

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті
Химиялық және биологиялық технологиялар институты

ОӘЖ:66.10167

Қамашай Т.Д.

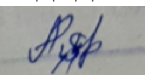
МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

«Дизель отындарын күкірт құрамды қоспалардан тазарту үшін
металлқұрамды катализаторларды жасау»
7М07109- «Көмірсутек қосылыстарының химиялық инженериясы»
мамандығы

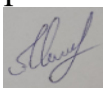
Ғылыми жетекші
Ассист. профессор

___  ___ А.Ж. Керимкулова
«___» _____ 2021 ж.

Пікір беруші
Химия ғылымдарының
кандидаты, доцент

___  ___ Рахметуллаева Р.Қ.
«___» _____ 2021 ж.

Норма бақылау
Лектор

___  ___ М.Е. Нұрсұлтанов
«_21_» ____ 06 ____ 2021 ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

Кафедра меңгерушісі
хим.ғыл. д-ры, PhD

___  ___ Х.С.Рафикова
«___» _____ 2021 ж

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті
Химиялық және биологиялық технологиялар институты
Химиялық және биотехнологиялық инженерия кафедрасы
7М07109- Көмірсутек қосылыстарының химиялық инженериясы

БЕКІТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

хим.ғыл. д-ры, PhD

_____ Х.С.Рафикова

«___» _____ 2021 ж.

**Магистрлік диссертацияны орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы Қамашай Төлеужан

Тақырыбы «Дизель отындарын күкірт құрамды қоспалардан тазарту үшін металлқұрамды катализаторларды жасау»

Университет Ректорының 2019 жылғы «14» қараша №353-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2021 ж «22» маусым

Магистерлік диссертацияның бастапқы берілістері

Магистерлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

а) Иондық сұйықтықтар негізінде металлқұрамды катализаторларды алу;

ә) катализаторлардың экстракциялық қабілетін зерттеу;

б) Зерттеу жұмысына қажетті ионды сұйықтарды синтездеу;

-Тасымалдаушы ретінде таңдалған силохромды фентонды метал тұздарымен иммобилизациялау;

г) Ұсынылған катализаторлардың каталитикалық белсенділік пен жұмыс тұрақтылығын бағалау;

- ИК -спектрлерін анықтау;

- Тотығу десулфуризация процесінің потенциалды қабілеттілігін растау;

- каталитикалық процестің белсенділігі мен селективтілігін бағалау;

Ұсынылатын негізгі әдебиет 34 атау

Магистрлік диссертацияны дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Мұнай өнімдерін күкірттен тазарту туралы әдеби деректерді талдау	22.01.2020 – 16.04.2020	
Тәжірибелік бөлім. Жұмыс тақырыбы бойынша тәжірибелік зерттеулер	17.04.2020– 27.12.2020	
Зерттеу нәтижелерін талдау	14.01.2021 – 15.05.2021	

Аяқталған магистрлік диссертацияны қалыпбақылаушы мен кеңесшілерге
беретін мезгілі мен қолдары

Бөлімдер аталуы	Кеңесшілер аты жөні	Қол қойған мезгілі	Қолы
Қалыпбақылаушы	М.Е. Нұрсұлтанов	21.06.2021ж	

Ғылыми жетекші  Керимкулова А.Ж.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы  Камашай Т.Д.

Күні «14»_қараша_2019 ж.

АНДАТПА

Магистірлік диссертациялық жұмыс барысында мұнай өнімдерін күкіртсіздендіру жолдарын «жасыл» химия қағидалары негізінде катализаторлар жасау ұсынылған болатын. Оның негізгі элементі ретінде танылатын, қолдану спектрі кең, ионды сұйықтардың экстрактивті қабілетін металл кешенді гетерогенді катализаторларда қолдану жүзеге асырылды.

Соңғы жылдары ғылыми және патенттік әдебиеттерде қатты, кеуекті тасымалдаушыларға иммобилизацияланған иондық сұйықтықтар, гетерогенді жүйелерге де, иондық сұйықтықтарға да (ИС) тән барлық артықшылықтарды ескере отырып, осы процестің перспективалы катализаторлары болып саналалып келеді. Біріншіден, артықшылықтардың арасында катион мен анионның табиғаты өзгерту мүмкіндігін атап өткен жөн, ол каталитикалық процестің белсенділігі мен селективтілігіне әсер етеді, екінші жағынан, гетерогенді катализаторлардың тармақталған беті мен бірнеше рет пайдалану мүмкіндігі болып табылады.

Осының негізінде ионды сұйықтықтарды алу және олардың экстракциялық қабілетін зерттеу, ИС-тарды иммобилизациялау жүргізіп катализаторлар алу жолдары қарастылыды.

Жұмыс барысында келесі тұжырымдар жасалды:

Кремнеземді силохромның бетіне иммобилизацияланған иондық сұйықтықтарды алудың ұсынылған әдісі бойынша метилимидазолийлі катиондар және құрамында металл бар әртүрлі аниондар: Fe(III) және Cu(I) хлоридті кешендер, құрамында күкірт бар қосылыстарды сутегі пероксидімен тотықтыруда белсенді катализаторлар алу үшін қолданылды.

Жұмыс барысында иондық сұйықтық аниондарының табиғаты сутегі пероксидімен тотығу кезіндегі субстраттардың белсенділік ретін анықтайтынын байқадық: фентондық катализаторларында МФС>тиофен > ДБТ.

Кремнеземді силохромның бетіне иммобилизацияланған иондық сұйықтықтар негізінде алынған фентондық катализаторлар ([Bmim][Cl][CuCl], [Bmim][Cl]-[FeCl₃]) мұнайдың дизель фракциясын (бастапқы күкірт мөлшері 1100 ppm) 2 циклді десульфирациясында күкірт құрамын <25 ppm дейін тазартуға мүмкіндік берді.

АННОТАЦИЯ

В ходе магистерской диссертационной работы было предложено разработать катализаторы обессеривания нефтепродуктов путем на основе принципов «зеленой» химии. В качестве ее основного элемента, широкого спектра применения, осуществлялось применение экстрактивной способности ионных жидкостей на металлических комплексных гетерогенных катализаторах.

В последние годы в научной и патентной литературе наиболее перспективными катализаторами этого процесса считаются ионные жидкости, обездвиженные твердыми, пористыми носителями, с учетом всех преимуществ, присущих как гетерогенным системам, так и ионным жидкостям (ИЖ). Прежде всего, среди достоинств следует отметить возможность изменения природы катиона и аниона, что влияет на активность и избирательность каталитического процесса, с другой стороны, является разветвленной поверхностью и возможностью многократного использования гетерогенных катализаторов. На этой основе рассмотрены пути получения ионных жидкостей и исследования их экстракционной способности, иммобилизации ИЖ и получения катализаторов.

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

По предложенному способу получения обездвиженных ионных жидкостей на поверхности кремнеземного силохрома метилимидазолиевые катионы и различные анионы, содержащие металл: хлоридные комплексы Fe(III) и Cu(I), использовались для получения активных катализаторов при окислении серосодержащих соединений перекисью водорода.

В ходе работы мы заметили, что природа анионов ионной жидкости определяет порядок активности субстратов при окислении перекисью водорода: на фентоновых катализаторах МФС > тиофен > ДБТ.

Фентонные катализаторы, полученные на основе иммобилизованных ионных жидкостей на поверхности кремнеземистого силохрома ([Bmim][Cl][CuCl], [Bmim][Cl]-[FeCl₃]), позволили очистить дизельную фракцию нефти (исходное содержание серы 1100 ppm) в 2-х циклической десульфурации до <25 ppm.

ANNOTATION

In the process of the master's thesis, it was proposed to develop catalysts based on the principles of "green" chemistry for the desulfurization of petroleum products. As its main element, with a wide range of applications, the extractive ability of ionic liquids on metal complex heterogeneous catalysts was used.

In recent years, in the scientific and patent literature, ionic liquids immobilized by solid, porous carriers are considered the most promising catalysts for this process, taking into account all the advantages inherent in both heterogeneous systems and ionic liquids (IL). First of all, among the advantages should be noted the possibility of changing the nature of the cation and anion, which affects the activity and selectivity of the catalytic process; on the other hand, it is a branched surface and the possibility of multiple use of heterogeneous catalysts. On this basis, the ways of obtaining ionic liquids and studying their extraction ability, immobilization of ILs, and obtaining catalysts are considered.

During the process, the following conclusions were made:

According to the proposed method for obtaining immobilized ionic liquids on the surface of silica silochrome, methylimidazolium cations and various metal-containing anions: chloride complexes Fe (III) and Cu (I) were used to obtain active catalysts in the oxidation of sulfur-containing compounds with peroxide hydrogen. During the work, we noticed that the nature of the anions of the ionic liquid determines the order of activity of the substrates during oxidation with hydrogen peroxide: on fenton catalysts MFS > thiophene > DBT.

