

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології**

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А.Д.Кустовська

«_____» _____ 2022 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ БАКАЛАВР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та
вуглецевих матеріалів»

Тема: «Окислювальне очищення палива від сульфурвмісних сполук»

Виконавець: Курінний Валерій Володимирович., група ХП 405 _____

Керівник: Руденко Віра Миколаївна, проф., д.т.н. _____

Нормоконтролер: доц. Максимюк М.Р. _____

Київ 2022

Національний авіаційний університет
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ А.Д.Кустовська

« ____ » _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ
на виконання дипломної роботи

Курінного Валерія Володимировича

1. Тема дипломної роботи: «Окислювальне очищення палива від сульфурвмісних сполук», затверджена наказом ректора від 20.04.2022 р. №417/ст
2. Термін виконання роботи і захисту дипломних робіт з 23 травня 2022 року по 19 червня 2022 року.
3. Вихідні дані до роботи: методи окислювального очищення палива від сульфурвмісних сполук.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Гетероатомні сполуки нафти. Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження. Розділ 3. Дослідження дизельної фракції в процесі окислювальної десульфурізації в поєднанні з екстракцією. Висновки. Список використаних бібліографічних посилань.

Календарний план-графік

№	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою “Окиснювальне очищення палива від сульфурвмісних сполук”.	23.05.2022 - 25.05.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з “Окиснювального очищення палива від сульфурвмісних сполук”.	26.05.2022 - 27.05.2022	
3.	Опрацювання методів та методик визначення та очищення сульфурвмісних сполук в паливі.	28.05.2022 - 30.05.2022	
4.	Проведення експериментальних досліджень по окислювальному очищенні дизельної фракції та її подальшій екстракції.	31.05.2022 - 04.06.2022	
5.	Обробка експериментальних даних	05.06.2022 - 07.06.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	08.06.2022 - 09.06.2022	
7.	Захист дипломної роботи	15.06.2022	

Дата видачі завдання: «23» травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи _____ професор, д.т.н. Руденко В.М.

Завдання прийняв до виконання _____ Курінний В. В.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Окислювальне очищення палива від сульфурвмісних сполук»: 59 с., 4 рис., 5 табл., 30 використаних джерел.

Мета дипломної роботи. Показати можливість окислювальної десульфурізації (комбінацією окиснення з подальшою екстракцією) дизельної фракції.

Об'єкт дослідження. Вивчення впливу окисника (суміші пероксиду Гідрогену та мурашиної кислоти) з подальшою екстракцією на відносний ступінь видалення сульфурвмісних сполук з дизельній фракції.

Предмет дослідження. Дизельна фракція, продукти окиснення дизельної фракції.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. ГЕТЕРОАТОМНІ СПОЛУКИ НАФТИ	11
1.1. Класифікація нафтопродуктів	11
1.2. Гетероатомні сполуки нафти.....	12
1.2.1. Оксигеновмісні сполуки	13
1.2.1.1. Карбонові кислоти.....	13
1.2.1.2. Феноли.....	14
1.2.1.3. Нейтральні сполуки.....	14
1.2.2. Нітрогеновмісні сполуки	15
1.2.2.1. Нітрогеновмісні основи	15
1.2.2.2. Нейтральні (слабкоосновні) нітрогеновмісні сполуки	16
1.2.3. Сульфурвмісні сполуки	17
1.2.3.1. Меркаптани	19
1.2.3.2. Сульфіди.....	21
1.2.3.3. Дисульфіди.....	23
1.2.3.4. Тіофени.....	24
1.2.3.5. Бензтіофени та поліциклічні сполуки сульфуру.....	26
Висновок до розділу	27
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	28
2.1. Методи визначення сульфуру	28
2.1.1. Спалювання в кисні з кулонометричним детектуванням (окислювальна мікрокулонометрія): IP 373, ISO 16591.....	29
2.1.2. Стандартний метод для визначення загального сульфуру у світлих вуглеводнях, палив для двигунів внутрішнього згорання і моторних оливах методом ультрафіолетової флуоресценції (ASTM D5453-06).....	30
Висновок до підрозділу	33
2.2. Методи очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук	33
2.2.1. Метод лужного очищення	34
2.2.2. Метод демеркаптанізації	35
2.2.3. Метод гідроочищення.....	35

2.2.4. Екстракційне очищення.....	37
2.2.5. Адсорбційне очищення.....	38
2.2.6. Окиснювальне очищення.....	39
2.2.6.1. Окиснювальне очищення на гетероатомних каталізаторах.....	39
2.2.6.2. Окиснювальне очищення в рідкій фазі.....	41
2.2.6.3. Адсорбційні методи окиснювального очищення.....	42
2.2.6.4. Інші методи окислювального очищення.....	44
Висновок до розділу.....	46
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ДИЗЕЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ В ПРОЦЕСІ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ В ПОЄДНАННІ З ЕКСТРАКЦІЄЮ	48
3.1. Проведення дослідження.....	48
3.2. Обговорення результатів	49
Висновок до розділу.....	55
ВИСНОВКИ.....	57
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	58

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ, ТЕРМІНІВ

ДМФА – диметилформаїід.

АН – ацетонітрил.

ВВ – вуглеводні.

БТ – бензотіофен.

ДБТ – дибензотіофен.

АРО – алюмофосфат.

Phen – 1,10-фенантроїн.

TAML - тетраамідо макроциклічний ліганд

ВСТУП

Разом із розвитком техніки в наш час підвищуються вимоги до асортименту та якості нафти та нафтопродукті, що внаслідок призводить до поліпшення їх виробництва. Тому нафта та нафтопродукти підлягають контролю. Організацію контролю не можливо підтримувати без стандартів яким повинні відповідати нафтопродукти.

Однією з найголовнішим завданням аналітики є визначення вмісту сульфуру та її сполук в нафті, та контроль її кількості в нафтопродуктах. Вміст сульфурвмісних сполук в нафтопродуктах негативно впливає на їх якість та може викликати негативні наслідки. Наприклад, паливо яка містить мінімальну кількість сульфуровмісних сполук в своєму складі, підвищує експлуатаційний термін двигуна, який з ним працює, так як підвищена кількість сульфуру в паливі прискорює процес корозії, зношування деталей двигуна та викликає інші негативні наслідки.

Однак занадто низький вміст сульфуру в нафтопродуктах також негативно впливає на їх якість. Наприклад, дизельне пальне яке містить сульфур менше 0,035% має гірші змащувальні властивості, що в свою чергу підвищує зношування окремих деталей двигуна.

Тому й існують норми за якими повинний проходити процес очищення нафти та нафтопродуктів.

В даній роботі будуть розглянуті методи очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук, переважно метод окислювального очищення.

Актуальність

В наш час процес очищення нафти та нафтопродуктів від сульфуру та його сполук набуває все більшого значення.

Ціна нафти і її переробка залежать від вмісту в ній сульфуру та його сполук. Нафта яка містить в своєму складі високу кількість сульфуру значно дешевше коштує чим та яка містить найменше її значення, оскільки переробка нафти з високим вмістом сульфуру складна та високо затратна. Технічні вимоги до палива, які регулюють транспортування палива з кожним роком стають все більш жорсткими у відношенні до вмісту сульфуру. Багато інших нафтопродуктів виготовляються майже без вмісту сульфуру в них. Однією з найголовніших вимог до нафтопереробних заводів є видалення сульфуру з нафти.

Наявність сульфуру у фракціях нафти негативно впливає на їхні експлуатаційні властивості, що може призвести до підвищення утворення смол, погіршення детонаційної стійкості палива, збільшенню корозії двигунів та інших негативних наслідків.

Однак кількість родовищ з малосірчистою нафтою в світі значно менша ніж тих, що містять в своєму складі значно більшу кількість сульфуру. Тому виникає потреба переробляти нафти з високим вмістом сульфуру з використанням методів для її видалення.

Для видалення сульфуру з фракцій нафти широко використовують процес гідроочищення, в результаті цього процесу відбувається руйнування сульфурвмісних сполук до утворення вуглеводнів та сірководню. Якщо поліпшити цей процес за допомогою каталізаторів, спеціального устаткування та оптимізацією процесу, можна отримати моторне паливо. Але можливості цього процесу досягти межі та довести вміст сульфуру в нафтопродуктах 0,001 мас. % і нижче дуже

затратні і економічно не вигідні. Внаслідок цього все більшої актуальності набувають інші процеси для видалення сульфуру з нафти та нафтопродуктів. Як приклад для заміни процесу гідроочищення можна використати методи безводневого очищення від сульфурвмісних сполук, таких як метод окиснювального очищення, який набуває все більшої популярності серед цих методів.

РОЗДІЛ 1. ГЕТЕРОАТОМНІ СПОЛУКИ НАФТИ

1.1. Класифікація нафтопродуктів

Нафтопродукти прийнято класифікувати за їхньою назвою та використанню в різних галузях промисловості та побуту.

Відповідно до цього розрізняють: моторне паливо, енергетичне паливо, нафтові оливи, вуглецеві та в'язучі матеріали, нафтохімічну сировину та нафтопродукти спеціального призначення.

Моторне паливо залежно від принципу роботи двигуна розділяють на: бензини (авіаційні та автомобільні), реактивне та дизельне пальне.

Енергетичне пальне розділяють на: газотурбінне, котельне та корабельне.

Нафтові оливи розділяють на мастильні та немастильні. Мастильні оливи розрізняють на моторні для поршневих та реактивних двигунів; трансмісійне та осьове, яке призначене для змазування автомобільних та тракторних гіпоїдних трансмісій та осей залізничних вагонів і тепловозів.

Індустріальні оливи призначенні для змащення станків, машин та механізмів різного промислового обладнання, які працюють у різноманітних умовах з різною швидкістю та навантаженням. По значенню в'язкості, їх легкі (сепараторне, вазелінове, приладове, тощо), середні (для середніх режимів швидкості та навантаження) та важкі (для змащення кранів, бурових установок, обладнання мартенівських печей, тощо).

Енергетичні мастила (турбінні, компресорні та циліндрові) – для змащення енергетичних установок і машин, які працюють в умовах навантаження, підвищеної температури та дії на них води, парів або повітря.

Немастильні (спеціальні) мастила призначенні не для змащування, а для використання в якості робочих речовин в тормозних системах, в пароструйних насосах та гідравлічних приладів, в трансформаторах та конденсаторах в якості електроізоляційного середовища.

Вуглецеві та в'язкі матеріали включають в себе: нафтовий кокс, бітуми, нафтові пеки.

Нафтохімічна сировина. До цієї групи можна віднести: арени (бензол, толуол, ксилоли, нафталін та інші)), сировину для піролізу (нафтозаводські та попутні нафтові гази, прямогінні бензинові фракції, алкеновмісні гази.

Також парафіни та церезини. Виробляються, як рідкі так і тверді.

