вид зависимости скорости от концентрации реагентов реакции в случае катализаторов Perlkat silica gels (П) и (И) могут быть обусловлены внутридиффузионным торможением вследствие ограниченной доступности активных центров. Обеспечить доступ к активным центрам в катализаторе возможно путем его дополнительного дробления. Проследить за поведением реакции позволяют первичные кинетические кривые на дробленом и шарообразном носителях на рисунке 12.

Проведены две серии опытов при постоянном начальном количестве дробленого и шарообразного катализатора, содержащего имидазольные фрагменты, с подложкой Perlkat silica gels, и постоянной температуре реакции. Начальные условия опытов представлены в таблице 5.

Таблица 5

| Perlkat silica gels (И) | № пробы               | 1.     | 2.     | 3.     | 4.     |
|-------------------------|-----------------------|--------|--------|--------|--------|
|                         | $C_{RSH(Д)}$ , моль/л | 0,0280 | 0,0025 | 0,0003 | 0      |
|                         | $C_{RSH(Ш)}$ , моль/л | 0,0310 | 0,0231 | 0,0178 | 0,0123 |
|                         | $m_{kt}$ , г          | 0,6    | 0,6    | 0,6    | 0,6    |
|                         | $C_{kt}$ , моль/л     | 0,0043 | 0,0043 | 0,0043 | 0,0043 |
|                         | t°C                   | 50     | 50     | 50     | 50     |

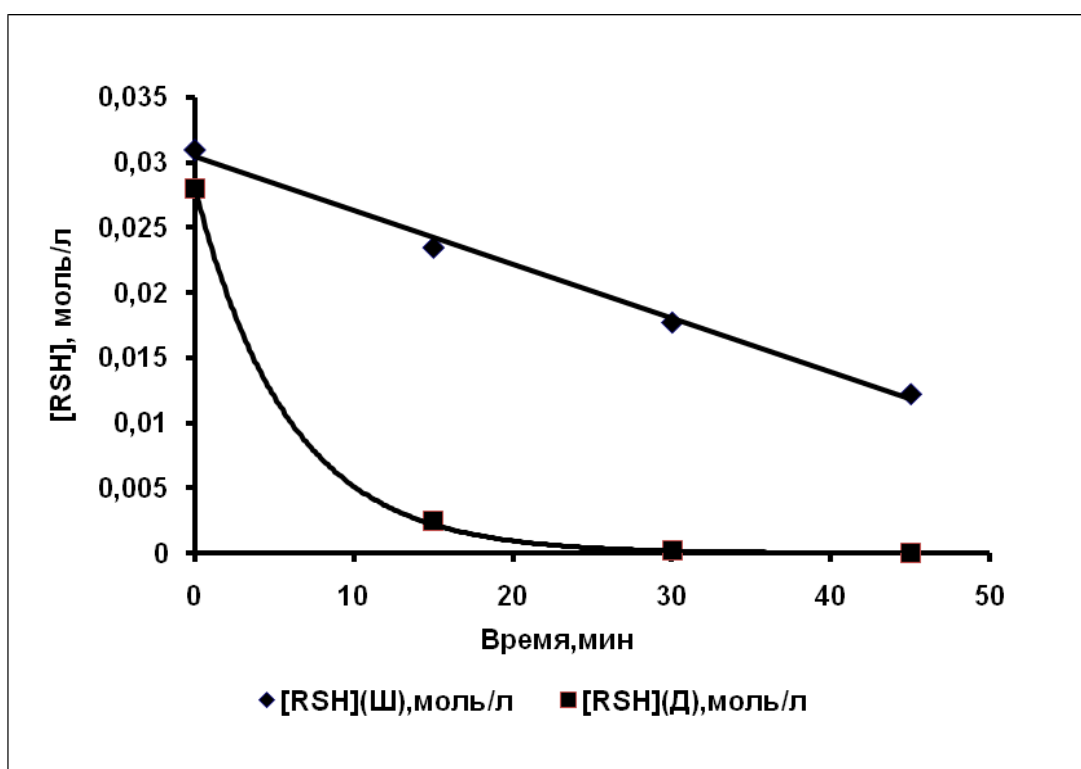


Рис. 12. Зависимости концентраций дробленого и шарикового катализаторов Perlkat silica gels (И) от времени



На наличие внутридиффузионного торможения указывает на существенный рост скорости превращения тиола (более чем в 10 раз) при использовании этого же катализатора после дополнительного дробления (размер гранул  $\sim 1$  мкм).

Из проведенных опытов следует, что с увеличением удельной поверхности катализатора, содержащего в своем составе фрагменты имидазола, скорость реакции интенсивно возрастает. Следует предположить, что каталитическая система с пиридиниевыми фрагментами будет уступать по значениям скорости образования продуктов, поскольку содержит моно- и биядерные структуры. Возможно, эти небольшие ионы равномерно распределятся по поверхности, занимая как внешнюю, так и внутреннюю ее часть, что является причиной внутренней диффузии, тогда как при дроблении внутренняя поверхность становится доступной и диффузионные ограничения снимаются, что и приводит к увеличению скорости реакции на дробленом катализаторе. С увеличением размеров ионных кластеров растет вероятность преимущественного заполнения внешней поверхности и устьев пор и, как результат, влияние внутренней диффузии в таких системах должно быть меньше [28].

