

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

Кафедра Химическая и биохимическая инженерия

АБЕТОВ АРМАН АУЭЗУЛЫ

Разработка композиционных составов для извлечения серы и ванадия из нефти
месторождения «Каражанбас»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 7М07110 - «Химические процессы и производство химических
материалов»

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Институт химических и биологических технологий

УДК УДК 66.084.7

На правах рукописи

Абетов Арман Ауэзулы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации	Разработка композиционных составов для извлечения серы и ванадия из нефти месторождения «Каражанбас»
Направление подготовки	7М07110 - «Химические процессы и производство химических материалов»

Научный руководитель,

Д.х.н., профессор

Дисерт Бойко Г.И.

21.06.2021 г.

Рецензент

Д.х.н., профессор

Умерзава Умерзакова М.Б.

16.06.2021 г.

Нормоконтроль

Лектор

Нурсултанов Нурсултанов М.Е

17.06.2021 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

Химическая и биохимическая инженерия

PhD, ассоциированный профессор

Рафикова

Рафикова Х.С.

21.06.2021 г.

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт химических и биологических технологий
Кафедра Химической и биохимической инженерии

7M07110 – Химические процессы и производство химических материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
Химическая и биохимическая
инженерия
PhD, ассоциированный
профессор



Рафикова Х.С.
21.06.2021_г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение магистерской диссертации

Магистранту Абетову Арману Ауэзулы

Тема: Разработка композиционных составов для извлечения серы и ванадия из нефти месторождения «Каражанбас»

Утверждена приказом Ректора Университета №373-М от 26.02.2021 г.

Срок сдачи законченной диссертации 16.06.2021 г.

Исходные данные к магистерской диссертации: *данные полученные в ходе прохождения научно-исследовательской работы магистранта*

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) серосодержащие соединения в нефти*
- б) Методы очистки нефти от серосодержащих соединений и ванадия*
- в) Активированные сплавы алюминия*
- г) Использование активированного сплава алюминия для очистки сырой нефти месторождения «Каражанбас»*

Рекомендуемая основная литература:

1. Javadli, R. & de Klerk, A. Desulfurization of heavy oil // Applied Petrochemical Research. – 2012. p.3-19.

2. Solat Ullah Siddiqui, 1Kashif Ahmed. Methods for desulfurization of crude oil review // Sci.Int. – 2016. p.1169-1173,2016.

3. Priscilla D. S., Samantha K. S.A., Kyriacos Z., Michael S. W. Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels at Elevated Temperatures Using Metal Exchanged Zeolite Y // Ind. Eng. Chem. Res. - 2019. №58 p.19623–19632.

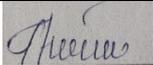
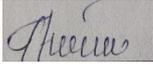
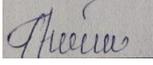
ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

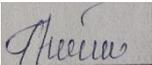
Наименования разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Литературный обзор	15.03.2021	Выполнено
Экспериментальная часть	21.04.2021	Выполнено
Результаты и их обсуждение	29.05.2021	Выполнено

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

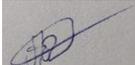
Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литературный обзор	Г.И.Бойко д.х.н., профессор	21.06.2021	
Экспериментальная часть	Г.И.Бойко д.х.н., профессор	21.06.2021	
Результаты и их обсуждение	Г.И.Бойко д.х.н., профессор	21.06.2021	
Нормоконтролер	М.Е. Нурсултанов лектор	17.06.2021г.	

Научный руководитель



Бойко Г.И.

Задание принял к исполнению обучающийся



Абетов А.А.

Дата

21.06.2021 г.

АННОТАЦИЯ

Диссертационная работа состоит из 53 страниц, 4 разделов, 9 рисунков, 7 таблиц, 9 рисунков, 101 литературных источников.

Ключевые слова: сера, сераорганические соединения, деметаллизация, обессеривание, деметаллизация, активированные сплавы алюминия, нефть.

Цель диссертационной работы: разработка метода повышения качества нефти месторождения «Каражанбас» путем уменьшения количества серосодержащих соединений и ванадия, при использовании активированных сплавов алюминия.

Задачи работы: анализ различных методов очистки нефти от серосодержащих соединений и деметаллизации. Разработка и усовершенствование метода обессеривания и деметаллизации нефти месторождения «Каражанбас» с использованием композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества.

Использованные методы и аппаратура: современные инструментальные методы анализа нефти для определения содержания механических примесей, серы и воды до и после обессеривания ТУВС, трубчатая печь.

Полученные результаты и их практическое использование: разработан новый способ обессеривания и деметаллизации сырой нефти месторождения «Каражанбас» с использованием композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества.

В результате экспериментов было выявлено, что при применении композиционных составов, содержащих активированный сплав алюминия и растворители, можно значительно снизить содержание серы и ванадия в сырой нефти.

АНДАТПА

Диссертациялық жұмыс: 53 беттер , 4 бөлімдер , 9 суреттер , 7 кестелер, 101 ақпарат көздері.

Кілт сөздері: күкірт, күкіртті органикалық қосылыстар, күкірттен тазарту, металсыздандыру, активтендірілген алюминий қорытпалары, май.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты: белсендірілген алюминий қорытпаларын қолдана отырып, құрамында күкіртті бар қосылыстардың мөлшерін азайту арқылы «Қаражанбас» кен орнынан алынатын мұнай сапасын жақсарту әдісін жасау.

Жұмыстың міндеттері: күкіртті бар қосылыстардан майды тазартудың әртүрлі әдістерін талдау. «Қаражанбас» кен орнынан мұнайды күкірттен тазарту әдісін жетілдіру және құрамында энергияны сақтайтын заттар бар композициялық композицияларды қолдану.

Пайдаланылған әдістер мен аппаратура: TUVS күкіртсіздендіруге дейінгі және кейінгі механикалық қоспалардың, күкірттің және судың құрамын анықтау үшін майды талдаудың заманауи аспаптық әдістері: түтік пеші.

Алынған нәтижелер және оларды практикалық қолдану: «Қаражанбас» кен орнынан шикі мұнайды күкірттен тазартудың жаңа әдісі әзірленді және құрамында энергияны сақтайтын заттар бар композициялық композициялар қолданылды.

Тәжірибелер нәтижесінде активтендірілген алюминий қорытпасы мен еріткіштері бар композициялық композицияларды қолдану кезінде шикі мұнай құрамындағы күкірт пен ванадийдің құрамын едәуір азайтуға болатындығы анықталды.

ANNOTATION

The dissertation work consists of 53 pages, 4 partitions, 9 pictures, 7 tables, 101 sources.

Key words: sulfur, organosulfur compounds, desulfurization, demetallization, activated aluminum alloys, oil.

The purpose of dissertation: development of a method for improving the quality of oil from the "Karazhanbas" field by reducing the amount of sulfur-containing compounds using activated aluminum alloys.

Objectives of dissertation: analysis of various methods of oil purification from sulfur-containing compounds. Development and improvement of the method for desulfurization of oil from the "Karazhanbas" field using composite compositions containing energy storage substances.

Used methods and equipment: modern instrumental methods of oil analysis to determine the content of mechanical impurities, sulfur and water before and after desulfurization of TUVS: tube furnace.

The results of the work and their practical using: a new method of desulfurization of crude oil from the "Karazhanbas" field using composite compositions containing energy storage substances has been developed and tested.

As a result of experiments, it was revealed that when using composite compositions containing an activated aluminum alloy and solvents, it is possible to significantly reduce the content of sulfur and vanadium in crude oil.

СОДЕРЖАНИЕ

Нормативные ссылки	10
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В РАБОТЕ	11
ВВЕДЕНИЕ	12
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1 Основные виды серосодержащих соединений, содержащихся в нефти	14
1.2 Способы обессеривания углеводородного сырья	
1.2.1 Гидрообессеривание	16
1.2.2 Окислительное обессеривание	17
1.2.3 Адсорбционное обессеривание	22
1.2.4 Экстракционное обессеривание	24
1.2.5 Ионно-жидкостная экстракция	25
1.2.6 Обессеривание при помощи ультразвука	26
1.2.7 Каталитическое обессеривание гетерополикислотами	27
1.2.8 Каталитическое обессеривание с использованием титана	28
1.3 Методы удаления ванадия из сырой нефти	29
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	31
2 Экспериментальная часть	32
2.1 Исходные вещества и растворители	32
2.2 Этапы обессеривания нефти термогазохимическим воздействием	32
2.3 Методика определения общей серы	33
2.4 Методика приготовления щелочных растворов	35
2.5 Методика обессеривания нефти термогазохимическим воздействием	35
2.6 Методика фильтрования от механических примесей	36
2.7 Методика разделение нефтяной фазы от воды	36
2.8 Методика выделения растворителя	36
3 Результаты и их обсуждение	37
3.1 Характеристика нефти месторождения «Каражанбас»	37
3.2 Использование ЭАВ как альтернативного источника получения водорода	38
3.3 Обессеривание нефти термогазохимическим воздействием	39
3.4 Сравнительная характеристика с наиболее широко используемыми методами обессеривания	40
4 Охрана труда и техника безопасности	43
4.1 Требования, предъявляемые к химической лаборатории	43
4.2 Требования охраны труда во время работы	43
4.3 Техника безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями	44
4.4 Требования охраны труда по окончании работы	44

Заключение	46
Список использованной литературы	47

Нормативные ссылки

В диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001. Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 18188-72. Растворители марок 645, 646, 647, 648 для лакокрасочных материалов.

ГОСТ 1437-75 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения содержания серы

ГОСТ 51858–2002 «Нефть»

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная

Условные обозначения и сокращения

ДБТ – дибензотиофен

ДМСО- диметилсульфоксид

ДМФА-диметилформамид

ИЖ - ионные жидкости

3-МБТ- 3-метилбензотиофен

ПАВ – поверхностно-активные вещества

ЭАВ – энергоаккумулирующие вещества

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Растущий во всем мире спрос на экологически чистое топливо и строгие требования по охране окружающей среды оказали большое давление на промышленность по переработке нефти, что делает актуальной задачу разработки новых эффективных методов сероочистки и совершенствование существующих технологий обессеривания, для получения качественных топлив с низким содержанием серы [1].

Наличие серы в нефти значительно снижает ее товарные и потребительские качества. Например, у автомобильных бензинов снижается стабильность, восприимчивость к присадкам, увеличивается способность к нагарообразованию, усиливается и коррозионная агрессивность, снижается срок службы нефтеперерабатывающего оборудования и труб для транспортировки. Нефть с низким содержанием общей серы имеет более высокую ценность, она требует меньших затрат на переработку для соответствия экологическим нормам содержания серы, применяемым к конечным продуктам нефтепереработки [1].

На данный момент наиболее часто используемыми методами очистки нефтепродуктов от серы является гидроочистка, различные виды окислительного обессеривания, экстракционное обессеривание, алкилирование, адсорбционное обессеривание [2].

Однако большинство этих методов имеют высокую стоимость, сложность аппаратного оформления или не позволяют достичь желаемой глубины очистки.

Поэтому существует необходимость создания новых физико-химических методов сероочистки.

Одним из перспективных методов очистки нефтепродуктов от серосодержащих соединений является использование композиционных составов на основе активированного сплава алюминия.

Цель исследования

Целью работы является разработка метода повышения качества нефти месторождения «Каражанбас» путем уменьшения количества серосодержащих соединений и ванадия

Изучение сплавов алюминия в качестве реагента для термогазохимической обработки нефти месторождения «Каражанбас» для извлечения сернистых соединений и демееталлизации с помощью энергоаккумулирующих веществ.

Задачи по диссертационной работе

1. Анализ различных методов очистки нефти от серосодержащих соединений и демееталлизации.

2. Разработка и усовершенствование метода обессеривания и деметаллизации нефти «Каражанбас» с использованием композиционных составов, содержащих энергоаккумулирующие вещества.

3. Сравнение эффективности разработанного метода с наиболее известными и широко используемыми методами.

Объекты и предметы исследования

Объектом исследования являлась нефть месторождения «Каражанбас» с содержанием общей серы 2,4%

Предметом исследования является термогазохимическое обессеривание

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 2 тезисов докладов:

1. А.А. Абетов, Н.С. Демеубаева, Г.И. Бойко. Новые подходы к десульфуризации тяжелых нефтей и нефтепродуктов // Труды Международных Сатпаевских чтений Том II «Современные технологии и материалы органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки». – Алматы, 2021. - с. 191-194

2. Н.С. Демеубаева, А.А. Абетов, Г.И.Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина. Десульфуризация нефтеместорождения Каражанбас методом термогазохимической обработки // Труды Международных Сатпаевских чтений Том II «Современные технологии и материалы органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки». – Алматы, 2021. - с. 255-257

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 53 страницах печатного текста, состоит из введения, глав и выводов, включает 7 таблиц и 9 рисунков. Список литературы содержит 101 наименование.