1.2. Гетероатомні сполуки нафти

Більшість компонентів які входять до складу нафти використовуються в незначній кількості це пояснюється специфічний складом нафти. В усіх нафтах залежно від родовища разом з вуглеводнями та різними їх сполуками, містяться також гетероатомні сполуки. Нафта за своїм складом містить значну кількість різних елементів Періодичної системи. До вказаних гетероатомів, що входять до складу сполук в нафті належать кисень, нітроген та сульфур. Гетероатомні сполуки небажанні в нафті так, як ці речовини погіршують якість отримуваних нафтопродуктів, підвищують корозію обладнання для нафтопереробки та для добування нафти та ускладнюють її переробку та транспортування.

1.2.1. Оксигеновмісні сполуки

Вміст кисневмісних сполук які містяться в нафті дуже рідко перевищує 10% (мас.). В нафті вони зустрічаються у вигляді карбонових кислот, кетонів, фенолів, ангідридів, ефірів та інших видів кисневмісних сполук.

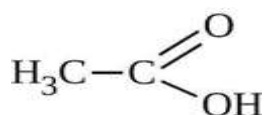
Оксигеновмісні сполуки нафти зосереджені в основному гасових та газойлевих фракціях, які википають при температурі вище 250°C, в кількості 2-3%.

Оксигеновмісні сполуки поділяються на три групи: кислоти, феноли та нейтральні сполуки [16].

1.2.1.1. Карбонові кислоти

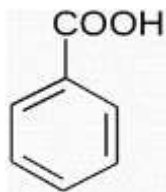
Під карбовоними кислотами розуміють всі аліфатичні, ароматичні, аліциклічні кислоти які входять до складу нафти. В бензинових фракціях зустрічається тільки аліфатичні кислоти так як температура кипіння всіх інших кислот, які входять до складу нафти більша 200°C. Ці кислоти за своєю будовою переважно нормальні або слаборозгалуженні. Аліфатичні кислоти також зустрічаються у висококиплячих фракціях.

Аліфатичні (жирні) кислоти зустрічаються в складі нафти як лінійної будови, так і ізобудови.



Зі збільшенням температури кипіння нафтових фракцій в них з'являються аліфатичні кислоти розгалуженої будови, які містять два і більше метильних замісника в одному ланцюгу.

Ароматичні кислоти в нафті зустрічаються як похідні бензолу і поліциклічних аренів.



Нафтенові кислоти – кислоти які мають загальну формулу $C_nH_{2n} - 2COOH$ які є похідними нафтенових вуглеводнів таких як циклопентан і циклогексан.

У висококиплячих фракціях нафти знаходяться кислоти які є похідними вуглеводнів змішаної будови.

1.2.1.2. Феноли

Цей клас кисневмісних сполук вивчений доволі в незначній мірі. Найбільш вивченими є нижчі феноли (C_6-C_9). У високо киплячих фракціях знайдено феноли які містять у молекулі до шести конденсованих кілець, однак їхня будова недосить вивчена.

1.2.1.3. Нейтральні сполуки

Із представників цього класу являються кетони. Виділено шість окремих кетонів таких як ацетон, метилетил-, метилпропіл-, метилізопропіл-, метилбутил-, ізопропілкетони.

Також до нейтральних сполук відносять естери і етери. Більшість естерів зосереджені у висококиплячих фракціях або нафтових залишках. Більшість з них відносять до ароматичної будови. Етери мають циклічний характер будови молекули типу фуранової будови.

1.2.2. Нітрогеновмісні сполуки

Нітрогеновмісні сполуки зустрічаються в нафті в межах 0,01-0,3% (мас.), але в окремих випадках це значення може досягати 0,8-1,5%.

Всі нітрогеновмісні сполуки, які зустрічаються в нафті як правило функціональні похідні аренів. Одна на відміну від аренів вони концентруються у висококиплячих фракціях нафти. Більшість нітрогеновмісних сполук зосереджено в смолах та асфальтенах.

Нітрогеновмісні сполуки поділяють на дві основні групи: нітрогеновмісні основи і нейтральні (слабоосновні) сполуки [16].

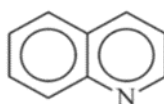
1.2.2.1. Нітрогеновмісні основи

Нітрогеновмісні основи єдині носії основних властивостей серед всіх сполук які зустрічаються в нафті.

Ті сполуки нітрогену, які зустрічаються в низькокиплячих та середньокіплячих фракціях нафти зустрічаються у вигляді алкільних або циклоалкільних похідних піридину та хіноліну.

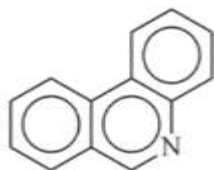


Піридин



Хінолін

В висококиплячих фракціях нафти нітрогеновмісні сполуки зустрічаються у вигляді бензохіноліну та бензоакрідину, молекули яких містять декілька конденсованих бензенових або нафтенених кілець, наприклад:



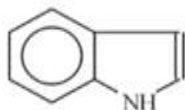
3,4-Бензохінолін

Вміст нітрогеновмісних основ в нафті може досягати 20-40% (мас.) від загальної кількості нітрогеновмісних сполук.

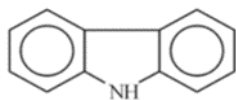
1.2.2.2. Нейтральні (слабкоосновні) нітрогеновмісні сполуки

Нейтральні нітрогеновмісні сполуки, що знаходяться в нафті розділяють:

А) На похідні індолу та карбазолу:

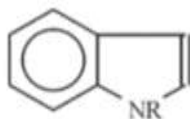


Індол

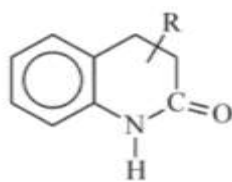


Карбозол

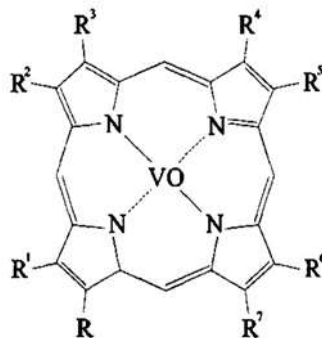
Які містять в ядрах бензену і в атома нітрогену алкільні замісники, а також конденсовані з нафтененими та бензеновими кільцями, наприклад:



Б) Циклічні аміди (лактами) ароматичних о-амінокислот:



В) Порфірини – сполуки, які містять пірольні фрагменти:



Порфірини являють собою прикладом нативних нафтових комплексних сполук.

1.2.3. Сульфурвмісні сполуки

В нафтах міститься приблизно від 0,01 до 14% мас. сульфурвмісних сполук. Найбільшу кількість сульфурвмісних сполук містять в собі нафти родовища яких розміщенні серед карбонатних порід, а родовища нафти які містять невелику кількість сульфурвмісних сполук розташовуються поряд піщаних відкладень. Однак нафти яка зовсім позбавлена сульфурвмісних сполук не існує.

Сульфурвмісні сполуки спричиняють значну шкоду при добуванні нафти, так і її переробки і при використанні нафтопродуктів. Наявність в паливі сполук сульфуру негативно впливає на його експлуатаційні властивості і також викликає негативні наслідки до яких належать:

- Утворення смол;
- Погіршення детонаційної стійкості палива;

- Збільшення корозійної дії в двигунах внутрішнього згорання;
- Підвищення токсичності палива;
- Зменшенню мастильних властивостей;
- Та інші негативні наслідки.

Збільшення вмісту сульфуру та її сполук в паливі збільшує витрату палива, а також прискорює корозійне зношення двигуна. Також при згоранні палива з підвищеним вмістом сульфурвмісних сполук наноситься негативний вплив на довкілляне середовище, так як при згоранні утворюється оксид сульфуру який потрапляє в атмосферу. Через це в наш час широко використовуються процеси очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук.

При згоранні сульфурвмісних сполук виділяються діоксид сульфуру SO_2 і оксид сульфуру (VI) SO_3 , які в процесі гідратації утворюють сульфїтну H_2SO_3 і сульфатну H_2SO_4 кислоти. Ці кислоти спричиняють корозію стінок циліндрів двигуна, а також інших його частин. При потраплянні сульфатної кислоти в мастила призводить до утворення смолистих продуктів і це спричиняє утворення нагару, який прискорює знос двигуна.

Із вище сказаних наслідків, вміст сульфуру та його сполук є однією з головних якісних характеристик як самої нафти так і нафтопродуктів, що з неї отримуються.

Груповий склад сульфурвмісних сполук що містить в собі нафта досить різноманітний. В нафті виявлено та частино з неї виділено окрім елементарної сірки та сірководню приблизно 250 сульфурвмісних сполук. Більша частина виявлених сполук відносяться до легких фракцій. Фракції температура кипіння яких складає до $160\text{ }^\circ\text{C}$ містять в собі тіоли, аліфатичні та аліциклічні сульфїди, а у фракціях які мають температуру кипіння вище $160\text{ }^\circ\text{C}$ присутні заміщенні тіофени і біциклічні сульфїди. В прямогінному залишку 50% сульфуру входить до складу тіофенових кілець.

Вміст сульфурвмісних сполук розподіляється по фракціям нафти доволі нерівномірно, як правило їх кількість збільшується зі зростанням температури кипіння. Однак, на відміну від інших гетероатомних сполук, які в основному містяться в асфальто-смолистій частині нафти, сульфур в значних кількостях знаходиться в дистильованих фракціях.

Сульфур в нафті найбільше зустрічається в наступних формах [25]:

- Розчинена елементарна сірка;
- Сірководень (H_2S);
- Меркаптани ($R-SH$);
- Сульфіди ($R'-S-R$);
- Дисульфіди ($R'-S-S-R$);
- Похідні тіофену (C_4H_4S);
- Високомолекулярні сульфурвмісні сполуки;
- Складні сполуки, які в своєму складі містять як атоми Сульфуру так і атоми Оксигену і Нітрогену в різному співвідношенні.

Елементарна сірка міститься в розчинному стані (до 0,0001-0,1%) виключно в нафті, поклади якої знаходяться поряд з покладами вапна.

Сірководень в нафті зустрічається доволі часто.

Елементарна сірка та сірководень не є безпосередньо сульфурвмісними сполуками, що містяться в нафті і носять підконтрольний характер.

1.2.3.1. Меркаптани

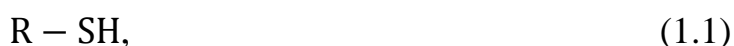
Всі меркаптани мають різкий неприємний запах, особливо нижчі гомологи. Меркаптани погано розчиняються у воді, але добре розчиняються у вуглеводнях і

органічних розчинниках. Їхня температура кипіння нижча чим у відповідних для них спиртів. Це пов'язано з тим, що атом Сульфуру менше електронегативний чим атом Оксигену і внаслідок цього менше здатний до утворення водневих зв'язків.

Меркаптани використовуються для регулювання швидкості полімеризації каучуків і в якості антиоксидантних добавок до полімерів та палив.