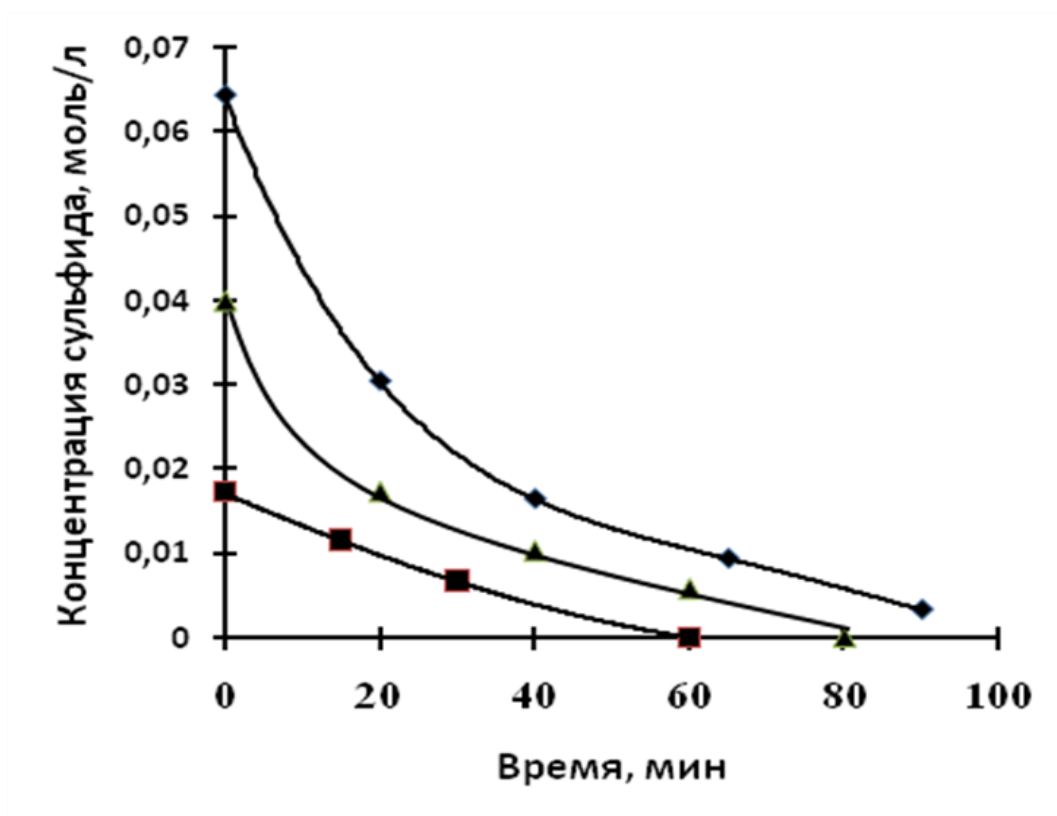
Основываясь на результатах проведенных экспериментов, можно сделать вывод: катализатор с имидазольными структурами является наиболее активным и целесообразным в использовании. Однозначное суждение о выборе того или иного силикатного носителя для катализатора (Silochrome-120, Perlkat silica gels) на данном этапе анализа произвести не удастся, поскольку требуется дополнительная проверка на активность и стабильность гетерогенной системы.

Помимо наличия меркаптанов в легких и средних фракциях нефти, в ней также в сопоставимом с тиолами количестве присутствуют сульфиды (диалкилсульфиды), в связи с этим, возникает необходимость исследования взаимного влияния этих компонентов на протекание процесса окисления.

Параллельно с окислением додекантиола проведена серия опытов по окислению диэтилсульфида при постоянном начальном количестве катализатора, содержащем имидазольные фрагменты на подложке Perlkat silica gels (И), и постоянной температуре реакции. Начальные условия опытов представлены в таблице 6 [40].

**Таблица 6**

| № опыта             | 1.1   | 1.2   | 1.3   |
|---------------------|-------|-------|-------|
| $C_{RSR}$ моль/л    | 0,017 | 0,040 | 0,064 |
| $C_{kt}$ моль/л     | 0,004 | 0,004 | 0,004 |
| $t^{\circ}\text{C}$ | 50    | 50    | 50    |



**Рис. 13. Кинетические кривые, полученные при варьировании начальной концентрации диэтилсульфида для Perlkat silica gels(И)**

Вид первичных кинетических кривых, представленных на рисунке 13, отображает более интенсивную скорость протекания реакции, чем кинетические кривые окисления додекантиола на рисунке 7. Это объясняется различием исходных молекулярных структур, подвергающихся реакции. Диэтилсульфид, имеющий меньшую молекулярную массу, ( $M_{RSR} = 58\text{г/моль}$  и  $M_{RSH} = 202\text{г/моль}$ ) активно вступает во взаимодействие с окислителем и преобразовывается в конечный продукт.

По литературным данным [40] кинетического описания процесса окисления частный порядок реакции по диэтилсульфиду равен единице, в отличие от дробно-линейного порядка по меркаптану в кинетической модели процесса жидкофазного окисления додецилмеркаптана, также проводимого на данном катализаторе. Вид кинетического уравнения скорости реакции окисления диэтилсульфида кислородом воздуха при участии катализатора на основе комплекса меди с органическим лигандом, нанесенного на Perlkat silica gels (И), в отсутствии водно-щелочной фазы следующий:

$$\text{Perlkat silica gels (И): } -\frac{d[RSR]}{d\tau} = k_0 \cdot [RSR]^1 \cdot [kt]^1 \cdot [O_2]^1 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Подобное различие в моделях может объясняться тем, что анализируемый додекантиол вызывает торможение химической реакции в отличие от диэтилсульфида, что, возможно, объясняется иным механизмом взаимодействия с поверхностью катализатора. В частности, становится актуальным рассмотрение влияния сернистых соединений на устойчивость работы катализатора с течением времени.

## 7.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ Cu-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

Экономическая целесообразность катализатора проверяется сроком его службы в процессе использования. Срок службы катализатора для периодического процесса определяется кратностью его использования.