Fenton catalysts obtained on the basis of immobilized ionic liquids on the surface of silica silochrome ([Bmim] [Cl] [CuCl], [Bmim] [Cl] - [FeCl₃]), made it possible to purify the diesel fraction of oil (initial sulfur content 1100 ppm) in 2 -x cyclic desulfurization up to <25 ppm.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	8
1	Әдебиеттік шолу	10
1.1	Күкіртті қосылыстар	10
1.2	Көмірсутекті шикізатты күкіртсіздендіру әдістері	13
1.3	Гидротазарту	14
1.4	Тотығу әдістері	15
1.5	Адсорбция	18
1.6	Абсорбция	21
1.7	Экстракция	22
1.8	Иондық сұйықтықтар күкіртсіздендіру катализаторы ретінде	23
1.9	Құрамында күкірт бар қосылыстарды иондық сұйықтықтармен экстракциялау	26
1.10	Иммобилизацияланған иондық сұйықтықтарды синтездеу әдістері	28
1.11	Фентондық үлгідегі иммобилизацияланған ИС	30
2	Тәжірибелік бөлім	34
2.1	Реактивтер және көмірсутек шикізаты	34
2.2	Катализаторлар синтезі. [Bmim][Cl] - [CuCl] мен [Bmim] [Cl]- [FeCl ₃] синтезі	34
2.3	Тасымалдаушылардың бетін дайындау және модификациялау	35
2.4	Силохром С-120 фентондық типтегі каталитикалық жүйелерді алу	36
2.5	Каталитикалық композицияларды физикалық-химиялық талдау	38
2.6	Каталитикалық сынақтар әдістемесі	39
3	Тәжірибе нәтижелері және оларды талқылау	41
3.1	Ионды сұйықтармен десульфирлеу экстракциясы	41
3.2	CuCl негізіндегі катализатор	43
3.3	FeCl ₃ негізіндегі катализатор	45
3.4	Фентон жүйелерінің қатысуымен дизель фракциясын күкіртсіздендіру	48
	ҚОРЫТЫНДЫ	49
	ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	50

КІРІСПЕ

Зерттеу тақырыбының өзектілігі және оның даму дәрежесі. Мұнай өндірудің жалпы көлемінде күкіртті және жоғары күкіртті мұнай үлесінің ұлғаюына байланысты шикі мұнайдағы және мұнай өнімдеріндегі жалпы күкірттің құрамын төмендету жолдарын іздеу міндеті ерекше өзектілікке ие болып отыр [1]. Мұнай құрамындағы күкірт қосылыстары жоғары коррозиялық белсенділікке ие, мұнай өңдеу процестеріне теріс әсер етеді, катализаторларды уландырады және алынған өнімдердің сапасын нашарлатады. Осылайша, өндірілетін мұнайдағы күкірттің едәуір мөлшері оның сапасының төмендеуіне ғана емес, сонымен бірге түпкілікті бағаға да әкеледі. Мұнай өңдеуге көбінесе күкірт мөлшері жоғары шикізат түседі. Бұл улы компоненттің болуы мұнайдың жоғары коррозиялық белсенділігіне байланысты. Күкірт мұнай өңдеу процестерінде, катализаторларды, құбырлар мен аппараттарға зиян келтіреді, сондықтан мұнайдан күкірт бар компоненттерді алып тастау әдістерін жасауға ерекше назар аударылады. Күкіртті кетірудің классикалық технологиясы катализаторлардың қатысуымен жоғары температурада сутегі қысымымен шикізатты өңдеуге негізделген гидротазарту болып саналады [2].

Бүгінгі таңда мұнай өңдеуде мұнай мен ауыр мұнай шикізатынан күкіртті алып тастау бойынша әмбебап шешімдер жоқ. Мұнай дистилляттарынан күкіртті алу үшін пайдаланылатын ең көп таралған гидротазалау әдісі технологияның жоғары құны, металл қосылыстары мен асфальтендердің қайта өңдеу, крекинг және гидрокрекинг процестерінің катализаторларына теріс әсері және қол жетімді және арзан сутегі көздерінің болмауына байланысты салдарынан күкіртті шикі мұнайдан шығару үшін мұнай дайындау қондырғыларында гидропроцестерді пайдалану мүмкін еместігі салдарынан қолданылмайды.

Күкірт қосылыстарын мұнай құрамының көмірсутек компоненттеріне айтарлықтай әсер етпестен салыстырмалы түрде оңай алынатын сульфоксидтер мен сульфондарға айналдыруға мүмкіндік беретін тотығу әдістері ерекше қызығушылық тудырады. Тотықтырғыш күкіртсіздендіруді жүргізу кезінде күкіртті қосылыстарға қатысты (көмірсутекті компоненттерді тотықтырмай) олардың тотығу өнімдерін алудың тиімді әдісімен үйлесімде жоғары селективтілік маңызды шарт болып табылады. Тотықтырғыш күкіртсіздендіру процестерінде катализатор маңызды рөл атқарады, өйткені ол тотықтырғышты белсендіруге жауап береді. Тотықтырғыш күкіртсіздендіру катализаторлары ретінде ванадий, вольфрам, молибден және т.б. сияқты өтпелі металл қосылыстары кеңінен қолданылады, өйткені олар пероксидтердің қатысуымен пероксокомплексер құра алады [6].

Бүгінгі күнге дейін белгілі тиімді каталитикалық тотықтыру арқылы күкіртсіздендіру жүйелері гомогенді каталитикалық жүйелер болып табылады. Мұндай катализаторлардың күрделілігіне және регенерацияланбауына байланысты гетерогенді жүйелер белсенді

қолданысқа ене бастады.

Мұнай құрамына тең емес құрамның екі тобы кіреді: көмірсутектер және гетероорганикалық қосылыстар. Мұнай құрамында көмірсутектер басым және алкандар, циклоалкандар, қанықпаған көмірсутектер, арендер және т. б. Гетероорганикалық қосылыстар, негізінен күкірт қосылыстары түрінде кездеседі және жүзден бір бөлігінен құрайды жалпы массаның 14% - на дейін құрайды.

Күкірт-бұл мұнайдың сапасын және сондай-ақ газ конденсаттарының құнына тікелей әсер ететін маңызды элемент. Күкірттің жоғары мөлшері мұнай тасымалдау құнын арттырады, өңдеуді қиындатады және мұнай өнімдерінің сапасын нашарлатады, металдарға белсенді әсер етеді. Мұнайға негізделген әртүрлі отынды кеңінен қолдану атмосфераның жану өнімдерімен, бірінші кезекте күкіртті газ, адам денсаулығына тікелей қауіп төндіреді және топырақ құнарлылығын төмендететін қышқыл жаңбыр тудырады.

1. ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Күкіртті қосылыстар

Күкірт қышқылын қазіргі уақытта мұнай және газ конденсаттарынан өндіру және қайта өңдеу көлемінің ұлғаю үрдісі бар, сондықтан көмірсутек шикізатының сапасына қойылатын талаптар күшейтілуде. Алынған өнімдер техникалық регламенттерге сәйкес келуі керек: массалық үлес су 0,5% - дан аспайды; механикалық қоспалардың құрамы 0,05%; органикалық хлоридтер мен күкіртсутектің массалық үлесі 10 ppm және төмен . Жоғарыда көрсетілген көрсеткіштерге сәйкес күкіртсіздендірудің жаңа әдістері жасалады және қол жетімді әдістер модифицирленеді.

Осы компоненттердің болуына байланысты технология күрделене түседі катализаторлардың қолданылу мерзімі мен селективтілігі төмендейді, алынатын өнімдердің пайдалану сипаттамалары нашарлайды, сулы мұнай эмульсия құрылады және тұрақталады. Күкірт бар қосылыстардың айтарлықтай бөлігі күйіп кетеді, нәтижесінде барлық зиянды өнімдер атмосфераға шығарылады, бұл қоршаған ортаға түзетілмейтін зиян келтіреді. Алайда, кейбір күкірт қосылыстары ерекше құрылымы мен құрамы, мұндай өнімдерді жою іс жүзінде мүмкін емес, өйткені бұл ең құнды химиялық шикізат.

Күкірт-мұнайдағы және мұнай өнімдеріндегі ең көп таралған гетероэлемент. Құрамында күкірт қосылыстарына бай мұнай, карбонатты жыныстармен шектелген; құмды шөгінділерде өндірілетін мұнайда күкірт қосылыстары 2-3 есе аз мөлшерде кездеседі. Әдетте күкірт мазмұны мұнайдағы қайнау температурасының көтерілуімен жоғарылайды және дистиллят фракцияларында басым мөлшерде болады.

Мұнайда күкірт қарапайым күкірт, меркаптандар, сульфидтер, дисульфидтер және тиофен туындылары, күкіртсутек түрінде кездеседі, сондай-ақ бір мезгілде әр түрлі комбинациялардағы күкірт, оттегі, азот атомдары бар күрделі қосылыстар түрінде де кездеседі [1].

Негізгі түрлері:

1.Қарапайым күкірт және күкіртсутек (S , H_2S) – күкірт тек қана мұнайда еріген күйде (0,0001-0,1% дейін), әктас шөгінділерімен байланысты; күкіртсутегі, ежелгі шөгінділермен шектелген мұнайда кездеседі.

2.Меркаптандар (тиолдар) – құрамында күкірт бар спирттердің және фенолдардың аналогтары, құрамында органикалық қосылыстар бар функционалды топ-SH. Жалпы формула-RSH.

2.Сульфидтер- күкірті бар жәй эфирлердің аналогтары. Жалпы формуласы-RSR.

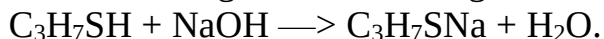
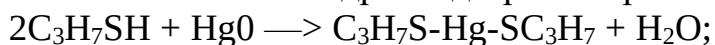
3.Дисульфидтер-бұл құрамында күкірт бар органикалық пероксидтердің аналогтары. Жалпы формула-RSSR.

4.Тиофендер-құрамында күкірт бар хош иісті гетероциклдер,

гетероатом ретінде күкірт қосылады. Тиофеннің химиялық формуласы C_4H_4S [2].

Күкіртсутегі табиғатта мұнай леспе газдарында, табиғи газда, вулкандық газдарда өте сирек кездеседі, еріген түрде табиғи суларда (мысалы, Қара теңізде орналасқан су қабаттары 150 – 200м тереңдікте ерітілген күкіртсутек бар). Күкіртқұрамды амин қышқылдары бар белоктардың ыдырауы кезінде түзіледі. Оның уыттылығы мен өткір иісіне байланысты эксплуатациясы шектеулі: аналитикалық химияда ауыр металдарды тұндыру реагенті ретінде қолданылады; медицинада-табиғи және жасанды күкіртсутекті ванналарда қолданылады, сондай-ақ кейбір минералды суларда кездеседі. Химия өнеркәсібінде күкірт қышқылын, элементтік күкірт, сульфидтер алу үшін, органикалық синтезде тиофен мен меркаптандарды алу үшін қолданылады; энергетикалық және химиялық шикізат болып табылады.