Нафту розрізняють за вмістом меркаптанів (тіолів, тіоспиртів) на меркаптанову та безмеркаптанову. Основна частина меркаптанів зосереджена у легких фракціях нафти, вміст яких може складати від 40-50% до 70-75% від загальної кількості сульфурвмісних сполук у фракції. З підвищенням температури кипіння фракції, кількість меркаптанів різко зменшується, а у фракціях температура кипіння яких складає 300°C і вище, їх вміст практично відсутній. В наш час було виділено більше 50 різних меркаптанів, у яких число атомів вуглецю може бути від одного до восьми. Із всіх них більше чим 40 алкілтіолів, 6 циклоалкілтіофенів та тіофенол.

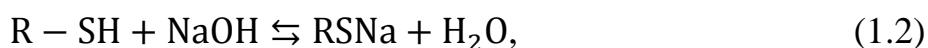
Тіоли – це сірчані аналоги спиртів та фенолів – гідроксильних похідних вуглеводнів. Вони містять (меркаптанову) групу –SH. Загальна формула тіолів:



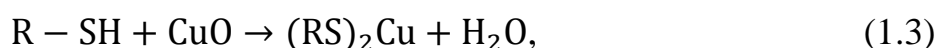
Якщо R в загальній формулі – алкільна або циклоалкільна група, то тіоли називають тіоспиртами, якщо R – арильна група – тіофенолами. По систематичній номенклатурі назва тіоспиртів утворюють від назви відповідного вуглеводня із закінченням –тіол.

Тіофеноли мають також назву арентіоли або меркаптоарени.

Тіоли мають слабкі кислотні властивості і через це вони доволі легко вступають в реакцію з лугами, утворюючи солі – тіоляти (меркаптиди):



Ця реакція оборотня і легко протікає лише з нижчими меркаптанами. При використанні цієї реакції в промисловості для виділення з фракцій нафти меркаптанів повного виділення їх не відбувається, через те що утворюються високомолекулярні меркаптиди, які доволі легко гідролізуються водою. З цього слідує те що чим більша молекулярна маса меркаптанів, тим простіше гідролізуються меркаптиди і через те складніше стає процес їх видалення за допомогою лугу. Меркаптани також легко утворюють солі з металами (в особливості із важкими металами) та їх оксидами, що викликає корозію металу:



Меркаптиди, що утворюються за рахунок такої реакції дуже погано розчиняються в нафтопродуктах і утворюють осад, який забиває фільтрувальні елементи двигунів, заправних та перекачувальних пристроїв.

Меркаптани, що знаходяться в нафті: метилмеркаптан (т.к. $5,0^{\circ}C$) і етилмеркаптан (т.к. $37^{\circ}C$) можуть міститися в природному і попутному газах на рівні сірководню. Меркаптани зустрічаються, головним чином в бензинових і газових фракціях.

Вміст в нафті меркаптанів може варіюватись від 0 до 75% всіх сульфурвмісних сполук, що в ній знаходяться.

1.2.3.2. Сульфіди

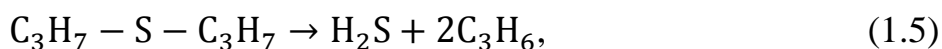
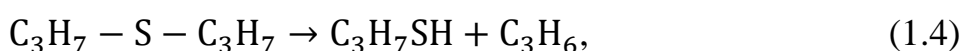
Сульфіди – це речовини які мають неприємний запах з температурою кипіння більш високою, ніж температура кипіння тіолів, що мають однакову з ними молекулярну масу. Вони мають погану розчинність у воді, але добре розчиняються в сірчаній кислоті та органічних розчинниках.

Сульфіді використовують у виробництві барвників та біологічно активних речовин. Продукти окиснення сульфідів – сульфоксиди, сульфони і сульфонокислоти знайшли призначення в якості розчинників і екстрагентів металів (таких як золото, платина, срібло тощо). Сульфіді і сульфоксиди є доволі чудовими інгібіторами проти корозії металів, використовуються як поверхнево-активні речовини, флотореагенти, пластикатори, а також в якості інсектицидів, гірбицидів та фунгецидів.

Сульфіді являють собою похідні етерів. По правилам систематичної номенклатури назви сульфідів складають із назв алкільних груп та закінчення – сульфід.

Внаслідок двох вільних пар у атома сульфуру сульфіді утворюють нерозчинні у вуглеводнях комплексні сполуки з різноманітними електронакцепторними зв'язками: галогеноїдами металів (AlBr_3 , SnCl_4 , TiCl_2), фтороводнем, фторидом бору (BF_3), сірчанним ангідридом та інші. На цій властивості засновані методи для видалення їх з фракцій нафти.

Сульфіді можуть розкладатися при нагріванні з утворенням сірководню, меркаптанів і алкенів:

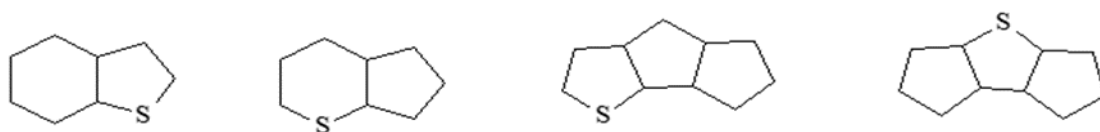


Термічна стабільність сульфідів знижується зі зростанням молекулярної маси.

В нафті найдено більше 40 сульфідів, головним чином алкілсульфіді, в незначній кількості знайдено алкілциклоалкіл-, алкілфеніл- та дефенілсульфіді, алкілпохідні тіопірану.

Алкіл-, циклоалкіл- та фррилсульфіді складають 50-70%, алкілтофани 40-50% (мас.) від загальної суми сульфурвмісних сполук в легких та середніх фракціях нафти.

В газових і оливних фракціях містяться поліциклічні сульфіди:



В деяких видах нафти містяться сульфіди, які складаються з тіациклопентану, конденсованого з бензеновим кільцем: тіаіндан, діалкілтіаіндани.

Більшу групу сполук, які містяться в середній та висококиплячих фракціях нафти і особливо в продуктах їх термічної переробки складають тіофен і його похідні.

1.2.3.3. Дисульфіди

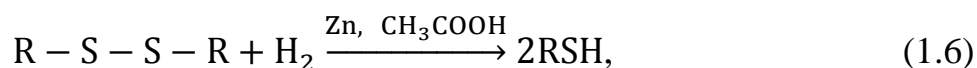
Дисульфіди R-S-S-R – сульфурвмісні сполуки, які в своїй молекулі містять два атома сульфуру і легко утворюються з меркаптанів при окисненні повітрям. Тому дисульфіди присутні в усіх фракціях нафти, де присутні меркаптани, та мають вторинне походження. По мірі того, як збільшується молекулярна маса, кількість сульфурвмісних компонентів з двома атомами сульфуру зростає та досягає максимального значення в асфальтено-смолистих речовинах.

Дисульфіди – сполуки загальної формули R-S-S-R¹. Називають їх відповідно того як називають сульфіди, але з відмінністю закінчення – сульфід, замінюється закінченням –дисульфід, а частинка –тіо – частинкою –дитіо.

Дисульфіди – це важкі рідини, які мають неприємний запах та майже нерозчинні у воді, але легко розчиняються в органічних розчинниках. Кількість дисульфідів в нафті доволі незначна.

Відповідно з підвищенням молекулярної маси і температури кипіння нафтових фракцій вміст дисульфідів зростає, але до певної межі, оскільки з'являються термічно нестійкі речовини.

За хімічними властивостями дисульфіди схожі з сульфідами. При нагріванні вони розкладаються з утворенням меркаптанів, сульфідів і сірководню. Дисульфіди можливо легко відновити до меркаптанів, що використовується при їх визначенні, в присутності інших сульфурвмісних сполук:



Дисульфіди зустрічаються в легких та середніх фракціях безмеркаптанової нафти, де їхня кількість може досягати 7-15% від всіх сульфурвмісних сполук в даній фракції.

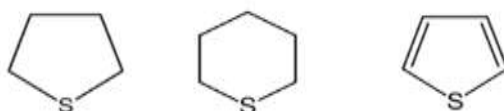
1.2.3.4. Тіофени

Тіофен – ароматична п'ятичленна гетероциклічна речовина, яка містить один атом сульфуру в циклі.

Тіофен являє собою безбарвну рідину із запахом бензолу.

Тіофен добре розчинний у вуглеводнях та інших органічних розчинниках, однак у воді він нерозчинний.

Тіофени та інші сульфіди які складаються з одного циклу представляють собою п'яти- і шестичленні гетероциклічні речовини з атомом сульфуру:



Тіофени мають саму найбільшу порівняно з іншими сульфурвмісними сполуками термічну стабільність. За хімічними властивостями вони схожі із аренами.

Тіофенові та тіофено-поліциклічні сірчані сполуки складають в нафті від 45 до 92% мас., від загальної кількості сульфурвмісних сполук. Тіофен, а також шістнадцять його гомологів C₄-C₉ були виділенні з різних типів нафти.

Тіофен і його похідні мають меншу стабільність чим їх бензольні аналоги, тому більшість реакцій в яких беруть речовини ряду тіофену супроводжуються реакцією поліконденсації і деструкцією.

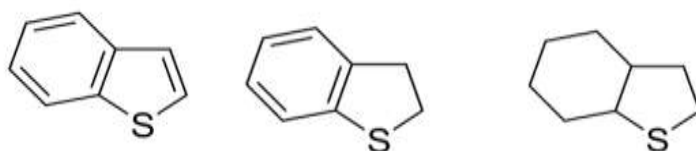
Основним джерелом для синтезу тіофену і його гомологів, складають вуглеводні з нафтових фракцій C₄ та C₅, з яких вони можуть бути одержанні в процесі термічної взаємодії із сіркою або каталітичною реакцією з сірководнем чи діоксидом сульфуру.

Не дивлячись на те, що кількість тіофенів різної будови у нафті значна, але склад і властивості їх вивченні доволі в невеликій кількості порівняно з сульфідами та меркаптанами. Це може пояснюватися тим, що тіофени мають ароматичні властивості, складністю виділення їх із суміші з ароматичними вуглеводнями та іншими сульфурвмісними сполуками, а головною причиною є те що головна кількість їх знаходиться в маловивчених висококиплячих дистилятах.

Тіофен та його похідні містяться головним чином у середніх та високиплячих фракціях нафти, в яких кількість їх в порівнянні з іншими сульфурвмісними сполуками складає 45-84%. Ці речовини малоактивні та стійкі до нагрівання сполуки, чим пояснюється наявність сульфуру в піролізних смолах та нафтовому коксі. Сполуки, які мають тіофенове кільце, добре розчиняються у сульфатній кислоті та сульфурується, при взаємодії з концентрованою нітратною кислотою тіофенове кільце не нітрується, а окиснюється до води, вуглекислого газу та сульфатної кислоти.

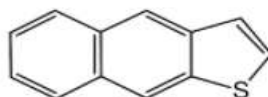
1.2.3.5. Бензтіофени та поліциклічні сполуки сульфуру

Основна частина сульфурвмісних сполук оливних фракцій являють собою похідні речовини ароматичних тіофенів. Ароматичні тіофени, це речовини з конденсованими структурами. Основними елементами структури сірчанних сполук оливних фракцій є: бензотіофен, бензотіофан, гідробензотіофан.