Эффективность работы катализатора в процессе жидкофазного окисления серосодержащих соединений можно оценить с помощью удельной каталитической активности на единичный эксперимент, а стабильность работы катализаторов – с помощью многократного использования одной и той же навески катализатора.

Результаты обработки кривых расходования меркаптана при двукратном использовании одной навески катализаторов на подложках Silochrome-120(II) и Perlkat silica gels (I) и (II) приведены в таблице 7 [38,39].

**Таблица 7**

**Начальная и конечная концентрация меркаптана при двукратном использовании одной навески катализаторов Silochrome-120(II) и Perlkat silica gels(I и II)**

|                    |     | Silochrome-120(II)    |                           | Perlkat silica gels(II) |                           | Perlkat silica gels(I) |                           |
|--------------------|-----|-----------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|
| $m_{kt}, \text{г}$ |     | 0,2                   |                           | 1,0023                  |                           | 0,7781                 |                           |
| Время, мин         |     | $C_{RSH}^0$<br>МОЛЬ/Л | $C_{RSH}^{160}$<br>МОЛЬ/Л | $C_{RSH}^0$<br>МОЛЬ/Л   | $C_{RSH}^{160}$<br>МОЛЬ/Л | $C_{RSH}^0$<br>МОЛЬ/Л  | $C_{RSH}^{160}$<br>МОЛЬ/Л |
| Опыт 1             | 160 | 0,0354                | 0,0030                    | 0,0385                  | 0,0026                    | 0,0354                 | 0,0029                    |
| Опыт 2             | 160 | 0,0373                | 0,0325                    | 0,0398                  | 0,0086                    | 0,0363                 | 0,0088                    |

На основании полученных данных, производится расчет удельной каталитической активности катализаторов на общее время проведения процесса окисления меркаптана и на единичный эксперимент по формуле:

$$УКА = \frac{\Delta C \cdot V_{p.m}}{m_{kt} \cdot \tau} \left[ \frac{моль}{г \cdot мин} \right], \text{ где}$$

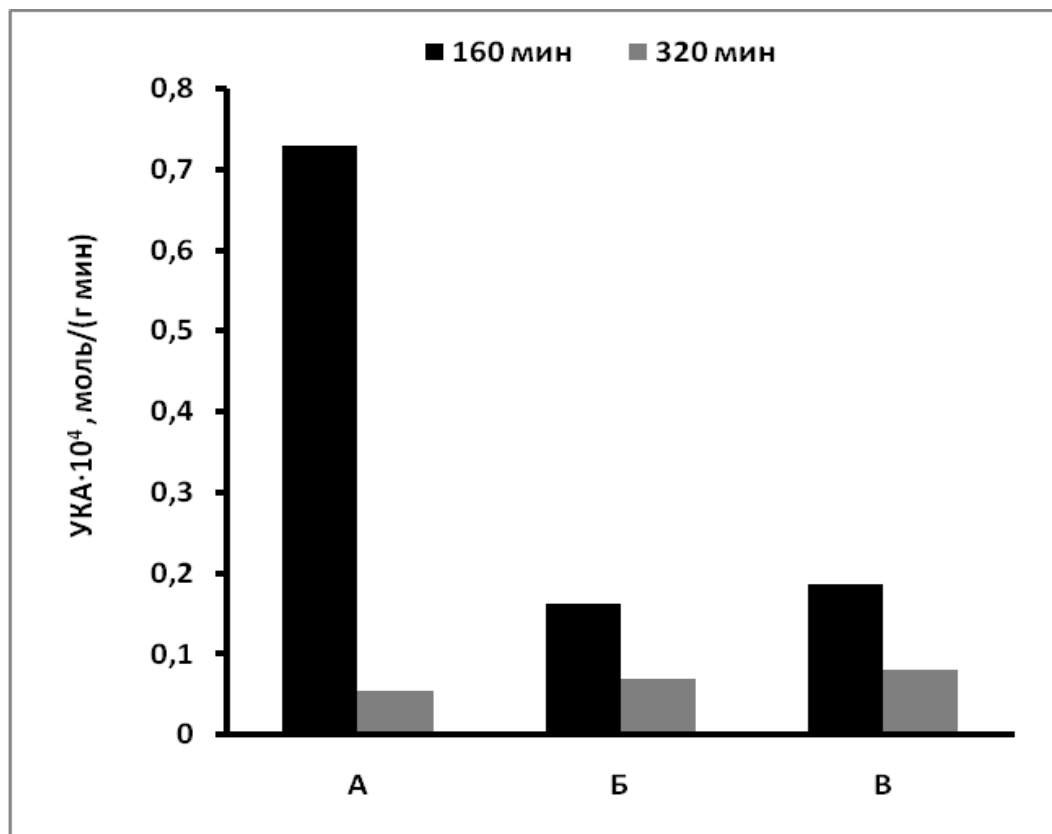
$\Delta C = C_{RSH}^0 - C_{RSH}^{160}$ ,  $V_{p.m}$  — объем реакционной массы,  $m_{kt}$  — масса катализатора,  $\tau$  — время процесса. Результаты расчета представлены в таблице 8.

**Таблица 8**

**Удельная каталитическая активность для Silochrome-120(II),  
Perlkat silica gels(II), Perlkat silica gels(I)**

| УКА · 10 <sup>4</sup> ,<br>$\frac{моль}{г \cdot мин}$ | Silochrome-120(II) | Perlkat silica gels(II) | Perlkat silica gels(I) | Время,<br>мин |
|-------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|---------------|
|                                                       | 0,729              | 0,162                   | 0,187                  | 160           |
|                                                       | 0,054              | 0,070                   | 0,080                  | 320           |

Графическая интерпретация полученных данных представлена на рисунке 14.