1 Литературный обзор

1.1 Основные виды серосодержащих соединений, содержащихся в нефти

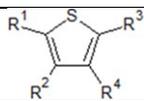
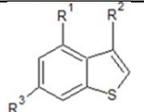
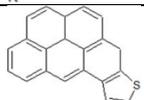
Нефть является сложной углеводородной смесью, включающую различные примеси азотистых, кислородсодержащих и сернистых соединений и металлов [3]. Наиболее распространенными являются соединения, содержащие серу.

Содержание серы в сырой нефти может колебаться от 0,003% до 7,89% [1]. Но бывают и исключения, так, например, в месторождение «Тенгиз» в нефти и попутном газе содержится порядка 14% сероводорода, а в месторождение «Кашаган» содержание сероводорода составляет 19% [4].

На данный момент насчитывается более 200 различных наименований серосодержащие соединения, найденных в нефтях [5]. Они представлены в двух формах: неорганической и органической. Неорганическая сера, такая как элементарная сера, H_2S и пирит, может присутствовать в растворенной или взвешенной форме [5]. Органические соединения серы, такие как тиолы, сульфиды и тиофеновые соединения, являются основным источником серы, содержащейся в сырой нефти.

Наиболее часто серосодержащие соединения в нефти присутствуют в формах, представленных в таблице 1.

Таблица 1 –Серосодержащие соединения, присутствующие в нефти

Класс	Химическая формула
элементарная сера	S
сероводород	H_2S
меркаптаны	R-SH
сульфиды;	R-S-R
дисульфиды;	R-S-S-R
тиофен и его гомологи;	
бензотиофен	
Конденсированные полиароматические углеводороды, содержащие атом серы	

Распределение соединений серы по фракциям нефти неравномерно, и зависит от природы нефти и вида серосодержащих соединений [5]. Было

отмечено что, содержание серы увеличивается при переходе к более высококипящим фракциям. Более половины всех серосодержащих соединений содержатся в мазуте и гудроне так, как большая часть сернистых соединений имеют высокую температуру кипения и молекулярную массу [5].

В таблице 2 представлено процентное распределение серы по фракциям.

Таблица 2 – Процентное распределение серы в нефти по фракциям

Фракция	Температура кипения	Содержание серы (%)
нафта	70–180	0,02
Керосиновая	160–240	0,2
дистилляты	230–350	0,9
вакуум газойль	350–550	1,80
гудрон	>550	2,9

Во многих странах принято классифицировать нефть по содержанию серы на классы по ГОСТ 51858–2002 «Нефть» (таблица 3).

Таблица 3 – Классификация нефти по содержанию в ней серы

Класс	Содержание серы в %
малосернистая	до 0,6%
сернистая	0,61-1,8%
высокосернистая	1,81-3,5%
особо высокосернистая	более 3,5%

Наличие серосодержащих соединений в нефти приводит к нежелательным и вредоносным последствиям, которое влияет не только на процесс нефтепереработки, но и эксплуатации. К примеру, наличие серы в двигателях внутреннего сгорания негативно влияет на эксплуатационные качества, и вызывает следующие негативные явления:

- 1)ухудшение детонационной стойкости
- 2)повышение смолообразования
- 3)ухудшение смешиваемости с присадками
- 4)усиленная коррозия
- 5)усиленное нагарообразовании
- 6)ухудшение смазывающих свойств масел
- 7)снижение срока службы катализаторов
- 8)увеличение уровня токсичности и загрязнения окружающей среды

Наиболее опасными являются так называемые «активные» сернистые соединения, такие как сероводород, меркаптаны, серооксид углерода.

Нефть с низким содержанием общей серы имеет более высокую ценность, она требует меньших затрат на переработку для соответствия экологическим нормам содержания серы, применяемым к конечным продуктам нефтепереработки.

1.2 Способы обессеривания углеводородного сырья

На данный момент существуют различные методы удаления серы из сырой нефти и нефтепродуктов [6].

Способы удаления серосодержащих соединений можно делить на:

- а) разрушение соединений серы с их последующей экстракцией;
- б) селективное извлечение серы с одновременной очисткой нефтяных фракций;

Второй вариант является более предпочтительным, так как, полученные в результате соединения после обработки можно будет использовать в дальнейшем для различного вида производств, где требуется серосодержащие соединения.

Наиболее важными методами удаления серосодержащих соединений из нефти являются: гидрообессеривание [7,8], окислительное обессеривание [9-18], адсорбционное обессеривание [19-25], экстракционное обессеривание [26-42], обессеривание с использованием ультразвука [42-54], а также каталитическое обессеривание [55-62] (рис. 1).



Рисунок 1 - Методы обессеривания нефти

Однако эти альтернативные методы все еще находятся в стадии разработки. В то же время, среди всех вышеупомянутых альтернативных

методов обессеривания, процесс окислительного обессеривания получил много внимания как многообещающий метод из-за его мягких условий реакции и более высокой селективности при удалении ароматических соединений серы по сравнению с гидроочисткой, кроме того, он не требует дорогостоящего водорода [63-66].

1.2.1 Гидрообессеривание

На сегодняшний день наиболее распространенным и часто используемым методом очистки от серы являются каталитическое гидрообессеривание [7], принцип которого заключается в разрушении сернистых соединений под воздействием водорода при использовании высокой температуры и давления, в результате чего образуется сероводород, а углеводородная часть молекул восстанавливается и сохраняется в нефтепродукте.

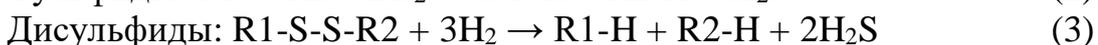
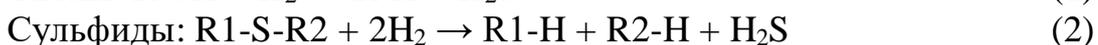
Гидрообессеривание проводят совместной подачей нефти и водорода в реактор с неподвижным слоем, содержащий определенный катализатор.

Обычно в качестве катализаторов используют NiMo / Al₂O₃ и CoMo / Al₂O₃ [7]. Выбор катализатора зависит от его назначения. Например, кобальт-молибденовые катализаторы предпочтительнее для очистки ненасыщенных у-в, а в то же время никель-молибденовые катализаторы предпочтительнее для очистки от сложных соединений, например, таким является диметилдибензотиофен [7].

Также отличаются по времени контакта с водородом, никель-молибденовые катализаторы обычно используют в проточных реакторах, тогда как кобальт-молибденовые используются в реакторах периодического действия [8].

В зависимости от требуемой степени очистки и природы серосодержащих соединений, условия гидрообессеривания представляют собой: давления 1-18 МПа и температуры 200-425 °С. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 2.

Наиболее эффективно удаляются соединения содержащие алифатические соединения, так как они более реакционноспособны и полностью удаляются, превращаясь в сероводород (ур. 1-3).



Несмотря на то, что этот метод очистки нефти от серы широко применяется в промышленных масштабах, гидрообессеривание имеет ряд критических недостатков, таких как:

- 1) Большой расход водорода
- 2) Не позволяет достичь уровня очистки от общей серы ниже 50 ppm

- 3) Образование отложений, вызванное высоким содержанием металлов
- 4) Деактивация катализатора
- 5) Жоксование

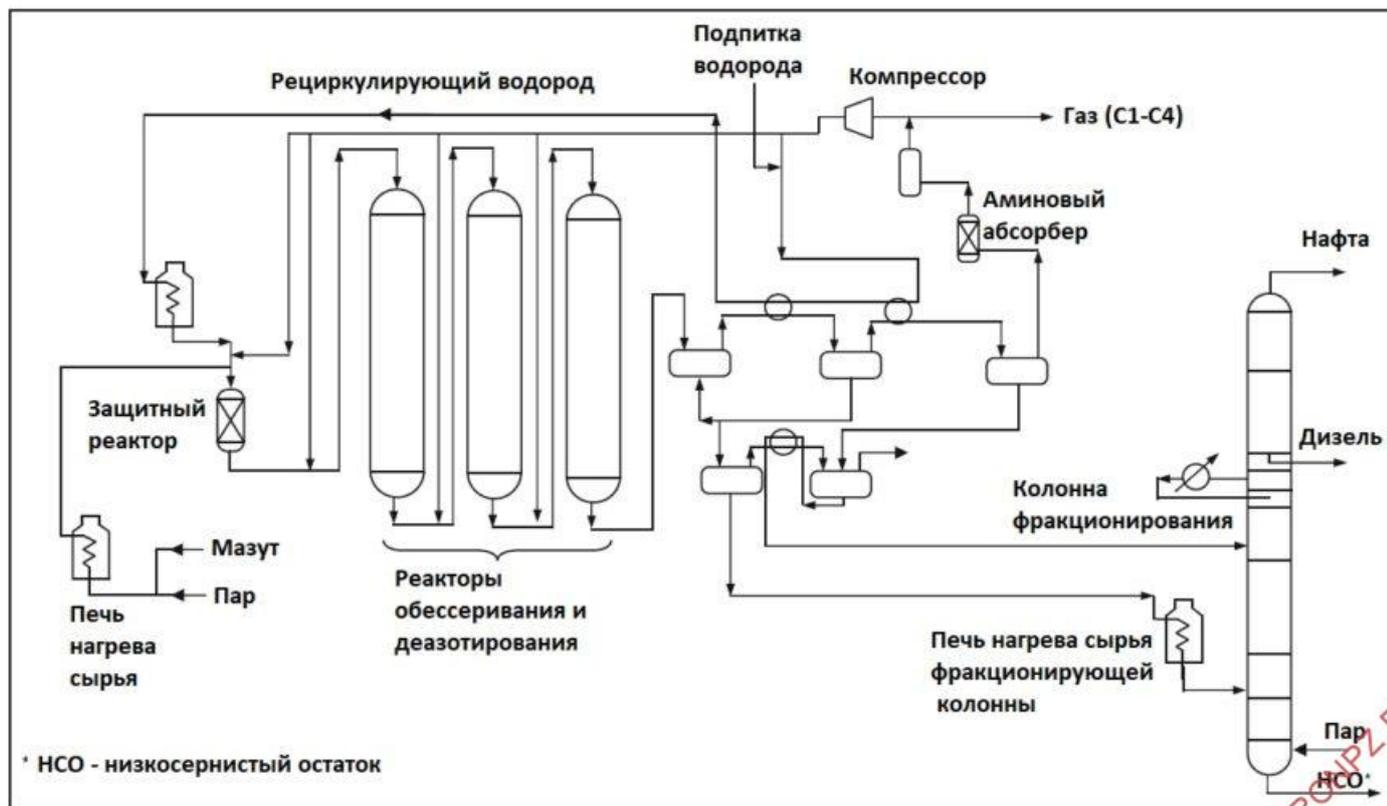


Рисунок 2 - Технологическая схема процесса гидрообессеривания

По технологической схеме (рис.2), первоначально проводится подогрев сырья в печи нагрева, где нагревается до 371°C совместно с водяным паром, который вводится для предотвращения коксования.

Далее сырье вводится в защитный обеззоливающий реактор куда также вводится циркулирующий водород, содержащий катализаторы для гидрирования, который должен иметь крупные поры для предотвращения их закупоривания, которое может привести к потере активности в связи с осаждением металлов.

В защитном реакторе происходит удаление солей из нефтяных электродегидратов, гидрирование металлоорганических соединений, а также осаждаются металлы. Далее для обессеривания и деазотирования, поток, выходящий из защитного реактора, проходит через 3-4 реактора с неподвижным слоем.

Далее из реакторов поток проходит через сепараторы высокого и низкого давления, в которых происходит рециркуляция водорода и блок аминной очистки.

После этого из сепараторов выходит жидкий поток, который направляют в колонну для фракционирования, в которой происходит фракционирование на нефть, дизельное топливо и мазут.

1.2.2 Окислительное обессеривание

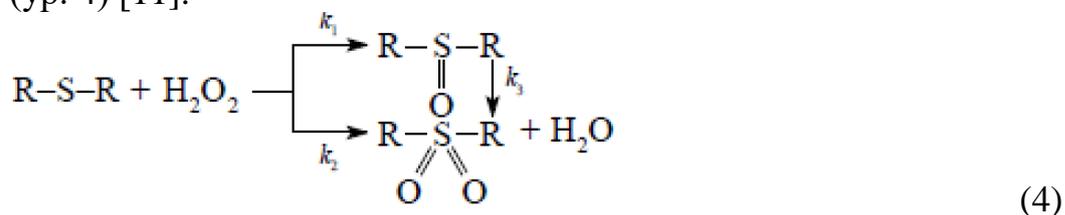
Окислительное обессеривание - метод очистки нефти от серосодержащих соединений, путем химической реакции между окислителем и серосодержащими соединениями. Метод вызывает интерес из-за возможности дальнейшего использования образующихся сульфоксидов и сульфонов [9], обусловленное их окислительным потенциалом, который значительно ниже чем у углеводородов, содержащих ароматическое кольцо.

