

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

« _____ » _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

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

Тема: « Окиснювальне знесульфуровування нафтових фракцій»

Виконавець: студент 405Б групи Вірченко Іван Максимович _____

Керівник: професор, д.т.н. Руденко В.М. _____

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

Київ 2021

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. Кустовська

« _____ » _____ 2021р

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Вірченка Івана Максимовича

1. Тема роботи: «Окиснювальне знесульфуровування нафтових фракцій», затверджена наказом ректора від 01.04.2021р. № 530/ст
2. Термін виконання роботи: з 24 травня 2021 р. по 20 червня 2021 р.
3. Вихідні дані до роботи: каталізатори окиснювального знесульфуровування
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Загальні відомості про гетероатомні сполуки нафти та окиснювальне знесульфуровування. Розділ 2. Методика окиснювального знесульфуровування розчину додецилмеркаптани в гасі. Розділ 3. Дослідження піридинію на базі Silochrome-120 в якості каталізатора окиснювального знесульфуровування. Висновки. Список використаних бібліографічних посилань.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою “Окиснювальне знесульфуровування нафтових фракцій”.	24.05.2021- 27.05.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел з “Окиснювального знесульфуровування нафтових фракцій”.	27.05.2021- 28.05.2021	
3.	Опрацювання методів та методик, аналізу вмісту сульфурорганічних сполук на прикладі додецилмеркаптану.	28.05.2021- 30.05.2021	
4.	Проведення експериментальних досліджень щодо доцільності використання піридинію на базі Silochrome-120 в якості каталізатора промислових процесів окиснювального знесульфуровування.	30.05.2021- 02.06.2021	
5.	Обробка експериментальних даних	02.06.2021- 04.06.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	04.06.2021- 05.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

Дата видачі завдання: «24» травня 2021 р.

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

Завдання прийняв до виконання _____ Вірченко І.М

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Окиснювальне знесульфування нафтових фракцій»: 51 с., 5 мал., 8 табл., 29 використаних джерел.

Об'єкт дослідження. Комплекс міді з четвертинною амонійною основою піридинієм на базі Silochrome-120.

Мета дипломної роботи. Дослідити доцільність використання піридинію на базі Silochrome-120 в якості каталізатора промислових процесів окиснювального знесульфування.

Предмет дослідження. Процеси окиснювального знесульфування нафтових фракцій.

Метод дослідження. Визначення повноти видалення сульфурвмісних сполук в процесі окиснення модельного розчину з додецилмеркаптаном в якості сульфурорганічної сполуки киснем повітря з використанням піридинію на базі Silochrome-120 в якості каталізатору.

НАФТА, ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ, КАТАЛІЗАТОР, ОКИСНЕННЯ, НАДКИСЛОТА, ПЕРОКСИД.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ГЕТЕРОАТОМНІ СПОЛУКИ НАФТИ ТА ОКИСНЮВАЛЬНЕ ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ.....	9
1.1 Основні класи гетероатомних сполук нафтового походження.....	9
1.1.1 Сульфурвмісні сполуки.....	9
1.1.2 Оксигенвмісні сполуки.....	10
1.1.3 Нітрогенвмісні сполуки.....	11
1.1.4 Нафтові порфірини.....	14
1.1.5 Смолоасфальтенові речовини.....	14
1.2 Загальна характеристика сульфурорганічних сполук нафти і нафтових дистилятів.....	15
1.3 Основні методи видалення сульфурорганічних сполук з вуглеводневої сировини.....	20
1.4 Методи окиснювального знесульфуровування.....	23
1.5 Види окисників для окиснювального знесульфуровування.....	26
1.5.1 Органічні надкислоти.....	26
1.5.2 Органічні гідропероксиди.....	27
1.5.3 Пероксид водню.....	28
1.5.4 Іонні рідини.....	30
Висновок до розділу.....	32

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ РОЗЧНУ ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНУ В ГАСІ.....	33
2.1 Основні властивості вихідних речовин і реагентів які застосовуються в роботі.....	33
2.2 Методика проведення експерименту.....	36
2.3 Методики аналізу вмісту сульфурорганічних сполук.....	38
Висновок до розділу.....	39
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИДИНІЮ НА БАЗІ SILOCHROME-120 В ЯКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ.....	40
3.1 Кінетичні криві при зміні початкової концентрації меркаптану при використанні Cu-вмісного каталізатора на базі Silochrome-120.....	40
3.2 Визначення стабільності роботи Cu-вмісного каталізатора.....	44
Висновок до розділу.....	46
ВИСНОВОК.....	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ.....	48

ВСТУП

Значний об'єм нафт з нормальним та високим вмістом Сульфуру в світових запасах вуглеводневої сировини і постійне зростання споживання продуктів їх переробки, в яких вміст Сульфуру суворо регламентовано, робить актуальною задачу пошуку нових економічно ефективних технологій зниження вмісту загального Сульфуру в продуктах первинної та вторинної переробки нафти, а також на стадії її підготовки до переробки. Необхідність зниження вмісту загального Сульфуру в нафті, газовому конденсаті, а також синтетичній нафті, одержуваної при переробці горючих сланців, і в продуктах їх переробки пов'язана з тим, що широке застосування різних видів палива на судновому, автомобільному та авіаційному транспорті та в електроенергетиці призводить до забруднення атмосфери продуктами горіння сульфурвмісних сполук, в першу чергу SO_2 . Сульфурвмісні сполуки негативно впливають на значну кількість експлуатаційних властивостей нафтопродуктів: у автомобільних бензинів знижується стабільність, сприйнятливність до присадок, збільшуються здатність до нагароутворення і корозійна агресивність. Сульфурвмісні сполуки також є активними каталітичними отрутами для багатьох процесів нафтопереробки, при їх тривалому впливі отруєння каталізаторів носить незворотний характер

Жорсткість вимог до вмісту Сульфуру в моторних паливах стимулює пошук нових шляхів очищення вуглеводневої сировини від сульфурвмісних сполук і вдосконалення існуючих технологічних процесів знесульфурування. У більшості розвинених країн (Європа, США, Японія) в даний час вміст Сульфуру в моторних паливах обмежується 50 ppm, а в Німеччині з 2001 року діє закон, який забороняє використовувати моторне паливо з вмістом Сульфуру більше 10 ppm. З дизельного палива Сульфур зазвичай видаляється за допомогою гідрознесульфурування при 350-450°C і тиску водню 3МПа в присутності нанесених на оксид алюмінію Co-Mo або Ni-Mo-каталізаторів. Використання цієї технології дозволяє знизити вміст Сульфуру в

паливі до 300-500 ppm, для більш глибокого очищення необхідно застосовувати інші, вже безводневі технології.

Актуальність

Для видалення сульфурвмісних сполук з вуглеводневих фракцій широко використовується процес гідроочищення, в ході якого відбувається руйнування сульфурорганічних сполук з утворенням вуглеводнів і сірководню. Поліпшенням каталізаторів і апаратури, оптимізацією умов процесу гідроочищення можна отримати моторне паливо, що задовольняє найбільш жорстким стандартам, але можливості гідроочищення практично досягли межі і довести вміст Сульфуру в нафтопродуктах до 0,001 мас. % і нижче за допомогою цього методу економічно не вигідно. У зв'язку з цим особливої актуальності набуває пошук нових, нетрадиційних методів видалення Сульфуру з моторних палив, наприклад в якості альтернативи гідроочищення можна розглядати безводневі способи видалення сульфурвмісних сполук, з яких найбільш перспективним є окиснювальне знесульфурування.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ГЕТЕРОАТОМНІ СПОЛУКИ НАФТИ ТА ОКИСНЮВАЛЬНЕ ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ

1.1 Основні класи гетероатомних сполук нафтового походження

Найцінніші індивідуальні речовини, які входять до складу нафти, на сьогоднішній день використовуються в незначній мірі. Це пов'язано з змінним складом нафт видобутих на різних родовищах, недостатньою ефективністю доступних аналітичних методів, що застосовуються для вивчення складу нафт, і постійним дефіцитом знань про природу нафтових компонентів, особливо це відноситься до гетероатомних сполук. Зазначені сполуки включають такі гетероатоми як Оксиген, Сульфур, Нітроген, а також деякі метали, в основному ванадій і нікель. Нафти містять практично всі елементи періодичної системи, але абсолютна їх більшість існує в нікчемних кількостях (не більше 0,001 мас. %).

1.1.1 Сульфурвмісні сполуки

Сульфурвмісні сполуки являються найбільшою групою гетероатомних компонентів нафт і нафтових дистилатів. Загальний вміст Сульфуру в нафтах змінюється: від сотих часток відсотка до 6-8 % (мас.) і більше. Вміст сульфурвмісних сполук в високосірчистих нафтах може досягати 40 % (мас.) і вище, також деякі нафти можуть практично повністю складатися з них. Значна частка Сульфуру входить в склад дистилатних фракцій тоді як більшість інших гетероатомних сполук концентруються в смолисто-асфальтенових речовинах. Як правило, вміст Сульфуру в прямогонних фракціях зростає в міру підвищення температури їх кипіння і загальної кількості сульфурвмісних сполук вихідної нафти. У нафтах присутні незначні кількості неорганічних сульфурвмісних сполук (елементний Сульфур і H_2S), вони можуть утворитися в наслідок реакції розкладання інших сульфурвмісних сполук за високих температур в процесах переробки нафт, як вторинні продукти.

1.1.2 Оксигенвмісні сполуки

Оксигенвмісні сполуки містяться в нафтах від 0,1 - 1,0 до 3,6% (мас.). З підвищенням температури кипіння дистилятних фракцій вміст їх зростає, також основна частина оксигену зосереджена в смолоасфальтенових речовинах. У складі газоконденсатних і нафтових систем міститься до 20% оксигенвмісних сполук. Серед них виділяють речовини кислого і нейтрального характеру. До кислих компонентів відносяться карбонові кислоти і феноли. До нейтральних оксигенвмісних сполук належать кетони, ангідриди і амідами кислот, складні етери, фуранові похідні, спирти і лактони.

Карбонові кислоти

Вони є найбільш вивченим класом оксигенвмісних сполук нафти. Вміст нафтових кислот по фракціях змінюється, максимум припадає, як правило, на легкі і середні оливні фракції. Методом хромато-мас-спектрометрії ідентифіковані різні типи нафтових кислот. Більшість з них відноситься до одноосновних (RCOOH), де в якості R може бути практично будь-який фрагмент вуглеводневих і гетероорганічних сполук нафти. Групові склади кислот і нафт відповідають один одному: в метанових нафтах переважають аліфатичні кислоти, в нафтових - нафтові і нафтоароматичні кислоти. Виявлено аліфатичні кислоти від C₁ до C₂₅ лінійної будови і деякі розгалуженої будови. При цьому у нафтових кислот співвідношення n-алканових і розгалужених кислот збігається зі співвідношенням відповідних вуглеводнів в нафтах.

Аліфатичні кислоти

Вони представлені, в першу чергу, n-алкановими кислотами. З розгалужених кислот більш поширені містять метильний замісник в основному ланцюзі. Всі нижчі ізомери цього типу знайдені в нафтах, аж до C₇. Ще одна важлива група аліфатичних кислот – кислоти ізопреної будови, серед яких домінують пристанова (C₁₉) і фітанова (C₂₀).