**Рис. 14. Удельная каталитическая активность поочередно для:**  
**А - Silochrome-120(II), Б - Perlkat silica gels(II), В - Perlkat silica gels(I).**

Из приведенных на рисунке 14 данных следует, что дальнейшие разработки рационально вести на базе катализатора Perlkat silica gels (И), поскольку темп снижения его активности в течение двукратного использования в процессе минимален, каталитическая система стабильна и предполагает равномерное протекание реакции при многократном применении. Активность подложки Perlkat silica gels (II) при двукратном использовании практически соизмерима с активностью Perlkat silica gels (И), однако из вышеизложенных выводов наличие пиридиновых структур обуславливает разницу.

Катализатор на базе Silochrome-120 проявляет заметную активность при первом эксперименте, но она резко падает при повторном использовании, как следствие: катализатор обладает наименьшей устойчивостью, стабильностью, и не представляет дальнейшего интереса в рассмотрении.

Таким образом, использование катализатора с носителем Perlkat silica gels (И) преимущественно.

Эффективность и стабильность работы катализатора Perlkat silica gels (И) необходимо определить, проанализировав параллельное исследование процесса бесщелочной окислительной демеркаптанизации диэтилсульфида.

Результаты обработки кривых расходования диэтилсульфида при четырехкратном использовании одной навески катализатора Perlkat silica gels(И) приведены в таблице 9 [28].

**Таблица 9**

**Начальная и конечная концентрация диэтилсульфида при четырехкратном использовании одной навески катализатора**

|                            | 4.1    | 4.2    | 4.3    | 4.4    |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $m_{kt}, г$                | 0,4889 | 0,4889 | 0,4889 | 0,4889 |
| <i>Время, мин</i>          | 75     | 80     | 75     | 80     |
| $C^0_{RSR}, \text{моль/л}$ | 0,0373 | 0,0399 | 0,0380 | 0,0384 |
| $C^k_{RSR}, \text{моль/л}$ | 0      | 0      | 0      | 0      |

На основании полученных данных производился расчет удельной каталитической активности катализатора на общее время проведения процесса окисления диэтилсульфида и на единичный эксперимент:

**Таблица 10**

**Удельная каталитическая активность для Perlkat silica gels(И)**

|                                                                |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------|------|------|------|------|
| <i>Время, мин</i>                                              | 75   | 155  | 230  | 310  |
| $\text{УКА} \cdot 10^5,$<br>$\text{моль/(г} \cdot \text{мин)}$ | 7,12 | 7,14 | 7,26 | 6,86 |

Графическая интерпретация полученных данных представлена на рисунке 15.

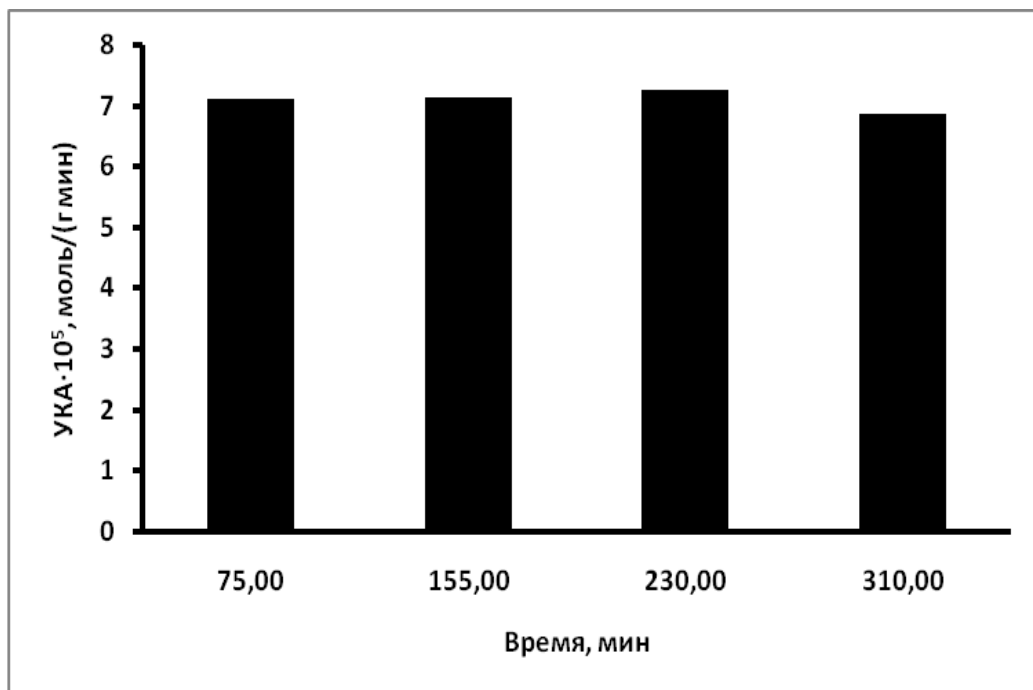


Рис.15. Удельная каталитическая активность для Perlkat silica gels(II).

На основании данных, приведенных на рисунке 15, можно сделать вывод, что катализатор обладает достаточно высокой удельной каталитической активностью, которая лишь незначительно снижается со временем работы катализатора. Таким образом, катализатор является пригодным для использования в процессе жидкофазного окисления диэтилсульфида.

Результаты зависимостей для исследуемых сераорганических соединений дают наглядное представление о достаточно высокой каталитической активности Perlkat silica gels (II) при окислении меркаптана, которая снижается со временем работы катализатора. Интересно, что устойчивость работы этого катализатора при окислении диэтилсульфида значительно выше.