Для извлечения сульфонов и сульфоксидов используют два метода [9]. Суть первого метода заключается в избирательной экстракции концентрата сульфидов растворителями, с последующим окислением. Суть второго же, заключается в окислении сульфидов непосредственно в самой нефти и последующей жидкостной экстракцией.

Окислительное обессеривание является двухстадийным процессом [10]. На первой стадии происходит окисление серы, с изменением ее природы, а на второй непосредственно, ее удаление, при помощи свойств уже окисленных соединений серы.

В промышленных условиях используют процесс подщелачивания, при котором сернистые соединения, в частности тиолы переходят в дисульфидную форму [10]. Для этого требуется основная среда, которая будет повышать реакционную способность тиолов к кислороду, которым обычно выступает водный гидроксид натрия.

В качестве окислителя чаще используют перекись водорода, соли переходных металлов, таких как Mo, W, так как они способны образовывать активные перокомплексы в присутствии пероксида водорода [10]. В зависимости от выбора окислителя и условий реакции происходят следующие последовательно-параллельные реакции окисления серосодержащих соединений (ур. 4) [11].



Так, например, в работе [11] для очистки дизельного топлива была использована система, состоящая из пероксида водорода в пенно-эмульсионном режиме в присутствии соединений металлов (Mo, V, W) с последующим каталитическим разложением сульфонов на диоксид серы и углеводород, далее экстрагировали ацетонитрилом продукты окисления. По результатам работы было выявлено, что при проведении окисления при 500°C

и атмосферном давлении степень очистки от серосодержащих соединений может достигать до 92%.

В процессе окислительного обессеривания, частицы серы, такие как ДБТ обычно превращаются в соответствующие сульфоксидные и сульфоновые формы (рис.3).

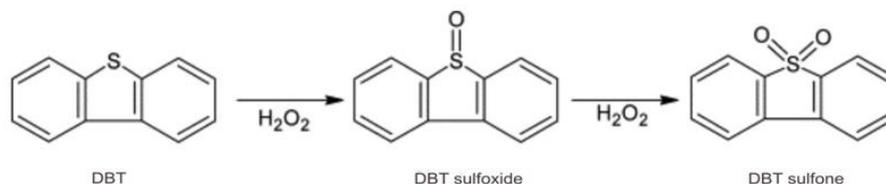


Рисунок 3 – переход ДБТ в сульфоновую форму

Для того чтобы добиться глубокого обессеривания, сульфоновые частицы должны затем удалиться путем экстракции или адсорбции.

В работе [12] для окислительного обессеривания в качестве алкилпероксидов использовали трет-бутилгидропероксид. Этот процесс был проведен в проточном реакторе в присутствии оксидов тугоплавких металлов, которые выступали в качестве катализаторов.

По данным авторов [12] наиболее эффективными является оксид молибдена MoO_3 , и наибольшая скорость ими была зафиксирована при концентрации катализатора 16%, а при дальнейшем увеличении концентрации катализатора, выявлено снижение скорости окисления. Преимуществом данного метода сероочистки является то что, не образуются несмешивающиеся фазы, что в дальнейшем не будет вызывать проблемы с их последующим разделением.

Другой метод окислительного обессеривания пероксидом водорода описан в работе авторов [13], в которой было проведено обессеривание дизельной фракции с использованием гетерогенных катализаторов, оксидов вольфрама и циркония, экстрагентом выступали γ -бутиролактон, ДМФА, 2-этоксиэтанол или ацетонитрил, при температуре $60^{\circ}C$ и атмосферном давлении. Метод позволяет достичь снижения содержания серы с 350 до 10 ppm.

Перспективным методом обессеривания тяжелых фракций нефти является озонирование и радиолиз совместно с ультразвуковой обработкой в присутствии пероксида водорода и межфазного катализатора с последующим удалением очищенной части нефтепродукта [14].

Для исследования воздействия ультразвука на нефтепродукт, образец нефти подвергали волновой обработке с частотой 22 кГц в течение 5 мин при комнатной температуре в присутствии катализатора и окислителя, которой являлась озono-воздушная смесь с последующим удалением очищенной части нефти. В качестве катализатора использовали Ni-скелетный катализатор, полученный из сплава Ni–Al–Fe–Cr–Ti [15].

По данным [16], число таких циклов обработки должно быть не менее четырех, после чего эффективность удаления серы из нефтепродукта снижается, из-за загрязнения катализатора, которую можно регенерировать в водной среде под действием ультразвука.

Установлено [16], что после двух циклов обработки количество серы в нефти снизилось до 62%, после окончания ультразвукового воздействия наблюдается разделение обработанной нефти на четыре слоя: водная фаза, очищенная нефть, водно-углеродная эмульсия и катализатор. Катализатор являясь твердым веществом выпадает с небольшим количеством нефти и воды. Недостатком этой технологии является уменьшение эффективности при загрязнении катализатора, а также полная бесполезность в отсутствие катализатора.

Для стабилизации эмульсий желательны добавлять растворы неионогенных ПАВ. Так, авторами [17] была проведена большая работа по изучению этого вопроса. В качестве окислителя использовали водные растворы пероксида водорода, в качестве кислот – муравьиная кислота, уксусная кислота, ортофосфорная и серная кислоты в качестве ПАВ – оксид амина, кокамид, кокамидопропилбетаин, катамин -М, SPAN-85

Используемые соли металлов: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaVO_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Экстрагентами служили растворители: ацетон, метанол, N,N-диметилформамид, ацетонитрил, метилэтилкетон или (МЭК).

Полученные данные, свидетельствуют, что, ПАВ любой химической природы позволяют снизить остаточное содержание серы в нефти. Добавление 0.1% масс неионогенного ПАВ в окислительную систему позволило уменьшить содержание серы до 26 ppm; согласно [17] это, скорее всего, связано с тем, что химическая природа неионогенного ПАВ позволяет лучше всего стабилизировать обратную эмульсию вода–масло.

Большое распространение получили методы очистки с использованием гетерогенных систем, состоящих из твердых носителей, которыми могут являться различные оксиды, активированный уголь, цеолиты, а также их совместное использование с окислением.

Примером такого метода является литературный источник [17], в котором описан метод окислительного обессеривания воздухом с последующей адсорбцией активным углем. Окисление было проведено кислородом воздуха в окислительной установке барботажного типа без катализатора при температуре 150° в течение 5 часов. Далее была проведена адсорбция на древесном активированном угле в течение 7 дней.

Окислительное обессеривание топлива с дальнейшей адсорбцией снизило содержание серы на 55%. Глубина удаления серосодержащих соединений объясняется исследователями, эффективностью адсорбции используемых сорбентов с различной природой поверхностных активных центров, а также величиной их удельной поверхности.

Недостатком этой технологии является низкая скорость очистки и невысокая эффективность без дополнительного окисления. При

использовании только адсорбции содержание серосодержащих соединений снижается на 35%.

Авторами работы [18] в качестве окислителя был использован перкссилат натрия. Ими было доказано что, при максимальном извлечении серосодержащих веществ перкссиликат натрия насыщается, образуя сгусток, нерастворимый в нефтепродуктах. В результате авторы добились уровня критической очистки 0,001 %, что соответствует классу топлива Евро 4-5.

Таким образом, можно сказать, что процесс окислительного обессеривания имеет ряд преимуществ перед гидрообессериванием. Например, реакция может быть проведена в мягких условиях при атмосферном давлении и температуре до 100 ° С, более высокая реакционная способность ароматических соединений и отсутствие использования водорода.

Но имеет ряд своих существенных недостатков такими как: низкий коэффициент использования сырья, малая производительность устройств и нерентабельность при реализации их для крупномасштабных производств.

1.2.3 Адсорбционное обессеривание

Еще одним довольно распространенным промышленным методом удаления серосодержащих соединений из нефти является адсорбционное обессеривание [19]. Данный метод основывается на осаждении серы на поверхности адсорбента [20]. Адсорбент задерживает сернистые соединения на своей поверхности, при их прохождении через него, и на выходе получается очищенное от серосодержащих соединений топливо.

Регенерация катализатора происходит путем десорбции, при высокой температуре и водяном паре. Объясняется это разрывом связи между молекулами адсорбента и серы, вызванное усилением движения адсорбированных молекул во время нагревания.

Адсорбционное обессеривание может происходить по двум основным путям: хемосорбции, при которой извлекаемый компонент вступает в химическую реакцию с адсорбентом, и физичесорбции, когда серосодержащие соединения удаляются только при помощи физических сил.

Эффективность данного метода зависит от физико – химических свойств адсорбента. Например, от селективности адсорбента [20], которыми обычно выступают цеолиты, активированный уголь, алюмосиликаты, а также зависит от сорбционной емкости, силы, количества активных центров на поверхности и пористость.

Так, авторы работы [21], осуществили адсорбционное обессеривание при температурах, значительно превышающие стандартные. Для для удаления серы из модельного топлива при температурах до 180 ° С, использовали Na-Y и Cu-обменные цеолиты Na-Y (CuNa-Y).

Ранее было показано, что обессеривание и термопрограммированная десорбция с модельным топливом, содержащим 3-метилбензотиофен и додекан, показали, что удаление 3-МБТ сильно зависит от температуры обработки, так как имеют слабые связи с Na, слабое взаимодействие с активными центрами Cu при 30 или 80 °С, и сильную хемосорбцию связи S – Cu при 130 или 180 градусах. Образование прочных связей S – Cu при высоких температурах, позволяет добиться значительного удаления 3-МБТ даже при высоких концентрациях толуола.

Авторы [21], проводили испытания на обессеривание с топливом JP-8, содержащим 223 ppm общей серы. В итоге они пришли к выводу о том, что повышенные температуры увеличивает эффективность цеолита CuNa-Y, и его способность удалять серу с 2,6 мг S на грамм адсорбента. при 30 °С до 36 мг S на грамм адсорбента при 180 °С. Последовательные эксперименты по обессериванию показали, что общее содержание серы в JP-8 можно снизить на 95% после четырех обработок и что CuNa-Y сначала удаляет наименее тугоплавкие сероорганические соединения.

В работе [22], была изучена возможность использования, уксусно-кислотно обработанного гранулированного активированного угля, модифицированного кобальтом. В результате опытов было установлено что, изменения в энтропии по оценкам 0,177 кДЖ/моль и 35,67 кДЖ/моль, что соответствуют экспериментальным данным над моделями Лангмуира, Фрейндлиха и Темкина. В итоге авторам удалось достичь 92% очистки от ДБТ.

Еще один метод адсорбционного обессеривания был предложен авторами работы [23]. В этой работе было исследованы резиновые шины в качестве недорогого адсорбента. Резиновые шины были преобразованы в активированный углерод при помощи пиролиза. Активация и химическая обработка проводилась при обработке 4 м азотной кислоты в течение 3 ч при 90 °С. Обработанные резиновые шины дали углерод с улучшенными поверхностными функциональными возможностями.

Была изучена возможность использования адсорбента, получаемого из кокосовой скорлупы [24]. Авторами было установлено, что вода, карбазол, нафталин и фенол имеют сильное ингибирование влияния на удаление серосодержащих соединений при температуре 100 °С, и что повышение температуры до 150 °С значительно увеличивает адсорбционную способность. Результаты также показали, что адсорбционная способность достигла $1,9 \times 10^5$ мг/г.

В работе [25], была исследована возможность получения активированного углерода из сточных вод в условиях окружающей среды, и его дальнейшего использования в качестве адсорбента для удаления серосодержащих соединений.

Эффект изменения типа активного агента (nCl)₂, HNO₃ и KOH, был изучен в зависимости от коэффициента веса агента/шара (0,5-6 в/в), температура карбонизации (400-800 °С) и продолжительности процесса (0,5-2

ч), а также физико-химических свойств и адсорбционной емкости S-ACs. Было установлено, что все изученные параметры играют важную роль в физико-химических свойствах, а также в химии поверхности. Адсорбционная емкость увеличивалась по мере увеличения кислородосодержащих функциональных групп, особенно группы карбонила. S-AC, подготовленный КОН-активацией, проявил самую высокую адсорбционную емкость 14,12 мг/г или около 70,6% удаления ДБТ, что было больше, чем у коммерческого активированного углерода (C-AC).

1.2.4 Экстракционное обессеривание

Экстракционное обессеривание основывается на том, что серосодержащие соединения легче растворяются в полярных растворителях, чем углеводороды [26]. Благодаря применимости при низких температурах и давлении, этот метод может применяться в относительно низких условиях и поэтому более привлекателен.