Аліциклічні (нафтові) кислоти

Являють собою моноциклокарбонові кислоти – похідні циклопентану і циклогексану; поліциклічні можуть містити до 5 кілець. Групи COOH в молекулах моноциклічних кислот безпосередньо з'єднані з циклом або знаходяться на кінці аліфатичних замісників. У циклі може бути до трьох замісників, найбільш поширеними положеннями яких є 1,2; 1,3; 1,2,4; 1,1,3 і 1,1,2.

Вміст біциклічних нафтових кислот в ряді випадків наближається, а іноді і перевищує вміст моноциклічних кислот, хоча індивідуальні їх представники поки не ідентифіковані. Молекули три-, тетра- і пентациклічних кислот, виділених з нафти, побудовані в основному з сконденсованих між собою циклогексанових кілець. Встановлено присутність в нафтах гексациклічних нафтових кислот з циклогексановими кільцями.

Ароматичні кислоти в нафтах представлені бензойною кислотою і її похідними. У нафтах виявлено і безліч гомологічних рядів поліциклічних нафтоароматичних кислот. З оксигенвмісних сполук нафтові кислоти характеризуються найбільшою поверхневою активністю. Встановлено, що поверхнева активність як малосмолистих, так і високосмолистих нафт значно знижується після видалення з них кислих компонентів (кислот і фенолів). Сильні кислоти беруть участь в утворенні асоціатів нафт.

1.1.3 Нітрогенвмісні сполуки

Нітрогенвмісні сполуки містяться в нафтах (за даними для 500 нафт) в межах від 0,02-0,40 % (мас.), хоча в деяких може досягати 0,8-1,5 і навіть 10-12%. Всі нітрогенвмісні сполуки нафти є, як правило, функціональними похідними аренів, у зв'язку з чим мають подібний з ними молекулярно-масовий розподіл. Однак на відміну від аренів нітрогенвмісні сполуки концентруються у висококиплячих фракціях нафти. До 95 % наявних в нафті атомів нітрогену зосереджені в смолах і асфальтенах. При

виділенні смол і асфальтенів з ними співосаджуються у вигляді донорно-акцепторних комплексів навіть порівняно низькомолекулярні нітрогенвмісні сполуки.

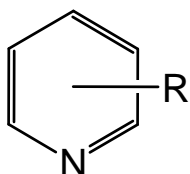
Відповідно до загальноприйнятої класифікації за кислотно-основною ознакою нітрогенвмісні сполуки діляться на азотисті основи і нейтральні сполуки.

Нітрогенвмісні основи

Вони є головними носіями основних властивостей серед компонентів нафтових систем. Частка нітрогенвмісних основ в нафті, що титруються хлорною кислотою в оцтовокислому середовищі, коливається від 10 до 50 %. На сьогоднішній час в нафтах і нафтопродуктах ідентифіковано понад 100 алкіл- і ареноконденсованих аналогів піридину, хіноліну та інших основ.

Сильноосновні нітрогенвмісні сполуки

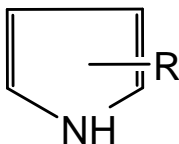
Вони представлені піридинами і їх похідними:



Піридини

Слабоосновні нітрогенвмісні сполуки

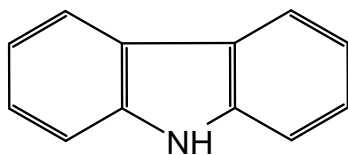
Аніліни, амідни, іміди і N-циклоалкілпохідні, що мають в пірольному кільці в якості замісника алкільні, циклоалкільні і фенільні групи:



Піроли

У складі сирих нафт і прямогонних дистилатів найчастіше знаходяться похідні піридину. Зі збільшенням температури кипіння фракцій зазвичай зростає вміст нітрогенвмісних сполук, при цьому змінюється їх структура: якщо в легких і середніх фракціях переважають піридини, то в більш важких - їх поліароматичні похідні, а в продуктах термічної переробки при підвищених температурах більшою мірою присутні аніліни. У світлих фракціях домінують азотисті основи, а у важких фракціях, як правило, – нейтральні нітрогенвмісні сполуки.

До нейтральних нітрогенвмісних сполук, що не містять в молекулах інших гетероатомів, крім атома нітрогену, і виділеним з нафти, відносяться індоли, карбазоли і їх нафтеніві і сульфурвмісні похідні:

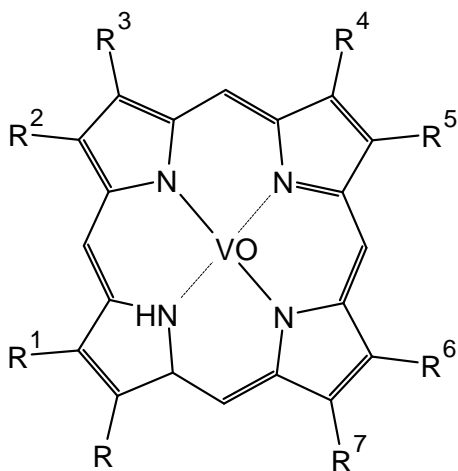


Карбазоли

При виділенні нейтральні нітрогенвмісні сполуки утворюють асоціати з кисневмісними сполуками і виділяються попутно з нітрогенвмісними основами. Поряд з названими монофункціональними в нафтах ідентифіковані наступні нітрогенвмісні сполуки:

- 1) Поліароматичні з двома атомами нітрогену в молекулі
- 2) Сполуки з двома гетероатомами (Нітрогену і Сульфуру) в одному циклі – тіазоли і бензтіазоли і їх алкіл-і нафтеніві гомологи
- 3) Сполуки з двома гетероатомами Нітрогену і Сульфуру в різних циклах: тіофенвмісні алкіл-, циклоалкіліндоли і карбазоли.
- 4) Сполуки з карбонільною групою в нітрогенвмісному гетероциклі, такі як піперидони і хінолони:

1.1.4 Порфірини



Порфірини є типовими прикладами нативних нафтових комплексних сполук. Порфірини з ванадієм в якості координаційного центру (у формі ванадилу) або нікелем. Ванадилпорфірини нафти – в основному гомологи двох рядів: алкілзаміщених порфіринів з різним сумарним числом атомів вуглецю в бічних замісниках порфіринового циклу і порфіринів з додатковим циклопентеновим кільцем.

Металпорфіринові комплекси присутні в природних бітумах до 1 мг/100 г, а в високов'язких нафтах - до 20 мг/100 г нафти. При дослідженні характеру розподілу металпорфіринових комплексів між складовими частинами нафтової дисперсної системи (НДС) в роботі методами екстракції і гель-хроматографії встановлено, що 40% ванадилпорфіринів зосереджено в дисперсних частинках (приблизно порівну в складі ядра і сольватного шару), а частина що залишилася і нікель-порфірини містяться в дисперсійному середовищі. Ванадилпорфірини у складі асфальтенів вносять значний внесок у поверхневу активність нафт, при цьому власна поверхнева активність асфальтенів невелика.

Меншою мірою вивчено вплив металпорфіринів на дисперсну будову нафти та умови протікання фазових переходів у нафтових системах. Є дані про їх негативний вплив поряд з іншими гетероатомними компонентами на каталітичні процеси нафтопереробки. Крім цього, вони повинні сильно впливати на кінетику і механізм фазових переходів в НДС.

1.1.5 Смолоасфальтенові речовини

Однією з найбільших груп гетероорганічних високомолекулярних сполук нафти є САВ. Характерні особливості САВ – значні молекулярні маси, наявність в їх складі

різних гетероелементів, полярність, парамагнетизм, полідисперсність і прояв виражених колоїдно-дисперсних властивостей – сприяли тому, що методи які зазвичай застосовуються при аналізі низькокиплячих компонентів, для їх дослідження не підходили.

Нітроген в САВ переважно входить в гетероароматичні фрагменти піридинового (основного), пірольного (нейтрального) і порфіринового (металокомплексного) типу. Сульфур входить до складу гетероциклів (тіофенових, тіацикланових, тіазольних), тіольних груп і зшиваючих молекули сульфідних містків. Оксиген в смолах і асфальтенах представлений у формі гідроксильних (фенольних, спиртових), карбоксильних, ефірних (простих, складних лактонних), карбонільних (кетонних, хінонних) груп і фуранових циклів.

Згідно з класифікацією природних копалин з вуглеводневою основою, до нафт відносять ті, що містять до 35-40 % (мас.) САВ, а природні асфальти і бітуми містять до 60-75 % (мас.), За іншими даними-до 42-81 %. На відміну від більш легких компонентів нафти, ознакою віднесення яких до своїх груп була схожість їх хімічної будови, критерієм об'єднання сполук в клас під назвою САВ служить їх близькість по розчинності в конкретному розчиннику. При дії на нафту і нафтові залишки великих кількостей петролейного етеру, низькокиплячих алканів відбувається осадження речовин, званих асфальтенами, які розчинні в нижчих аренах.

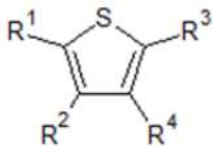
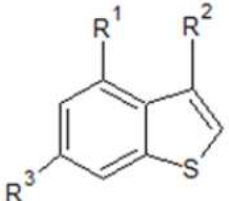
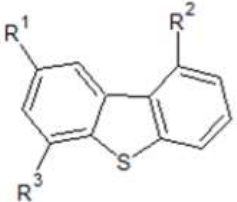
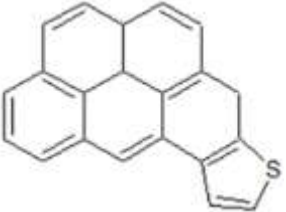
1.2 Загальна характеристика сульфурвмісних сполук нафти і нафтових дистилятів

Сульфур вважається найпоширенішим гетероатомом в нафті і нафтопродуктах. Вміст його в нафті коливається від сотих часток відсотка до 14 %. Сульфурвмісні сполуки в нафті нерівномірно розподілені по її фракціям і зазвичай їх вміст збільшується з підвищенням температури кипіння. Однак на відміну від інших

гетероелементів, що містяться в основному в асфальто-смолистій частині нафти, Сульфур присутній в значних кількостях у дистилятних фракціях.

По фракціях сульфурвмісні сполуки (СВС) нафти розподіляються нерівномірно. Розподіл Сульфуру по фракціям залежить від природи нафти і типу сульфурвмісних сполук. Їх вміст збільшується при переході до більш висококиплячих фракцій (табл. 1).

Таблиця 1.1 Розподіл різних класів сульфурвмісних сполук по фракціям.

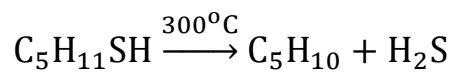
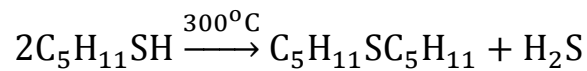
Клас	Структура	Фракції, що містять даний клас
Меркаптани	$R-SH$	<ul style="list-style-type: none"> • бензинова • гасова • дизельна
Тіоетери	R^1-S-R^2	<ul style="list-style-type: none"> • бензинова • гасова • дизельна
Тіофени		<ul style="list-style-type: none"> • бензинова • гасова • дизельна
Бензотіофени		<ul style="list-style-type: none"> • гасова • дизельна
Дибензотіофени		<ul style="list-style-type: none"> • гасова • дизельна • газойлева
Конденсовані поліароматичні вуглеводні, що містять атом Сульфуру		<ul style="list-style-type: none"> • газойлева • сирі нафти

Основна частина СВС нафти має велику молекулярну масу і високу температуру кипіння, через це більше 50% всіх сульфурвмісних сполук містяться в мазуті і гудроні.