Снижение каталитической активности при проведении процесса окисления меркаптана, по-видимому, связано с тем, что при взаимодействии меркаптана с катализатором подобной структуры происходит выход в объем реакционной массы комплекса меркаптида с ионами хлорида меди, а механизм взаимодействия диэтилсульфида с катализатором отличается тем, что комплекс образуется на поверхности, без выхода в реакционную массу,



за счет чего каталитическая активность катализатора остается практически неизменной.

Однако, следует предположить, что снижение каталитической активности Perlkat silica gels (И) при окислении меркаптана происходит ввиду специфичного взаимодействия металла с меркаптид-ионами. Для подтверждения гипотез необходимо исследовать влияние меркаптана и сульфида на стабильность катализатора, содержащего другой металлический активный центр.

### ***7.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ РАБОТЫ Mo-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА***

Основной задачей при проведении процесса является исключение применения дорогих и дефицитных активирующих добавок, повышение степени очистки сырья, подбор наиболее эффективного, стабильного катализатора и снижение его расхода. Каталитическая система, содержащая в своем составе в качестве активного центра металл переменной валентности Мо, который занимает в ряду химической активности металлов преимущественную перед Cu позицию, удовлетворяет всем вышеизложенным требованиям.

Результаты обработки кривых расходования диэтилсульфида при четырехкратном использовании одной навески катализатора с Мо-содержащими активными центрами, иммобилизованными на подложку Silochrome-120, приведены в таблице 11.

**Таблица 11**

**Начальная и конечная концентрация диэтилсульфида при четырехкратном использовании одной навески катализатора**

|                            | 4.1    | 4.2    | 4.3    | 4.4    |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $m_{kt}, г$                | 0,2    | 0,2    | 0,2    | 0,2    |
| <i>Время, мин</i>          | 90     | 90     | 90     | 90     |
| $C_{RSR}^0, \text{моль/л}$ | 0,0383 | 0,0305 | 0,0306 | 0,0303 |
| $C_{RSR}^к, \text{моль/л}$ | 0,0091 | 0,0118 | 0,0034 | 0,0023 |

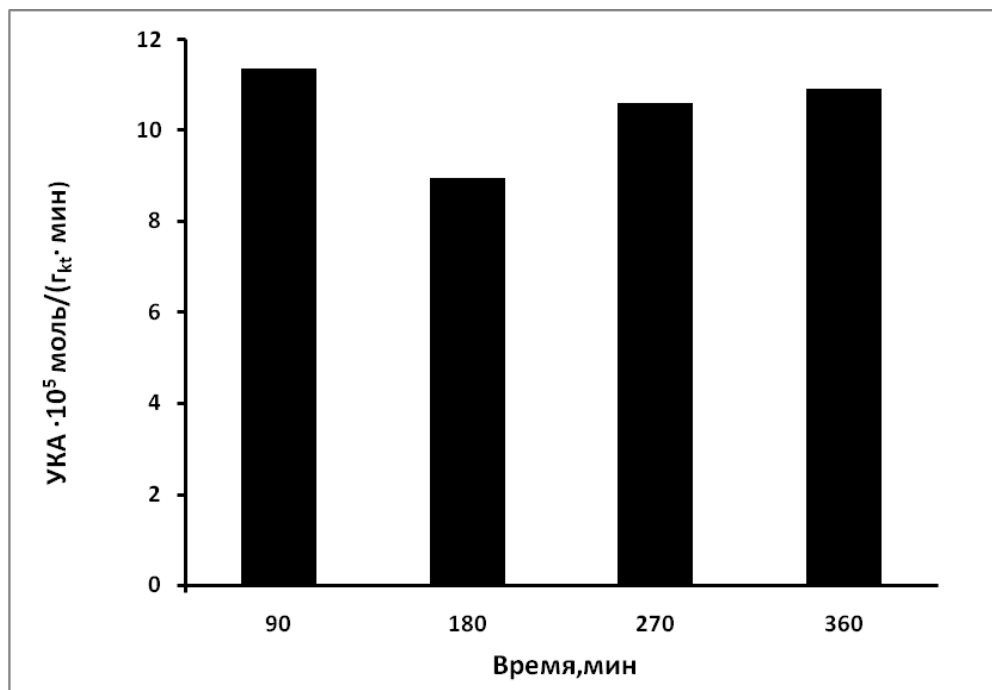
На основании полученных данных производился расчет удельной каталитической активности катализатора:

**Таблица 12**

**Удельная каталитическая активность для Silochrome-120  
с молибденовым активным центром**

|                                       |       |      |       |       |
|---------------------------------------|-------|------|-------|-------|
| <i>Время, мин</i>                     | 90    | 180  | 270   | 360   |
| $УКА \cdot 10^5, \text{моль/(г·мин)}$ | 11,36 | 8,94 | 10,60 | 10,91 |

Графическая интерпретация полученных данных представлена на рисунке 16.



**Рис.16. Удельная каталитическая активность для Silochrome-120.**

По итогам анализа данного катализатора, включающего в качестве активного центра Мо - металл переменной валентности, на предмет удаления диэтилсульфида при четырехкратном использовании удельная каталитическая активность падает при переходе ко второму эксперименту ввиду высокой дисперсности катализатора и, соответственно, уноса его частиц в результате анализа. Следует отметить тот факт, что, анализируя катализатор на предмет удельной каталитической активности к третьему и четвертому опытам, она плавно повышается. В литературе такое поведение катализатора связывают с образованием активных центров – пероксокомплексов. Явление, наблюдаемое в катализе, предусматривает разработку катализатора от цикла к циклу и свойственно системам, содержащим в своем составе ионы  $\text{Mo}^{-2}$  и  $\text{Mo}^{-3}$ , как и продемонстрировано на рисунке 16.