Меркаптандар негізінен мұнайдың жеңіл фракцияларында шоғырланған барлық күкіртті қосылыстардың 40-50%-дан 70-75% - ға дейін болуы мүмкін фракция қосылыстары. Фракцияларда қайнау температурасының жоғарылауымен олардың пайыздық мазмұны күрт төмендейді, ал 300°C-тан жоғары фракцияларда олар іс жүзінде кездеспейді. Барлық меркаптандар, әсіресе төменгі гомологтары, өткір жағымсыз иісі бар. Тиолдардың сәл қышқылдық қасиеттері бар, ауыр металл оксидтерімен немесе сілтілі металл гидроксидтермен әрекеттесіп меркаптидтер түзеді:



Мұнай фракцияларынан меркаптандарды бөлу осы қасиетке негізделген. Алайда, меркаптандардың молекулалық массасының жоғарылауымен меркаптидтердің гидролизге бейімділігі жоғарылайды және меркаптандардың шығарылуы қиындайды. Меркаптандар термиялық тұрақсыз, әсіресе жоғары молекулалық гомологтары, олар 100°C дейінгі температурада ыдырай алады, төменгі меркаптандар 300°C дейін қызған кезде ыдырайды, сульфид пен күкіртсутекті түзеді, ал жоғары температурада тиісті алкен мен күкіртсутек түзіледі. Каучуктарды полимерлеу жылдамдығын реттеуші ретінде қолданылады үшін, шикізатты тотығуға қарсы қосындылар ретінде қолданылады.

Сульфидтер (тиоэфирлер) әсіресе мұнайдың Орта дистиллятты фракцияларында жиі кездеседі, онда күкіртті қосылыстардың жартысынан көбі. Ауыр газойль фракцияларында ароматты күкіртті қосылыстардың пайда болуына байланысты біршама азаяды. Диалкилсульфидтер (R_1-S-R_2) мұнайдың бензинді және керосинді фракцияларынан табылған, сульфидтердің негізгі массасын құрайды. Фракцияның қайнау температурасының жоғарылауымен олардың көлемі азаяды және 300°C-тан жоғары температурада, олар іс жүзінде жоқ. Сульфидтер термиялық тұрақты. 400°C дейін қызған кезде диалкилсульфидтер күкіртсутек пен тиісті алкендерге ыдырайды. Циклдік және ароматты сульфидтер термиялық

тұрғыдан төзімді. Олар 400-450°С дейін қызған кезде ыдырайды. Олардың алюмосиликаттар — каталитикалық крекинг катализаторларының қатысуымен қыздырғанда күкіртсутектің, меркаптандардың және тиісті көмірсутектер түзілуі арқылы ыдырайды. Металдар коррозиясының тиімді ингибиторлары, майларға, флотореагенттерге тотығуға қарсы және беттік-белсенді заттар тотығуға қарсы қосындылар, компоненттер ретінде әрекет етеді.

Дисульфидтер меркаптансыз мұнайдың жеңіл және орташа фракцияларда кездеседі олардың саны барлық күкіртті қосылыстардың 7-15% -на жетеді. Қасиеттері бойынша олар сульфидтерге ұқсас.

Тиофен және оның туындылары негізінен орта және мұнайдың жоғары қайнайтын фракцияларына кездеседі, олар күкіртті қосылыстардың барлығының 45-84% құрайды. Қазіргі уақытта негізінен әртүрлі алкилтиофендер анықталған, циклоалкилтиофендер аз байқалады. Тиофендер химиялық белсенді емес және ыстыққа төзімді, пиролиз шайырларында және тіпті мұнай коксында күкірттің болуымен түсіндіріледі. Тиофен сақинасын қамтитын тетра және пентациклді жүйелер, мұнайдың ауыр және қалдық фракцияларына тән. Әзірге бірде-бір дараланған жүйе жоқ, сондықтан тек гипотетикалық құрылымдық формулалар бар. Тиофен туындылары дәрілік заттар, өсімдіктердің өсу стимуляторлары, өндірісте жоғары диэлектрлік қасиеттері бар полимерлі материалдар, флуоресценцияға қабілетті ағартқыштар және т.б. синтезде қолданылады [3].

Төменгі меркаптандардан басқа, мұнайдың барлық күкірторганикалық қосылыстары, химиялық бейтарап және қасиеттері бойынша мұнай арендеріне өте жақын. Қолданыстағы зертханалық және өнеркәсіптік бөлу әдістері, мысалы, сульфирлеу, адсорбциялық хроматография, экстракция, кешенді қалыптастыру көмегімен бөлу сияқты және басқалары өнеркәсіпте тиімсіз және қолайсыз. Осыған байланысты күкірт бар заттарды жою үшін мұнай фракцияларының қосылыстары гидрогенизацияны белсенді қолданады. Осылайша, құрамында күкірт бар барлық мұнай қосылыстары күкіртсутекке дейін гидрогенизациямен жойылады, сонымен бірге олардың көпшілігі өте жоғары құнды өнімдер.

1.2 Көмірсутекті шикізатты күкіртсіздендіру әдістері

Өндірілетін көмірсутек шикізатының әлемдік көрсеткіштерін негізге ала отырып, бастапқы заттың көп бөлігі күкірт құрамды қосылыстар болып табылады. Осыған орай, мұнай және газды қайта өңдеу кәсіпорындарында күкіртсіздендіру цехтарының бірінші кезектегі міндеті: күкіртсутегі, меркаптандар, сульфидтер, бөлу. Өйткені олар жеңіл фракцияларының басым бөлігін құрайды болады фракцияларының басым бөлігін күкіртті органикалық қосылыстар құрайды.

Тазалау процесін таңдау көптеген факторларға байланысты олар: шикізаттың құрамы мен сипаттамалары, талап етілетін тазалау дәрежесі, пайдалану саласы және тауарлық өнімнің өзектілігі, болуы және әрбір кәсіпорын үшін жеке энергия ресурстарының көлемі, өндіріс қалдықтарын кәдеге жарату тәсілдері, экономикалық және экологиялық процесті тиімді жүргізу [4,5].

Күкірт қосылыстарын жою әдістері:

а) күкіртті органикалық қосылыстарды жою және оларды отыннан шығару;

б) күкіртті органикалық қосылыстарды селективті бөлу, мұнай фракцияларын бір уақытта тазарту тәсілдері.

МӨЗ-де күкіртті мұнайды тазартудың ең дамыған тәсілі – гидротазарту [6]. Өкінішке орай, бұл процестің көптеген кері аспектілері бар, мысалы, аппараттық құрылымдау мен процесті жүргізу шарттардың күрделілігі, сондай-ақ қажетсіз өнімнің пайда болуы [7,8].

Соңғы уақытта өнеркәсіп тарапынан әртүрлі реагент-бейтараптандырғыштарға, құрамында белсенді компоненттер ретінде формальдегид, сілтілер, аминдер және триазин туындылары кіретін тазарту әдістеріне қызығушылық артып келеді. Формальдегид негізіндегі реагенттер, осы уақытқа дейін қарқынды қолданылған, күкіртсутекті тиімді жою көрсеткішіне ие, бірақ жоғары уыттылықпен және белсенді компоненттің канцерогенділігі жоғары. Сулы-сілтілі ерітінділер реагентті ортаға енгізу мен таратудың күрделілігімен ерекшеленеді, қайтымды реакцияның және эмульсиялардың түзілуіне бейімділігінен төмен шығындарға қарамастан, реагенттерді пайдалану рационалды емес [9,13].

Экстракция сатысын қамтымайтын үдемелі әдіс, күкіртсутегі мен меркаптандардың элементарлы күкіртке дейін, ди-және полисульфидтерді тікелей көмірсутекті ауада тұздарға негізделген металдарының валенттіліктің ауыспалы металл кешенді катализаторлардың қатысуымен тотығуы. Мұндай каталитикалық жүйелермен мұнайды экстракциялық емес демеркаптанизациялау тиімді және қолдануға ыңғайлы. Сонымен қатар, катализаторлардың жоғары белсенділігі бұл оларды өнеркәсіптік қолданудың жалғыз шарты емес. Катализаторлар белгілі бір эксплуатациялық сипаттамалары сәйкес келуі керек: көмірсутекті ортада қажетті үйлесімділікке ие болу, төмен коррозиялық белсенділікке ие (дәлірек айтқанда, оның болмауы), қанағаттанарлық реологиялық қасиеттері,

бастапқы каталитикалық белсенділігін сақтау температурасының кең интервалындағы ұзақ уақыт бой сақталуы(кем дегенде 1 жыл) , жанбауы, жоғары уыттылыққа ие болмауы және ІІІ және одан жоғары қауіптілік класына жауап беруі. Жоғарыда аталған барлық талаптарды қанағаттандыратын класс ретінде иондық сұйықтықтар (ИС) болып табылады, олардың тиімділігі мен ұтымдылығын анықтайтын катализаторлар, каталитикалық орта немесе еріткіштер ретінде қолданылуы. Бұл катализдегі, Химиялық зерттеулерде, Органикалық синтезде, биохимия және басқа салалардағы ерекше заттар.

ИС негізгі құндылығы-сұйық температураның кең диапазоны агрегаттық күй шамамен 300-400°C, химиялық технологияда өте маңызды көрсеткіші, олар сондай-ақ төмен қаныққан бу қысыммен сипатталады. ИС жоғары термиялық тұрақтылығымен сипатталады, жанбайтын, төмен уытты және қолдануға ыңғайлы[10].

1.3 Гидротазарту

Деструктивті әсер ететін каталитикалық процесс мақсаты бастапқы көмірсутек шикізатының құрылымынан, мұнай фракцияларынан s-, N-, O -, құрамында металл бар қосылыстарды алып тастау, қанықпаған және диен көмірсутектерін қанықтыру және жекелеген жағдайларда ароматты құрылымдардың ішінара қанықтыру болып табылатын. Мұнай өңдеудің ең ауқымды процесі болып саналады, өйткені оның көмегімен отын сапасы жақсаруда [6]. Мұндай жағдайларда C—S байланыстарының гидрогенолизі жүреді, күкірт күкіртсутекке ауысады және жойылады, ал онымен бірге гетероатомдар-тиісті газдар түрінде жүреді. Меркаптандар, сульфидтер, дисульфидтер мен тиоцикландар гидрогенизация процесінде алкандарға және алкил туындыларға айналады.