За хімічною будовою СВС нафти вельми різноманітні. У нафті, газовому конденсаті і дистиллятах, отриманих на їх основі, присутні наступні сульфурвмісні сполуки: елементний Сульфур в розчиненому або колоїдному станах, розчинений H_2S , меркаптани, сульфіді, полісульфіді, циклічні сульфіді, похідні тіофену. Всі сульфурвмісні сполуки можна розділити на дві групи: активні сполуки і інертні. До активних відносяться елементний Сульфур, H_2S , різні меркаптан. Всі ці сполуки викликають корозію металевих виробів: цистерн, резервуарів, трубопроводів, тому їх видаляють при очищенні нафтопродуктів. У товарній продукції присутність активних сульфурвмісних сполук не допускається. До неактивних сульфурвмісних сполук, що безпосередньо не викликають корозію металу при переробці, транспортуванні та зберіганні нафтопродуктів, відносяться сульфіді, дисульфіді, тіофени та інші сульфурвмісні сполуки, яких в окремих видах палив міститься до 1% [6]. Елементний Сульфур зустрічається в розчиненому стані (до 0,0001-0,1%) виключно в нафті, пов'язаний з вапняними відкладеннями. У нафті він знаходиться в розчиненому стані і при перегонці частково переходить в дистиллятні продукти. Елементний Сульфур – дуже активний і агресивний агент по відношенню до кольорових металів, і особливо до міді та її сплавів [7]. H_2S в пластових умовах може міститися як в газах, так і в розчиненому стані в нафтах. Кількість розчиненого в нафтах сірководню може доходити до 0,02% мас. Це безбарвний газ, що має підвищену токсичність. Хоча сірководень і є паливим газом, зважаючи на високий рівень токсичності він стає небезпечним для життя ще до досягнення порогу займання. H_2S важче повітря (густина 1,42 г / л при 20 °С і 101,3 кПа) і при витоках накопичується в низинах, колодязях, траншеях, приямках тощо. Він є отрутою для багатьох каталізаторів. При нагріванні нафти в процесі її переробки H_2S утворюється за рахунок розкладання нестабільних сульфурорганічних сполук. Утворення H_2S відбувається і при взаємодії елементного Сульфуру з вуглеводнями. Вміст H_2S , а також вільного Сульфуру в паливі, зважаючи на їх високу активність, є неприпустимим і контролюється спеціальною пробою на присутність H_2S , за допомогою індикаторного свинцевого

папірця і проби на мідну пластинку, що показує наявність в паливі Сульфуру і активних сульфурвмісних сполук.

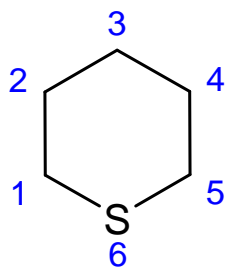
Меркаптани (R-S-H) містяться в основному в бензинових і газових фракція. Іноді їх вміст у нафті може коливатися від 0,1 до 15 % від суми СВС, а часом їх вміст в легких фракціях нафти може бути понад 70 %. Метилмеркаптан (метантиол) – газ з температурою кипіння 5,9°C, етилмеркаптан і більш високомолекулярні гомологи – рідини, нерозчинні у воді. Дані сполуки мають неприємний запах, і це їх властивість використовується в практиці комунального газопостачання для попередження про несправність газових ліній. Наприклад, меркаптани додають до побутового газу в якості одоранту. Меркаптани нафти добре вивчені. З російської та зарубіжної нафти виділено багато індивідуальних сполук цього класу, включаючи первинні, вторинні, третинні і моноциклічні меркаптани з числом вуглецевих атомів від C₁ до C₅. При нагріванні до 300°C меркаптани утворюють сульфіді з виділенням H₂S, а при більш високій температурі розкладаються на H₂S і відповідний ненасичений вуглеводень:



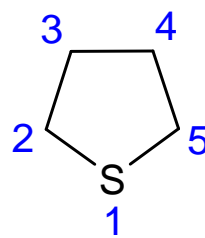
Меркаптани викликають корозію, особливо кольорових металів, сприяють смолоутворення в крекінг-бензині, дають нафтопродуктам неприємний запах і тому є дуже шкідливими домішками до товарних продуктів. Виявлена наступна закономірність: меркаптановий Сульфур в нафтах і газоконденсатах зосереджений головним чином в головних фракціях.

Елементний Сульфур, H₂S і меркаптани - найбільш небажані складові частини нафти; їх слід повністю видаляти в процесах очищення. Аліфатичні сульфіді (R-S-R) або тіоалкани являють собою рідкі речовини з неприємним запахом. Сульфіді C₂-C₇ мають низьку температуру кипіння (37-150°C) і при перегонці нафти потрапляють в

бензиновий дистилат. Вміст сульфідів в бензині, гасі, дизельному паливі становить від 50 до 80% від суми всіх СВС в цих фракціях. Сульфіді також добре вивчені, виділено та ідентифіковано понад 180 аліфатичних сульфідів. За хімічними властивостями сульфіді є нейтральними речовинами, які не реагують з лугами, добре розчиняються в сульфатній кислоті, окиснюються до сульфонів під впливом сильних окиснювачів. При 400°C і вище сульфіді розкладаються на H_2S і ненасичені вуглеводні. У деяких зразках нафти були ідентифіковані дисульфіді (R-S-S-R'), вони при нагріванні виділяють Сульфур, H_2S і меркаптан. Моноциклічні сульфіді, присутні в нафті, - це насичені п'яти - або шестичленні гетероцикли з атомом Сульфуру в кільці:



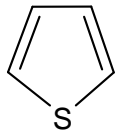
Пентаметиленсульфід



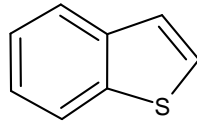
Тіофан

Циклічні сульфіді з металами не реагують і більш термічно стійкі, ніж сульфіді з відкритим ланцюгом. З нафти виділено близько 20 індивідуальних моноциклічних сульфідів, в основному метильних і поліметильних похідних тіофана. Тіоалкани містяться переважно у парафіністих нафтах, а циклічні - в нафтенових і нафтенароматичних. Тіофен і його гомологи-рідини з характерним запахом, за фізичними і хімічними властивостями схожі з ароматичними вуглеводнями. Вони були виявлені у фракціях первинної перегонки нафти і в продуктах високотемпературної переробки нафти. Поліциклічні СВС присутні в гасових і дизельних фракціях, в легких масляних дистилатах.

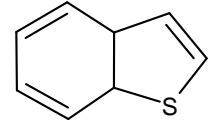
Найбільш вірогідними типами високомолекулярних СВС є сполуки з наступними основними структурними елементами [8]:



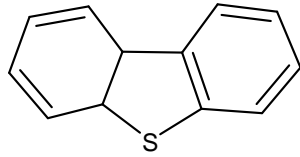
тіофен



бензотіофен



2,3-дигідробензотіофен



Дибензотіофен

1.3 Основні методи видалення сульфурорганічних сполук з вуглеводневої сировини

В останні роки в світі вводяться все більш жорсткі стандарти по обмеження вмісту сульфурорганічних сполук в моторних паливах. Так, згідно з вимогою Євро-4, вміст Сульфуру в бензині і дизельному паливі не повинен перевищувати 50 ppm

Таблиця 1.2 Вимоги, що висуваються до якості товарних бензинів

Показники	Євро-2	Євро-3	Євро-4	Євро-5
Максимальний вміст, %				
Бензолу	5,0	1,0	1,0	1,0
Сульфуру (ppm)	0,050(500)	0,015(150)	0,005(50)	0,001(10)
Ароматичних вуглеводнів	-	42	35	35
Олефінових (ненасичених) вуглеводнів	-	18	14	14
Оксигену	-	2,3	2,7	2,7

Таблиця 1.3 Вимоги, що висуваються до фракційного складу товарних бензинів

Фракційний склад				
Показники	Євро-2	Євро-3	Євро-4	Євро-5
До 100 °С пергоняється, %, не менше	-	46	46	46
До 150 °С пергоняється, %, не менше	-	75	75	75
Тиск насиченого пару, кПа, не менше	-	60	60	60
Наявність миючих присадок	-	Обов'яз.	Обов'яз.	Обов'яз.

Негативні сторони присутності сульфурвмісних сполук в нафті :

- викиди сульфурорганічних сполук в атмосферу з двигунів;
- корозія апаратури;
- підвищена схильність до смолоутворення крекінг-бензинів;
- отруєння каталізаторів, що застосовуються в процесах вторинної переробки.

Позитивні сторони – сульфурорганічні сполуки використовуються для добування:

- алканхлорсульфонових кислот з поверхневою активністю і здатністю до піноутворення;
- багатофункціональних присадок;
- флотацийних реагентів;
- одорантів;
- лікарських засобів.

Способи видалення сульфурорганічних сполук діляться на:

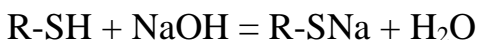
- а) способи, пов'язані з руйнуванням сульфурорганічних сполук і видаленням їх з палив;

б) способи селективного вилучення сульфурорганічних сполук з одночасним очищенням нафтових фракцій.

Основні процеси десульфування вуглеводневих фракцій:

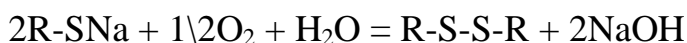
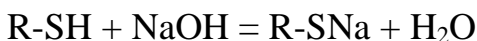
- а) залуження;
- б) демеркаптанізація;
- в) гідроочистка;
- г) окиснювальне знесульфування;
- д) екстракційні та адсорбційні методи.

Залуження полягає в обробці нафти або нафтопродукту розчином лугу, в результаті чого органічні кислоти перетворюються в солі, при цьому також частково видаляються меркаптани у вигляді меркаптидів:



Використовується 10%-й розчин NaOH, у міру його спрацьовування додається нова порція лугу. Температура процесу визначається типом нафтопродукту: для скрапленого газу – 20-30°, бензину 40-50°, гасу 60-70°, дизельного палива 80-90°. При більш низьких температурах утруднюється відстій лугу, утворюється емульсія. Недолік – безповоротна витрата лугу і пов'язані з цим екологічні проблеми.

Демеркаптанізація – каталітичний процес окиснення меркаптанів. Наприклад, широко використовується процес "Мерокс", розроблений для легких фракцій і легких нафтопродуктів. Каталізатор – розчин органічних солей кобальту в лугу.



Процес призначений для очищення зрідженого газу, бензину і гасу до залишкового вмісту меркаптанів 5 мг \ кг, потужність установок 2-6 млн. т на рік.

1.4 Методи окиснювального знесульфуровування вуглеводневої сировини

Окиснювальне знесульфуровування в рідкій фазі полягає в переводі сульфідного Сульфуру в сульфонової з подальшим видаленням різними способами (екстракцією полярними розчинниками або адсорбцією). Окиснювальні методи можна застосовувати для очищення як легких нафтових фракцій, так і середніх і важких дистилятів. Найбільш поширеним окиснювачем є H_2O_2 , який використовується в поєднанні з сполуками перехідних металів для підвищення його окисної здібності.