Бензотіофен представляє собою термічно стійку, низькоплаку тверду речовину із запахом, який нагадує запах нафталіну, присутня в кам'яновугільній смолі. Бензотіофен та його похідні застосовують в процесі синтезу тіоіндигоїдних барвників. Бензотіофен поводить себе в реакціях по-іншому ніж тіофен. Як в заміщеному, так і в звичайному бензотіофен ще до видалення сульфуру гідрується тіофенове кільце.

Із поліциклічних сульфурвмісних сполук, в нафті в незначній кількості також присутні поліциклічні сульфідиди та їх гомологи:



Нафтотіфен

Поліциклічні сульфіді при розгонці нафти на фракції потрапляють в олівні фракції і концентруються в нафтових залишках.

Висновок до розділу

В даному розділі було розглянуто гетероатомні сполуки Нітрогену, Оксигену та Сульфуру, які можуть знаходитися в нафті та нафтопродуктах. Більш детально було приділено увагу сульфурвмісним сполукам. Було розглянути вплив на якість нафтопродуктів, сполук сульфуру.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для того, щоб поліпшити якість нафтопродуктів за рахунок зменшення кількості в них сульфурвмісних сполук потрібні методи для їх очищення. До методів очищення сполук Сульфуру належать наступні: лужне очищення, демеркаптанізація, гідроочищення, окислювальне очищення, екстракційні та адсорбційні методи.

Однак для того, щоб наведені методи можна було порівняти між собою, а також для їх загальної ефективності в процесі очищення сульфурвмісних сполук, важливим фактором є визначення кількості сульфурвмісних сполук в нафтопродуктах до і після процесу очищення. Для цього використовують методи визначення сульфурвмісних сполук.

2.1. Методи визначення сульфуру

В наш час розроблено доволі багато методів, які допомагають визначити вміст речовини. До них належать методи від класичних хімічних до сучасних інструментальних, включаючи ультрафіолетову і рентгенівську флуоресценцію. Вибір методу який б підійшов для визначення сульфуру залежить від природи та складу об'єкту аналізу, потрібного діапазону концентрації, точності.

2.1.1. Спалювання в кисні з кулонометричним детектуванням (окислювальна мікрокулонометрія): IP 373, ISO 16591

Завдяки цьому методу можна виміряти концентрацію сульфуру в діапазоні концентрацій від 3,0 до 100 ppm в рідких вуглеводнях, температура кипіння яких складає від 26 до 274°C. Галогени (хлор, бром, йод) не заважають в концентраціях, які в 10 раз перевищують концентрацію сульфуру. Метод не використовують до зразків, які містять важкі метали (нікель, ванадій, свинець і так далі), в концентраціях вище 500 ppm [24].

Даний метод перестав бути в якості офіційного стандарту, але його продовжують використовувати деякими лабораторіями.

Рідку пробу нафтопродукту інжектують в поті газу, який складається на 80% з кисню і 20% інертного газу (аргону або гелію). При спалюванні сульфур окислюється до діоксиду який поступає в титрувальну комірку, яка заповнена електролітом (водний розчин оцтової кислоти з додаванням йодиду калію та азиду натрію). Діоксид сульфуру титрується трийодид-йонами, які генеруються в комірці під дією електричного струму. (Рисунок 2.1)

Оскільки один трийодид-йон реагує з однією молекулою SO_2 , кількість струму, що затрачений на синтез трийодиду, прямо пропорційний кількості діоксиду сульфуру, що потрапив комірку для титрування. Таким чином, при умові перетворення 100% всього сульфуру, що міститься в зразку в діоксид сульфуру, метод є абсолютним і не потребує калібрування, вимірюється лише кількість струму. Але при умовах сильно окислювального середовища при високій температурі, частина сульфуру окислюється до SO_3 , який не реагує з титрантом. Кількість оксиду сульфуру (VI) залежить від природи сульфурвмісних сполук. Тому для отримання адекватного калібрування рекомендується використовувати зразки, які близькі по матричному складу до аналізованої проби.

Визначення сульфуру цим методом потребує особливої уваги до чистоти використовуваного обладнання та реактивів. Чистота використовуваних газів повинна бути не нижчою ніж 99,995%. Всі газові комунікації повинні бути виконані з ретельно очищених трубок із нержавіючої сталі.

Метод окислювальної кулонометрії призначений для аналізу нафтових газів.

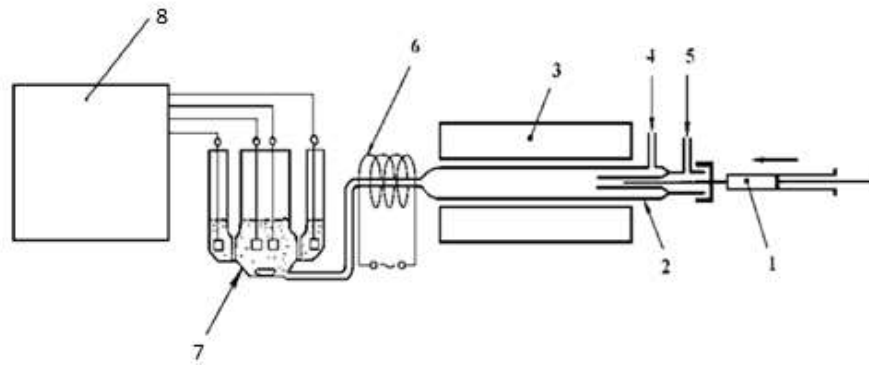


Рисунок 2.1. Схема методу: 1. шприц для введення зразку; 2. кварцова піролізна трубка; 3. піролізна піч; 4. введення кисню; 5. введення газу-носія; 6. газова лінія, що обігрівается; 7. титраційний осередок; 8. Кулонометр

2.1.2. Стандартний метод для визначення загального сульфуру у світлих вуглеводнях, палив для двигунів внутрішнього згорання і моторних оливах методом ультрафіолетової флуоресценції (ASTM D5453-06).

Цей метод найбільш універсальний, розроблений як для аналізу палива так і олив, етанолу [18]. Схема визначення показана на рисунку 2.2.

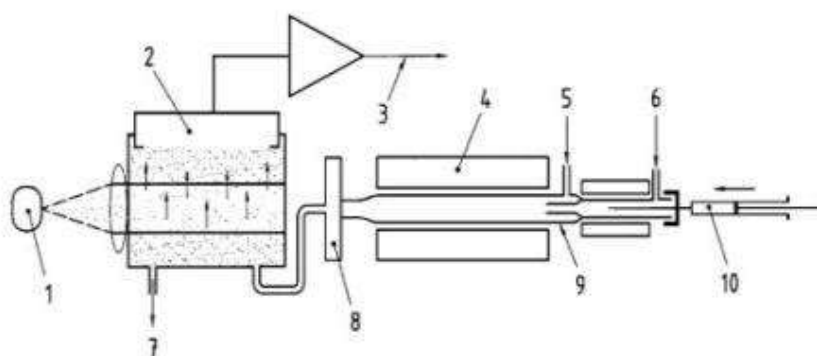


Рисунок 2.2. Схема методу ультрафіолетової флуоресценції: 1. джерело УФ-випромінювання; 2. фотомножник; 3. вихідний сигнал; 4. піролізна піч; 5. введення кисню; 6. введення інертного газу; 7. вихід газів; 8. осушувач; 9. кварцова піролізна трубка; 10. шприц для введення проби

Зразок повністю спалюють в кисні з утворенням оксидів при температурі $1075 \pm 25^\circ\text{C}$. Потім зразок вводять з допомогою шприца безпосередньо в піролізну трубку або попередньо поміщаючи його в кварцовий човник.



Швидкість введення рідкого зразку 1мкл/с.

Одночасно при спалюванні вуглеводнів утворюється діоксид вуглецю та вода:



Воду, що утворюється, в якій може розчинитися утворений діоксид сульфуру, видаляють пропусканням газового потоку через мембранний осушувач.

Дія мембранного осушувача основана на дифузії молекул води через трубчастий полімерний матеріал, який проникний для води, але не проникний для газу. Продифундована вода видаляється зустрічним потоком сухого газу.

Використовують окремий потік газу або газ з виходу детектору, який пропущений через поглинач вологи.

Висушений газ, який утворений після згорання зразку, поступає в ультрафіолетовий детектор. Газовий потік потрапивши в детектор зазнає випромінюванню ультрафіолетового світла. Молекули діоксиду сульфуру поглинають енергію ультрафіолетового випромінювання і переходять у збуджений стан SO_2^* .



Збудженні молекули діоксиду сульфуру при зворотному переході в стабільний стан випускають квант світла з довжиною світла, яка відрізняється від довжини світла збуджуючого випромінювання.



Випромінювана енергія реєструється фотомножником і перетворюється в електричний сигнал.

Калібрування відбувається по зразкам з відомим вмістом сульфуру (в мкг/мл), зазвичай розчини дибутилсульфіду або тіофену в ізооктані. Для перерахунку у вагові вмісти (мкг/г) необхідно враховувати густину аналізованих зразків.

В цьому методі не потрібне використання водяних розчинів, які здатні активно поглинати оксиди сульфуру. З допомогою цього прибори які проводять цей метод, можуть комплектуватися детектором для одночасного визначення нітрогену хемілюмінесцентним методом із того самого зразку.

Висновок до підрозділу

В цьому підрозділі було розглянуто методи визначення сульфурвмісних сполук в нафтопродуктах, які широко використовуються в наш час. Завдяки цим методам можна визначити кількість загального сульфуру в нафтопродуктах, що є дуже важливим при їх очищенні від вмісту загального сульфуру.

2.2. Методи очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук

Очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук пов'язана з постійним підвищенням вимог до якості як різних палив так інших нафтопродуктів. З кожним роком вимоги до вмісту сульфуру та його сполук в нафтопродуктах стають все більш жорсткими, як приклад вміст сульфуру в дизельному пальному повинно складати не вище 50 ppm відповідно до вимог Євро-4.

Підвищений вміст сульфурвмісних сполук в нафтопродуктах викликає негативний вплив такий як погіршення якості палива та пришвидшення корозійних процесів обладнання, погіршення мастильних властивостей та інші.

Однак, якщо вміст сульфуру в нафтопродуктах значно нижче норми, то це також впливає на якісні властивості нафтопродуктів так наприклад, якщо кількість сульфуру в дизельному пальному значно нижче норми то погіршуються мастильні властивості палива, що в свою чергу викликає прискорений знос деталей двигуна і як наслідок значно зменшує його експлуатаційний період.

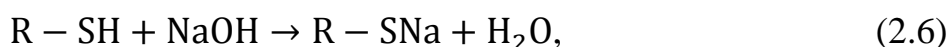
До головних методів очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук належать наступні:

- Лужне очищення;

- Демеркаптанізація;
- Гідроочищення;
- Окислювальне очищення;
- Екстракційні та адсорбційні методи;

2.2.1. Метод лужного очищення

Метод лужного очищення нафтопродуктів представляє собою доволі не складний процес обробки нафтопродукту розчином лугу. В процесі цих дій органічні кислоти перетворюються на солі, а також меркапнани перетворюються на меркаптиди, в свою чергу меркаптиди доволі легко видаляються з нафтопродуктів:



Солі карбонових кислот разом з меркаптидами потрапляють у водний розчин лугу і видаляються з нафтопродукту.