Экстракционное обессеривание является гомофазным процессом, который происходит в резервуаре для смешения сырья и растворителя, серосодержащие соединения растворяются, и дальнейшее разделение сырья и растворителя проводят в сепараторе.

Наиболее часто используемыми растворителями для этого метода являются ацетон, метанол, полиэтиленгликоль, этанол и растворители на основе азота, и они продемонстрировали степень обессеривания от 50% до 80% [26]. Скорость удаления зависит от количества выполненных циклов, и в этом случае, чем больше количество циклов экстракции, тем выше скорость обессеривания.

Авторами работы [29-30] было проведено исследование эффективности N-метилпирролидона в качестве растворителя серосодержащих соединений из модельного топлива В результате им удалось достичь степени очистки от тиофена -90,2%, 97,2% дибензотиофена и 77,0% 4,6-диметилдибензотиофена, и выяснилось о возможности его использования до 5 раз без существенного ухудшения его свойств.

В работе [31], в качестве растворителей были использованы, метанол, ацетонитрил, ДМФА, ДМСО, а также растворы бромида цинка с метанолом, бутанолом и серной кислотой. Ими было установлено, что сульфоксиды селективно извлекаются смесью полярного растворителя с водой, в отличие от безводных полярных растворителей, у которых степень извлечения сульфидов не превышает 15%.

Для применения этого метода должны быть соблюдены несколько факторов;

- 1) Должен быть использован подходящий растворитель, который может эффективно растворять серосодержащие соединения, и обеспечивать высокую степень очистки.

2) Вязкость нефти и растворителя должна быть низкой, чтобы обеспечить более тесный контакт между двумя жидкостями для улучшения экстракции.

3) Растворитель и нефть должны быть несмешиваемыми, чтобы обеспечить физическое разделение.

Этот метод обычно используют после окислительного обессеривания, поскольку сама по себе степень удаления серы составляет около 45%, тогда как при использовании в сочетании с окислением степень обессеривания при использовании метода экстракционного обессеривания в сочетании с окислением может достигать до 95%.

В работе, выполненной авторами [27-28], для удаления серы из дизельного топлива до степени 95% использовали синтезированный тетрагалогеноферрат 1-бутил-3-метилимидазолия (III).

1.2.5 Ионно-жидкостная экстракция

Ионными жидкостями называются расплавленные соли, с температурой плавления ниже 100 °С, которые используются в качестве электролитов [30]. Они представляют интерес так, как благодаря своим свойствам не испаряются при термическом разложении и обладают достаточно высокой теплопроводностью.

Ионные жидкости можно повторно использовать для удаления серосодержащих соединений после их регенерации из экстракта, при помощи низкокипящих парафинов [32].

Многие авторы для экстракционного удаления соединений серы стали использовать ионные жидкости [32], однако этот метод эффективен только для очистки легких фракций нефти.

Если нефть содержит соединения с высокой комплексообразующей способностью, то они тормозят экстракцию при использовании ионных жидкостей. Поэтому экстракция ионными жидкостями используются совместно с каталитическим окислением. Так, например, при добавлении пероксида водорода удается достичь степени экстракции серосодержащих соединений до 99%, тогда как без добавления пероксида водорода удается достичь только 55%, поэтому целесообразно использовать этот метод, которые сочетают совместное использование каталитическое окисление и экстракцию.

Наиболее эффективными являются ионные жидкости на основе имидазолия, пиридиния или хинолиния с анионами в виде алкилсульфатов, алкилфосфатов или галогенсодержащих анионов [33]. Так ИЖ должны иметь высокий процент распределения серы и скорость разделения фаз, а также низкую перекрестную растворимость и вязкость.

Авторами работы [33], удалось достичь степени очистки от серосодержащих соединений 99,4%. В своей работе они использовали в качестве ИЖ хлорид октилимидазолия.

В работе [35], в качестве ИЖ были использованы кислоты Льюиса [ODBU] Cl / nZnCl₂ (n = 1, 2, 3, 4 и 5) для окислительного обессеривания модельного и дизельного топлива с использованием пероксида водорода в качестве окислителя. Модельное топливо было получено растворением ДБТ в н-октане в желаемой концентрации. В результате удалось добиться снижения содержания серосодержащих соединений на 99% в одностадийном процессе, в мягких условиях. Катализатор также можно успешно повторно использовать до шести раз без изменения в его структуре.

Была изучена возможность использования тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве катализатора удаления серосодержащих соединений из мазута [36]. Скорость конверсии составила 73,02% при 30 °С и 10 мин в мягких условиях реакции. Катализатор можно использовать повторно (до четырех циклов).

Таким образом, к настоящему времени проведены многочисленные исследования с использованием ионных жидкостей. [37–41].

Преимуществом экстракции ионными жидкостями является то, что после реакции их можно легко экстрагировать. Ионные жидкости не теряют своей эффективности до 5 циклов переработки.

Недостатками ионно-жидкостной экстракции является: высокая цена реагентов, низкая эффективность без использования дополнительных катализаторов. Поэтому этот метод не используется в промышленности.

1.2.6 Обессеривание при помощи ультразвука

Еще одним интересным направлением удаления серосодержащих соединений из нефти является метод окисления с последующей ультразвуковой обработкой [42].

Данная технология предусматривает смешение сырья и окислителя в присутствии ПАВ и воды в реакторе. Во время процесса под действием ультразвука происходит расслоение на водную и органическую фазы, во время этого образуются свободные радикалы при помощи окислителя, в результате чего сера окисляется свободным радикалом до сульфонов, сульфоксидов и сульфатов, которые накапливаются в полярной фазе. Сернистые соединения выделяют из смеси экстракцией растворителем [42].

Данным методом был использован в работе [43], для удаления серосодержащих соединений из дизельного топлива с использованием перекиси водорода, в качестве катализаторов были использованы фосфорная и уксусная кислоты.

Метод ультразвукового обессеривания имеет несколько преимуществ перед традиционными процессами окислительного обессеривания. Использование ультразвукового зонда увеличивает скорость обессеривания благодаря более плавной диспергирующей способности. Кинетика реакции лучше за счет увеличения массопереноса в гетерогенной реакции системы.

Скорость реакции и массоперенос также увеличиваются из-за одновременного физического и механические воздействия [44–46].

Ученые в работе [47], изучали окислительное обессеривание модельного топлива с помощью ультразвука с использованием активированного катализатора на основе фосфорновольфрамовой кислоты на углеродном носителе.

Модельное топливо, содержащее серу, растворяли в толуоле и добавляли пероксид водорода в реакционную смесь в качестве окислителя. В результате удалось достичь уровня окисления соединений серы 95% в условиях реакции: 25,52 масс. % концентрации H_2O_2 , загрузкой катализатора 983,9 мг и времени обработки ультразвуком 76,36 мин. Исследование также показало, что этим методом было удалено 99% серы из керосинового топлива, с использованием ацетонитрила в качестве экстрагирующего растворителя.

Похожим образом было применено [48], ультразвуковое облучение в процессе окислительного обессеривания газойля с содержанием серы 0,221 %, пероксидом водорода в качестве окислителя и муравьиной кислотой в качестве катализатора. Эксперимент был оптимизирован с использованием методологии (RSM) и дизайна Бокса – Бенкена.

Различные параметры реакции, таких как время обработки ультразвуком, температура, молярное отношение муравьиной кислоты к окислителю и мощность обработки ультразвуком были исследованы при обессеривании газойля.

Авторами было [51], замечено, что максимальное обессеривание было достигнуто при следующих условиях реакции: температура 50 °С, время обработки ультразвуком 19,81 мин, молярное отношение окислителя к сере 46 к 36, молярное отношение муравьиной кислоты к окислителю 3 к 22, и мощность ультразвуковой обработки 7,78 Вт / мл. В результате удалось достичь уровня удаления серы 96,2% после четвертого цикла экстракции с использованием растворителя ацетонитрила.

В некоторых исследованиях также сообщается об успешном результате окислительного обессеривания с помощью ультразвука мазута в мягких условиях реакции [49–52].

Несмотря на большое количество плюсов, данный метод имеет множество недостатков таких как: дороговизна реагентов, в частности пероксида водорода, существуют некоторые ограничения, связанные с самой ультразвуковой установкой, а также в некоторых условиях перекись водорода может образовывать эмульсии.

1.2.7 Каталитическое обессеривание гетерополикидлотами

Гетерополикидлоты - это многофункциональные гетерогенные кислотные катализаторы, которые использовались для разработки экологически чистых технологий и в качестве замены обычных жидких гомогенных катализаторов.

Это особый тип полиоксометаллатных катализаторов, образующийся при конденсации различных металлических оксианионов (Mo, W, V и Nb). В последнее время гетерополикислоты известны своей универсальной функцией: кислотно-щелочной характеристикой и окислительно-восстановительной способностью.

Например, в работе [55], изучали окислительное обессеривание модельного мазута с использованием макропористых носителей. Модельное топливо было приготовлено путем растворения ДБТ в нормальном октане с использованием кислорода. При температуре 60 С⁰ конверсия мазута достигла почти 100% за 120 мин.

Авторы работы [56], применили гетерополикислотные катализаторы типа Кеггина для окислительного обессеривания модельного топлива, содержащих ДБТ, в мягких условиях реакции. Перекись водорода использовалась в качестве окислителя в двухфазной системе. В результате удалось удалить более 95% серы при оптимальных условиях реакции. Авторы считают, что, наиболее важно то, что катализатор можно повторно использовать и многократно использовать с незначительной потерей активности.

1.2.8 Каталитическое обессеривание с использованием титана

В последнее время большой интерес в удалении серосодержащих соединений вызывает исследование силиката титана и модифицированных титановых катализаторов для окислительного обессеривания мазута [57].

Исследования показали, что эти катализаторы обладают высокой окислительной способностью и дают хорошие результаты при использовании вместе с экологически чистым пероксидным растворителем в качестве окислителя [55–57].

Были изучены нанокompозитные катализаторы на основе диоксида кремния и титана для сверхглубокой сероочистки модельного топлива [60].

Катализаторы были приготовлены золь-гель методом с различной загрузкой TiO₂, и синтезированные катализаторы были дополнительно оценены несколькими аналитическими методами. Модель мазута была получена растворением ДБТ в изооктановом растворителе, в то время как трет-бутилгидропероксид был добавлен в реактор в качестве окислителя. Были исследованы различные параметры загрузки титана, температуры реакции, и температуры прокаливания.

Авторами [60], было установлено, что катализатор с 50 масс. % TiO₂ загрузки при высокой кислотности показала высокие каталитические характеристики и была способна снизить содержание ДБТ почти до 98% в течение 20 мин.

Было исследовано каталитическое окислительное обессеривание мезопористого силикалата титана-1.(ТС-1) с использованием гибридного ксерогеля SiO₂ – TiO₂ для удаления тугоплавких соединений серы из

модельного топлива, который растворяли в н-октане. Соединения серы окислялись перекисью водорода и уксусной кислотой. Реакцию проводили в стеклянном реакторе периодического действия на 100 мл при 300 об./Мин. Авторами было замечено, что модифицированный гибридный ТС-1, то есть Mesoporous TS-1 (M-TS-1), был более активнее обычного ТС-1. Коэффициент конверсии ДБТ при использовании первого составил 98%, тогда как конверсия составила 5,6% при использовании обычного катализатора ТС-1 [61].

В работе [62], исследовали обессеривание дизельного топлива с использованием Ti-содержащих цеолитных фотокатализаторов. Дизельное топливо получали растворением ДБТ в н-октановом растворителе. В результате удалось достичь степени очистки от ДБТ порядка 90%, и было обнаружено, что катализатор можно использовать повторно несколько раз.

1.3 Методы удаления ванадия из сырой нефти

Большинство сырой нефти содержат различные металлы с различными концентрациями в диапазоне от нескольких миллионов до 1000 ppm, в зависимости от происхождения сырой нефти.

Примером такого металла является ванадий. Хотя его концентрация невелика, он оказывает значительное пагубное влияние на процессы каталитического крекинга и каталитического гидрирования [69]. Ванадий не только проявляет активность дегидрирования, что приводит к увеличению количества кокса и сухих газов за счет образования жидкости, но также отравляет катализатор, накапливаясь на его поверхности с течением времени.

Ванадий может откладываться в золе, когда нефть будет использоваться в качестве топлива, что приведет к повреждению стенок котлов и печей. Было доказано, что как Ni, так и V являются элементами, которые сложнее всего удалить, поскольку они существуют в виде растворимых в масле металлоорганических соединений, таких как металлопорфирины и непорфирины [68]. От 10 до 60% общего содержания ванадия в сырой нефти образует устойчивые порфириновые структуры. (Рисунок 4) [71].