Значение величины УКА несколько возросло в результате внедрения в каталитическую систему активного центра Мо по сравнению с предыдущими экспериментами, проводящими на катализаторе, содержащий активный центр - Cu. Невзирая на тип подложки, как для Perlkat silica gels так и для Silochrome -120 УКА не превышала  $7 \cdot 10^5$ , моль/(г·мин), в проведенном опыте

УКА =  $11 \cdot 10^5$ , моль/(г·мин). Следовательно, Мо проявляет большую активность, чем Си.

Интересным фактом становится то, что катализатор, в состав которого входит Мо, не переводит в дисульфиды меркаптаны даже при изменении температурных условий ( $t = 100^\circ\text{C}$ ). Имеет место предположение о том, что катализатор ведет себя подобным образом ввиду специфического взаимодействия активного центра и серосодержащего соединения. Удостовериться в протекании реакции окисления меркаптанов на Мо-содержащем гетерогенном катализаторе возможно путем повышения температуры ( $t = 150^\circ\text{C}$ ), однако, в лабораторных условиях такой эксперимент ограничен, вследствие выкипания среды ( $t_{\text{кип}} = 125^\circ\text{C}$ )

## 8. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время не найдены катализаторы БОДМ полностью удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к катализаторам гетерогенно-каталитических процессов:

- стабильность работы;
- устойчивость и прочность носителя;
- удельная активность катализатора.

Наиболее удачными разработками в этом направлении можно считать гетерогенные катализаторы окислительных процессов, обладающие высокой удельной активностью, представляющие собой металлокомплексные ИЖ, нанесенные на минеральный носитель [41,28]. Основным каталитический компонент – ИЖ представляет наибольший интерес для изучения, поскольку характеристики составляющего образуют широкий спектр для изучения. ИЖ сочетают в себе уникальные свойства: широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния, высокие плотность и вязкость, что объясняется наличием упорядоченных структур; возможность применения в качестве растворителей; низкое давление насыщенных паров; негорючесть; термическая, химическая устойчивости и малотоксичность, которая, в свою очередь, предоставляет дополнительное удобство в использовании. Интенсификация внедрения катализаторов на основе ИЖ возникла в связи с улучшением выделения продуктов и отделения катализаторов от реакционной массы, увеличением селективности за счет эффекта пор носителя и облегчения регенерации или повторного использования катализатора до 30 раз без дополнительной активации. ИЖ - катализаторы обеспечивают высокую эффективность в процедуре сероочистки, мягкие условия процесса, упрощают конструкцию аппаратного оборудования, ввиду отсутствия водно-щелочных стоков и проблем с утилизацией. Целесообразность в использовании также объясняется способностью

выделять серу в составе сераорганических соединений, а именно дисульфидов, являющихся ценнейшим химическим сырьем.

Однако, для обеспечения целостности и востребованности процесса, необходимо тщательно изучать структуру всех компонентов катализатора. В качестве носителей объектами исследования стали гранулированные подложки Perlkat silica gels, содержащие пиридиниевые (П) и имидазольные (И) фрагменты ИЖ, порошкообразный Silochrome-120(П). Активными центрами в полученной каталитической системе выступают ионы двухвалентной меди.

В ходе сопоставления свойств и характеристик подложек катализатора в реакции БОДМ додекантиола установлены сопоставимые значения удельной каталитической активности для Perlkat silica gels (П) и (И) и существенно отличающиеся от подложки Silochrome-120. Катализатор на основе Perlkat silica gels подвержен многократному использованию, но проявляет меньшую активность на первом этапе исследования. Этот факт объясняется гранулометрическим составом, который, в свою очередь, имеет важное значение для определения скорости реакции. Помимо этого, на скорость процесса влияет окисляемое вещество (меркаптан, сульфид), которое в свою очередь характеризуется молекулярной массой и способностью затормаживать реакцию. Такое явление наблюдается при окислении меркаптана ( $C_{12}H_{25}SH$ ), постепенно приводящего процесс к стационарному режиму. Кинетическое описание БОДМ меркаптана отличается от сульфидов, ввиду дробно-линейного порядка по концентрации серосодержащего соединения:

окисление диэтилсульфида на катализаторе  
с имидазольными фрагментами Perlkat silica gels (И);

$$-\frac{d[RSR]}{d\tau} = k_0 [RSR] [O_2] [kt] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$k_0 = 1,78 \cdot 10^9$   
л<sup>2</sup>моль<sup>2</sup>/мин,  
E=39000 Дж/моль

окисление додецилмеркаптана на катализаторе  
с имидазольными фрагментами Perlkat silica gels (И);

$$-\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0 \frac{[\text{RSH}]}{1 + 60[\text{RSH}]} [\text{O}_2][\text{kt}] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad k_0 = 5,4 * 10^6 \text{ мин}^{-1},$$

E=23000 Дж/моль

окисление додецилмеркаптана на катализаторе  
с пиридиновыми фрагментами Perlkat silica gels (П).

$$-\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0 \frac{[\text{RSH}]}{1 + 60[\text{RSH}]} \frac{[\text{O}_2]}{1 + 714[\text{O}_2]} [\text{kt}] \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad k_0 = 3 * 10^6 \text{ мин}^{-1},$$

E=17500 Дж/моль

Мелкодисперсный катализатор содержит активные центры непосредственно на поверхности подложки, что позволяет сернистым соединениям интенсивнее связываться с ионами металла и образовывать меркаптид-ионы, в отличие от спрессованного носителя.