В даний час актуальним завданням є розробка технологій знесульфуровування, що характеризуються:

1) меншим в порівнянні з існуючими технологіями ступенем шкідливого впливу на навколишнє середовище, зокрема, зниженням об'ємів рідких стоків і викидів в атмосферу,

2) поліпшенням економічних параметрів процесів окисної демеркаптанізації, пов'язаних з втратами легких фракцій у формі пари, що відходять з відпрацьованим повітрям і спалюються на факелі,

3) відсутністю негативного впливу на інші параметри сировини, зокрема, зниженням октанового числа бензинових фракцій вторинних процесів і цетанового числа дизельних фракцій.

Заслужують уваги наступні розробки різних варіантів окисного знесульфуровування в рідкій фазі:

1. Застосування двухфазної системи з міжфазним переносником, які представляють собою зв'язані з залізом тетраамідомакроціклічні ліганди. Реакцію проводять в слабколужному середовищі з використанням третбутанола. Метод дозволяє видалити після додаткової обробки силікагелем до 75% Сульфуру.

2. Використання системи $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 30\% \text{H}_2\text{O}_2 +$ оцтова кислота дозволяє знизити при 70°C за 1 год вміст Сульфуру в модельній суміші що містить дибензотіофен і 4,6-диметилдобензотіофен, з 1100 до 40 ppm (Після додаткової екстракції).

3. Для окисного знесульфурування легкого газойля з вмістом Сульфуру 1,35%, вакуумного газойля з вмістом Сульфуру 2,17% і модельних сульфурорганічних сполук - похідних тіофену, бензо- і дибензотіофена ефективна суміш H_2O_2 і мурашиної кислоти, що дозволяє знизити вміст Сульфуру до 0,01 мас.% після екстракції ДМФА.

4. Використання системи 2-метилпропіональдегід/кисень за відсутності металевого каталізатора дозволяє знизити вміст Сульфуру в дизельній фракції з 448 ppm до 77 ppm (в поєднанні з екстракцією полярним розчинником). Після пропускання окисненого палива через колонку з силікагелем вміст Сульфуру знижується до 30 ppm.

5. Високу активність в окисненні сульфідів дизельної фракції 30%-м пероксидом водню виявляють пероксокомплекси молібдену, що містять в координаційній сфері в якості лігандів молекули сульфоксиду. Максимальна глибина перетворення сульфідів в сульфоксиди - 78%, якщо в якості джерела металу використовувався нафтенат молібдену. Недолік – втрата каталізатора через його часткове розчинення в органічній фазі.

6. Добрі результати в знесульфуруванні дизельних фракцій дає застосування системи з H_2O_2 і органічної кислоти - мурашиної або оцтової, з подальшою екстракцією продуктів ацетонітрилом. Так, проведення окиснення при 50°C забезпечує видалення до 92% Сульфуру. Проста екстракція ацетонітрилом без попереднього окиснення не дозволяє видалити більше 45% Сульфуру, при цьому також екстрагується і частина ароматичних вуглеводнів. Швидкість окиснення дибензотіофена до сульфону зростає з підвищенням температури, при 20°C за 90 хв. залишається неокисненим до 70% дибензотіофена, а при 80° – тільки 6%. Однак таку підвищену температуру використовувати не рекомендується, оскільки при цьому окиснюється багато корисних

компонентів палива. Мурашина кислота чинить більший вплив на окиснення, ніж оцтова.

7. Поєднання окиснення і подальшої екстракції ефективно при очищенні дизельної фракції дією 30% H_2O_2 в присутності гетерогенного каталізатора WO_x/ZrO_2 (15% вольфраму). Проведення окиснення при 40°C з наступною екстракцією полярним розчинником дозволяє знизити вміст Сульфуру з 320 до 90 ppm.

8. Добрих результатів можна досягти п'ятикратною екстракцією сумішшю 70% ДМФА і 30% H_2O_2 в присутності комплексу $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}$. В цьому випадку вміст Сульфуру знижується з 400 до 25 ppm.

9. Ефективним також є використання гетерогенних каталізаторів окиснення. Так, молібденові кислоти, нанесені на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дозволяють знизити вміст Сульфуру в дизельній фракції до 10 ppm. При цьому зростання кислотності оксиду алюмінію підвищує ефективність знесульфурування.

10. Вивчення кінетики окиснення нафтової фракції сумішшю мурашиної кислоти і H_2O_2 і четвертинної амонієвої солі в якості міжфазного переносника показало, що реакція має псевдо-перший порядок по субстрату. При цьому сіль може переносити полярний фрагмент окиснювача $[\text{HCOO}^-]$ в неполярну органічну фазу; в процесі перенесення утворюється комплекс $[\text{HCOO-Q-x}]$, який зменшує полярність окиснювача і енергію активації процесу.

Таблиця 1.4 Кращі досягнуті результати

№	Окиснювальна система	Вихідна нафтова фракція	Вміст Сульфуру після знесульфування
1	H_2O_2 , CH_3COOH	Дизельна фракція	40ppm
2	H_2O_2 , $HCOOH$	Вакуумний газойль	100ppm
3	2-метилпропіональдегід/кисень	Дизельна фракція	77ppm
4	30 % H_2O_2 + $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]$ [$H_2NaPW_{10}O_{36}$]+екстракція	Дизельна фракція, прямогонний газойль	10ppm
5	Екстракція системою 70% ДМФА + 30% H_2O_2 , комплекс $Ru(NH_3)_5(H_2O)$	Модельна дизельна фракція	25ppm

1.5 Види окисників для окиснювального знесульфування

1.5.1 Органічні надкислоти

Надкислоти є дуже потужними окиснювачами і здатні окиснювати сполуки Сульфуру. Ці сполуки мають високу реакційну здатність і корозійну активність, і з цієї причини можливе їх утворення в реакційній суміші в наслідок реакції перекису водню і карбонової кислоти, в загальному випадку мурашиної або оцтової кислоти. Перші дослідження були засновані на прямому використанні надкислот при окисненні сполук Сульфуру.[13] Однак кількість використовуюваного окиснювача була дуже великою в порівнянні з видаленим Сульфуром; внаслідок цього ця процедура виявилася економічно не вигідною. З цієї причини було необхідно додавання каталізаторів, які можуть підвищити ефективність окиснення сполук Сульфуру. Найбільш поширеним варіантом є використання солей перехідних металів, і зокрема солей вольфраму [14], які дуже активні і селективні при окисненні сполук Сульфуру надкислотами. Модифіковане активоване вугілля також є каталізатором цієї реакції. У присутності активованого вугілля з карбоновими групами з палива видаляється більше Сульфуру

(>95%), ніж в їх відсутності (60 %). Другий варіант полягає у використанні солей перехідних металів, таких як Co або Fe, які здатні утворювати радикали з надкислот ($\text{RCOOO}\cdot$); ці радикали дуже реакційноздатні і мають високу окиснювальну здатність. [15,29]

Надкислоти та їх розчинники (коротколанцюгові карбонові кислоти), що використовуються в цих реакціях, є високополярними і утворюють в реакторі дві незмішувані рідкі фази. З цієї причини існує деяке обмеження масопереносу між паливом і полярною фазою, що містить окиснювач. Відповідно, були проведені деякі дослідження з використання сполук з фазовим перенесенням. Наявність сполуки для фазового перенесення полегшує перенесення продуктів і реагентів на межі полярності-аполярності, помітно збільшуючи масоперенос через міжфазу. [16,17]

1.5.2 Органічні гідропероксиди

Друга група окиснювачів, заснована на використанні органічних гідропероксидів. Найбільш важливою її перевагою є проста конструкція реактора, що дозволяє застосовувати систему з нерухомим шаром. Найбільш широко використовуваним гідропероксидом є т-бутилгідропероксид (ТБГП). Процес окиснювального знесульфуровування на основі цього окиснювача був запатентований Lyondell Chemicals і EniChem/UOP. Процес Lyondell використовує екстракцію для сепарації сульфону, в той час як EniChem/UOP видаляє сульфони шляхом адсорбції. Основним недоліком є висока вартість т-бутилгідропероксиду і обробка відходів побічного т-бутилового спирту, а також обробка відходів сульфону. Вони припускають використання бутилового спирту в якості потенційної сполуки, що підвищує октанове число бензину. Ще одним важливим недоліком є низька кількість активного кисню на одиницю маси (17-10%). З цієї причини транспортування цієї сполуки є дуже дорогим, і, як наслідок, рекомендується встановити установку окиснення вуглеводнів для отримання гідропероксидів зі збільшенням капітальних витрат.

Окиснення сполук Сульфуру органічними гідропероксидами відбувається за наявності каталізаторів. Активним центром цих каталізаторів є перехідний метал у високому ступені окиснення з кислотністю Льюїса, такий як: Mo(IV), Ti(IV), V(V), W(IV) і т. д. Більшість досліджень було зосереджено на молібденових каталізаторах вони зазвичай використовували гетерогенні Mo/Al₂O₃ каталізатори. Однак молібден, як правило, вилугується в реакційне середовище, де каталізатори не дуже стабільні, і основна частина каталітичної активності зумовлена розчинним молібденом. [18] Таким чином, наприклад, більш стабільні каталізатори Co/Mn, Ti-SiO₂, або Ti-MCM - були запропоновані. Найкращі результати були отримані з титановими каталізаторами, а їх силілювання підвищує їх активність і термін використання.

Хоча найбільш часто використовуваним гідропероксидом є т-бутилгідропероксид, інші нафто-розчинні алкілпероксида також були випробувані. Їх реакційна здатність при окисненні сполук Сульфуру наступна: пероксид циклогексанону > трет-амілгідропероксид > трет-бутилгідропероксид. Пероксид циклогексанону утворюється в результаті реакції з пероксидом водню, і робить його менш конкурентоспроможним у порівнянні з іншими гідропероксидами, які утворюються в результаті автоокиснення вуглеводенів. [19]

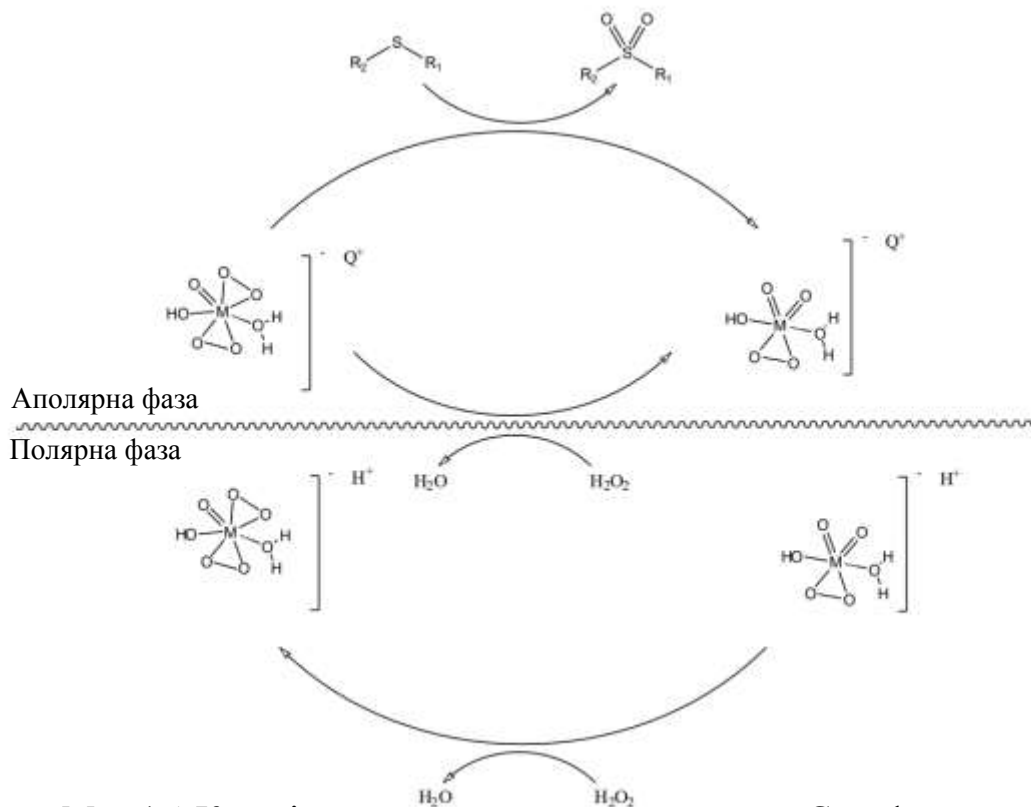
1.5.3 Пероксид гідрогену

Кращім кандидатом як окиснювача є пероксид водню. Він має високу кількість активного кисню на одиницю маси (47%). Це комерційний продукт, який часто використовується на промисловому рівні, і дає тільки воду в якості побічного продукту.[20] Для щоб пероксид водню ефективно окиснював сполуки Сульфуру необхідно використовувати каталізатор.