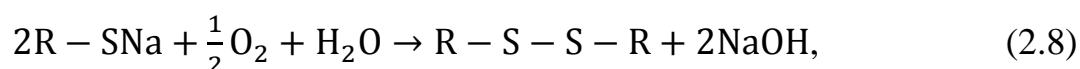
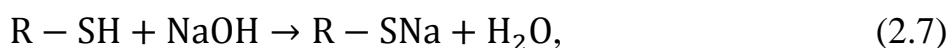
Для цього процесу використовують 10% розчин NaOH. Під час того, як він повністю спрацює його замінюють на новий або додають свіжий розчин в процесі з відповідним відводом відпрацьованого.

Температура під час якої відбувається процес залежить від того який нафтопродукт підлягає очищенню: газ (20-30°C), бензин (40-50°C), гас (60-70°C) або дизельне паливо (80-90°C). При нижчих температурах може підвищується загроза утворення емульсії. Витрата лугу залежить так само як і температура – від нафтопродукту.

Одним із найбільших недоліків цього методу є те, що відбувається безповоротна витрата лугу і досить велика кількість лужного стоку і відпрацьованої промислової води.

2.2.2. Метод демеркаптанізації

Цей метод являє собою каталітичний процес окислення меркаптанів. Як приклад в цьому методі очищення дуже широко використовують процес “Мерокс”, який було розроблено для легких фракцій нафти та легких нафтопродуктів. Каталізатором в цьому процесі представляє органічний розчин солей кобальту та лугу.



Цей процес призначений для очищення легких нафтопродуктів до залишкового вмісту меркаптанів 5 мг/кг.

2.2.3. Метод гідроочищення

Метод гідроочищення представляє собою процес під час якого відбувається перетворення речовин, які взаємодіють з воднем під високим тиском та під дією каталізатора.

Метод гідроочищення на сьогодні є одним з найбільш використовуваних та вторинних методів очищення нафтопродуктів. За допомогою цього процесу можна

поліпшити інші процеси: підвищити ефективність технології каталітичних процесів; Значно зменшити забруднення атмосфери оксидами сульфуру які виділяються в процесі очищення [23].

Процес гідроочищення призначений для очищення нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук. Цьому процесу очищення підлягають майже всі фракції нафти, серед яких:

- Бензинова;
- Гасова;
- Дизельна;
- Вакуумний газойль;
- Оливні фракцій.

Під час процесу гідроочищення відбувається розрив звязків C-S в результаті чого відбувається видалення гетероатомів, а їх місце займає водень. В процесі гідроочищення сульфур виділяється у вигляді сірководню. В результаті цього методу очищення відбувається перетворення сульфурвмісних сполук які містяться в нафтопродукті у відповідні вуглеводні та сірководень.

Швидкість гідроочищення сульфурвмісних сполук залежить від їхньої будови. Це добре помітно при переході від меркаптанів до диалкілсульфідів та похідних тіофену, що суттєво сповільняє процес. Також процес сповільнюється при підвищенні молекулярної маси гомолога в одному виді речовин.

На швидкість гідроочищення суттєво впливають хімічні та фізичні властивості сировини, тип каталізатора, парціальний тиск сірководню, температура та інші фактори.

Найвищою критичною температурою під час цього процесу є 400-420°C, це пов'язано з несприятливою термодинамічною рівновагою гідрування тіофенів та інших сульфурвмісних речовин.

Нафтопродукти, які в своєму складі містять високу кількість тіофенів проходять повільніше очищенню відповідно до об'єму, в порівнянні з нафтопродуктами які містять сульфур у вигляді меркаптанів та сульфідів.

Гідроочищення бензинових фракцій проводять в основному для підготовки сировини для процесу риформінгу за причиною того, що каталізатор риформінгу отруюється сульфурвмісними сполуками та іншими гетероатомними сполуками;

2.2.4. Екстракційне очищення

Екстракційні методи очищення від сполук сульфуру вважаються одними з найкращих, оскільки мають доволі просту технологію виконання.

Екстракційні методи придатні для абсолютного та відносного концентрування, вилучення в екстракт небажаних елементів з вихідної сировини.

Екстракція – це процес розподілу речовини між двома нерозчинними один в одному розчинниками, одним з яких частіше буває вода, а другий – органічний розчинник.

Окрім того, що процес екстракційного очищення проводять за доволі м'яких умов, екстракційні процеси не змінюють хімічну структуру компонентів палива. Ефективність очищення сполук сульфуру залежить від правильно підбраного розчинника, хімічною активністю компонентів, що видаляються, а також від інших факторів [19].

Серед розчинників, що використовуються в процес екстракції сполук сульфуру, часто використовуються N,N-диметилформамід та ацетонітрил.

2.2.5. Адсорбційне очищення

Адсорбція – це переважно концентрування молекул газу або розчиненого в рідині речовини (адсорбату) на поверхні рідини або твердого тіла (адсорбенту), а також розчиненого в рідині речовини на границі її поділу з газовою фазою [20].

Адсорбційні методи очищення нафти, газу, газового конденсату та палива засновані на селективному видаленні сполук сульфуру твердими поглиначами – адсорбентами. В тому випадку коли компонент, що видаляється утримується тільки фізичними силами, має місце фізична адсорбція. Якщо компонент, який підлягає видаленню вступає з адсорбентом в хімічну взаємодію, тоді має місце хімічна адсорбція. Основні сорбенти які використовуються в процесі розділення складних сумішей на складові компоненти – це активоване вугілля, природні глини, синтетичні алюмосилікати, алюмогель, цеоліти та інші.

При проходженні через адсорбент сульфурвмісні сполуки затримуються безпосередньо на його поверхні і на виході отримують очищений від сполук сульфуру пальне та інші нафтопродукти, що підлягають даному методу очищення.

Ефективність адсорбційного очищення головним чином залежить від властивостей сорбенту: сорбційної ємності, адсорбційної здатності, кількості активних центрів на поверхні, селективності, стійкості та регенерації. Також на ефективність адсорбційного очищення впливають фізико-хімічні властивості розділених речовин та розміри їх молекул, останнє визначає можливість та глибину проникнення адсорбованої речовини в пори адсорбента [21,22].

2.2.6. Окиснювальне очищення

Через те, що вимоги до вмісту сульфуру в нафтопродуктах з кожним роком стають все жорсткішими, через це виникає пошук нових методів очищення.

З дизельного палива видалення сульфурвмісних сполук проходить завдяки методу гідроочищення. Завдяки цьому методу рівень сульфуру в паливі дозволяє знизити до 300-500 ppm, але для того, щоб досягти більш глибокого очищення потрібно використовувати безводневі методи.

Окиснювальні методи можна використовувати для очищення легких та середніх нафтових фракцій так і важких дистилатів.

Однак методу, який мав би змогу очищення сульфідного та меркаптанового сульфуру одночасно не існує.

2.2.6.1. Окиснювальне очищення на гетероатомних каталізаторах

У видаленні сульфурвмісних сполук значного поширення здобули гетероатомні системи, які використовують для видаленні сульфурвмісних сполук з моторних паливах, які в свою чергу складаються з різноманітних твердих носіїв (солі, активоване вугілля, цеоліти та оксиди). В роботі [1] відбувався процес вивчення окиснення пероксиду Гідрогену на каталізаторі з ванадію модельних сполук сульфуру: 2-метилтіофену, 2,5-диметилтіофену, бензотіофену, дибензотіофену, 4-метилдибензотіофену та 4,6-диметилдибензотіофену. На моделі дизельного пального, яке було виготовлено з гексадекану з використанням вище перелічених сульфурвмісних сполук і завдяки цьому було встановлено зменшення окиснювальної здатності даних сполук сульфуру в закономірності:

4-метилдобензотіофен > 2-метилтіофен > 2,5-диметилтіофен > 4,6-
диметилдобензотіофен

Через надмірну кількість окисника відбувається підвищене утворення води, що в свою чергу сповільняє окиснювальне очищення.

В якості селективного окисника різних сульфурвмісних сполук використовувався трет-бутилгідропероксид на гетерогенних катализаторах (з кобальту CoAPO-5 де APO – алюмофосфат, та молібдену MoO₃/Al₂O₃). Швидкість процесу окиснення сульфурвмісних сполук зростає в процесі збільшення електронної густини на атомі сульфуру і значно вище на катализаторі з кобальту, чим на катализаторі з молібдену.

При високих ступенях перетворення сульфурвмісних сполук єдиними продуктами окиснення залишаються сульфони, а при низьких ступенях утворюється також незначна кількість сульфоксидів. З інших твердих носіїв, які використовуються для окиснення сполук тіофену відмічають силікат титану. На хід процесу окиснення при температур 60°C впливає наявність кристалічної будови силікату титану і нанесення на носій HCl.

Оксиди марганцю та кобальту які нанесені на Al₂O₃ також катализують окисненні повітрям, сполук сульфуру, які присутні в дизельному пальному за температури 130-200°C та атмосферному тиску. При подальшій екстракції продуктів окислення за допомогою розчинного полярного розчинника, вміст сульфуру в дизельному пальному зменшується до 40-60 ppm. В порівнянні з процесом гідроочищення показує те, що найбільш активні сполуки сульфуру в цьому процесі, також мають досить високу активність і в процесі окиснювального очищення.

2.2.6.2. Окиснювальне очищення в рідкій фазі

Окиснення в рідкій фазі полягає в переведенні сульфідного сульфуру в сульфановий з подальшими методами для його видалення.

Для окиснювального очищення сульфурвмісних сполук в рідкій фазі, поширеним окисником є пероксид Гідрогену, який використовують в поєднанні з сполуками різних перехідних металів.

Так в роботі [2] було використано двофазна система з міжфазним переносником, який представляє зв'язані з Ферумом тетрамідомакроциклічні ліганди. Реакцію проводять з використанням трет-бутанолу в якості розчинника в лужному середовищі для солебілізації дибензотіофенів та продуктів їх окиснення. Метод дозволяє видалити після додаткового обробленням силікагелем до 75% сульфуру з вихідного палива. В процесі відбувається окиснення алкілбензо- та алкілдибензотіофенів системою Fe/TAML/H₂O₂, яка прискорює, адсорбцію сульфурвмісних сполук на силікагелі. Також на очищення дизельного палива в двофазному умовах можна використовувати систему з Na₂WO₄, 30% H₂O₂ та оцтової кислоти [3] при 70°C нижче чим за годину загальна кількість сульфуру в модельному зразку палива, який містить дибензотіофен та 4,6-диметилдибензотіофен, знизилась від 1100 до 40 ppm.