Однако, непрочное закрепление активного компонента гетерогенного Cu-содержащего катализатора на основе пиридиновых фрагментов ионной жидкости, иммобилизованного на Silochrome-120, и высокая дисперсность частиц носителя не дают возможности применять его в промышленных масштабах процесса БОДМ [39].

Подробно рассмотрев характеристики носителей, необходимо было проанализировать следующую составляющую каталитических систем – структурные фрагменты.

В результате многочисленных исследований и по литературным данным [28,29] сделаны следующие выводы о том, что в пиридиновых фрагментах в преобладающем количестве присутствуют моно- и биядерные комплексы (хлоркупраты), что является отличительной чертой от катализаторов в присутствии имидазолия, содержащем полиядерные хлоркупраты. Эксперименты проводились на подложках Silochrome-120 и Perlkat silica gels с различными структурными фрагментами. Вышепредставленные кинетические модели наглядно отображают активность всех катализаторов,

значения констант скорости дают полное представление о скоростях реакций. Различие в параметрах моделей кинетического описания отражает различную сорбционную способность поверхности минерального носителя и органической составляющей активного компонента катализаторов по отношению к меркаптану, сульфиду и кислороду. В связи с этим, гетерогенные системы на основе имидазола выступают в качестве наиболее стабильных и активных катализаторов, поскольку при их многократном применении наблюдается равновысокая скорость процесса.

Таким образом, для получения удовлетворительных результатов процесса окисления рационально использовать при последующей кватернизации органический катион – имидазолий.

Применение катализатора Perlkat silica gels (И) обеспечивает приемлемую глубину и скорость реакции окисления додецилмеркаптана и диэтилсульфида. Катализатор легко отделим от продуктов реакции, что говорит о возможности многократного использования одного образца катализатора без заметного уноса его частиц, в отличие от Silochrome-120 (П). Исследование катализатора Perlkat silica gels (И) на предмет удельной каталитической активности в ходе окисления диэтилсульфида дало соизмеримые с проверкой активности на додецилмеркаптане результаты. В результате, Perlkat silica gels (И) удовлетворяет требованиям к активности, стабильности и прочности носителя.

Удостовериться в эффективности катализатора на основе Perlkat silica gels (И) с Cu-содержащими активными центрами позволяют проведенные исследования БОДМ диэтилсульфида на катализаторе Silochrome-120 с молибденовыми металлокомплексами. Удельная каталитическая активность Mo - содержащего катализатора незначительно возросла по сравнению с предыдущими экспериментами, проводящими на катализаторе, содержащий активный центр - Cu.



Интересным становится тот факт, что постановка аналогичного эксперимента на додекантиоле не дала положительных результатов, и превращения меркаптана не происходит.

Известно, что катализаторы на ИЖ проявляют достаточную активность при повышении температуры [39]. При повышении температуры лимитирующая стадия процесса и механизм гетерогенной реакции могут изменяться, система будет переходить из кинетической области реагирования в диффузионную, где осуществляется проникновение сернистого соединения к активному центру катализатора через поверхность раздела фаз. Таким образом, можно создать наиболее благоприятные условия для осуществления превращения меркаптана в дисульфид. Однако, повышение температуры процесса на каждые 10°C не только увеличивает скорость реакции, но и приводит к существенным тепловым, а, следовательно, и к финансовым затратам, что для предприятия является невыгодным.

По результатам проведенного анализа, несмотря на достаточную стабильность в процессе окисления додецилмеркаптана и диэтилсульфида катализаторов, иммобилизованных на минеральном носителе Perlat silica gels, смываемость активного компонента по-прежнему высока, что не позволяет использовать катализаторы Perlat silica gels (I) и (II) в промышленном масштабе, требуется дальнейшая модификация разрабатываемого катализатора для БОДМ.

Следует отметить, что сопоставление всех свойств и характеристик каталитических систем на примерах Cu- и Mo-содержащих катализаторов для бесщелочной окислительной демеркаптанизации, дает положительные результаты: наличие имидазольных структур в составе катализаторов увеличивает их активность; гранулированная подложка повышает стабильность при многократном применении; молибденовый активный центр наиболее перспективен в окислении сульфидов, купратный – для меркаптанов, но, несмотря на все выделенные в сравнении преимущественные характеристики, катализатор, сочетающий в себе все

только плюсы, пока что не разработан. Последующие исследования и совершенствование гетерогенных каталитических систем на основе ИЖ, иммобилизованных на силикатные носители, позволят активно внедрять катализаторы в процесс окислительной демеркаптанзации нефти, газоконденсатов и осуществить переход к актуальному с экологической точки зрения методу сероочистки.

## 9. ВЫВОДЫ

1.Иммобилизация ИЖ на поверхность носителя и введение активного металлического центра дают устойчивую к внешним воздействиям, эффективную, экологически чистую гетерогенную систему.

2.Входящие в состав гетерогенных катализаторов структурные фрагменты ИЖ – имидазолий являются активными компонентами катализаторов в процессе БОДМ.

3.Выбрана для дальнейшего синтеза каталитической системы гранулированная подложка Perlkat silica gels, включающая имидазольные фрагменты, образующие поликупратные комплексы на поверхности и содержащая в качестве активных центров ионы меди. Анализируемый катализатор проявляет активность и стабильность при многократном использовании.

4.Установлено, что катализатор на основе Silochrome-120 с Мо-содержащими активными центрами не осуществляет БОДМ меркаптанов вследствие специфичности взаимодействия.