Күкіртті бөліп алу әдістерін бағалау кезінде мыналарды ескеру қажет жоғары қайнайтынмұнай фракцияларында, төмен қайнайтын мұнай фракцияларына қарағанда күкірт көп, ал олардағы күкірт қосылыстары жоғары молекулалық. Төмен қайнау мұнай фракцияларында алифатты меркаптандар, сульфидтер және бастапқы шикізаттан оңай алынатын дисульфидтер. Дизель фракциялары негізінен тиофендер мен бензо - және дибензотиофендерді қамтиды, оны жою гидротазарту кезінде қиын [11].

Гидротазарту үшін әр түрлі улармен улануға төзімді катализаторлар қолданылады. Алюминий оксидінде және басқа қоспалармен ауыспалы валенттілік металдарының ni, Co, Mo, W, оксидтері мен сульфидтері өздерін жақсы көрсетті. Негізінен қазіргі процестерде гидротазартқыштар алюмокобальтмолибден (АКМ) немесе алюмоникельмолибден (АНМ) катализаторлары. Катализатордың қызмет ету мерзімі регенерацияға дейін 1-2 жыл. Алдын ала катализатор сульфидирлеп, оксидтерді сульфидтерге айналдырып, сол арқылы негізгі процестердегі селективтілікті арттырады. Кокстелген катализаторлар регенерациясы 400°C 0,5-1,0% оттегі, бу-ауа қоспасымен жүргізіледі. АКМ катализаторын қолдану кезінде C-s

байланыстарының үзілу реакциялары қарқынды, алкендердің қанығу реакциялары, $C-N$ және $C-O$ байланыстарының бұзылуы өте белсенді жүреді. $C-C$ байланыстарының бөлінуі орын алмайды. Бұл катализатор кез келген мұнай фракцияларын гидротазарту үшін қолайлы. АНМ-катализатор полициклді арендер мен азотты гидрогенизация реакцияларында белсенді сондықтан оны каталитикалық крекингтің ауыр жоғары ароматты шикізаты тазарту үшін пайдалану ұсынылады [12].

Процесс температурасының жоғарғы шегі шектеулі ($400-420^{\circ}C$). Бұл тиофендер мен туындыларды гидрогенизациялау қолайсыз термодинамикалық тепе-теңдікке байланысты. Тиофендер құрамы жоғары шикізат гидротазартуға меркаптандар мен сульфидтер түрінде күкіртті бар шикізатқа қарағанда аз көлемдік жылдамдықпен ұшырайды. Температураны арттыру гидрокрекинг, полициклді циклоалкандар дегидрация реакцияларына және катализаторда кокс түзілуіне әкеледі. Гидротазарту $350-430^{\circ}C$ температурада, $3,0-6,0$ МПа қысымда жүргізіледі, шикізатты берудің көлемдік жылдамдығы $0,7$ -ден $5 \text{ м}^3 / (\text{м}^3 \cdot \text{сағ})$ -ге дейін және сутегі айналымы $300/600 \text{ м}^3 / (\text{м}^3 \cdot \text{сағ})$.

Процесті егжей-тегжейлі қарап, келесі нәтижелерді шығара аламыз: гидротазарту каталитикалық технологияның тиімділігін арттырады күкірт қосылыстарымен ластануды азайтады, тазарту дәрежесі 94% жетеді- 96% , таза дистилляттың шығымдылығын арттырады, катализатордың шығынын азайтады. Алайда, кемшіліктері бар: процесстің температура шегі крекингпен шектеледі, гидротазалау күрделі және үлкен пайдалану шығындары талап етеді, күкірттің органикалық қосылыстары гидротазалау нәтижесінде бағалы химиялық қосылыстардың перспективті көзі болып табылатын күкіртсутек бөлінеді, дегенмен оны өңдеу жалғаспағандықтан-ол қажет емес өнім болып табылып отыр.

1.4 Тотығу әдістері

Тотықтырғыш күкіртсіздендіру әдісі күкірторганикалық қосылыстардың молекулаларындағы күкірт бар топтардың тотығуына негізделген, содан кейін оларды мұнай өнімдерінен шығару. Бұл әдіс тотығу кезінде пайда болған сульфоксидтер мен сульфондарды алу мүмкіндігіне байланысты перспективалы болып табылады. Мұнай құрамындағы органосульфат қосылыстары көмірсутекті компоненттерге қарағанда тотығу реакцияларында үлкен реактивтілікке ие болғандықтан, оларды тотығу өнімдері ретінде алу мүмкіндігі пайда болады [1].

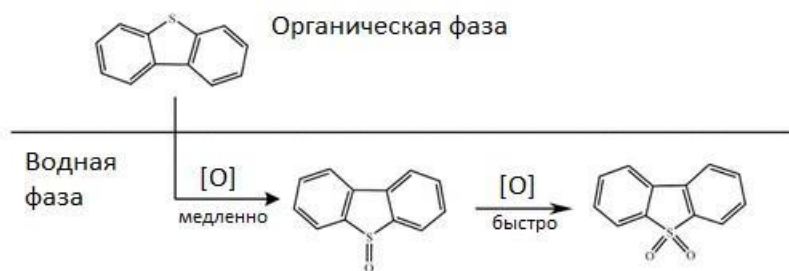
Тотықтырғыш күкіртсіздендіру әдісі екі кезеңнен тұрады:

- 1) күкірт бар қосылыстардың тотығуы;
- 2) Мұнай фракцияларынан тотығу өнімдерін алу.

Тотықтырғыш күкіртсізденудің негізгі артықшылықтары: төмен температура мен технологиялық қысым, сутекті пайдаланудың қажеті жоқ. Тотықтырғыш күкіртсізденудің тағы бір артықшылығы-гидротазалау процесінде бұзылмайтын күкірт бар қосылыстарды жою мүмкіндігі. Құрамында

күкірт бар отын компоненттерінің тотығуы органикалық пероксидтер, суперқышқылдар, сутегі пероксиді, азот оксидтері сияқты тотықтырғыштарды қолдану арқылы жүзеге асырылады. озон және т.б., алайда тотықтырғышты таңдағанда, тотығу процесінің жанама өнімдерін ескеру қажет.

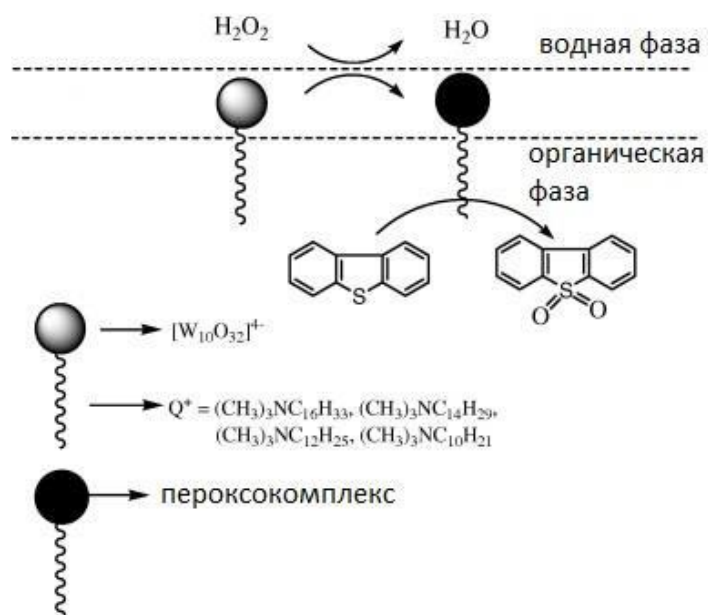
Тотығу арқылы күкіртсіздендірудің негізі сульфидтердің тиісті сульфоксидтер мен сульфондарға тотығу реакциясы болып табылады. Күкірт бар қосылыстардың тотығуының жалпы реакциясы 1 суретте дибензотиофен мысалында келтірілген:



1 сурет - Құрамында күкірт бар отын компоненттерінің тотығуы

Ең тиімді тотықтырғыштардың бірі – сутегі асқын тотығы-үлкен қызығушылық тудырады. Бұл коммерциялық өнім және тотығу процесінде тек су түзеді, Бұл оны "жасыл" тотықтырғышқа айналдырады, алайда оның тиімділігін арттыру үшін катализаторлар қажет.