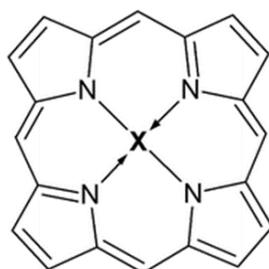


Рисунок 4 – Структура порфириновых комплексов ванадия в нефти

Порфиринами называют соединения, которые имеют по четыре пиррольных кольца, соединенными метановыми мостиками составляя единую систему с 16-членным макроциклом, включающий четыре атома азота в основе.

Обычно в виде заместителей выступают радикалы предельных и непредельных углеводородов, кислот, сложных эфиров, альдегидов, ароматических соединений и т.д. [72].

Для удаления ванадия из сырой нефти в основном используют экстракционные, адсорбционные, гидрогенизационные, термические, химические и другие нетрадиционные методы [713]

Одним из методов выделения металлпорфиринов из сырой нефти является их обработка сильными кислотами, во время которой происходит деметаллизация порфиринов, после которой они переходят в кислотную фазу. Для этих целей обычно применяют уксусную и муравьиную кислоты, серную и фосфорную кислоты [72].

В результате опытов описанными в работе [74], было установлено что наиболее приемлемые результаты были получены при деметаллизации металлпорфиринов концентрированной серной кислотой, при пониженной температуре в 13–15 °С в течение 3–5 минут. Было установлено что около 80-90% металлпорфиринов превращается в основания.

Для удаления металлов из сырой нефти можно также использовать метод выщелачивания. Данный метод можно в основном разделить на кислотное выщелачивание [75-76], и щелочное выщелачивание [77-78].

В работе [79], сообщалось о выделении ванадия из магнетитовой руды прямым кислотным выщелачиванием смесью азотной и серной кислот. 86,7% ванадия можно извлечь при оптимальных условиях.

Сообщалось об использовании лимонной кислоты для выщелачивания ванадия из отработанных катализаторов, содержащих 5,71% V_2O_5 , с получением 95% V извлечения в оптимальных условиях [78].

В работе [81], исследовали одновременное извлечение V и Ni из летучей золы тяжелого топлива электростанции, содержащей 2,2% ванадия, с использованием гидрометаллургического процесса, состоящего из выщелачивания серной кислотой. Максимальное извлечение V и Ni составило 91,34% и 80,26%.

Извлечение ванадия технически возможно путем кислотного выщелачивания различных шлаков. Однако примеси, особенно S и Cl , неизбежно попадают в нефтяной кокс, если H_2SO_4 или HCl используются в качестве выщелачивающих агентов, которые оказывают вредное воздействие на предварительно обожженный анод.

Еще одним перспективным методом удаления ванадия из сырой нефти является обработка ультразвуком. Так в работе [82], изучалось влияние микроволнового и ультразвукового выщелачивания при отделении ванадия от нефтяного кокса. В качестве выщелачивающего агента были использованы раствор гидроксида натрия и карбоната натрия в определенной пропорции. Ими была определена эффективность выщелачивания с использованием нагрева в ванне, микроволнового нагрева и нагрева с помощью ультразвука, и микроволнового излучения.

Были установлены оптимальные условия для выщелачивания ванадия: температура 95 ° С, концентрация NaOH 150 г / л, атомное соотношение NaOH и Na₂CO₃ 3. Оптимальная мощность микроволн составляет 500 Вт, а мощности ультразвука - 1000 Вт. Данный метод основывается на микроволновом нагреве, при котором происходит быстрый внутренний нагрев, катализирующий химическую реакцию и снижающий температуру реакции, что приводит к более высокому тепловому КПД. Кроме того, ультразвуковая кавитация приводит к образованию полости в жидкости, не только влияя на гидравлику, характерную для турбулентных порогов, и уменьшая внешнюю диффузию, но также разрушая твердые частицы, тем самым удаляя поверхностную пленку.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

На основе литературного обзора методов обессеривания нефти можно сделать вывод что существующие методы обессеривания нефти имеют следующие недостатки: большой расход реактивов, необходимость использования жестких условий, сложность аппаратурного исполнения, недостаточный уровень очистки у некоторых методов, не универсальность применения.

Исходя из этого существует необходимость поиска новых технологических решений для обессеривания нефти месторождений Республики Казахстан, для повышения качества нефти

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества и растворители

Бензол (C_6H_6) - органическое соединение, жидкость без цвета имеющая резкий запах. Кипит при температуре $80,1\text{ }^{\circ}C$, имеет плотность $879,1$ при $20\text{ }^{\circ}C$. Во время смешении с воздухом в объёмной концентрации $1,5\text{—}8\%$ образуется взрывоопасная смесь. При сгорании образует большое количество копоти. Широко используется в промышленности для производства лекарств, пластмасс, в лакокрасочной промышленности и в производстве синтетической резины [83].

Гексан (C_6H_{14}) – жидкость без цвета со слабым специфическим запахом. Имеет температуру кипения $68\text{ }^{\circ}C$, плотность $0,6548\text{ г/см}^3$. В промышленности обычно применяется: в пищевой промышленности, в качестве растворителя лакокрасочных материалов, для получения каучуков и бензола [84].

Этанол (C_2H_5OH) – одноатомный спирт, представляет собой летучую жидкость без цвета с характерным запахом. При воспламенении горит синим не коптящим пламенем. Используется как компонент алкогольных напитков, растворителя и т.д. [85].

Растворитель 646 – жидкость без цвета ил с желтоватым тоном с характерным эфирным запахом. Относительная плотность $0,87\text{ г/см}^3$. Полностью смешивается с органическими соединениями. Представляет собой смесь, состоящую из толуола (50%); этилового спирта (15%); бутанола (10%); бутилацетата (10%); этилцеллозолы (8%); ацетона (7%) [83].

Гидроксид натрия ($NaOH$) – неорганическое вещество белого цвета, является сильным основанием, хорошо растворим в воде, имеет плотность $2,13\text{ г/см}^3$, температуру плавления $323\text{ }^{\circ}C$ [86].

Дистиллированная вода- вода, которая была очищена от минеральных солей, органических веществ и примесей методом дистилляции по ГОСТ 6709-72 [87].

Сырая нефть месторождения «Каражанбас» с содержанием серы $2,4\%$.

2.2 Этапы обессеривания нефти термогазохимическими воздействиями

Обработка сырой нефти композиционными составами, содержащими ЭАВ содержит следующие этапы:

- 1) анализ нефти месторождения «Каражанбас» на содержание общей серы
- 2) подготовка реагентов
- 3) обработка нефти термогазохимическими воздействиями
- 4) фильтрование от механических примесей
- 5) разделение на нефтяную и водяную фазы
- 6) выделение растворителя из раствора

7) анализ полученной пробы на процентное содержание общей серы.

2.3 Методика определения общей серы

Для определения содержания общей серы был использован метод сжигания в кварцевой трубке. Согласно ГОСТ 1437-75 отбирается навеска от 0,05 до 0,2 грамм стандартной фарфоровой лодочкой, которая далее засыпается шамотной глиной. Подготовленная лодочка вставляется в кварцевую трубку перед входом в печь (рис.5). Сожжение происходит при температуре выше 900 °С в течении 30-40 минут.



Рисунок 5 - лабораторная установка для определения общей серы в нефтепродуктах методом сжигания в трубке

Улавливание образующихся оксидов серы происходит в поглотительном растворе (рис.6). Адсорбер состоит из 150 мл дистиллированной воды, 5мл перекиси водорода и 7мл 0,02Н раствора серной кислоты.

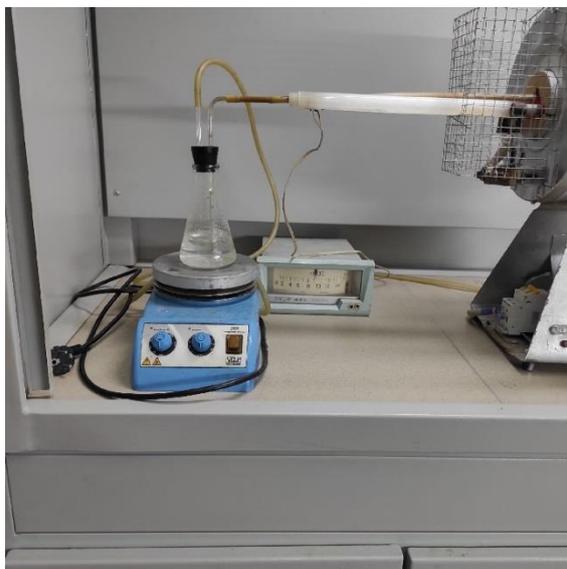


Рисунок 6 – адсорбер

Для очистки воздуха используется раствор марганцевого калия, раствор гидроксида натрия и гигроскопическая вата (рис.7).



Рисунок 7 - сосуды для очистки воздуха

После сжигания кварцевое соединительное колено промывается 25мл дистиллированной воды.

В качестве индикатора титрования используется смесь 0,2% спиртового раствора метилового красного с 0,1% спиртовым раствором метилового синего в соотношении 1 к 1. Титрование происходит 0,02 Н раствором NaOH с добавлением 8 капель индикатора до перехода окраски в грязно-зеленый цвет. Опыт должен проведен 3 раза для получения достоверных данных.

Содержание серы рассчитывается по формуле (5)

$$x = \frac{(v-v^1) \cdot 0,00032 \cdot 100}{G} \quad (5)$$

Где:

v-объем 0,02 Н NaOH израсходованного на титрование в целевом опыте;
v¹-объем 0,02 Н NaOH израсходованного на титрование контрольной пробы;

G-навеска нефтепродукта, г;

0,00032-количество серы, советующее 1мл 0,02Н раствора гидроксида натрия (г).

По формуле 5 был проведён расчёт:

$$x = \frac{(23,7-8,7) \cdot 0,00032 \cdot 100}{0,2} = 2,4 \quad (6)$$

Было выяснено что в образцах нефти «Каражанбас» процентное содержание общей серы составляет 2.4%.

2.4 Методика приготовления щелочных растворов

Для приготовления раствора едкого натра в термостойкую мерную колбу объемом 250 мл наполненную дистиллированной водой понемногу добавляли предварительно взвешенный гидроксид натрия. Для того чтобы приготовить 250 мл 1М раствора едкого натра было использовано 10 грамм гидроксида натрия, из расчёта что для приготовления 1 литра 1м раствора требуется 40 грамм едкого натра. Во время растворения щелочи происходит активное выделение тепла. Для ускорения процесса растворения, все время происходило активное перемешивание стеклянной палочкой. После колба плотно закрывалась резиновой пробкой и отстаивалась 2-3 дня.

Для проверки нормальности был использован многофункциональный рН-метр HI 2020 Edge, Hanna (рис. 8)



Рисунок 8 – рН метр фирмы Hanna edge

2.5 Методика обессеривания нефти термогазохимическим воздействием

Обработку сырой нефти месторождения «Каражанбас» осуществляли термогазохимическим воздействием композиционных соединений, содержащих ЭАВ в смеси органических растворителей. В качестве растворителей были изучены бензол:гексан = 1:1 и растворитель 646:этанол = 1:1.

В термостойкой колбе объемом 500 мл предварительно нагретую нефть смешивали со смесью растворителей объемом 50 мл, после чего добавляли

дистиллированной воды или раствор гидроксида натрия объемом 200 мл. В водную фазу вводится активированный сплав алюминия Рау-85. При взаимодействии с водой начинается бурное выделение водорода и энергии.

Нагревание проводили на водяной бане с использованием аппарата сокслета и обратного холодильника при температуре 80- 90⁰С в течение 1 часа.

2.6 Методика фильтрования от механических примесей

После охлаждения смеси в колбе необходимо провести очистку от механических примесей. Для фильтрования была использована колба «Бунзена» с воронкой «Бюнхера». Для ускорения процесса к колбе был подсоединен вакуумный насос. Для герметичности использовали универсальную влагостойкую эластичную пленку «Parafilm M», которой обклеивали все места соединений. Фильтрование проводили через фильтр «БЕЛАЯ ЛЕНТА». После фильтрования на фильтре был замечен металлический блеск.

2.7 Методика разделение нефтяной фазы от воды

Для разделения на водную и нефтяные фазы использовали делительную воронку. Перед началом работы необходимо смазать шлиф крана вакуум-смазкой. После чего заливается раствор, воронка закрывается пробкой и встряхивается. После расслоения раствора на нефтяную часть и воду открывается кран и сливается нижняя часть. Так как водная и нефтяная фаза имеют различную плотность, первой выливается вода.

2.8 Методика выделения растворителя

Для удаления растворителя использовался метод отгонки, для этого раствор выпаривали при определенной температуре. Раствор переваливали в термостойкую колбу, к которой подсоединяли дефлегматор, обратный холодильник, аллонж под которым была установлена колба растворителя. Нагревание проводили в колбонагревателе при температуре кипения растворителя. Растворитель при температуре кипения переходит парообразную форму, поднимается вверх охлаждается при помощи обратного холодильника образует конденсат, который стекает и через аллонж по каплям попадает в отдельную колбу для растворителя.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Характеристика нефти месторождения «Каражанбас»

В данной исследовательской работе в качестве объекта исследования была использована нефть месторождения «Каражанбас». Данное месторождение было открыто в 1974 году, и располагается в Тупкараганском районе Мангистауской области Казахстана, на полуострове Бузачи. Относится к Северо-Бузашинской нефтегазоносной области [88].