## 10. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Ахметов С.А Технология глубокой переработки нефти и газа // Учебное пособие для ВУЗов. Уфа. 2002. С. 672.
- 2.<http://e-him.ru/?page=dynamic&section=31&article=454>
- 3.Лазарева Н.В., Левина Э.Н. Вредные вещества в промышленности // Справочник, М., Химия. 1976. Т. I – III.
- 4.С.Е. Уханов, В.Г. Рябов, В.В. Зинзюк, В.А. Няшин Сравнительная эффективность методов демеркаптанзации широкой фракции легких углеводородов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2009. Т. 9. С. 170–179.
- 5.Крымский В.В., Федотов В.А., Плотникова Н.В. Очистка нефтепродуктов от серы // Труды Международного форума по проблемам науки, техники и образования. М: Изд. АН о Земле. 2001. Т. 2. С. 65–67.
- 6.Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив // Л.: Химия. 1977. С. 160.
- 7.Гайле, А.А. Альтернативные негидрогенизационные методы повышения качества дизельного топлива: монография // СПб.: СПбГТИ(ТУ). 2009. С. 112.
- 8.Babich, I.V. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // Fuel. 2003. Vol. 82. № 6. PP. 607-631.
- 9.Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа, в трех частях, Ч.2-я. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов // М.: Химия. 1980. С. 328.
- 10.Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В. А. Ксенофонтов Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. ж. ( Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 13-35.

11.Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Осипов Л.Н., Каминский Э.Ф.// Химия и технология топлив и масел. 2001. №1. С. 10-13.

12.Пат. 2219999 РФ. Способ гидроочистки углеводородных фракций и катализатор гидроочистки углеводородных фракций // Садриева Ф.М., Зиятдинов А.Ш., Ламберов А.А., Милославский Г.Ю., Ильин С.Г., Романова Р.Г., Мальцев Л.В.

13.Пат. 2318864 РФ. Нейтрализатор сероводорода и меркаптанов // Фахриев А.М., Фахриев Р.А.

14.Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // Catalysis Today. 2003. Vol. 86. № 1-4. PP. 211–263.

15.Salem, A.B., S.H. Naphtha Desulfurization by Adsorption // Industrial & Engineering chemistry research. 1994. Vol. 33. PP. 336-340.

16.Y. Sano, K. Sugahara, K.-H. Choi, Y. Korai, I. Mochida. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil // Fuel. 2005. Vol. 84. PP. 903–910.

17.<http://bibliofond.ru/view.aspx?id=485663>

18.Р.А.Галимов, Р.А.Гайфуллин. Выделение парафиновых углеводородов из нефтяного сырья и их применение // Учебное пособие Казанского государственного технологического университета. 2006. С. 82.

19.<http://www.ngpedia.ru/id238842p1.html>

20.Копылов, А.Ю. Технология подготовки и сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов // Диссертация на соискание ученой степени д.х.н. Казань, 2010. С. 37.

21.Тархов Л.Г., Сибиряков К. А. Серноокислая экстракция сернистых соединений из нефтяного дистиллята 190–360 °С // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2013. Т. 9. №2. С. 118-126

22.А. Д. Тройников, Е. Р. Сабирзянова. Сравнительная оценка эффективности катализаторов на основе комплексов меди с четвертичными

аммонийными основаниями, иммобилизованных на различных минеральных носителях - Perlkat silica gels и Silochrome-120 // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 10. С. 24-28.

23.Патент № 2173330. Способ демеркаптанзации углеводородного сырья // Р.М. Ахмадуллин, А.Г. Ахмадуллина, С.И. Агаджанян, Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов.

24.Рахманов Э.А. Окислительное обессеривание нефтяных фракций: возможности и перспективы. // Федеральная целевая программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы». 2012.

25.<http://www.igooeg.uspb.ru/page15.html>

26.А. В. Анисимов, А. В. Тараканова, Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. № 4. С. 32-40.

27.К.Б. Кривцова, Е.Б. Кривцов, А.К. Головкин. Удаление сернистых соединений из дизельной фракции комбинацией окисления и экстракции // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. №3. С. 116-120.

28.I.Tarkhanova , V. Zelikman , M.Gantman, The complexes of copper with grafted ionic liquids in the environmentally important processes // Applied Catalysis A: General. 2013. Т. 470. №1. С. 81-88.

29.Тарханова И.Г., Зеликман В.М., Хомякова Е.В. Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди с четвертичными аммониевыми основаниями для хлорирования алканов четыреххлористым углеродом // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 2. С. 232-240.

30.BF-9224\_US\_Perlkat\_97-0\_Datasheet

31.Асланов Л.А., Захаров М.А., Абрамычева Н.Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. // М.: изд-во МГУ 2005. С. 272 .

32.Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. Ионные жидкости в электрохимических сенсорах // Российский химический журнал (Журнал

Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. №2. С. 80-91.

33.Онищенко М. И. Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах // Диссертации на соискание степени к.х.н. М. 2015.

34.С.А. Решетов, профессор, А.К. Фролова, Ионные жидкости как разделяющие агенты// Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 27-44.

35.<http://www.findpatent.ru/patent/226/2264860.html>©FindPatent.ru 2012-2015.

36.Харьковская Е.Н., Зельвенский Я.Д., Пронина Р.Н. Очистка природного газа от сернистых соединений цеолитами. Хим. пром., 1969, № 4, с.268–272.

37.Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т2. Москва 1976.380

38.Сабирзянова Е.Р. Бесщелочное окисление додекантиола // Дипломная работа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2014.

39.Тройников А.Д. Кинетика бесщелочного окисления додекантиола // Дипломная работа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013.

40.Фролова Н.В. Окисление диалкилсульфидов // Дипломная работа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2015.

41.Пат. 2326735 РФ. Катализатор для окислительной очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов и способ его получения // Тюрина Л.А.; Зеликман В.М.; Цодиков М.В, Оpubл. 20.06.2008