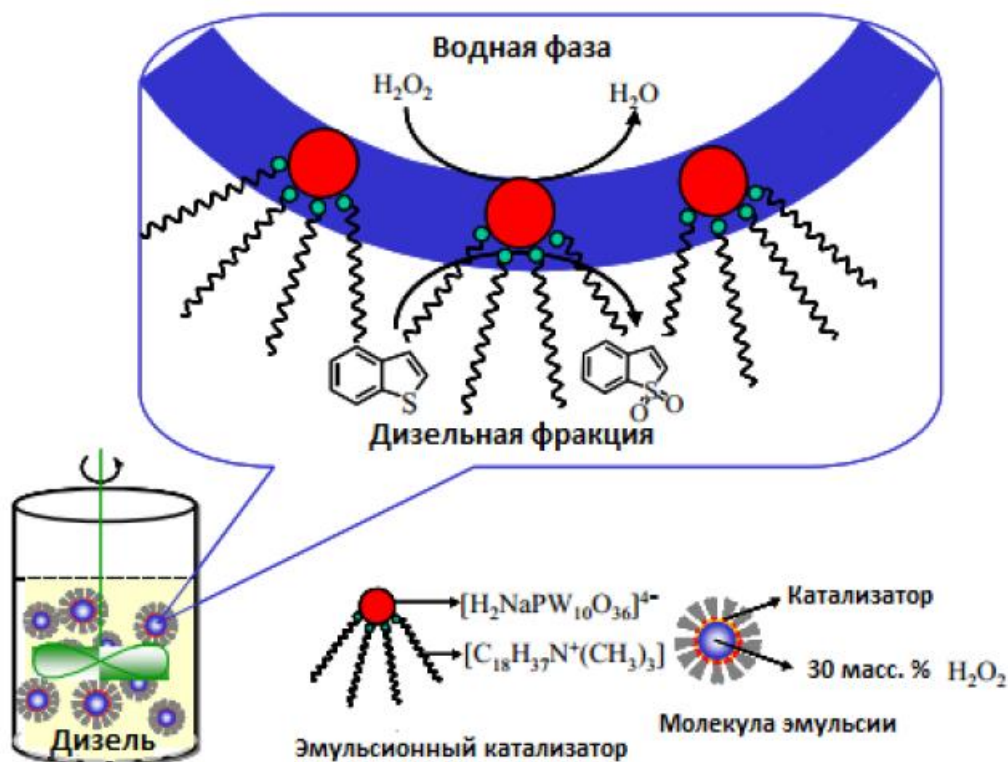
Сутегі пероксидімен тотығу үшін ең көп қолданылатын катализаторлар-өтпелі металл тұздарынан алынған қосылыстар. Мұндай катализаторларды қолданумен байланысты негізгі мәселе екі реакциялық фазаның болуы: құрамында күкірт бар қосылыстар бар органикалық фаза және тотықтырғыш бар полярлық фаза. Фазалық шектеулерді жою үшін реакцияның жылдам және тиімді өтуіне ықпал ететін интерфазалық тасымалдаушылар қолданылады [5]. Полярлық фазада металл бар тұз пероксокомплекті құрайды, ол интерфазалық вектордың көмегімен органикалық фазаға өтеді (2 сурет).



2 сурет - Өтпелі металдардың пероксокешендерімен катализденетін екі фазалы тотығу реакциясы

Өтпелі металл қосылыстары тотықтырғыш күкіртсіздендіру катализаторы ретінде кеңінен қолданылады. Бұл молибден, вольфрам, хром және ванадийлі тұздар, олар сутегі пероксидімен әрекеттескенде пероксокешендер түзеді. Тотығу реакциясы екі фазалы жүйеде қолайлы кірістермен жүреді, ал тотығу жүйесі сулы фазада қалыптасады, содан кейін беттік-белсенді заттың көмегімен органикалық фазаға өтеді, онда күкірт бар қосылыстардың тотығу процесі жүреді. Молибден бар катализаторды қолдану сульфидтердің сульфоксидтер мен сульфондарға тотығу процесінің жоғары жылдамдығы мен селективтілігіне қол жеткізуге мүмкіндік береді [6].

Тотықтырғыш күкіртсіздендіруде қолданылатын катализаторлардың тағы бір класы – амфифилді эмульсиялық катализаторлар. Бұл катализаторлар сутегі асқын тотығын жұмсақ жағдайда тотықтырғыш ретінде қолданған кезде тиісті сульфондарға дейін жанармайдағы күкірт бар молекулалардың селективті тотығуына ықпал етеді. Тотыққан отыннан алынған сульфондарды полярлы экстракциямен алып тастауға болады, ал дизель отынындағы күкірт тотығу мен экстракциядан кейін 6000-нан 30 ppm-ге дейін төмендетілуі мүмкін. Амфифилді катализаторлармен реакция схемасы 3-суретте көрсетілген. Бұл катализаторлардың негізгі айырмашылығы-олар фазалық шекарада жұмыс істейді және оларды пайдалану кезінде тотығу жылдамдығы араластыру жылдамдығына және эмульсияның тұрақтылығына тікелей байланысты болады.



3 сурет - Эмульсиялық катализаторлардың қатысуымен дизель фракциясының тотығу схемасы

1.5 Адсорбция

Мұнай кен орындарында күкірт қосылыстарының болуы үлкен өнеркәсіптік игерудегі қиындықтарға әкеледі. Бұл көптеген күкіртсіздендіру қондырғыларының жоғары құны және оларға ілеспе инфрақұрылымдармен түсіндіріледі. Мәселені шешу мүмкіндігі адсорбциялық күкіртсіздендіру процесі бола алады.

Адсорбциялық әдіс мұнайдан қышқыл компоненттердің бөлінуіне негізделген, кейін қалпына келтірілетін немесе ауыстырылатын қатты тасығыштардағы адсорбент. Алынған күкірт бар қосылыстар жойылады, қосымша өңделеді немесе тазартылады. Бұл көмірсутекті отындардың сапасын арттыру әдісі, қазіргі заманғы талаптарды сапа стандарттарын қанағаттандыру үшін бір мезгілде отындағы күкіртті және полиароматты қосылыстардың көлемін төмендетеді. Адсорбциялық отынды тазарту келесіге бөлінеді: реактивті, бұл өз кезегінде шикізаттағы C-S байланысына деструктивті әсер етеді және селективті, кейінгі бөліп алуды жеңілдету үшін күкірт бар қосылыстарды түрлендіру. Екі вариацияның басты айырмашылығы- процесстің температура режимі. Реактивті адсорбция, әдетте, 200°C-тан жоғары температурада жүреді, ал селективті адсорбция әлдеқайда жұмсақ жағдайларда (100°C-қа дейін) таңдалады. Реактивті адсорбция-бұл селективті төмен температуралы адсорбция және

гидротазарту аралық процесс. Ni, Co, сияқты каталитикалық белсенді элементтері бар адсорбенттердің қатысында өткізіледі, сондай-ақ молекулалық сутектің төмендетілген мөлшері (гидротазамен салыстырғанда) қатысуымен жиі жүзеге асырылады. Адсорбциямен қатар қажетсіз олигомеризация реакциялардың пайда болу ықтималдығы артады, көрсетілген таңдаудың өзектілігін төмендетеді. Селективті адсорбция ешқандай молекулалық сутегі қатысуды білдірмейді, бұл процесті оңтайлы етеді [7].

Адсорбциялық процестер негізінен күкірт қосылыстарының өте төмен концентрациясына қол жеткізу қажет жағдайларда қолданылады. Адсорбциялық күкіртсіздендіруді адсорбенттер ретінде зерттеуде түрлі кеуекті материалдар белсендірілген көмір, цеолиттер, металл оксидтері және олардың құрамалары, органометалл қатты заттарға имобилизацияланған ионды сұйықтықтар, табиғи саздар мен минералдар т.б. сияқты пайдаланылады. Осы немесе басқа материалдың тиімділігі құрамы, құрылымы, кеуектілігі, сондай-ақ бетіндегі әртүрлі функционалды топтарға байланысты.

Белсендірілген көмір, силикагельдер, алюмосиликаттар сияқты макро - және мезокеуектері бар адсорбенттерге әсер етеді және кеуектерінің өлшемінің кішіреюімен жоғары молекулалық қосылыстар адсорбциясы азаяды деп қорытынды жасауға болады. Сондықтан үлкен молекулалар үшін (тиофен туындылары және т.б.) адсорбциялық материалдың кеуек мөлшері адсорбция тиімділігіне тікелей әсер етеді. Әдетте, адсорбциялық қабілеті арттыру және өзгертуге бейім процесс кезінде температураның жоғарылауы немесе төмендеуі сияқты әртүрлі тәсілдермен алдын-ала бетті белсендіру процедурасы адсорбентті 500-600°С дейінгі температурада қыздыру (мұндай әсер белсенді бетті адсорбцияланғаннан ауаның ылғалдығы мен қоспалық газдар босатуға бағытталған).

Цеолиттер мұнай және оның өнімдерін меркаптандардан және сульфидтерден тазарту үшін өнімділігі жоғары. Бұл адсорбенттер көмірсутек шикізатынан барлығын дерлік, күкірт қосылыстары-күкіртті сутек, меркаптандар, сульфидтер мен дисульфидтер, сондай-ақ элементарлық күкірт алып тастай алады күкіртсіздендіру көрсеткіші 70-тен 86% - ға дейін [8].

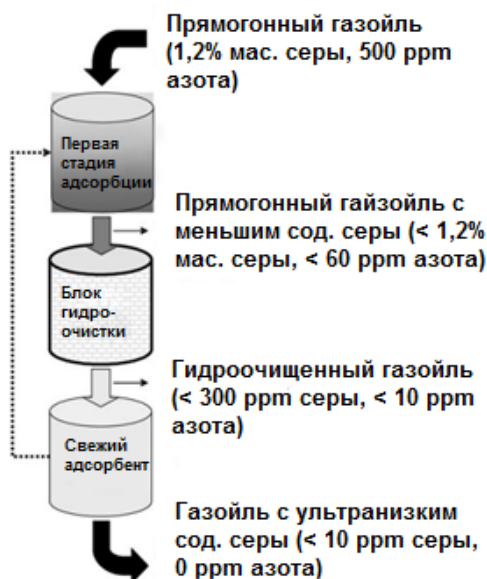
Адсорбция процесін бағандық типтегі аппараттарда жүргізеді, процесс кезінде өнімдердің ағынға қарсы қозғалысы қолданылады: адсорбент жоғарыдан төменге қарай қозғалады, ал тасымалдаушы (тазартуға жататын фракция) — төменнен жоғары қарай. Нәтижесінде күкіртсіздендірілген заттың жоғары шығымдылығы қамтамасыз етіледі, өйткені тек қажет емес компоненттер алынып тасталады және бастапқы шикізаттың бағалы көмірсутектері толығымен сақталады, тотығуға қарсы жоғары төзімділікке ие. Алайда, процесті кеңінен енгізуге жоғары деңгейде пайдалану шығындары; конструктивтік орындаудағы қиындықтар кедергі келтіреді; адсорбент пайдалану нәтижесінде көмірсутектердің ішінара жоғалуы;

процесс негізінен сорбциялық сыйымдылықпен шектеледі, сондықтан адсорбенттерді регенерациялап қайта пайдаланады. Адсорбенттерді регенерациялау десорбентпен жуу арқылы жүзеге асырылады, мысалы, толуол, бензол немесе басқа органикалық еріткішпен, нәтижесінде құрамында күкіртті қосындылары бар ерітінді түзіледі, оларды күкіртті қалдықтарды бөлу қажеттілігі туады. Регенерацияның тағы бір әдісі адсорбентті газдармен (сутегімен, азотпен немесе ауамен) 200-600°C температурада термиялық өңдеуге негізделген, , өкінішке орай, мұндай регенерацияның қалдықтары арнайы утилизациялауды талап ететін улы газдар болып табылады, бұл процесті толық жүргізуді қиындатады. Адсорбцияның екі түрі бар: физикалық, егер алынатын компонентті адсорбент тек физикалық күштермен ұстаса және химиялық адсорбция, оның барысында алынған компонент адсорбентпен химиялық әрекеттесуге енеді. Адсорбцияның артықшылығы-адсорбентті жуу немесе адсорбцияланған өнімдердің термиялық ыдырауы арқылы айтарлықтай шығынсыз қалпына келтіру мүмкіндігі [9].