Високу активність в окисненні сульфідів дизельної фракції нафти 30%-м пероксидом водню проявили пероксокомплекси молібдену які містять в координаційній сфері в якості лігандів по дві молекули [4, 5]. Максимальна глибина перетворення сульфідів в сульфоксиди складає 78%, якщо нефтанат молібдену використовувати в якості джерела металу. Недоліком цього методу є необернена втрата каталізатора, в результаті часткового його розчинення в органічній фазі.

Для окиснення дибензотіофену, 4-метилдибензотіофену і 4,6-диметидибензотіофену було використано систему ізомасляний альдегід/кисень без

металевого каталізатора [6]. Ефективність цієї системи порівняно з полярним розчинником була продемонстрована на прикладі окислювального очищення сульфурвмісних сполук дизельного пального з вмістом сульфуру 448 ppm. За допомогою цього методу вміст сульфуру було зменшено до 77 ppm, а при подальшому пропусканні зразку окисленого палива скрізь колону із силікагелем вміст сульфуру в ньому було доведено до 31 ppm.

2.2.6.3. Адсорбційні методи окислювального очищення

Ефективність окислювального очищення палива від сульфурвмісних сполук, суттєво підвищується якщо після процесу окиснення буде слідувати адсорбція продуктів окиснення на твердому адсорбенті. Так, гетерогенна система на основі модифікованого алюмосилікату була використана в якості адсорбера для очищення від сполук сульфуру модельного пального, в склад якого входять n-тетрадекан та ксилоли, та яке містить дибензотіофен, анілін, індол та карбазол [7]. Адсорбція нітрогено- та сульфурвмісних сполук на поверхні адсорбера проходить з утворенням комплексів з переносами зарядів та пригнічується присутність ароматичних вуглеводнів. Найбільший ступінь перетворення нітрогено- та сульфурвмісних сполук 60,5% була здобута завдяки поєднанню окиснення з процесом адсорбції продуктів окиснення на поверхні адсорбенту. Використання силікагелю для адсорбції продуктів окиснення прямогінної дизельної фракції та газойлю каталітичного та термічного крекінгу пероксидом водню в присутності суміші сірчаної та оцтової кислоти дозволило знизити вміст сульфуру в паливі з 482 ppm до 50 ppm [8].

Адсорбційне очищення сульфурвмісних сполук з вмістом органічного сульфуру 500 мг/г у вигляді тіофену, тетрагідротіофену та 4,6-диметилбензотіофену

було зроблено в статичній системі і в протічному реакторі на цеоліті, обробленому розчином гексафторогалатом амонію і містить іони галію [9].

Поєднання окиснення сполук сульфуру в присутності гетерогенних носіїв видаленням продуктів окислення також описано в ряді патентів [10, 11]. Як гетерогенних каталізаторів використовуються кислотні тверді каталізatori та активоване вугілля, каталізatori містять оксид перехідного металу. Кислотні каталізatori вибираються за наступною групою речовин: сульфат цирконію, сульфат алюмінію, сульфатний оксид олова, оксид заліза, молібдат цирконію та молібдат олова [11]. Метод адсорбційного очищення на адсорбенті $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ був використаний для видалення з реактивного пального сульфурвмісних сполук із вихідним вмістом сульфуру в ньому 736 та 380 ppm [12]. Спочатку проводили попереднє видалення слідів 2,3,7-триметилбензотіофену, що покращувало роботу адсорбента в 2,5 разів. В цій роботі було досягнуто оптимальної ємності адсорбційної ємності в 10 мг сульфуру на один грам при розмірі його частинок 0,15-0,25 мм без додаткового утворення тиску при елююванні розчинника через шар адсорбенту.

В іншому методі адсорбційного окиснювального очищення, для очищення використовують поєднання каталітичного окиснення сульфурвмісних сполук молекулярним киснем в присутності гетерогенного каталізатора та адсорбції в активованому вугіллі в м'яких умовах (25°C). В даному методі вважається, що найбільш активними є бензотіофени з об'ємними алкільними замісниками. Перевагою в такій системі є відсутність використання двофазної системи вода-двигуна паливо.

Для глибинного очищення від сульфурвмісних сполук дизельного палива з вмістом сульфуру 1786 ppm при 373 K був використаний алюмосилікатний адсорбер MCM-41 з різними співвідношеннями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (100, 50 и 30) [13]. Адсорбційна здатність сполук сульфуру зменшуються з підвищенням модельного співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в адсорбенті, ефективність видалення сульфуру складає 95% на

адсорбенті з мольним співвідношенням $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ яка дорівнює 50 на початковій стадії і додатково 75% після сукупного обсягу закінчення елюенту 17 мл. Підвищення температури негативно впливає на процес, а присутність іонів Cu^+ впливає на процес адсорбції позитивно внаслідок утворення π -комплексів між сполуками сульфуру та йонами купруму.

2.2.6.4. Інші методи окислювального очищення

Очищення від сульфурвмісних сполук іонними рідинами

Для очищення великого асортименту палив від сульфурвмісних сполук було запропоноване очищення іонними рідинами. Найбільш ефективними рідинами є ті які містять в собі іони Cu(I) і Ag(I) , через їх значну здатність утворювати π -комплекси під час взаємодії з похідними тіофену.

Так для в роботі [14] для очищення від сполук сульфуру модельного пального використовували іонні рідини, які були отримані під час взаємодії 1-бутил-3-метилметилімідазолій хлориду з безводним порошком CuCl які містять в якості аніонів частинки CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- і Cu_3Cl_4^- , які стійкі до дії вологи та мають стабільність на повітрі. Ці системи показали високу ефективність при очищенні сульфурвмісних сполук в бензині. Сполуки які здатні до високого утворення комплексів, що розчиненні в бензині сповільняють екстракцію сульфурвмісних сполук іонними рідинами і зменшують кількість видаленого сульфуру. Іонні рідини при самостійній дії не здатні до високої ступені видалення сульфуру, тому їх використовують разом з окисниками. Наприклад, пероксовольфрамові та пероксомолібденові комплекси $[\text{WO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen} \text{H}_2\text{O}]$ і $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen}]$, (де Phen – 1,10-фенантроїн), які добавлені у рідини (1-метил-3-бутилімідазолій гексафторфосфат, 1-бутил-3-метилімідазолій гексафторфосфат, 1-н-октил-3-

метилімідазолий гексафторфосфат та тетрафторборат), здатні тільки екстрагувати дибензотіофен, але не ефективні в його окисненні [15]. Однак якщо в іонну рідину додати 30% H_2O_2 , то це створює умови для протікання процесів каталітичного окиснення та екстракції і ступінь видалення загального сульфуру зростає до 99%. При відсутності іонної рідини досягнути такі комплекси не дозволяють досягнути високої ступені очищення, а досягає лише не вище 50%.

Плазмове очищення сульфурвмісних сполук

Ефективним методом для видалення сполук сульфуру є вплив плазми на органічні сполуки в рідкій фазі, особливо коли в плазму додають кисень. Перевагою рідино-фазного методу перед газо-фазним є те що охолоджуюча рідина може швидко забезпечити швидке гасіння первинних продуктів та зупинити інші процеси. Головним фактором є співвідношення потоку кисню та потужності плазми при окислювальному очищенні при $-85^{\circ}C$, і якщо умови будуть достатньо придатні то ступінь очищення від сульфурвмісних сполук може досягти 99% для тіофенолів та 79% для тіофенів.

Алкілування

Метод алкілування є досить ефективним при окислювальному очищенні низькомолекулярних тіофенів (3-метилтіофен) алкенами (2-метил-2-бутенол) в присутності кислотних каталізаторів.

Побічними процесами при цьому методі є крекінг та отруєння каталізатора, останнє зв'язано з тим, що в паливі знаходиться невисока кількість нітрогеновмісних сполук та завуглецюванням каталізатора.

Озонування

Цей метод відмічають тим, що він дозволяє не тільки руйнувати конденсовані сульфурвмісні сполуки вихідної сировини, але й отримувати з них високоефективні емульгатори. Попереднє озонування вихідної сировини може покращити процес гідроочищення дизельних палив. Поєднання процесу гідроочищення з озонуванням чим без нього показало досить високу ефективність обробки сировини озоном. Так вміст сульфуру в паливі після процесу гідроочищення з озонованим дизельним паливом в тричі менший – 0,032%, чим під час гідроочищення дизельного палива без озонування – 0,099%. Аналогічні результати було отримано для поліциклічних ароматичних вуглеводнів, вміст яких після процесів озонування та гідроочищення складав 1,5% проти 2,2% для прямогінної фракції.

При озонуванні бензинової та дизельної фракції можна при наступній їх переробці на цеолітному катализаторі типу ZSM-5, який містить 70% цеоліту та 30% оксиду алюмінію при температурі 320-460°C отримувати пальне з октановим числом вище 90.

Висновок до розділу

В даному розділі було частково розглянуто способи визначення сульфурвмісних сполук, а також методи очищення нафтопродуктів від сполук сульфуру до яких належать: метод гідроочищення, екстракції, адсорбції, лужного очищення, демеркаптанізація та методи окислювального очищення, з цих методів

Більш детально було розглянуто окислювальне очищення. Так до методів окислювального очищення належать: метод окислювального очищення на гетероатомних каталізаторах, адсорбційні методи окислювального очищення, очищення в рідкій фазі, та інші методи окислювального очищення.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ДИЗЕЛЬНОЇ ФРАКЦІЇ В ПРОЦЕСІ ОКИСЛЮВАЛЬНОЇ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦІЇ В ПОЄДНАННІ З ЕКСТРАКЦІЄЮ

3.1. Проведення дослідження

Цілю даного досліду є вивчення впливу кількості використаного окисника (суміш пероксиду водню та мурашиної кислоти), який використовується в даному досліді.

В якості об'єкта дослідження було взято дизельна фракція, межі википання якої 200...360°, із високим вмістом загального сульфуру (S_o) в ній – 1,19 мас. %, в тому числі і сульфідного 0,36 мас. %.

Окиснення дизельної фракції сумішшю пероксиду Гідрогену (36,5 мас. %) та мурашиної кислоти (80 мас. %) було проведено за температури 35°C, протягом однієї години в термостатованому реакторі, який в своїй конструкції мав мішалку. Швидкість перемішування суміші складала 2100 об/хв. Мольне співвідношення $S_o:H_2O_2$ складало 1:4, а мольне співвідношення $H_2O_2:HCOOH$ – 3:4.

В якості екстрагентів полярних продуктів окиснення сульфурвмісних сполук та ароматичних вуглеводнів, які входять до складу дизельного дистиляту, були обрані диметилформамід (ДМФА) та ацетонітрил (АН). Екстракцію продуктів окиснення проводили за температури 25°C та при швидкості перемішування 1200 об/хв протягом години. Масове співвідношення зразок:екстрагент змінювали від 1:1 до 1:3.