Перші роботи по окиснювальному знесульфуруванню з пероксидом водню пов'язані з використанням фотосенсибілізатора. Ця сполука збуджується під дією світлового випромінювання, а потім активує сполуки Сульфуру, і ці збуджені сполуки

потім окиснюються пероксидом водню. Особливо ефективний бензофенон.[21] В цих умовах також була досягнута десульфуризація товарної легкої нафти, і вміст Сульфуру було знижено з 0,2 до 0,05 мас. % при 48-годинному фотоопроміненні. Але тривалий час реакції робить цей процес непридатним на промисловому рівні.

Друга група каталізаторів заснована на солях перехідних металів з високими ступенями окиснення та з кислотністю Льюїса.[18] Працюючи в цих умовах реакції, час реакції може бути зменшено до 2 год. і нижче однак цей час реакції все ще занадто великий, щоб бути інтегрованим в нафтопереробний завод. Основна проблема пов'язана з наявністю двох реакційних фаз: оливої фази з сполукою Сульфуру і полярної фази, що містить окиснювач (H_2O_2), який не розчинний в оливої фазі. З цієї причини деякі автори вивчали використання каталізаторів фазового перенесення.[22] Наявність агента фазового перенесення полегшує перенесення продуктів і реагентів на полярно-аполярній межі поділу, помітно збільшуючи масоперенос через міжфазу. Така



Мал 1.1 Каталітичний цикл окиснення сполук Сульфуру.

реакція двофазного окиснення відповідає циклу, показаному на мал 1.

У полярній фазі попередник каталізатора швидко окиснюється H_2O_2 . Отримана пероксо-сполука переноситься в аполярну фазу шляхом іонного обміну $\text{h}^+\text{-Q}^+$ з фазовим переносником (Q^+). Пероксо-сполука в аполярній фазі окиснює тіоетери в сульфони, які потім можуть бути регенеровані на межі поділу рідина-рідина з H_2O_2 або перенесені в полярну фазу, де вступають в реакцію з пероксидом водню. Потім отримані сульфони переносяться в полярну фазу через розчинність сульфонів в полярному розчині, що призводить до утворення полярної фази, вільної від Сульфуру. Але все ж обмеження масопереносу роблять цю реакцію занадто повільною для промислового використання, тому були вивчені деякі дуже цікаві підходи, включаючи використання мікроемульсій мікроструктурованих реакторів. в обох випадках відстані між основним об'ємом і міжфазою значно зменшується. В результаті уникаються обмеження масопереносу. [23]

В ідеальних системах використовуються гетерогенні каталізатори. В наслідок цього, зусилля були спрямовані на розробку процесів з використанням високоефективних і придатних для вторинної переробки каталізаторів, які забезпечують більш високий ступінь використання атомів і мінімізують рівень забруднення з використанням більш екологічно чистих інгредієнтів. За останні кілька років селективне окиснення сульфурвмісних сполук H_2O_2 проводилося з використанням великої кількості твердих окисно-відновних каталізаторів: Ti, V, W, Mo, Co/Mn, Ag, Au, Re[24].

1.5.4 Іонні рідини

В останні роки було запропоновано проводити десульфуризацію різних моторних палив шляхом екстракції іонними рідинами (ІР). [19] Було виявлено, що іонні рідини, які містять іони $\text{Cu}(\text{I})$ і $\text{Ag}(\text{I})$ особливо ефективні через їх схильність утворювати п комплекси з похідними тіофену. Цікавим прикладом є застосування ІР, отриманих

реакцією 1-бутил-3-метилімідазолій хлоридом (БМІмСl) з безводним порошкоподібним CuCl що, містить CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , і Cu_3Cl_4^- аніони, стійкі до впливу вологи і повітря, для десульфуризації модельного палива.[25] Ці системи показали високу десульфуруючу активність для бензину; наприклад, іонна рідина БМІмCu₂Cl₃ екстрагувала 23% сполук Сульфуру, в той час як БМІмBF₄ екстрагував не більше 11%. Потужні комплексоутворюючі речовини, розчинені в бензині, перешкоджають виділенню сполук Сульфуру за допомогою ІР.

Дослідження здатності 1,3-диметилімідазолію диметилфосфата [ММІМ][ДМФ] і 1-бутил-3-метилімідазолій дибутилфосфата [БМІМ][ДБФ] для вилучення Сульфуру з дизельного палива в широкому діапазоні концентрацій Сульфуру показано, що розчинність дибензотіофену і бензотіофену у водних розчинах ІР при 25°C змінюється в наступному порядку: [БМІМ][ДБФ] > [ЕМІМ][ДЕФ] > [ММІМ][ДМФ]. Тому дибензотіофен більш розчинний, ніж бензотіофен.[26] З вивчених ІР найбільш зручним для десульфуризації дизельного палива виявився [ЕМІМ][ДЕФ], який більш реакційно здатний з Сульфуром, погано розчинний в паливі і незначно впливає на інші властивості палива. Становить інтерес використання в десульфуризації бензинів ІР, синтезованих з органічних кислот (мурашиної, оцтової і бензойної) і азотистих основ (аніліну, піперидину і діетиламіну) . Після трьох окремих екстракцій бензину каталітичного крекінгу зі згаданими вище ІР вміст Сульфуру в останньому знизився з 240 до 30 ppm, а вміст ароматичних вуглеводнів - з 26 до 14 %. Іонні рідини можуть бути регенеровані шляхом обробки екстракту надлишком низькокиплячих парафінів і багаторазово використані для десульфуризації. Високий ефективність ІР при десульфуризації дизельного палива була продемонстрована на прикладі ІР, що містять 1-бутил-3-метилімідазолій як катіон і тетрафторборат, гексафторфосфат, етилсульфат і диметилфосфат. Запропонована технологічна схема, що включає етапи екстракції і регенерації ІР, дозволяє знизити вміст Сульфуру в дизельному паливі з 500 до 10 ppm.

Як правило, самі ІР за відсутності окиснювачів не забезпечують високого ступеня видалення Сульфуру.[27] наприклад, іонна рідина [ГМІм]BF₄ здатна видаляти тільки 6% Сульфуру, але в присутності пероксиду водню дала видалення Сульфуру 65, 70 і 93% при 70, 80 і 90 °С відповідно і виявилася перспективним методом десульфуризації. Цей ефект може бути пов'язаний з аналогічною полярністю між алкенами, ароматичними речовинами і сполуками Сульфуру, і видалення Сульфуру поліпшується, збільшуючи полярність Сульфуру, окиснюючи сульфурвмісні сполуки до відповідних сульфоксидів і сульфонів. Однак, коли використовуються тільки іонні рідини дуже високе співвідношення H₂O₂/S є необхідним для досягнення цих рівнів видалення Сульфуру. Цього недоліку можна уникнути за допомогою каталізаторів: органічних кислот Брьонстеда, фотокаталізаторів, пероксо-комплексів вольфраму і молібдену, молібдату натрію оксиду ванадію, залізного каталізатора або фосфовольфрамової кислоти, які можуть видаляти більшу частину Сульфуру при низькому співвідношенні Сульфуру з пероксидом водню. Цей висновок свідчить на користь поєднання каталітичного окиснення і екстракції. [28]

Висновок до розділу

В розділі розглянуті основні види гетероатомних сполук що містяться в нафті та продуктах її переробки, наведені їх властивості. Більш детально розглянуто сульфурорганічні сполуки нафти. Наведені основні способи знесульфурування нафти, також наведені способи безпосередньо окиснювального знесульфурування. Розглянуто окисники що можуть бути використані в процесах окиснювального знесульфурування.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ РОЗЧНУ ДОДЕЦИЛМЕРКАПТАНУ В ГАСІ

Для дослідження каталітичних систем процесу безлужної окиснювальної демеркаптанізації в якості сульфурвмісної речовини був обраний додецилмеркаптан. Процес окиснення протікає в умовах проведення окиснювальної демеркаптанізації. В якості органічного середовища використовувалася фракція гасу з температурою кипіння вище 125°C . Окиснювачем був кисень повітря, інертним середовищем виступає азот.

2.1 Основні властивості вихідних речовин і реагентів які застосовуються в роботі

Гас

Фізико-хімічні властивості. Горюча суміш рідких вуглеводнів (від C_8 до C_{15}) з температурою кипіння в інтервалі $150\text{-}250^{\circ}\text{C}$, прозора, безбарвна (або трохи жовтувата), трохи масляниста на дотик, одержана шляхом прямої перегонки або ректифікації нафти. $\rho = 0,78\text{-}0,85\text{ г/см}^3$ (при 20°C), в'язкість $1,2\text{-}4,5\text{ мм}^2/\text{с}$ (при 20°C), температура спалаху $28\text{-}72^{\circ}\text{C}$, теплота згоряння близько 43 МДж/кг .

Додекантіол-1 (додецилмеркаптан) ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвна рідина; $M = 202\text{ г/моль}$, $\rho = 0,8453\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = -8^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 277,3^{\circ}\text{C}$, нерозчинний у воді, розчинний у етиловому спирті і діетиловому етері. Вдихання впродовж багатьох днів $0,01\text{ мг/л}$ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ порушує розумову діяльність.

Кислота соляна (HCl)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвний газ; $M = 36,46\text{ г/моль}$, $\rho = 1,639\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = -114,2^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = -85,08^{\circ}\text{C}$, розчинна в етанолі, діетиловому етері, бензолі.

Йод (I₂)

Фізико-хімічні властивості. Фіолетово-чорний, ромбічний з металевим блиском; $M = 253,81$ г/моль, $\rho = 4,940$ г/см³, $t_{\text{пл}} = 113,6^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 185,5^{\circ}\text{C}$, розчинний в етанолі, діетиловому ефірі, хлороформі, розчині йодиду калію у воді.