Адсорбциялық күкіртсізденудің тиімділігі негізінен сорбенттің қасиеттерімен анықталады: оның адсорбциялық сыйымдылығы, күкірт қосылыстарына қатысты селективтілігі, беріктігі және қалпына келу қабілеті [5].

Ең тиімді адсорбенттер - тасымалдаушыларға қолданылатын өтпелі металл оксидтері (белсендірілген көмір, цеолиттер, титан, алюминий және кремний оксидтері) [13].

Нақты отынды күкіртсіздендіру үшін адсорбция әдісін қолданудың басты кемшілігі – мұнай фракцияларында адсорбенттің кеуектерін толтыратын, оның белсенділігін төмендететін және күкіртсіздендіру дәрежесін төмендететін полиароматикалық көмірсутектердің (ПАУ) болуы.



4 сурет - Гидроочистка газойля с помощью адсорбции. Схематическое изображение процесса гидроочистки газойля с помощью адсорбции.

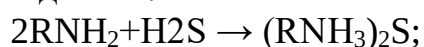
Адсорбенттің адсорбциялық қабілетіне әсер ететін маңызды фактор оның кеуектерінің өлшемі болып табылады.

1.6 Абсорбция

Абсорбциялық күкіртсіздендіру әдетте үздіксіз және циклдік процесс, өйткені күкірт компоненттерінің сіңуі әдетте ерітінді болып табылатын сіңіргіш ерітіндіні (бір немесе бірнеше компоненттер қолайлы еріткіште) регенерациялау және оның циклдің басына оралу жүреді. Күкірт қосылыстарын $C-S$ байланысын алдын—ала бұзбай бөліп алады. Және танымал әдістері ретінде аминді және сілтілі тазарту танылған [17].

Табиғи газды қышқылы компоненттерден тазартуда аминді тазарту процесі кеңінен қолданылады. Процесс қышқыл компоненттердің газдан сіңірілуінен тұрады, әдетте, алканоламиндердің (моноэтаноламиннің диэтаноламин, триэтаноламин және метилдиэтаноламин) сулы ерітіндісімен, одан кейінгі қышқыл компоненттердің десорбциясы болып табылатын регенерация. Бұл кезінде газдан көміртегінің қос тотығы және күкіртті сутек бөлінеді. Өнімділік меркаптандарға қатысты әдіс молекулалық салмақтың өсуімен айтарлықтай төмендейді соңғысының массасы, өйткені амин-меркаптанның өзара әрекеттесуі әлсірейді.

Жанғыш газдарды тазартуда этаноламин процестері басым қолданылады. Біздің елімізде аминдердің арасында кең таралған моноэтаноламин (МЭА), шетелде – диэтаноламин (ДЭА). Аминдер арасында МЭА ең арзан және жоғары артықшылықтарға ие: реактивтілік, тұрақтылық, жоғары сіңіру қабілеті, регенерация жеңілдігі. Алайда, ДЭА селективтілік, будың серпімділігі, жойылудан және химиялық қайтымсыз өзара әрекеттесулер, регенерация сатысының энергия сыйымдылығы және тағы басқа көрсеткіштер бойынша МЭА-дан асып түседі. Көмірсутекті шикізатты H_2S және CO_2 -ден моноэтаноламинді тазарту олардың, қыздырылған кезде жеңіл ыдырайтын тұздар бөліне жүретін химосорбциялық өзара әрекеттесуіне негізделген:



МЭА ерітіндісін қолдану тазартуда жоғары деңгейге жетуге мүмкіндік береді, өйткені ол айтарлықтай сіңіру қабілетіне ие (тіпті төмен қысымда да) және бұл ұсынылған процессінің басты артықшылығы.

МЭА су ерітіндісімен тазарту процесінің де кемшіліктері бар, ең бастысы ерітіндінің регенерациясына жұмсалатын жылу мен салқындатқыш судың үлкен шығыны, ол CO_2 және H_2S ерітіндімен өзара әрекеттесу реакциясының жылуына байланысты және абсорбция және регенерация процесі арасындағы айтарлықтай температуралық айырмашылық. Осыған байланысты, процесс төмен температура $25-40^\circ C$ аралығы және алынған

күкіртсіздендіру дәрежесі 50-ден 90% - ға дейін ауытқиды [18].

Мұнай мен мұнай өнімдерінен күкірт бар қосылыстарды оқшаулау үшін аминді тазарту процесінің аналогтары бар, бірақ олар бөлінбейтін эмульсияның пайда болуына байланысты кең таралмады[19].

Газдарды күкіртсіздендірудің абсорбциялық әдісі эксплуатация кезінде біршама күрделі және ол абсорбенттердің жоғары құнымен байланысты. Кемшіліктерге қатты тұнбалардың пайда болуы жатады, бұл жабдықтың жұмысын қиындатады және көптеген сұйық орталардың коррозиялық белсенділігін арттырады.

1.7 Экстракция

Экстракциялық күкіртсіздендіру көмірсутекті компоненттердің структурасын бұзбайтын ең жақсы әдістердің бірі деп саналады, өйткені қарапайым технологиясы қарапайым. Бұл затты екі араласпайтын еріткіштермен бөлу процесі, соның нәтижесінде мақсатты өнімді жағымсыз қоспалардан тазарту және оны одан әрі бөліп алу.

Әр түрлі сипаттағы еріткіштердің кең спектрі бар олар: күкірт қышқылы, алкиламиндер, сілтілі ерітінді, кобальт сульфоталацианині, ацетон, этанол, полиэтиленгликоль және құрамында азот бар еріткіштер. Экстрагент түріне және экстракция циклының саны байланысты 40-тан 90% дейін күкіртсіздендіру деңгейін қамтамасыз етіледі, температура 20-дан 90°C-қа дейінгі аралықта болады. Процесте жоғарғы нәтижеге экстрагенттің келесі қасиеттері болған кезде қол жеткізіледі: алынатын күкіртке қатысты жоғары селективтілік, қайнау температурасының күкірторганикалық компоненттеріне қарағанда өзгеше қайнау температурасы; төмен құны және қол жетімділігі. Тек барлық талаптар орындалған кезде процесс экономикалық жарамды сипатқа ие болады. Сондықтан ең маңызды экстрагенттер ретінде сілтілік ерітінді және күкірт қышқылы танылады [7,8,14]. Өлсіз қышқыл күкірт қосылыстарын алу үшін, мысалы, меркаптандар мен күкіртсутегі, сілтілік ерітінділер қолданылады. Бұл заттар, сілтімен әрекеттесіп, суда оңай еритін және одан оңай бөлнетін тұз түзеді. Сілтілі тазартуда гидролизге байланысты меркаптандарды абсолютті алып тастау мүмкін емес, ол меркаптандардың молекулалық массасының өсуімен байланысты. Меркаптандарды алу көрсеткішін арттыру сілтілік ерітіндіге метанол, этанол, пропион қышқылының қоспалары, ароматты спирттер және т.б. қосу арқылы мүмкін болады[20]. Мұнай өнімдерін күкірт қышқылымен тазарту-ескірген әдістердің бірі, өнім күкірт қышқылының аз мөлшерімен (90-93%) қалыпты температурада араласады. Концентрацияланған күкірт қышқылы-күшті тотықтырғыш, сондықтан күкірт қосылыстары сульфацияланады және тотықтырылады: меркаптандар дисульфидтерге, сульфидтер сульфоксидтерге, тиофандар және тиофендер сульфоксидтерге тотығады. Күкірт қышқылы күкіртсутекті, меркаптандарды, сульфидтер және полиароматикалық гетероциклдерді бөліп алу үшін тиімді, бірақ оның қолдануын жоғары коррозиялық белсенділік шектейді. Сондай-ақ,

концентрлі күкірт қышқылын күкіртті қосылыстарды жою үшін пайдалану қиын, өйткені күкірт қосылыстарының комплекс түзілуімен қатар қажетсіз реакциялар жүреді: тотығу, шайырлану, сульфирлену және қышқылдағы күкіртті қосылыстардың еру процестері, нәтижесінде олардың бір бөлігі ыдырайды, ал екіншісі жоғары полимерлік өнімдер түрінде жоғалады. Осының салдарынан, мұнай өнімдерінен күкірт қосылыстарын бөліп алу үшін концентрлі емес, 50-70% күкірт қышқылы қолданылады.