Для визначення загального сульфуру у вихідній дизельній фракції та її продуктах після процесу окислювального очищення використовувався метод ультрафіолетової флуоресценції. Під час даного досліду з використанням ультрафіолетового флуоресцентного методу аналізу, зразок дизельної фракції

спалювався в кисні з утворенням оксидів при температурі $1075 \pm 25^\circ\text{C}$, потім зразок з допомогою шприца вводили безпосередньо в піролізну трубку або попередньо поміщаючи його в кварцовий човник. Під час спалювання утворювалась також вода, яку видаляли завдяки пропусканню газового потоку через мембранний осушувач. Далі висушений газ потрапляв в ультрафіолетовий детектор, де зазнавав дії випромінювання ультрафіолетового світла. Під час випромінювання молекули діоксиду сульфуру переходили в збуджений стан, які при зворотному переході в стабільний стан, випускали квант світла з довжиною світла, яка відрізняється від довжини світла збуджуючого випромінювання. Випромінювана енергія реєструвалась фотомножником і перетворювалась в електричний сигнал. Завдяки даній властивості сульфуру і визначався його загальний вміст у вихідній дизельній фракції та продуктах її очищення. Більш детально цей метод аналізу вмісту сульфуру було розглянуто в розділі 1.3.2.

Груповий склад вуглеводневих сполук вихідного дистиляту, продуктів окиснювального очищення сульфурвмісних сполук визначали за допомогою рідиноадсорбційної хроматографії на активованому оксиді алюмінію, елююючи фракції насичених, моно- та біароматичних вуглеводнів (ВВ) н-гексаном, триароматичних ВВ – сумішшю гексану та бензолу (3:1 за об'ємом), смол – сумішшю етанолу та бензолу (1:1 за об'ємом). За допомогою електронним спектрам поглинання елююїтів було здійснено контроль за розділом вуглеводнів різних класів. Індивідуальний склад різних ВВ здійснювали за допомогою методу газорідинної хроматографії, в якості газу-носія був використаний гелій.

3.2. Обговорення результатів

Вихід продуктів окиснювального очищення сульфурвмісних сполук (рафінат) та кількість сульфур-ароматичного концентрату (екстракт), які були отримані в процесі відгону використаних екстрагентів, представленні в таблиці 3.2.1. 3

приведених даних видно, що співвідношення фракція:екстрагент з 1:1 до 1:3 приводить до значного зменшення виходу рафінату, що вказує на значну розчинність деяких вуглеводнів в екстрагенах, що були використані, а також недостатньою селективною здатністю останніх до полярних продуктів окислення. Використання менш полярного екстрагенту ацетонітрилу призводить до більшого зниження виходу рафінату за рахунок часткової екстракції неокислених вуглеводнів в порівнянні з ДМФА.

Таблиця 3.2.1.

Вихід продуктів після екстракції, мас. %

Продукти після екстракції	Співвідношення фракція:екстрагент		
	1:1	1:2	1:3
Екстракція ДМФА			
Рафінат	83,5	80,2	78,5
Екстракт	15,0	18,6	20,9
Екстракція АН			
Рафінат	80,8	76,0	73,3
Екстракт	18,9	22,6	26,2

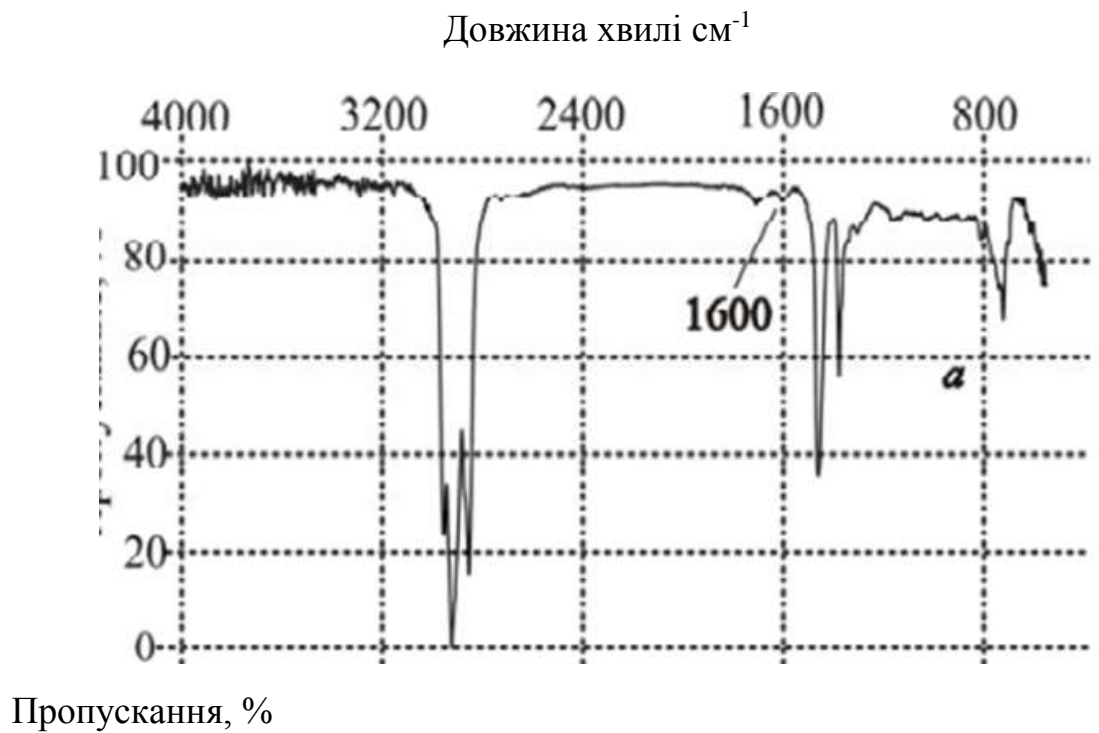
Вивчено зміну вмісту загального сульфуру в продуктах екстракції, таблиця 3.2.2. Установлено, що ступінь очищення сульфурвмісних сполук досягає більше 90 відн %. При цьому збільшення в 3 рази кількості екстрагентів, що використовуються в даному досліді, призводить до зменшення вмісту сульфуру в рафінатах не більше 4% від початкового значення. Збільшення кількості екстрагенту також сприяє розчинення значної частини ароматичних вуглеводнів, що суттєво знижує вихід рафінату. Вміст сульфуру в отриманих екстрактах також знижується, що викликано екстракцією частини вуглеводнів із продуктів окислення при використанні більшої кількості екстрагенту.

Таблиця 3.2.2.

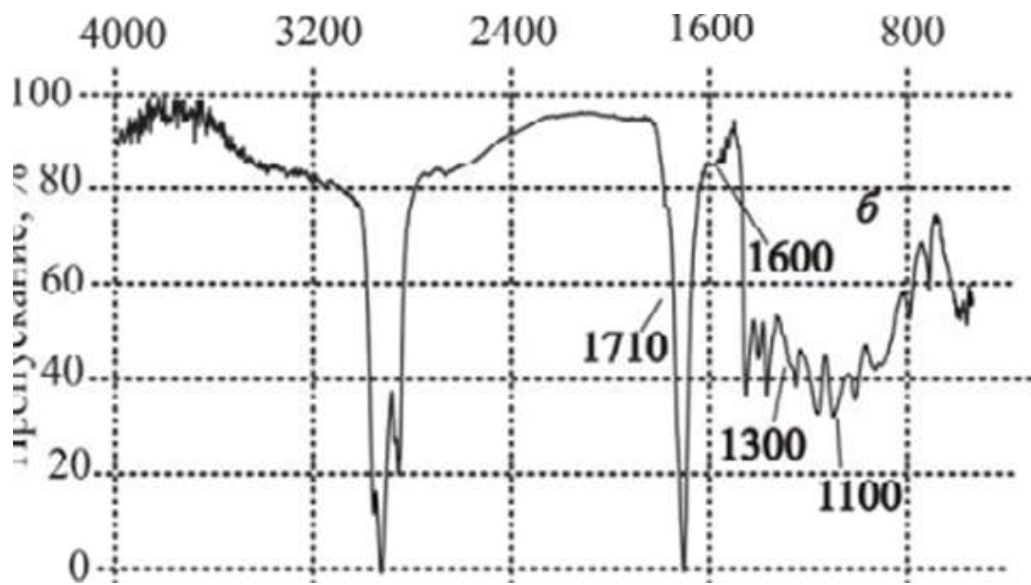
Вміст S_o в продуктах екстракції окиснених зразків, мас. %

Зразок	Співвідношення зразок:екстрагент		
	1:1	1:2	1:3
Екстракція ДМФА			
Рафінат	0,165	0,149	0,118
Екстракт	7,050	6,434	6,121
Екстракція АН			
Рафінат	0,354	0,256	0,211
Екстракт	6,004	5,653	5,338

На рисунку 2.1. приведені ІЧ-спектри отриманих екстрактів і рафінатів, які демонструють зміну їх хімічного складу. В ІЧ-спектрі рафінату, отриманого після екстракції ДМФА (рис. 2.1., а), проявляються полоси, характерні для спектрів вуглеводневих сумішей нафти: інтенсивні полоси валентних коливань зв'язків СН в насичених структурах ($2800...3000\text{ см}^{-1}$); достатньо інтенсивні полоси деформаційних коливань зв'язків СН в насичених фрагментах молекул (1470 см^{-1}) і окремо в метильних групах (1380 см^{-1}); дуже слабовиражена полоса з максимумом при 1605 см^{-1} (повносиметричні коливання ароматичних ядер). Низька інтенсивність полоси поглинання ароматичних ядер в отриманих рафінатах свідчить про високу ступінь екстракції ароматичних сполук обраними екстрагентами. Слід відмітити про практично повну відсутність полос поглинання, обумовлених зв'язками СО ($3200...3400, \sim 1700\text{ см}^{-1}$), SO ($\sim 1100, 1300\text{ см}^{-1}$). На спектрі диметилформамідного екстракту (рисунок 3.1 б) додатково появляються полоси поглинання 1710 см^{-1} , характерні для карбонільного хромофора. Присутні інтенсивна полоса 1100 см^{-1} – поглинання групи S=O сульфоксидів та полоса з максимумом при 1300 см^{-1} , яка є сумою валентних коливань S=O групи сульфонів та деформаційних коливань СО зв'язків спиртів.



а



б

Рис. 3.1. ІЧ-спектри рафінату (а) та екстракту (б) після екстракції полярних продуктів із окисленої дизельної фракції

Груповий склад вуглеводнів та сульфурвмісних сполук досліджений у вихідній дизельній фракції і рафінатах (таблиця 3.2.3.), отриманих після екстракції

ДМФА та АН при масовому співвідношенні екстрагент:зразок (які містять 0,118 та 0,211 мас. % сульфуру відповідно).

Таблиця 3.2.3.