Йод отруйний. Смертельна доза становить 3 г. Викликає ураження нирок і серцево-судинної системи. ГДК йоду у воді 0,125 мг/дм³, повітрі 1 мг/м³.

Йодид калію (KI)

Фізико-хімічні властивості. Йодид калію – безбарвні або білі кубічні кристали; $M = 166,00$ г/моль, $\rho = 3,115$ г/см³, $t_{\text{пл}} = 686^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1320^{\circ}\text{C}$, розчинний в етанолі, воді, мало розчинний в діетиловому ефірі.

Оцтова кислота (CH₃COOH)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвна прозора рідина з різким запахом. Для безводної ("крижаної") оцтової кислоти $t_{\text{пл}} = 16,64^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 117,8^{\circ}\text{C}$. Змішується з багатьма розчинниками, добре розчиняє органічні сполуки, в ній розчиняються гази HF, HCl, HBr, HI і ін., гігроскопічна.

Пари оцтової кислоти подразнюють слизові оболонки верхніх дихальних шляхів. Крижана оцтова кислота має концентрацію, близьку до 100%, при попаданні на шкіру і поверхню слизових оболонок викликає розвиток коагуляційного некрозу тканин. Смертельна доза в організмі людини-приблизно 20мл. ГДК = 0,06 мг/м³.

Бромід калію (KBr)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвні або білі блискучі кристали або дрібнокристалічний порошок без запаху. Розчинний у воді, малорозчинний в спирті.

Бромат калію (KBrO₃)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвні кристали, добре розчинні у воді, слабо розчинні в етанолі.

Ізопропіловий спирт ((CH₃)₂CHOH)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвна рідина; M = 60,09 г/моль. Змішується з водою і органічними розчинниками у всіх співвідношеннях; утворює з водою азеотропну суміш. Шкідливо впливає на центральну нервову систему. ГДК парів ізопропілового спирту в повітрі робочої зони 10мг/м³.

Тіосульфат натрію (Na₂S₂O₃ × 5H₂O)

Фізико-хімічні властивості. Безбарвні кристали моноклінної структури; M = 248,17 г/моль, ρ = 1,715 г/см³, t_{пл} = 48,5°C, розчинний у воді, не розчинний в етанолі, реагує з кислотами.

Повітря

Фізико-хімічні властивості. Природна суміш газів, основну частину складають азот (≈ 79% об.) і кисень (≈ 21% об.); M = 28,98 г/моль, ρ = 1,2041 г/см³ (сухе повітря при t = 20°C), t_{кип} = -190°C, розчинність в воді 29,18 см³/л.

Азот (N₂)

Фізико-хімічні властивості. При нормальних умовах азот – це безбарвний газ, не має запаху, мало розчинний у воді (2,3 мл/100г при t = 0°C, 1,5 мл/100г при t = 20°C, 1,1 мл/100г при t = 40°C, 0,5 мл/100г при T = 80 C), ρ = 1,2506 кг/м³ (за н. у.).

У рідкому стані (t_{кип} -195,8°C) – безбарвна, рухлива, як вода, рідина. Густина рідкого азоту 808кг/м³. При контакті з повітрям поглинає з нього кисень.

2.2 Методика проведення експерименту

Окиснення додекантіолу проводилося за атмосферного тиску під дією повітря на установці періодичної дії (барботажний реактор з роторною мішалкою) в присутності гетерогенного гранульованого каталізатора на основі ІР.

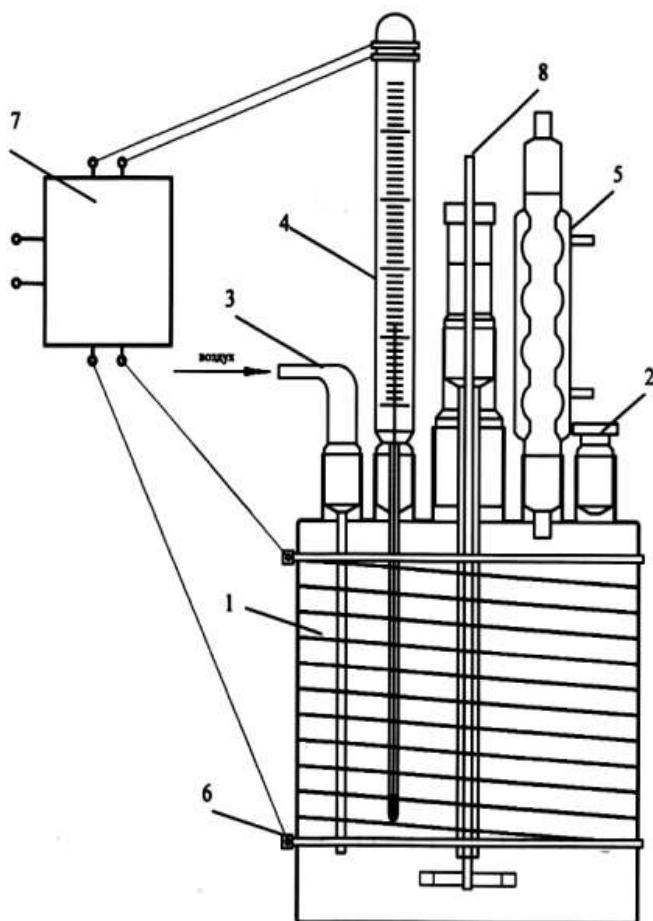
При проведенні експерименту в реактор періодичної дії (5-горлова колба об'ємом 120мл) завантажувалося 70мл розчину додецилмеркаптану в гасі необхідної концентрації. Потім в реактор засипався каталізатор. Після досягнення заданої температури ($t = 100^{\circ}\text{C}$) в реактор подавалося повітря. Цей момент брався за початок реакції.

Впродовж реакції через певні проміжки часу (кожні 15 хвилин) припинялася подача повітря. Відразу після припинення подачі пробовідбірником відбиралися 2 паралельні проби, в яких аналітичним методом (йодометричне титрування) визначався вміст меркаптанового Сульфуру. Після закінчення досліду вимикалися послідовно подача повітря, обігрів і реакційна маса вивантажувалася з реактора.

Опис установки.

Установка періодичної дії (барботажний реактор з мішалкою), представлена на малюнку 2.1, складається з наступних принципових вузлів: окисного реактора (1), системи контролю і регулювання процесу, системи подачі повітря. В якості реактора (1) використовувався скляний циліндричний посудину ємністю 150мл, забезпечений отвором для відбору проб (2), газопідвідною трубкою (3), контактним термометром (4), зворотним холодильником (5). Обігрів реактора здійснювався за допомогою ніхромової спіралі (6). Сталість температури підтримувалося контактним термометром і лабораторним автотрансформатором (ЛАТР) (7). Через повітряний компресор повітря надходило в реактор через газопідвідну трубку.

З реактора парогазова суміш надходила в зворотний зовнішній холодильник, в якому пари вуглеводню конденсувалися і поверталися в реактор.



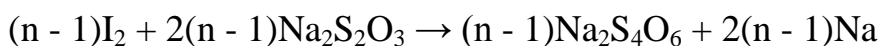
Мал. 2.1 Установка періодичної дії з мішалкою

1 - реактор; 2 - отвір для відбору проб; 3 – газопідвідна трубка; 4 - контактний термометр; 5 - зворотний холодильник; 6 - ніхромова спіраль; 7 - ЛАТР; 8 - роторна мішалка.

2.3 Методики аналізу вмісту сульфурорганічних сполук

Методика аналізу вмісту додекантіолу

Вміст меркаптанового Сульфуру у вуглеводневій фазі визначався методом йодометричного титрування. У колби з притертою пробкою відбиралися дві паралельні проби об'ємом 0,5 мл. В кожену колбу додавалося 2мл 0,02н водного розчину йоду [37] і 1мл хлоридної кислоти концентрацією $\approx 4,7$ мас.%. Приготовані проби витримувалися протягом 5 хвилин в темному місці, після чого надлишок йоду відтитровувався 0,005н водним розчином тіосульфату натрію до повного зникнення забарвлення. Хімізм реакцій цього методу можна представити наступним чином:



Концентрація меркаптану розраховувалася за формулою:

$$C_{\text{RSR}} = \frac{(V_{\text{хол}} - V_{\text{тек}}) \cdot C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{проб}}}$$

де C_{RSR} -концентрація сульфїду, моль / л;

$V_{\text{хол}}$ – об'єм титранта, витраченого на титрування холостої проби, мл;

$V_{\text{тек}}$ – об'єм титранта, витраченого на титрування проби, мл;

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрація розчину титранту, моль/л;

$V_{\text{проб}}$ – об'єм проби що відбирається, мл.

Розрахунок довірчого інтервалу для концентрації сульфїду.

Похибка при визначенні концентрації сульфїду в пробах, становить:

$$\Delta V = 0,02 \text{ мл.}$$

Розрахунок похибки:

$$\Delta C_{12} = \Delta V \cdot \frac{C_{12}}{V_{12}} = 0.02 \cdot \frac{0.02}{2} = 0.0002 \text{ моль / л}$$

Похибка при визначенні концентрації сульфїду в пробах, становить:

$$\Delta V = 0,05 \text{ мл.}$$

Розрахунок похибки:

$$\Delta C_{RSH} = \Delta V \cdot \frac{C_{Na_2S_2O_3}}{V_{\text{проб}}} = 0.05 \cdot \frac{0.005}{5} = 0.0005 \text{ моль / л}$$

Таким чином, загальна похибка при приготуванні проби і її титруванні складала:

$$\Delta C_{RSH} = \Delta C_{RSH(0)} + \Delta C_{12} = 0.0007 \text{ моль / л}$$

Висновок до розділу

В розділі розглянута методика проведення окиснення додецилмеркаптану розчиненого в гасі у барботажному реакторі з роторною мішалкою в присутності каталізатора на основі ІР. Наведені речовини що використовуються в досліді та їх фізико-хімічні властивості. Розглянута методика розрахунку вмісту додецилмеркаптану на основі експериментальних даних.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПІРИДИНІЮ НА БАЗІ SILOCHROME-120 В ЯКОСТІ КАТАЛІЗАТОРА ОКИСНЮВАЛЬНОГО ЗНЕСУЛЬФУРУВАННЯ

На підставі огляду літератури перспективними напрямком дослідження є:

1. Застосування в якості каталізатора комплексу міді з четвертинною амонійною основою піридинієм, іммобілізованої на базі Silochrome-120;
2. Оцінка каталітичної активності і стабільності роботи представленого каталізатора;
3. Підтвердження або спростування потенційної здатності протікання процесу окиснювальної демеркаптанізації на прикладах додекантіолу у в запропонованих умовах, з максимальною конверсією вихідних речовин.

Наочно оцінити каталітичну активність каталізаторів дозволяє метод кінетичного моделювання. Кінетичні дослідження проводилися як однофакторні, що полягають у вивченні поведінки кожного фактора окремо і включають: виділення потрібних; стабілізацію заважають; почергове варіювання факторів, що цікавлять. Вихідні концентрації сульфурвмісних сполук змінювалися в інтервалі від 0,2 моль/л до 0,8 моль/л для здійснення більшої кількості експериментів, тим самим відображаючи повноту протікання реакції, в той час як концентрація каталізатора і температура були постійними в ході експериментів.