Плотность нефти данного месторождения составляет 939-944 кг/м³, содержание серы составляет от 1,6 до 2,2 % [89].

Физико – химический и фракционный состав нефти месторождения «Каражабас» приведены в таблицах 4, 5.

Таблица 4 - Физико-химические свойства нефти Каражанбас [90]

Наименование параметров	Нефть месторождения Каражанбас
Плотность при 20 °С, г/см	0,9394
Содержание парафинов, % мас.	1,58
Содержание асфальтенов, % мас.	3,9
Содержание смол, % мас.	18,86
Содержание серы, % мас.	2,4

Таблица 5–Фракционный состав нефти месторождения «Каражабас» [88]

Фракционный состав	Нефть месторождения Каражанбас
до 100 °С	-
до 150 °С	2,3
до 200 °С	8,7
до 250 °С	19,8
до 300 °С	31,5
до 350 °С	39,7

Из чего можно сделать вывод что сырая нефть месторождения «Каражанбас» является высокосернистой, с большим содержанием смол и асфальтенов

В работе [91], был проведен физико-химический анализ состава АСПО (таблица 6.)

Таблица 6 – Физико-химический состав АСПО [91]

Компонент	механические примеси	асфальтены	парафины	смолы	вода
Содержание в %	37,21	23,26	13,88	25,65	-

Авторами [91], отмечается что содержание металлов может достигать до 3,814%, из которых 1,7-2,072% составляют ванадий и никель.

Высокосернистыми нефтями называют нефти с процентным содержанием серы 1,8-3,5%. Для их использования в качестве топлив требуется специальные экономически выгодные технологии, которые учитывают их химический состав.

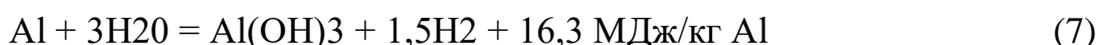
Запасы высокосернистой нефти представляют собой значительные объемы, в результате чего разработка новых технологических процессов их переработки, учитывающих их специфические химические свойства, является актуальной задачей.

3.2 Использование ЭАВ как альтернативного источника получения водорода

В настоящее время в области нетрадиционной энергетики интересными и перспективными считаются энергоаккумулирующие вещества [92]. Энергоаккумулирующими веществами - называют соединения которые отдают сохраненную в себе энергию. Их можно многократно регенерировать и восстанавливать из природных окислов.

Реакция взаимодействия алюминия с водой с выделением водорода используется для разработки технологий по получению водородного топлива. Оно может быть применимо в различных областях техники как водородное топливо, в том числе и для двигателей внутреннего сгорания. Продукты сгорания водородного топлива являются экологически чистыми, что определяет значимость водородной энергетики для экологии [92].

В данной работе в качестве ЭАВ использовали сплав алюминия Рау-85. При взаимодействии активированных сплавов алюминия с водой образуется экологически чистый энергоноситель – водород [93]. В процессе реакции выделяется большое количество тепла, а состав получаемого твердого продукта напрямую зависит от соотношения используемых реагентов и температурного режима [94]. Реакция может протекать следующим образом (формулы 7-9).



Вода разлагается при помощи потенциальной энергии, которая была аккумулирована в алюминии. Одним из наиболее энергоемким металлом считается бор. Однако алюминий распространена намного больше. Объемная энергоемкость ЭАВ при хранении водорода выше, чем при хранении его в баллонах в жидком или газообразном состоянии.

Алюминиевый сплав, гидролизуется под действием воды с образованием гидроксидов и солей, которые являются адсорбентом для серы

и ионов цветных металлов. Образующиеся твердый осадок содержит различные соли и серу, который отделяют фильтрованием [95].

В результате выделения атомарного водорода в реакционной смеси происходит ряд химических взаимодействий, в результате которых происходит гидрокрекинг нефтяного сырья. Алюминиевый сплав, гидролизуетея под действием воды с образованием гидроокисей и солей, которые являются адсорбентом для ионов цветных металлов. Образующиеся твердые компоненты отделяют фильтрованием [96].

В работе [97], была описана технология получения активированных сплавов алюминия серии Rau. Активированные сплавы алюминия получены при плавлении Al, Ga, In, Sn при 850-900 °С в муфельной печи в атмосфере инертного газа. Далее расплавленные металлы перемешивали кварцевым стержнем, переливали в специальную форму и быстро охлаждали.

В данной диссертационной работе использовался сплав Rau-85, который в своем составе содержит такие металлы как: Al, Ga, In, Sn, Fe, Cd, Pb, Bi. В Rau-85 содержание железа достигает 0,09%. Наличие железа положительно влияет на реакцию взаимодействия активированных составов алюминия с водой, ускоряя её [98].

Исходя из выше перечисленного данная реакция является интересным методом удаления серосодержащих соединений из сырой нефти.

3.3 Обессеривание нефти термогазохимическим воздействием

В данном диссертационном исследовании для обессеривания сырой нефти использовались ЭАВ на основе активированного алюминия.

В качестве растворителей были изучены бензол:гексан = 1:1 и растворитель 646:этанол = 1:1. Обработку нефти термогазохимическим воздействием ЭАВ проводили при температуре 80- 90°С в течение 1 часа. Предварительно нагретую нефть смешивали со смесью растворителей, после чего добавляли дистиллированной воды или раствор гидроксида натрия и ЭАВ.

Реакция ЭАВ на основе активированного алюминия с водой экзотермична, протекает с выделением тепла и водорода. Активированные алюминиевые сплавы как альтернативный источник получения водорода, который участвует в процессе деструктивного гидрогенолиза тяжелых нефтяных остатков.

Определяли содержание общей серы после обессеривания методом сжигания в кварцевой трубке, по формуле 5:

$$1) x = \frac{(13,65 - 8,7) \cdot 0,00032 \cdot 100}{0,15} = 1,056 \quad (10)$$

$$2) x = \frac{(11,1 - 8,7) \cdot 0,00032 \cdot 100}{0,16} = 0,48 \quad (11)$$

$$3) x = \frac{(16,09-8,7) \cdot 0,00032 \cdot 100}{0,176} = 1,344 \quad (12)$$

$$4) x = \frac{(9,69-8,7) \cdot 0,00032 \cdot 100}{0,151} = 0,21 \quad (13)$$

Степень обессеривания определяли неравенством (14):

$$\frac{2,4}{100} \times \frac{y}{x} \quad 100-x=z \quad (14)$$

$$1) \frac{2,4}{100} \times \frac{1,9}{x} \rightarrow x=44 \quad \rightarrow \quad 100-44=56 \quad (15)$$

$$2) \frac{2,4}{100} \times \frac{1,06}{x} \rightarrow x=20 \quad \rightarrow \quad 100-20=80 \quad (16)$$

$$3) \frac{2,4}{100} \times \frac{1,1}{x} \rightarrow x=47,8 \quad \rightarrow \quad 100-47,8=52,2 \quad (17)$$

$$4) \frac{2,4}{100} \times \frac{0,21}{x} \rightarrow x=8,75 \quad \rightarrow \quad 100-8,75=91,25 \quad (18)$$

Результаты были записаны в таблицу 7. Исходя из полученных данных можно сделать вывод; самым эффективным является смесь растворителя 646 и этанола, а также об целесообразности использования щелочных растворов, в частности 1М раствора едкого натра, при использовании которого удалось достичь наибольшей степени обессеривания в 91,25%.

Таблица 7 - Результаты по обессериванию нефти месторождения «Каражанбас» композиционными составами, содержащими реагент Rau-85

№	Раствор	Растворитель	Количество серы после обработки, %	Степень обессеривания, %
1	дистиллированная вода	бензол+ гексан	1,056	56
2	1М (NaOH)	бензол+ гексан	0,48	80
3	дистиллированная вода	растворитель 646+этанол	1,344	52,2
4	1М (NaOH)	растворитель 646+этанол	0,21	91,25

3.4 Сравнительная характеристика с наиболее широко используемыми методами обессеривания

Как было отмечено ранее нефть месторождения «Каражанбас» относится к высокосернистым, тяжелым нефтям. Процесс обессеривания и экстракции такой нефти характеризуется особенностями, связанными с увеличением количества смол и асфальтенов и отличается от обессеривания лёгких фракций нефти. При окислении такой нефти отмечается увеличение вязкости. Данное явление объясняется наличием у смол-асфальтеновых компонентов, различных полярных, в особенности кислородсодержащих групп.

Например, в экспериментах по окислению тяжелых нефти кислородом воздуха отмечалось увеличение вязкости более чем в 8 раз, при этом степень обессеривания достигала 47% [99].

При увеличении вязкости нефти смолы превращаются в асфальтены, а последние в свою очередь в карбены и карбоиды.

Так авторами [100] эта последовательность превращений скорректирована с учетом неоднородности состава. Данный факт может негативно отразиться на характеристиках нефти, прежде всего на ее стабильности к выпадению асфальтенов.

Обессеривание нефти композиционными составами, содержащими ЭАВ является комплексным воздействием двух методов: гидрообессериванием при помощи водорода, а также растворение органическими растворителями.

Наиболее распространенным методом обессеривания нефти является гидрообессеривание. Для сернистой и высокосернистой нефти с содержанием серы более 2% данный метод занимает около 83% всех методов.

Легче всего гидрируются алифатические соединения, например, меркаптаны и сульфиды, степень очистки которых доходит до 95%, тяжелее всего происходит обессеривание тиофенов, степень очистки которых составляет 50%. Чем выше молекулярная масса и степень ароматичности, тем сложнее происходит очистка.

На промышленных установках реакция гидрообессеривания протекает в неподвижном реакторе при высоких температурах порядка 300—400 °С и повышенном давлении — порядка 30-130 атмосфер абсолютного давления, обычно в присутствии катализаторов на основе окиси алюминия с импрегнированными молекулами кобальта и молибдена.

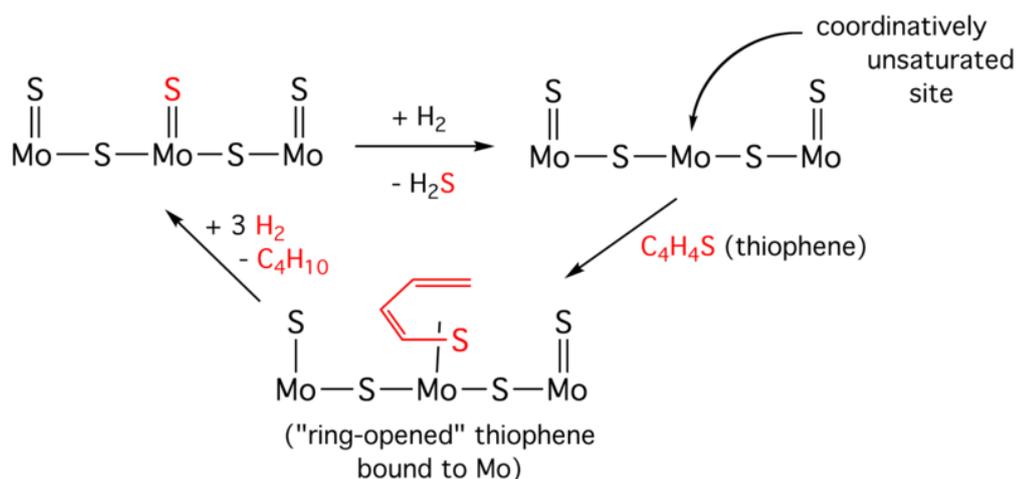


Рисунок 9 - Превращение тиофена в бутан при помощи дисульфида молибдена

Гидрообессеривание имеет ряд недостатков, таких как: сложные условия реакции, большой расход реагентов, а также недостаточная эффективность.

При использовании экстракционных способов, степень обессеривания достигается при совместном использовании с другими методами. Этот метод обычно используют после окислительного обессеривания, поскольку сама по себе степень удаления серы составляет около 45%, тогда как при использовании в сочетании с окислением степень обессеривания может достигать до 95%, как это было в случае работы, выполненной авторами [27-28], в которой они синтезировали и использовали тетрагалогеноферрат 1-бутил-3-метилимидазолия (III) для удаления серы из дизельного топлива.

Исходя из выше перечисленного можно сделать вывод что использование композиционных составов содержащие активированные сплавы алюминия, являются перспективным и достаточно легким в использование методом очистки нефти от серосодержащих соединений, который позволяет достичь высокой степени удаления серосодержащих соединений.