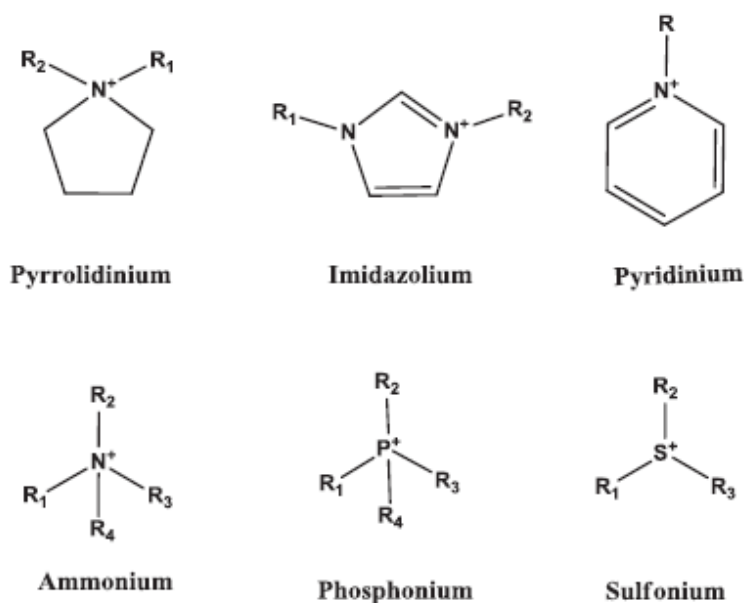
Әдістің кемшіліктеріне сульфидтердің деструкциясы мен жоғалуын, күкірт қышқылының үлкен шығыны жатқызуға болады. 1кг сульфид концентратын алу үшін шамамен 13-16 кг концентрацияланған күкірт қышқылы қажет. Көбірек қызықтырған экстрагент-бұл тұз қышқылы, бірақ жарылыс қауіпі және жоғары құны оған күкірт қышқылымен бәсекелесуге мүмкіндік бермейді. Барлық экстрагенттердің әрекеті экстрагенттің полярлы молекулалары пен күкіртті қосылыстар арасындағы өзара әлсіз диполь-дипольге негізделген. Ең тиімді физика-химиялық экстракциялық күкіртсіздендіру әдісі құрамында күкірт бар қосылыстарды минералды және органикалық қышқылдар арқылы алу болып табылады. Бұл әдіс тауарлық өнімдері – күкіртті концентраттарды алу үшін қызығушылық туғызады[21].

Жалпы, қышқылдық және сілтілік экстракция және өнімділік басқа әдістерден төмен, сондықтан экстракция процесін басқа алдын ала күкіртсіздендіру әдістерімен біріктіру тиімді болып көрінеді. Экстракциялық процестерде барлығының жалпы кемшілігі экстрагенттердің жоғары шығыны болып табылады (экстрагент қатынасы : отын = 2:1 және одан көп), бұл өз кезегінде өнеркәсіптік қондырғылардың ықшамдылығын және рафинаттың жоғары шығу (60-80%) деңгейіне мүмкіндік бермейді.

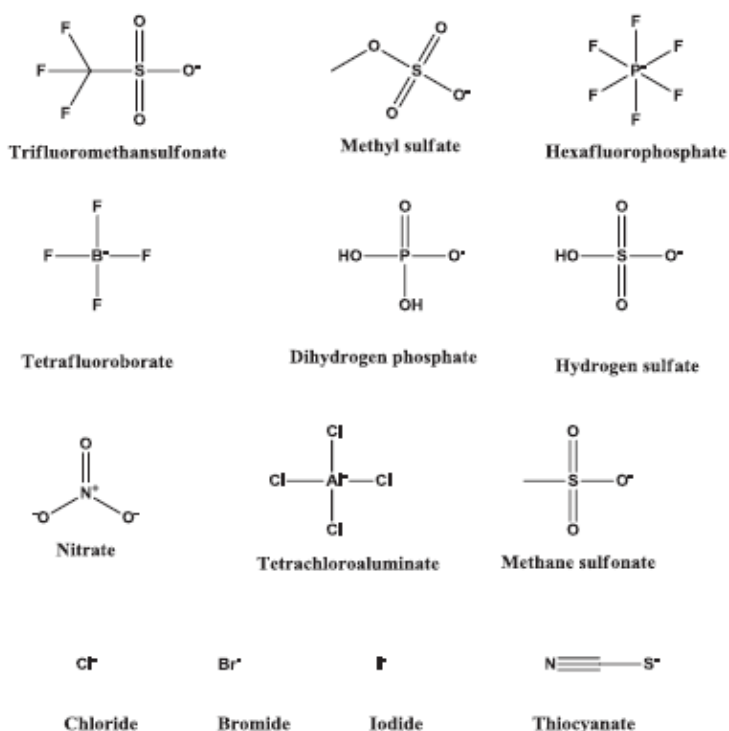
1.8 Иондық сұйықтықтар күкіртсіздендіру катализаторы ретінде

ИЖ-бұл органикалық катиондар мен органикалық немесе бейорганикалық аниондардан түзілетін сұйық тұздар, балку температурасы 373,15 К төмен [22]. Органикалық катиондардың асимметриясы иондардың қаптамасын бұзып, балку температурасын төмендету арқылы тордың энергиясын азайтады. Бұл тұздардың кейбір қасиеттері анионға байланысты, мысалы, жылу тұрақтылығы немесе ерігіштігі, және тұтқырлық немесе тығыздық сияқты анион-катион комбинациясына байланысты. Анион-катионның көптеген мүмкін комбинациясы бар, 10^{18} ықтимал ИС ион жұптарын өзгерту арқылы құрылуы мүмкін деп есептелді, бұл ИЖ-нің алуан түрлілігіне әкеледі [22]. Ең көп таралған катиондар имидазол және пиридин сақиналарына немесе фосфор немесе азот сияқты көп атомдарға негізделген. Сондай-ақ, басқа катиондардың үлкен сериясы бар, мысалы, пиперидиний катиондары, сульфоний, аммоний және т.б. (5 сурет). Бұл катиондар өте алуан түрлі, өйткені әртүрлі функционалды топтармен әр түрлі ұзындықтағы алкил тізбектерін бастапқы органикалық қосылыстарға қосуға болады. Анионға келетін болсақ, оның табиғаты органикалық немесе бейорганикалық

болуы мүмкін. Көп жағдайда олардың мөлшері аз (галогендер), бірақ үлкен аниондар да алынады (6 сурет).



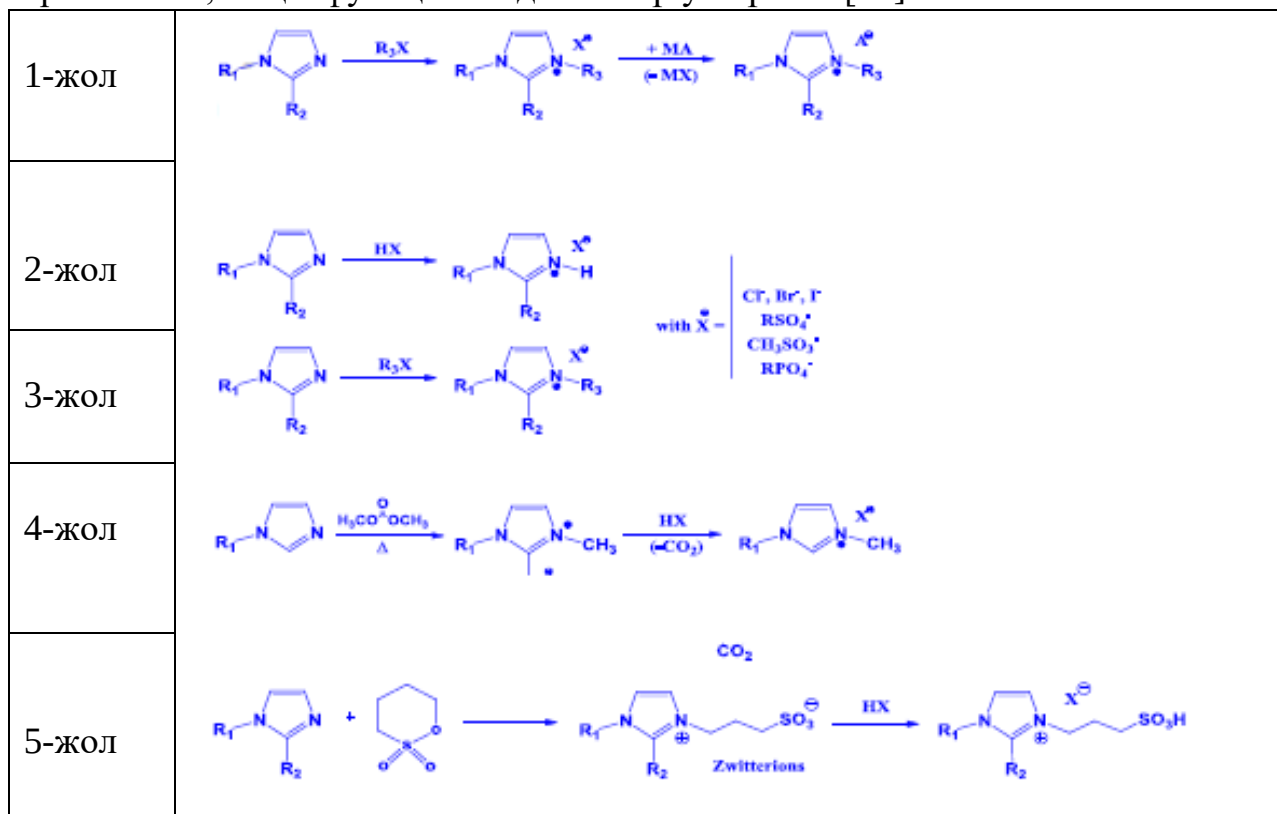
5 сурет. ИС катиондары



6 сурет. ИС аниондары

ИС алудың екі негізгі жолы бар: (1) галогендік тұз немесе анион метатезісі; (2) қышқыл-негізді бейтараптандыру (7 сурет). Анионның метатезистік алмасуы (схема, 1-жол) - бұл ИС синтезінің ең көп таралған тәсілі, бірақ көбінесе жанама өнімдердің пайда болуына әкеледі, яғни қиын бөлінетін галогенидтер (MX)[23]. ИС алудың екінші әдісі – Бренстед

негіздерін қышқылдарымен бейтараптандыру (схема, 2-жол) немесе алкилимидазолды тікелей алкилдеу (схема, 3-жол). Алайда, Бренстед қышқылының (NH) тікелей реакциясы жағдайында жоғары таза ИС алу қиын, ал соңғы өнімде алкилимидазол немесе қышқылдың қалдықтары жиі кездеседі. Алкилдеуді қолдану сонымен қатар алкилдеу агенттерінің реактивтілігімен және қол жетімділігімен шектеледі. Бұл әдіс сульфаттарға, фосфаттарға немесе сульфонаттарға негізделген ИС алу үшін қолданылады. Жоғарыда айтылғандардан басқа, қазіргі уақытта ИЖ алу үшін қолданылатын карбонатты жол (схема, 4-жол) бар. Диметилкарбонатты (DMK) таза метилденетін агент ретінде қолдану галоген мен басқа да жанама өнімдерді шығармауға мүмкіндік береді. Алайда, бұл әдіс (HX) қышқылдардың немесе аммонийдің $[NH_4]^+$ тұздарының қолжетімсізділігімен шектеледі. Анион-функционалданған ИС алу сақинаның бұзылуымен өтетін сульфондармен бір сатылы реакцияны қамтиды (4-схема, 5-жол). Реакция цвиттер иондарының пайда болуына әкеледі, олар көп жағдайда жоғары балқу нүктелеріне ие. Содан кейін бұл цвиттер иондары қышқылдармен әрекеттесіп, жаңа функционалды ИС түзуі мүмкін [24].