3.1 Кінетичні криві при зміні початкової концентрації меркаптану при використанні Cu-вмісного каталізатора на базі Silochrome-120

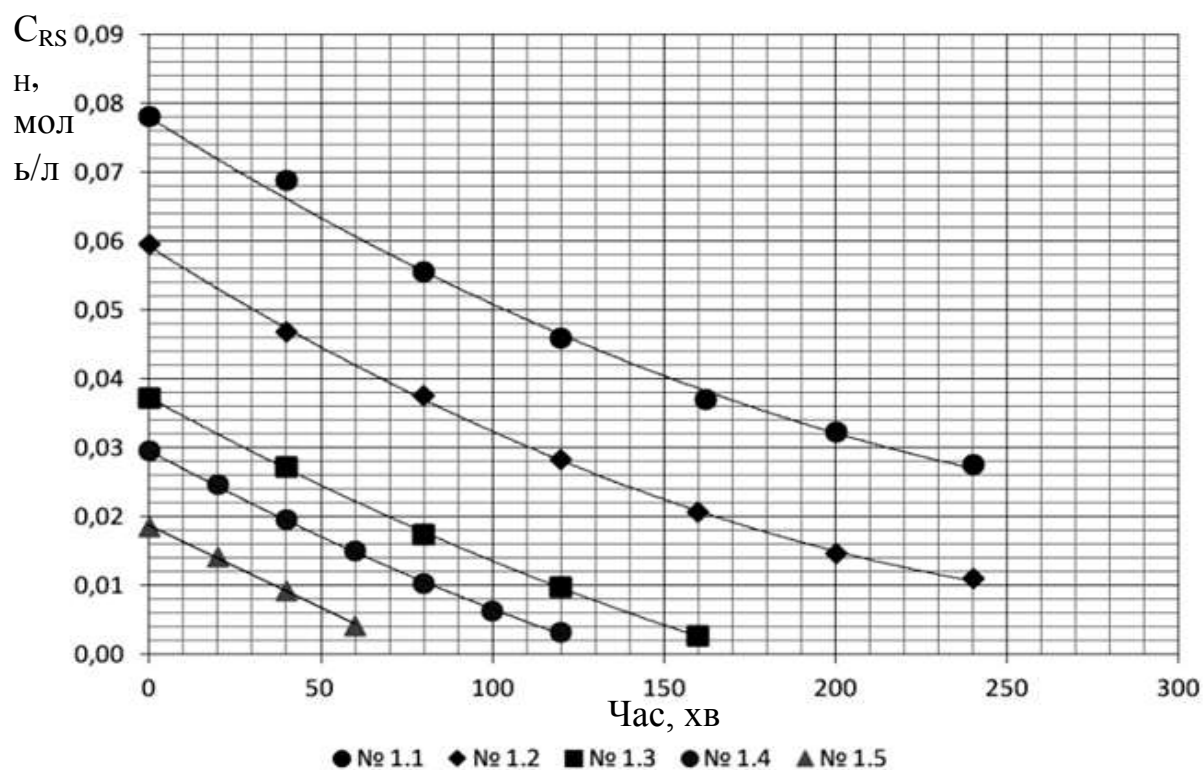
Поставлені серії дослідів при постійній початковій кількості каталізатору, що містить піридинієві фрагменти на підкладці Silochrome-120, і постійній температурі реакції. Початкові умови дослідів представлені в таблиці 5.

Початкові умови експериментів при варіюванні початкової концентрації додецилмеркаптану для каталізатора з піридинієвими фрагментами (П)

Таблиця 3.1 Початкові умови дослідів

Silochrome-120 (II)	№	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
	C_{RSH}^0 , моль/л	0.0780	0.05925	0.0373	0.0296	0.01875
	m_{kt}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	$t^\circ C$	100	100	100	100	100

Отримано кінетичні криві, при варіюванні початкової концентрації



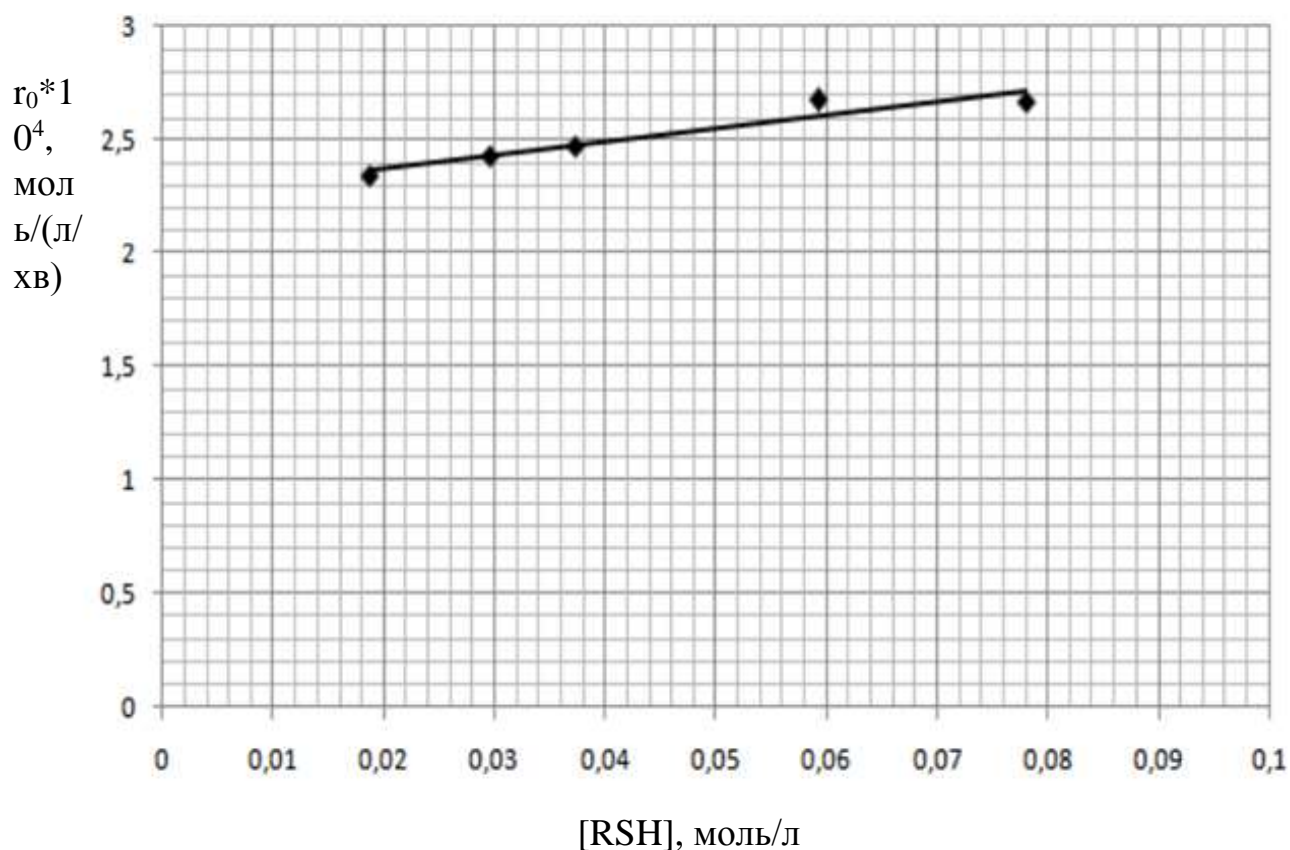
додecilмеркаптану, які представлені на малюнку

Мал. 3.1 Кінетичні криві, отримані при варіюванні початкової концентрації додецилмеркаптану для Silochrome-120 (II)

Відповідно до даних таблиці 5 були отримані залежності швидкостей хімічних реакцій в нульовий момент часу при різній початковій концентрації додецилмеркаптану:

Таблиця 3.2 Залежності швидкостей хімічних реакцій від концентрації

Silochrome-120 (II)	№	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5
	C_{RSH}^0 , моль/л	0,01875	0,0296	0,0373	0,05925	0,0780
	$r_0 \cdot 10^4$, моль/(л/хв)	2,341	2,431	2,471	2,674	2,668



Мал 3.2 Залежність початкової швидкості реакції від концентрації додецилмеркаптану для Silochrome-120 (II)

За результатами проведення реакції окиснення додецилмеркаптану на каталізаторі зі структурними фрагментами піридинію, іммобілізованих на підкладку Silochrome-120, початкова швидкість реакцій в області високої концентрації тіола дорівнює

$r_0 = 2,341 \cdot 10^{-4}$ моль/л·хв. Виходячи з графіку залежності початкової швидкості від концентрацій, на каталізаторі Silochrome-120 (II) спостерігається незначна зміна швидкості до досягненні кінцевого значення, що наближає режим процесу до стаціонарного. Піридинієві структури, таким чином, проявляють високу активність, миттєво взаємодіють з меркаптанами, утворюючи меркаптид-іони. Доречно припустити, що протікання реакцій на каталізаторі з підкладкою Silochrome-120 обумовлено високою дисперсністю носія, доступністю активних центрів і, як наслідок, рівномірністю процесу.

По виду залежності початкових швидкостей від концентрацій на каталізаторі з підкладкою Silochrome-120 спостерігається лінійна залежність зміни концентрації тіолу в часі, що виключає гальмування реакції і відповідає за нульовий порядок по концентрації меркаптану

$$\text{Silochrome-120 (II): } -\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0 \cdot c_{kt} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Однак, з ростом концентрації тіолу первинні кінетичні криві для каталізатора Silochrome - 120 (II) поступово перестають мати лінійний вид. Це може бути обумовлено обмеженою доступністю активних центрів дрібнодисперсного носія при збільшенні концентрації субстрату.

Таким чином, Кінетичний вираз для Silochrome - 120 (II) повинен враховувати рівноважну концентрацію тіолу на поверхні каталізатора:

$$-\frac{d[\text{RSH}]}{d\tau} = k_0 \frac{c_{RSH}}{1 + K \cdot c_{RSH}} \cdot c_{kt} \cdot c_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

В підсумку, лінійна залежність зміни концентрації в часі для малих значень R_{SH} дає підставу припускати, що константа рівноваги K мала, і доданком ($K \cdot C_{RSH}$) можна знехтувати по порівнянні з 1. Отже, з урахуванням вмісту меркаптанів в легенях нафтових фракціях, для низьких концентрацій тіолу можна використовувати наявний Кінетичний вираз.

Грунтуючись на результатах проведених експериментів, можна зробити висновок: каталізатор з піридинієвими структурами є активним і доцільним у використанні. Однозначне судження про вибір Silochrome-120 як силікатного носія для каталізатора на даному етапі аналізу зробити не вдається, оскільки потрібна додаткова перевірка на активність і стабільність гетерогенної системи.

3.2 Визначення стабільності роботи Си-вмісного каталізатора

Економічна доцільність каталізатора перевіряється терміном його служби в процесі використання. Термін служби каталізатора для періодичного процесу визначається кратністю його використання.

Ефективність роботи каталізатора в процесі рідкофазного окиснення сульфурвмісних сполук можна оцінити за допомогою питомої каталітичної активності на одиничний експеримент, а стабільність роботи каталізаторів – за допомогою багаторазового використання однієї і тієї ж наважки каталізатора.