4 Охрана труда и техника безопасности

При работе в лаборатории, вне зависимости от направления исследования, обязательно выполнять правила техники безопасности, так как некоторые реактивы могут быть токсичными, легко воспламеняющимися и т.д. Для предотвращения несчастных случаев и безопасности труда используется статья 179-190 Трудового кодекса Республики Казахстан от 23 ноября 2015 года № 414-V (изменениями и дополнениями по состоянию на 31.03.2021 г.) [101]

4.1 Требования, предъявляемые к химической лаборатории

Химическая лаборатория должна быть оборудована всеми необходимыми приборами и оборудованием, обладать хорошей вентиляцией, с наличием вытяжного шкафа, в котором проводятся работы с использованием ядовитых веществ, а также хранят легколетучие, дурно пахнущие, ядовитые вещества. Обязательно наличие водопровода, электричества, а также канализации. Помещение для химической лаборатории должно быть просторным и светлым, в легкодоступных местах должны находиться средства индивидуальной защиты, аптечка и средства пожаротушения.

4.2 Требования охраны труда во время работы

1. К работе допускаются учащиеся после одобрения преподавателя.
2. Перед началом работы необходимо надеть спецодежду, проверить наличие и работоспособность средств пожаротушения, исправность вентиляции и лабораторного оборудования.
3. В лаборатории запрещается работать в одиночку
4. Запрещается хранить и принимать пищу и напитки
5. Начинать работу можно только после освоения её техники выполнения
6. Опыты необходимо проводить в чистой посуде, а после завершения опытов необходимо вымыть её
7. Во время работы надо быть аккуратным, не допуская попадания реактивов на кожу
8. Запрещается пробовать реактивы на вкус, для определения запаха необходимо нюхать вещества осторожно, не поднося близко к лицу, делать несильные вдохи направляя пары движением руки
9. Все реактивы должны храниться в подходящих сосудах и иметь на себе этикетки
10. Запрещается нагревать, смешивать и взбалтывать реактивы вблизи лица
11. Запрещается выливать в раковину остатки реагентов

12. Работы с парами токсичных и пожароопасных материалов или газами необходимо проводить в вытяжных шкафах с включенной местной вентиляцией

13. Хранение необходимых нефтепродуктов и реактивов допускается в количестве суточной потребности

14. Емкости с агрессивными жидкостями нельзя оставлять на рабочем месте и местах общего пользования

15. Во время работы с кислотами и щелочами необходимо использовать резиновые перчатки и защитные очки

16. При разливе щелочи или кислоты, место разлива жидкости необходимо засыпать песком, после убрать деревянной лопатой и засыпать содой

17. После завершения работы необходимо отключить газ, воду, вытяжные шкафы и электроэнергию.

4.3 Техника безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями

При работе с легковоспламеняющимися жидкостями необходимо выполнять следующие требования:

1. Горючие и взрывоопасные вещества необходимо хранить в металлических шкафах в небольших количествах, без доступа солнечных лучей влаги и пыли

2. Запрещается покидать рабочее место при выполнении опытов с использованием легковоспламеняющихся жидкостей

3. Нагрев легковоспламеняющихся жидкостей необходимо проводить на водяной бане или электрической плиткой с закрытой спиралью, при этом колба должна быть снабжена водяным холодильником.

4. При возникновении пожара необходимо выключить все электроприборы, убрать все горючие вещества. Пламя необходимо тушить песком или огнетушителем

5. При термическом ожоге следует пораженную область обработать спиртовым раствором танина или перманганатом калия. При получении ожогов 2 и 3 степени допустимы только обеззараживающие примочки из раствора перманганата калия, после чего необходимо обратиться к врачу.

6. При химически ожогах необходимо пораженную область промыть проточной водой, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия

4.4 Требования охраны труда по окончании работы

После окончания всех работ необходимо:

1. Выключить все электроприборы

2. перекрыть все водяные и газовые краны

3. Вымыть всю использованную посуду, просушить и поставить на место хранения
4. Убрать рабочее место посторонних предметов
5. Сообщить руководителю о окончании работы
6. Снять халат, вымыть руки, по возможности принять душ

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика обессеривания нефти термогазохимическим воздействием с использованием активированных сплавов алюминия, органических растворителей и воды.

Очистка нефти от общей серы достигается композиционным воздействием органических растворителей и Rau-85.

Процентное содержание общей серы в нефти определяли методом сжигания в трубке согласно ГОСТ 1437-75.

Было определено что, при термогазохимическом воздействии на сырую нефть месторождения «Каражанбас», содержание общей серы снижается с 2,4% до 0,2%.

Выявлено что наибольшей степени обессеривания в 91% удалось достичь при термогазохимической обработке нефти в щелочной среде с использованием растворителя 646 совместно с этанолом.

Проведена оценка эффективности этого метода.

Показана эффективность метода термогазохимического воздействия с использованием активированных сплавов алюминия для снижения содержания общей серы в нефти месторождения «Каражанбас».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А.А. Абетов, Н.С. Демеубаева, Г.И. Бойко. Новые подходы к десульфуризации тяжелых нефтей и нефтепродуктов // Труды Международных Сатпаевских чтений Том II «Современные технологии и материалы органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки». – Алматы, 2021. - с. 191-194
- 2 Н.С. Демеубаева, А.А. Абетов, Г.И.Бойко, Н.П. Любченко, Р.Г. Сармурзина. Десульфуризация нефтесторождения Каражанбас методом термогазохимической обработки // Труды Международных Сатпаевских чтений Том II «Современные технологии и материалы органического синтеза, нефтехимии и нефтепереработки». – Алматы, 2021. - с. 255-257
- 3 Mehran S, Amarjeet B, Argyrios M. Biodesulfurization of refractory organic sulphur compounds in fossil fuels // *Biotechnol Adv.*- 2007. № 25 p.570–596.
- 4 URL:<https://kioge.kz/ru/press-tsentr/novosti/447-30-03-2015oil>
- 5 Agarwal P, Sharma DK Comparative studies on the biodesulfurization of crude oil with other desulfurization techniques and deep desulfurization through integrated processes // *Energy Fuels.* – 2010. №24. p.518–524.
- 6 Магирамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. – Баку: Изд-во «Баку Университети», 2009. – 660 с.
- 7 Bataille F, Lemberton JL, Michaud P, Pe´rot G, Vrinat M, Lemaire M, Schulz E, Breysse M, Kasztelan S. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization: promoter effect, reactivity, and reaction mechanism // *J Catal.* – 2010. №191 p. 409–422.
- 8 Lecrenay E, Sakanishi K, Mochida I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulphur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: activity and reaction scheme // *Catal Today.* – 1997. № 39. p.13–20.
- 9 Акопян Аргам Виликович Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. - 2015.
- 10 Javadli, R. & de Klerk, A. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research.* – 2012. p.3-19.
- 11 Ali M.F., Al-Malki A., El-Malki A., El-Ali B., Martinie G., Siddigiu M. *N. Fuel*, Vol. 85. № 10-11. pp. 1354-1363.
12. Кривцов Е. Б., Головкин А. К. // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2011. С. 3-7.
- 13 Otsuki S. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction // *Energy and Fuels.* V. 14. № 6. P. 1232 – 1239.
- 14 Ж.К. Каирбеков, А.В. Анисимов, Ж.К. Мылтыкбаева, Д.К. Кансейтов, Э.В. Рахманов, А.Б. Сейсембекова. Сонокаталитическое окислительное обессеривание нефти месторождения «Жанажол» // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* 2016. Т. 57. № 6.

- 15 Zhang, H., Gao, J., Meng, H. & Li, C.-X. Removal of thiophenic sulfurs using an extractive oxidative desulfurization process with three new phosphotungstate catalysts" // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. - 2012, C.51, p.6658-6665.
16. Sister V.G., GridnevaYe.S. Ul'trazvukovoy metod obesserivaniya nefteproduktov // *Ekologiya Rossii i sopredel'nykh territoriy*», Novosibirsk, P. 99.
- 17 А. В. Акопян, Р. А. Федоров*, А. В. Анисимов, Е. А. Есева, Э. А. Караханов Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти // *Химические науки*. - 2015.
- 18 Ахмедов М. А., Хидиров Ш. Ш., Хибиев Х. С. Oxidative desulfurization of peroxy sodium silicate // *Chemistry magazine* – 2015.
- 19 Solat Ullah Siddiqui, 1Kashif Ahmed. Methods for desulfurization of crude oil review // *Sci.Int.* – 2016. p.1169-1173,2016.
- 20 Blanco-Brieva, G., Campos-Martin, J., Al-Zahrani, S. & Fierro, J, Removal of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels using MOF sorbents // *Global Nest J.* – 2010. №12 p.296-304 .
- 21 Priscilla D. S., Samantha K. S.A., Kyriacos Z., Michael S. W. Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels at Elevated Temperatures Using Metal Exchanged Zeolite Y // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2019. №58 p.19623–19632.
- 22 Sikarwar P, Arun Kumar UK, Gosu V, Subbaramaiah V. Synergetic effect of cobalt-incorporated acid-activated GAC for adsorptive desulfurization of dbt under mild conditions // *J Chem Eng Data.* -2018. № 63 p.2975–2985.
- 23 Saleh T.A., Danmaliki G. I. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene from fuels by rubber tyres-derived carbons: kinetics and isotherms evaluation // *Process Saf Environ Protect.* – 2016. №10 p.9–19.
- 24 Moreira A.M., Brandão H.L., Hackbarth F.V., Maass D., Ulson S. A.A., de Guelli U., Souza SMA. Adsorptive desulfurization of heavy naphthenic oil: equilibrium and kinetic studies // *Chem Eng Sci.* -2017 №172 p.23–31.
- 25 Thitiwan N., Sitthiphong P., Mali H. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage-sludge derived activated carbon // *Chem Eng J.* – 2013. №228 p.236–271.
- 26 A. M. Al-Lal, D. Bolonio, A. Llamas, M. Lapuerta, and L. Canoira, Desulfurization of pyrolysis fuels obtained from waste: Lube oils, tires and plastics // *Fuel.* – 2015. vol. 150, pp 208–216.
- 27 M. F. Ali, A. Al-Malki, B. El-Ali, G. Martinie, and M. N. Siddiqui. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non hydrogen consuming techniques // *Fuel* – 2006. vol. 85, no. 10–11, p. 1354–1363.
- 28 Gao, J. Xing, Y. Li, W. Li, Q. Liu, and H. Liu. Desulfurization of diesel fuel by extraction with lewisacidic ionic liquid // *Sep. Sci. Technol.* – 2009. vol. 44, no. 4, p. 971–982.
- 29 Wan Mokhtar W., Ali Kader A., Abu Bakar W. Effects of transition metal oxides catalysts on oxidative desulfurization of model diesel // *Fuel Process Technology.* - 2012. V. 101. P. 78 – 84.

30 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.

31 Сафаров Б.Ж. Извлечение нефтяных сульфидов и сульфоксидов из высокосернистых дизельных дистиллятов экстракционным методом // Молодой ученый. - 2014. № 9. С. 200 – 204.

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

33 Ban L., Ping Liu, Ma C. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids // Chinese Chemical Letters. - 2013. V. 24. P. 755 – 758.

34 Seeberger A., Jess A. Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulphur compounds by ionic liquids: a contribution to a competitive process design // Green Chem. – 2010 №12 p.602–608.

35 Wang, J., Zhang, L., Sun, Y., Jiang, B., Chen, Y., Gao, X., Yang, H. Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids // Fuel Process. Technol. – 2018. 177, 81–88.

36 Li, X.; Zhang, J.; Zhou, F.; Wang, Y.; Yuan, X.; Wang, H. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide: Catalysis of H₃PMo₁₂O₄₀ immobilized on the ionic liquid modified SiO₂ // Mol. Catal. - 2018, p.93–99.

37 Li X., Zhang, J., Zhou F., Wang Y., Yuan X., Wang H. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide // Mol. Catal. - 2018, Vol.452.

38 Zhang L., Wang J., Sun Y., Jiang B., Yang H. Deep oxidative desulfurization of fuels by superbase-derived Lewis acidic ionic liquids // Chem. Eng. J. - 2017, № 328, p.445–453.

39 Francisco, M.; Arce, A.; Soto, A. Ionic liquids on desulfurization of fuel oils // Fluid Phase Equilib. - 2010, №294, p.39–48.

30 Jiang W., Zhua W., Chang Y., Chao Y., Yin S., Liu H., Zhu F., Li H. Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium tetrachloroferrates catalyst // Chem. Eng. J. - 2014, №250, p.48–54.

41 Li F. Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with C₅H₉NO·SnCl₂ coordinated ionic liquid // J. Hazard. Mater. - 2012, №205, p.164–170.