Груповий вуглеводневий склад вихідної фракції та рафінатів, мас. %

Зразок	Насиченні вуглеводні	Моноарени	Бі+триарени
Вихідна фракція	53,8	28,2	16,0
Рафінати			
Окислення+екстракція ДМФА	62,8	20,2	6,9
Окислення+екстракція АН	66,5	15,6	8,0

З даних отриманих в таблиці 3.2.3. видно, що в обох випадках екстрагуються переважно ароматичні вуглеводні, причому ДМФА екстрагує в більшому ступені бі- і триарени, а при використанні АН відбулось значне зниження моноароматичних вуглеводнів. На основі даних отриманих під час хроматографічного аналізу розраховано вміст метилзаміщених ізомерів бі- та триароматичних ВВ у досліджуваних зразках (таблиця 3.2.4.). З наведених даних видно, що вміст бі- та триметилзаміщених нафталінів та фенетренів в рафінатах значно зменшується. ДМФА більш схильний до естракції незаміщених нафталіну та фенантрону та їх монометилзаміщених сполук, в той час коли АН більш екстрагує нафталін та його гомологи.

Таблиця 3.2.4.

Вміст алкілбі- та триаренів в вихідній фракції та рафінатах, мас. %

Група сполук	Вихідна фракція	Окислення+екстракція	
		ДМФА	АН
Нафтален	0,010	0,005	
ΣМетилнафталени	0,522	0,356	0,411
ΣДиметилнафталени	0,958	0,678	0,697

ΣТриметилнафталени	1,436	0,758	0,788
Фенантрен	0,060	0,030	0,058
ΣМетилфенантрени	0,230	0,149	0,223

Результат розрахунку вмісту основних груп сульфурвмісних сполук в досліджуваних зразках представлених в таблиці 3.2.5. Видно, що комбінація процесу окислення та екстракції призводить до практично повного видалення гомологів бензотіофену (БТ) з дизельної фракції.

Таблиця 3.2.5.

Вміст сульфуру в різних типах сульфурвмісних сполуках в продуктах очищення дизельної фракції

Група сполук	Вміст сульфуру в сульфурвмісних сполуках, мас. %			Ступінь видалення, %	
	Вихідна фракція	Окислення+екстракція		Окислення+екстракція	
		ДМФА	АН	ДМФА	АН
ΣC ₂ -БТ	0,067	Отс.	Отс.	100,0	100,0
ΣC ₃ -БТ	0,208	0,004	0,004	98,0	98,0
ΣC ₄ -БТ	0,191	0,003	0,005	98,4	97,4
ДБТ	0,052	0,010	0,018	80,8	65,4
ΣC ₁ -ДБТ	0,138	0,047	0,089	65,9	35,5
ΣC ₂ -ДБТ	0,106	0,040	0,081	62,2	23,6

При екстракції окислених продуктів ДМФА відбувається значне видалення (до 70 відн.%) дибензотіофену (ДБТ) та його похідних. При екстракції АН ступінь вилучення гомологів бензо- та дибензотіофенів нижчий. Слід відмітити загальне для використання екстрагентів зменшення відносного ступеня видалення гомологів БТ та ДБТ зі зростанням їх молекулярної маси (кількості алкільних замісників).

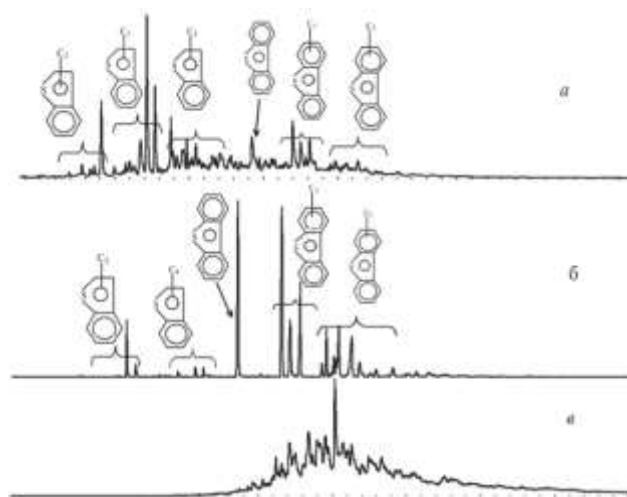


Рисунок 3.2. Хроматограми зразків: а) вихідна фракція; б) рафінат (екстракція ДМФА, масове співвідношення екстрагент:зразок – 3:1); в) екстракт (екстракція ДМФА, масове співвідношення екстрагент:зразок – 3:1)

Хроматограми, які представлені на рисунку 3.2. вказують на те, що якісний склад сульфурвмісних сполук вихідної фракції та рафінатів (на прикладі рафінату, отриманого з використанням ДМФА) практично однаковий. Слід відмітити те, що присутні на хроматограмі (рисунок 3.2. б) вершини належать неокисленим формам сульфурвмісних сполук. Виходячи з цього, використанні екстрагенти достатньо повно виділяють полярні продукти окислення сульфурвмісних сполук, але не мають селективної екстракції до окремих груп неокислених сполук сульфуру. На рисунку 3.2. в, представлена хроматограма екстракту, отриманого після видалення продуктів окислення дизельної фракції диметилформамідом. Видно те, що на хроматограмі присутній ряд погано розділених вершин, час утримання яких більше неокислених сульфурвмісних сполук в отриманому рафінаті. Це свідчить про переважну екстракцію окислених форм сполук із продуктів окислення дизельної фракції.

Висновок до розділу

За допомогою комбінації процесів окислення дизельної фракції з наступною екстракційною очисткою від продуктів окиснення можливе видалення до 90 відн.%

сульфуру. Збільшення кількості екстрагенту приводить до меншого виходу рафінаду, а це означає, що значна кількість ароматичних сполук дизельної фракції більш розчинна у використаних екстрагентах (диметилформамід і ацетонітрил). Залишкова кількість сульфуру зменшується не більше ніж на 15 відн. %.

Хроматографічний аналіз рафінатів показав, що вибранні екстрагенти схильні до селективної екстракції окислених форм сульфурвмісних сполук. Сульфіди та похідні бензотіофену повністю видаляються із складу взятої сировини в процесі окислювального очищення.

ВИСНОВКИ

1. В даній роботі було розглянуто гетероатомні сполуки, які містяться в нафті та нафтопродуктах, головну увагу з яких було приділено сульфурвмісним сполукам.

2. Розглянуті різні методи десульфуризації, кожен з яких має свої переваги і недоліки, але поки жоден з них не знайшов такого поширення у промисловості, як гідроочищення. На цьому етапі дослідження, окиснювальна десульфуризація різних видів моторних палив може бути логічним доповненням до великотоннажних процесів гідроочищення, а також потенційно може використовуватися як самостійний метод глибокої очистки нафти і нафтопродуктів від сульфурвмісних сполук.

3. Комбінація окиснення дизельної фракції з подальшою екстракцією продуктів окиснення приводить до видалення до 90 відн. % Сульфуру. Методом ІЧ-спектроскопії доведено високий ступінь екстракції сульфурвмісних і ароматичних сполук диметилформамідом.

СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Caero L.C., Hernandez E., Pedraza F., Murrieta F. *Catal. Today*, 2005, v. 107-108, p. 564—569;
2. Mondal S., Hangun-Balkir Y., Alexandrova L., Link D., Howard B., Zandhuis P., Cugini A., Horwitz C.P., Collins T.J. *Catal. Today*, 2006, v. 116, № 4, p. 554—561;
3. Al-Shahrani F., Xiao T., Liewellyn S.A., Barri S., Jiang Z., Shi H., Martinie G., Green M.L.H. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2007, v. 73, № 3-4, p. 311—316;
4. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. Там же, 2005, № 5, с. 351—354;
5. Саматов Р.Р., Джемилев У.М., Шарипов А.Х. Там же, 2006, т. 46, № 6, с. 468—470;
6. Rao T.V., Sain B., Kafola S., Nautiyal B.R., Sharma Y.K., Nanoti S.M., Garg M.O. *Ibid.*, 2007, v. 21, № 6, p. 3420—3424;
7. Shiraishi Y., Yamada A., Hirai T. *Energy and Fuels*, 2004, v. 18, № 5, p. 1400—1404;
8. Шарипов А.Х., Нигматуллин В.Р. *Химия и технол. топлив и масел*, 2005, № 3, с. 42—44;
9. Ke Tang, Li-juan Song, Lin-hai Duan, Xiu-gi Li, Jian-zhou Gui, Zhao-lin Sun. *Fuel Proc. Technol.*, 2008, v. 89, № 1, p. 1—6;
10. Патент США № 60226049, 2006;
11. Патент EP № 1715025, 2006;
12. Velu S., Ma X., Song C., Namazian M., Sethuraman S., Venkataraman G. *Energy and Fuels*, 2005, v. 19, № 3, p. 1116—1125;
13. Liu B.S., Xu D.F., Chu J.X., Liu W., Au C.T. *Energy and Fuels*, 2007, v. 21, № 1, p. 250—255;
14. Chongpin Huang, Biaohua Chen, Jie Zhang, Zhichang Liu, Yingxia Li. *Energy and Fuels*, 2004, v. 18, № 6, p. 1862—1864;

15. Zhu W., Li H., Jiang X., Yan Y., Lu J., Xia J. Ibid, 2007, v. 21, № 5, p. 2514—2516;
16. Соколов В.А., Бестужев М.А., Тихомирова Г.В. Химический состав нефти и газа в связи с их происхождением. – М: Недра. – 1972. – 276 с;
17. Химия нефти и газа: Уч. пособие для вузов / Под. ред. В.А.Проскурякова, А.Е. Драбкина. – Л., Химия. – 1989. – 424 с;
18. Стандарт ASTM D5453-06;
19. Wan Mokhtar W., Abu Bakar W., Rusmidah A. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N,N-dimethylformamide: Optimization by Box Behnken design // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2014. V. 35. P. 314 – 319;
20. Николаев В.В., Бусыгина И.В. Основные процессы физической и физикохимической переработки газа. – М.: Недра, 1998. – 184 с;
21. Zhou A., Ma X., Song Ch. Liquid-phase adsorption of multi-ring thiophenic sulfur compounds on carbon materials with different surface properties // J.Phys.Chem. B. 2006. V.110. P. 4699 – 4707;
22. Kim H. J., Ma X., et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism // Catalysis Today. 2006. V. 111. P. 74 – 83;
23. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. - 63 с;
24. ГОСТ ISO 16591-2015 «Определение содержания серы. Метод окислительной микрокулонометрии»;
25. Сернистые соединения углеводородного сырья / А.М. Мазгаров, О.М. Корнетова. – Казань: Казан. ун-т, 2015. – 36 с.
26. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛII. - №4. С.41-52.
27. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. –М.: Химия, 2013. – 496 с.

28. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть 2 Деструктивная переработка нефти и газа. –М.: Химия, 1985. – 376 с.
29. Ma X., Zhou A., Song C. A novel method for oxidative desulfurization of liquid hydrocarbon fuels based on catalytic oxidation using molecular oxygen coupled with selective adsorption // Catal. Today 2007. v. 123. № 1-4. С. 276-284.
30. Е.. Кривцов, А.К. Головки. Превращения сернистых соединений дизельной фракции в процессах окислительного обессеривания // Материалы VII Международной конференции «Химия нефти и газа». Издательство Института оптики атмосферы СО РАН. Томск, 2009. С. 592-595.