Результати обробки кривих витрачання меркаптану при дворазовому використанні однієї наважки каталізатора на підкладці Silochrome-120(II) показані у таблиці 7.

Таблиця 3.3 Початкова і кінцева концентрація меркаптану при дворазовому використанні однієї наважки каталізатора Silochrome-120(II)

	Silochrome-120(II)	
m_{kt}, Γ	0,2	
Час, хв	$C_{RSH}^0, \text{МОЛЬ/Л}$	$C_{RSH}^{160}, \text{МОЛЬ/Л}$

Дослід 1	160	0,0354	0,0030
Дослід 2	160	0,0373	0,0325

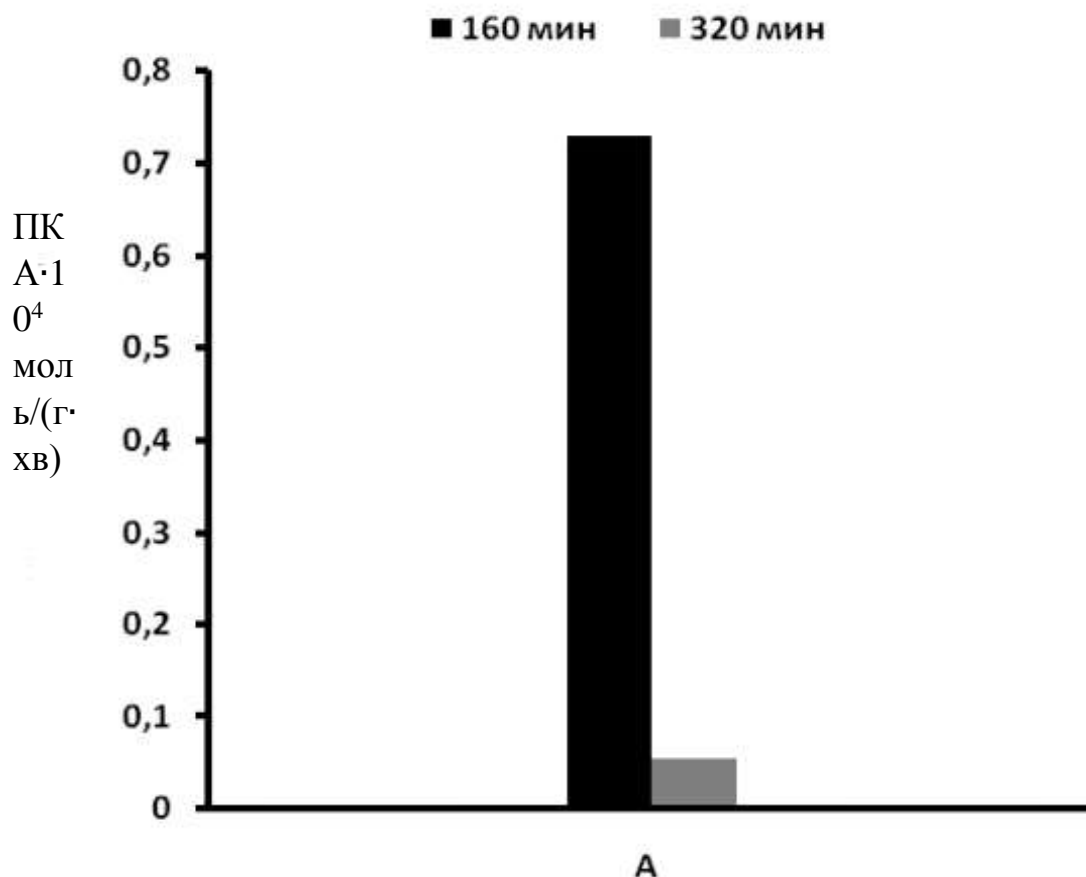
На підставі отриманих даних, проводиться розрахунок питомої каталітичної активності каталізатора на загальний час проведення процесу окиснення меркаптану і на одиничний експеримент за формулою:

$$PKA = \frac{\Delta C \cdot V_{p.m.} [\text{МОЛЬ}]}{m_{kt} \cdot \tau [\text{Г} \cdot \text{ХВ}]}$$

де $\Delta C = C_{RSH}^0 - C_{RSH}^{160}$, $V_{p.m.}$ – об'єм реакційної маси, m_{kt} – маса каталізатора, τ – час процесу. Результати розрахунку представлені в таблиці 8.

Таблиця 3.4 Результати розрахунків

PKA · 10 ⁴ моль/Г · хв	Silochrome-120(II)	Час, хв
	0,729	160
	0,054	320



Мал. 3.3 Питома каталітична активність для Silochrome-120(П)

З наведених на малюнку 3.3 даних випливає, що подальші розробки раціонально вести на базі іншого каталізатора, оскільки каталізатор на базі Silochrome-120 проявляє помітну активність при першому експерименті, але вона різко падає при повторному використанні, як наслідок: каталізатор має найменшу стійкість, стабільністю, і не має перспектив використання у промисловості.

Висновок до розділу

Комплекс міді з четвертинною амонійною основою піридинієм на базі Silochrome-120 показав добрий результат в якості каталізатора процесу окиснювального знесульфування. Сульфурвмісною сполукою виступав додецилмеркаптан. Але при подальшому дослідженні каталізатора було виявлено, що він має низьку стабільність роботи при багаторазовому використанні і вже при другому експерименті, майже не вилучає сульфурвмісні сполуки з досліджуваного розчину. Це свідчить про недоцільність використання досліджуваного каталізатора у промислових масштабах.

ВИСНОВКИ

1. В роботі розглянуті основні види гетероатомних сполук що містяться в нафті та продуктах її переробки, наведені їх властивості. Більш детально розглянуто сульфурорганічні сполуки нафти. Наведені основні способи знесульфурування нафти, також наведені способи безпосередньо окиснювального знесульфурування. Розглянуто окисники що можуть бути використані в процесах окиснювального знесульфурування.

2. Розглянута методика проведення окиснення додецилмеркаптану розчиненого в гасі у барботажному реакторі з роторною мішалкою в присутності каталізатора на основі ІР. Наведені речовини що використовуються в досліді та їх фізико-хімічні властивості. Розглянута методика розрахунку вмісту додецилмеркаптану на основі експериментальних даних.

3. Визначено, що комплекс міді з четвертинною амонійною основою піридинієм на базі Silochrome-120 показує добрий результат в якості каталізатора процесу окиснювального знесульфурування. Але при подальшому дослідженні каталізатора було виявлено, що він має низьку стабільність роботи при багаторазовому використанні і вже при другому експерименті, майже не вилучає сульфурвмісні сполуки з досліджуваного розчину, що свідчить про недоцільність використання досліджуваного каталізатора у промислових масштабах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ

1. Технічний регламент «Щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, судових та котельних палив», затверджений постановою Кабінету Міністрів України № 927 від 1 серпня 2013 р.
2. Эйгенсон А.С., Шейх-Али Д.М. Закономерности компонентно-фракционного и химического состава нефтей. 6. Распределение серы и азота во фракциях сырых нефтей // Химия и технология топлив и масел. – 1988. - № 10. – С. 29-34.
3. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // Рос. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛII. - №4. С.41-52.
4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // Росс. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛII. - С. 32-40.
5. Азизов А.Г., Гусейнова А.Д., Ибрагимова М.Д., Азмамедов Н.Г., Гусейнова И.С., Эйвазов Э.З., Юнусов С.Г. Применение ионных жидкостей в процессе получения высококачественных экологически чистых автомобильных бензинов //Нефтепереработка и нефтехимия. - 2007. - №6. – С. 25-26.
6. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть 2 Деструктивная переработка нефти и газа. –М.: Химия, 1985. – 376 с.
11. Магирамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. – Баку: Изд-во «Баки Университети», 2009. – 660 с.
12. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. –М.: Химия, 2013. – 496 с.
13. Yazu K, Makino M and Ukegawa K, Oxidative desulfurization of diesel oil with hydrogen peroxide in the presence of acid catalyst in diesel oil/acetic acid biphasic system. Chem Lett 33:1306-1307 (2004).

14. Al-Shahrani F, Xiao TC, Llewellyn SA, Barri S, Jiang Z, Shi HH, Martinie G and Green MLH, Desulfurization of diesel via the H₂O₂ oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst. *Appl Catal B-Environ* 73:311-316 (2007).
15. Zhao DS, Ren HW and Li L, Study of oxidative desulfurization of thiophene by phase transfer catalysis. *Chem J Chin Univ-Chin* 28:739-742 (2007).
16. Murata S, Murata K, Kidena K and Nomura M, Oxidative desulfurization of diesel fuels by molecular oxygen. *Abstr Pap Am Chem Soc* 226:U532-U532 (2003).
17. Lu HY, Gao JB, Jiang ZX, Yang YX, Song B and Li C, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis. *Chem Commun*: 150-152 (2007).
18. Sharipov A and Nigmatullin V, Finishing of Diesel Fuel to Remove Sulfur Compounds after Hydrotreating. *Chem Tech Fuels Oils* 41:309-312 (2005).
19. Anisimov A and Tarakanova A, Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russ J Gen Chem* 79:1264-1273 (2009).
20. Campos-Martin JM, Blanco-Brieva G and Fierro JLG, Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. *Angew Chem Int Ed* 45:6962 – 6984 (2006).
21. Shiraishi Y, Hara H, Hirai T and Komasaawa I, A deep desulfurization process for lightoil by photosensitized oxidation using a triplet photosensitizer and hydrogen peroxide in an oil/water two-phase liquid-liquid extraction system. *Ind Eng Chem Res* 38:1589-1595 (1999).
22. Jiang X, Li H, Zhu W, He L, Shu H and Lu J, Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using H₂O₂ as oxidant. *Fuel* 88:431-436 (2009).
23. Li C, Jiang Z, Gao J, Yang Y, Wang S, Tian F, Sun F, Sun X, Ying P and Han C, Ultra-Deep Desulfurization of Diesel: Oxidation with a Recoverable Catalyst Assembled in Emulsion. *Chemistry - A European Journal* 10:2277-2280 (2004).

24. Hulea V, Maciuca A-L, Cojocariu A-M, Ciocan C-E and Dumitriu E, New heterogeneous catalysts for mild oxidation of S-containing organic compounds. *Comptes Rendus Chimie* 12:723-730 (2009).
25. Huang C, Chen B, Zhang J, Liu Z and Li Y, Desulfurization of Gasoline by Extraction with New Ionic Liquids. *Energy Fuels* 18:1862-1864 (2004).
26. Nie Y, Li C, Sun A, Meng H and Wang Z, Extractive Desulfurization of Gasoline Using Imidazolium-Based Phosphoric Ionic Liquids. *Energy Fuels* 20:2083-2087 (2006).
27. Wang J, Zhao D and Li K, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Bronsted acid ionic liquid. *Energy Fuels* 23:3831-3834 (2009).
28. Zhu W, Li H, Jiang X, Yan Y, Lu J, He L and Xia J, Commercially available molybdic compound-catalyzed ultra-deep desulfurization of fuels in ionic liquids. *Green Chem* 10:641-646 (2008).
29. Zhou X, Tan Q, Yu G, Chen L, Wang J and Novaro O, Removal of dibenzothiophene in diesel oil by oxidation over a promoted activated carbon catalyst. *Kinet Catal* 50:543-549 (2009).