42 Zhang G, Yu F, Wang R (2009) Research advances in oxidative desulfurization technologies for the production of low sulphur fuel oils. Petrol Coal 51:196–207

43 Sun M.Z., Zhao D.Z., Sun W.W. Study on the oxidative desulfurization of diesel fuel with power ultrasound // Chem Adh. = 2008. №30, p.65–68.

44 Choi A.E.S., Roces S., Dugos N., Wan M. Oxidation by H₂O₂ of bezothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the

frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization // *Fuel*. - 2016, №180, p.127–136.

45 Wu Z., Ondruschka B. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of liquid fuels and its industrial application // *Ultrason. Sonochem.* - 2010, №17, p.1027–1032.

46 Afzalinia A., Mirzaie A., Nikseresht A., Musabeyg, T. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of liquid fuel by phosphotungstic acid encapsulated in a interpenetrating amine-functionalized Zn(II)-based MOF as catalyst // *Ultrason. Sonochem.* - 2017, №34, p.713–720.

47 Gildo P.J., Dugos N., Wan S.R.M. Optimized ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of simulated fuels over activated carbon-supported phosphotungstic acid // *Matec Web Conf.* - 2018, №156.

48 Jalali, M.R.; Sobati, M.A. Intensification of oxidative desulfurization of gas oil by ultrasound irradiation: Optimization using Box–Behnken design (BBD) // *Appl. Therm. Eng.* - 2017, №111, p.1158–1170.

49 Margeta, D.; Sertić-Bionda, K.; Foglar, L. Ultrasound assisted oxidative desulfurization of model diesel fuel // *Appl. Acoust.* - 2016, №103, p.202–206.

50 Akbari A., Omidkhah M., Darian J.T. Facilitated and selective oxidation of thiophenic sulphur compounds using MoO_x/Al₂O₃–H₂O₂ system under ultrasonic irradiation // *Ultrason. Sonochem.* - 2015, №23, p.231–237.

51 Choi A.E.S., Roces S, Dugos N., Futralan C.M., Lin S., Wan M. Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using commercial ferrate (VI) // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* - 2014, №45, p.2935–2942.

52. Tang Q., Lin S., Cheng Y., Liu S., Xiong J. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization of bunker-C oil using tert-butyl hydroperoxide // *Ultrason. Sonochem.* - 2013, №20, p.1168–1175.

53 Duarte, F.A.; Mello, P.D.; Bizzi, C.A.; Nunes, M.A.G.; Moreira, E.M.; Alencar, M.S.; Motta, H.N.; Dressler, V.L.; Flores, É.M.M. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process // *Fuel* 2011, №90, p.2158–2164.

54 Mello, P.D.; Duarte, F.A.; Nunes, M.A.G.; Alencar, M.S.; Moreira, E.M.; Korn, M.; Dressler, V.L.; Flores, É.M.M. Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock // *Ultrason. Sonochem.* - 2009, №16, p.732–736.

55 Li, S.W.; Gao, R.; Zhang, W.; Zhang, Y.; Zhao, J. Heteropolyacids supported on macroporous materials: Highly catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil with oxygen // *Fuel*. - 2018, №221, p.1–11.

56 Rafiee, E.; Nobakht, N. Keggin. Type heteropolyacid, encapsulated in metal-organic framework: A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and deep desulfurization of model fuels // *J. Mol. Catal. A Chem.*

57 Fraile, J.M.; Gil, C.; Mayoral, J.A.; Muel, B.; Roldán, L.; Vispe, E.; Calderón, S.; Puente, F. Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of

dibenzothiophene in hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: On the road to oxidative desulfurization // *Appl. Catal. B Environ.* - 2016, №180, p.680–686.

58 Jin, C.; Li, G.; Wang, X.; Wang, Y.; Zhao, L.; Sun, D. A titanium containing micro/mesoporous composite and its catalytic performance in oxidative desulfurization // *Microporous Mesoporous Mater.* - 2008, №111, p.236–242.

59 Sengupta, A.; Kamble, P.D.; Basu, J.K.; Sengupta, S. Kinetic study and optimization of oxidative desulfurization of benzothiophene using mesoporous titanium silicate-1 catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2012, №51, p.147–157.

50 Bazyari, A.; Khodadadi, A.A.; Mamaghani, A.H.; Beheshtian, J.A.; Thompson, L.T.; Mortazavi, Y. Microporous titania–silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization // *Appl. Catal. B Environ.* - 2016, №80, p.65–77.

61 Yang, S.; Jeong, K.; Jeong, S.; Ahn, W. Synthesis of mesoporous TS-1 using a hybrid SiO₂–TiO₂ xerogel for catalytic oxidative desulfurization // *Mater. Res. Bull.* - 2012, №47, p.4398–4402.

62 Zhao, D.; Zhang, J.; Wang, J.; Liang, W.; Li, H. Photocatalytic oxidation desulfurization of diesel oil using Ti-containing zeolite // *Pet. Sci. Technol.* - 2009, №27, p.1–11.

63 Ali Rezvani, M.; Khandan, S.; Sabahi, N. Oxidative desulfurization of gas oil catalyzed by (TBA)₄PW₁₁Fe@PbO as an efficient and recoverable heterogeneous phase-transfer nanocatalyst // *Energy Fuels.* - 2017, №31, p.5472–5481.

64 Dai, Y.; Qi, Y.; Zhao, D.; Zhang, H. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel // *Fuel Process. Technol.* - 2008, №89, p.927–932.

65 Betiha, M.A.; Rabie, A.M.; Ahmed, H.S.; Abdelrahman, A.A.; El-Shahat, M.F. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review // *Egypt. J. Pet.* - 2018, №27, p.715–730.

66 Abdelrahman, A.A.; Betiha, M.A.; Rabi, A.M.; Ahmed, H.S.; Elshahat, M.F. Removal of refractory organosulfur compounds using an efficient and recyclable {Mo₁₃₂} nanoball supported graphene oxide // *J. Mol. Liq.* - 2018, №252, p.121–132.

67 Dinamarca, M.A.; Ibacache-Quiroga, C.; Baeza, P.; Galvez, S.; Villarroel, M.; Olivero, P.; Ojeda, J. Biodesulfurization of gas oil using inorganic supports biomodified with metabolically active cells immobilized by adsorption // *Bioresour. Technol.* - 2010, №101, p.2375–2378.

68 Bhasarkar, J.B.; Dikshit, P.K.; Moholkar, V.S. Ultrasound assisted biodesulfurization of liquid fuel using free and immobilized cells of *Rhodococcus rhodochrous* MTCC 3552: A mechanistic investigation // *Bioresour. Technol.* - 2015, №87, p.369–378.

69 G.P. Dechaine, M.R. Gray, Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy Fuel.* - 2010, №24, p.2795–2808.

70 Hui Shang *, Yu Liu, Jin-Chun Shi, Quan Shi, Wen-Hui Zhang Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil // Fuel Processing Technology. -2016. Vol.142, p.250-257

71. K. Welter, et all. Electrochemical removal of metals from crude oil samples // Fuel Processing Technology. –2009. Vol. 90. p.212-221.

72 Danilova E. Demetallization of oil residues. // The Chemical Journal. – 2008. № 4. P.34.

73 Малюгин Р. В. Деметаллизация и обессеривание сырой нефти в потоке 2014 г.: в 3 т. — Томск: Изд-во ТПУ, 2014. — Т. 3. — С. 23-24.

74 Banerjee D. K. Oil Sands, Heavy Oil & Bitumen // From Recovery to Refinery: Penn Well. XVII. –2012. V.17. №5. p.185.

75 Liu, H., Zhang, Y., Li, J., Luo, D., 2019. A synergistic approach for separating vanadium and impurities in black shale acid leaching solution using a mixture of Cyanex 272 and N235 // Sep. Purif. Technol. – 2018. №215, p.335–341.

76 Ye, G., Hua, Y., Tong, X., Lu, L., 2018. Extraction of vanadium from direct acid leaching solution of clay vanadium ore using solvent extraction with N235 // Hydrometallurgy. -2018. №177, 27–33.

77 Deniz, A.B.D.C., Valt, R.B.G., Kaminari, N.M.S., Ponte, M.J.J.D.S., Ponte, H.D.A. Parameters of an electrokinetic reactor design for vanadium recovery from fluid catalytic cracking catalysts // Sep. Purif. Technol. – 2018. №193, p.297–302.

78 Su, Q., Miao, J., Li, H., Chen, Y., Wang, J., 2018. Optimizing vanadium and tungsten leaching with lowered silicon from spent SCR catalyst by pre-mixing treatment // Hydrometallurgy 181, 230–239.

79 Nejad, D.G., Khanch, A.R.I., Taghizadeh, M. Recovery of vanadium from magnetite ore using direct acid leaching: optimization of parameters by plackett–burman and response surface methodologies // JOM. – 2018. №70, 1024–1030.

80 Erust, C., Akcil, A., Bedelova, Z., Anarbekov, K., Baikonurova, A., Tuncuk, A. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests // Waste Manag. – 2016. №49, 455–461.

81 Nazari, E., Rashchi, F., Saba, M., Mirazimi, S.M.J. Simultaneous recovery of vanadium and nickel from power plant flyash: optimization of parameters using response surface methodology // Waste Manag. -2014. №34, p.2687–2696.

82 Yali Zhang, Xia Chen, Wei Chu, Hongyou Cui, Ming Wang Removal of vanadium from petroleum coke by microwave and ultrasonic-assisted leaching // Hydrometallurgy. -2020. Vol.191, p.105-168

83 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. –М.: Мир, 1976. - 541 с.82.

84 URL: <https://neftegaz.ru/tech-library/ngk/148168-etanol/>

85 URL: <https://stroitelinfo.ru/materialy/rastvoritel-646-tehnicheskie-harakteristiki>

86 Общая химическая технология. Под ред. И. П. Мухленова. Учебник для химико-технологических специальностей вузов. — М.: Высшая школа.

- 87 Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия. Под ред. И. Л. Кнунянца. 1988. — статья «Дистиллированная вода»
- 88 Каражанбасское месторождение нефти и газа // Казахстан. Национальная энциклопедия. — Алматы: Қазақ энциклопедиясы, 2005. — Т. III. — ISBN 9965-9746-4-0.
- 89 Справочник: Месторождении нефти и газа, Алматы — 2007
- 90 Д. Сейдмұхамедқызы. Обезвоживание битуминозной нефти // XVI Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва. –2015. секция 4. с.85.
- 91 Бияш, Г.С. Айткалиева, С.Р. Масакбаева. Деметаллизация тяжелых нефтяных остатков // XIX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва. – 2018. секция 6. с.434-435.
- 92 Сармурзина Р. Г., Бойко Г. И., Карабалин У. С., Тиесов Д. С., Любченко Н. П., Байгазиев М.Т., Бойко Е. А. Сплав для получения водорода и способ его приготовления // Патент РК №34988. Оpubл. 09.04.2021 Бюл. № 14
- 93 Тренихин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дроздов В.А., Лавренов А.В., Бубнов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К. // Российский Химический Журнал. - 2007. Т. LI. № 4. С.126.
- 94 Байгазиев М.Т. Повышение нефтеотдачи пласта на поздней стадии разработки месторождений и разрушение нефтешламов гидрореагирующими составами: диссертация на соискание ученой степени доктора философии. – Алматы. – 2019
- 95 Бойко Г. И., Сармурзина Р. Г., Карабалин У. С., Тиесов Д.С., Любченко Н. П., Набидоллаев С. Е., Бойко Е. А. Способ удаления серы из нефтяного сырья //Патент РК № 34095. Оpubл. 20.03.2020 Бюл. № 1
- 96 Сармурзина Р. Г., Бойко Г. И., Любченко Н. П., Набидоллаев С. Е., Бойко Е. А., Карабалин У. С., Акчулаков Б., Козырев Д. В. Способ извлечения цветных металлов из тяжелого нефтяного сырья // Патент РК № 33863. Оpubл. 29.08.2019 Бюл. № 35
- 97 Jiaxing C., Lei Z., Lipeng Z., Jian L., Yijing W. Dehydrogenation characteristics of LiAlH₄ improved by in-situ formed catalysts // Journal of Energy Chemistry. – 2016, p.868–873
- 98 Reaction of Aluminum with Water to Produce Hydrogen A Study of Issues Related to the Use of Aluminum for On-Board Vehicular Hydrogen Storage U.S. Department of Energy Version 1.0 - 2008 P -26
- 99 Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of Heavy Oil Oxidative Desulfurization (ODS) As Potential Upgrading Pathway for Oil Sands Derived Bitumen // Energy & Fuels. — 2012. — V. 26. — P. 594–602.
- 100 Петрова Л. М., Зайдуллин И. М., Аббакумова Н. А. Изменение состава фракций асфальтенов при старении битума // Нефтепереработка и нефтехимия. — 2013. № 1. С. 29–31.
- 101 URL: www.online.zakon.kz