7 сурет. ИС алудың екі негізгі жолдары

ИС физикалық және химиялық қасиеттері ерекше, олардың арасында мыналар ерекшеленеді: Функционалдық топтардың құрылымы мен табиғатына байланысты олар процестерде еріткіш ретінде ғана емес, сонымен қатар каталитикалық агенттердің де қызметін атқарады, процестерде екі функция атқарады.

ИС, әдетте, термиялық және химиялық төзімді. Бұл оларды өңдеу және сақтау кезінде тәуекелдерді азайтады, сонымен қатар жоғары температурада

жұмыс жасауға мүмкіндік береді.

Ең аз тұрақты ИЖ (1-этил-3 метилимидазолий ацетаты) ыдырау температурасы-100°C-дан асады [24].

ИС органикалық және бейорганикалық заттардың көптеген түрлерін газдар, сұйықтықтар және қатты заттар (полярылы және полярылы емес) ерітуі мүмкін. Жалпы олардың еріткіш қабілеті стандартты органикалық заттарға карағанда жоғары еріткіштер.

ИС кең электрохимиялық терезеге ие [25].

Көптеген Ис бренстедтік қышқылдыққа ие, бұл көбінесе катализ үшін маңызды .

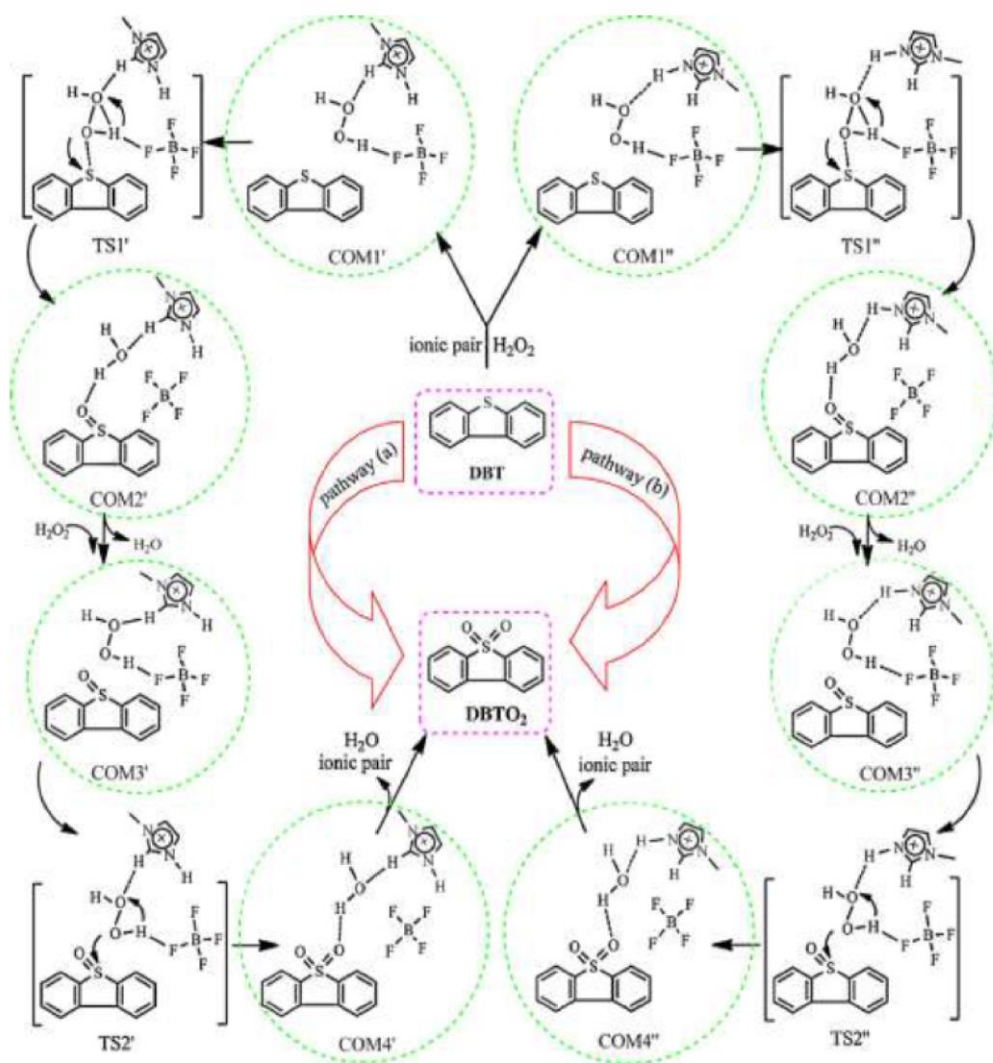
Аталған қасиеттер мен сипаттамалар, модификацияның икемді мүмкіндігімен қатар шешілетін мәселеге байланысты олар ИС-ты зерттеудің қызықты объектісіне айналдырады және катализде қолдануға жол ашады.

1.9 Құрамында күкірт бар қосылыстарды иондық сұйықтықтармен экстракциялау

ИС карапайым еріткіштермен салыстырғанда көптеген артықшылықтарға ие, бірақ басты артықшылығы-олардың көп функционалдылығы. ИС еріткіштің ғана емес, сонымен қатар каталитикалық агенттің де ролін орындау мүмкіндігі оларды мұнайхимиясында перспективалы класс ретінде тануға жол ашады.

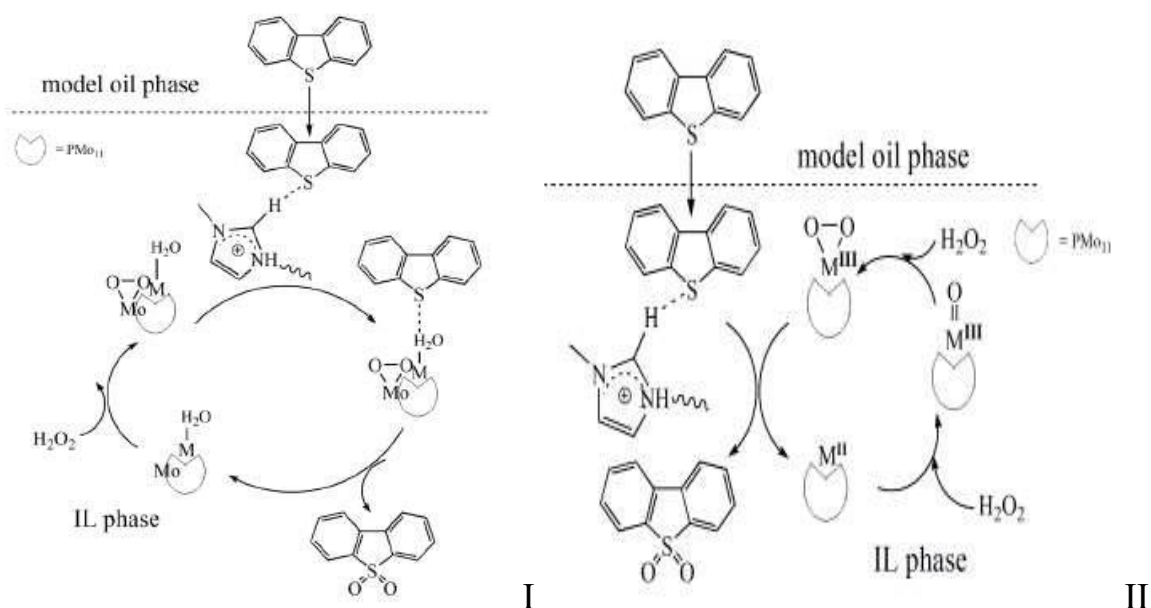
Анионның құрамына байланысты отынды күкіртсіздендіруде пайдаланылатын ИС-ты 2 түрге бөлуге болады: металдық емес және құрамында металл иондары бар (мысалы,галогендік кешендер немесе оксометаллаттар). Пайдалану бойынша алғашқы жұмыстар

Күкіртсіздендіру бірінші түріне жатады. Сонымен, жұмыста экстрагент ретінде [Bmim]PF₆ және [Bmim]BF₄ таңдалды, тотықтырғыш ролін H₂O₂-CH₃COOH жүйесі атқарды. Зерттеулер тетрадекан ДБТ бар қоспасы болып табылатын модельдік отынмен жүргізілді. Ең белсенді жүйені қолдану күкірт мөлшері 7370-тен 1300 ppm-ге дейін азайтты. Жұмыстың авторлары [26] отыннан ДБТ-ны тотықтырғыш-экстракциялық жою толық теориялық зерттеулер жүргізді тотықтырғыш ретінде [C₆mim]BF₄ және H₂O₂ жүйесін қолданған (8 сурет).



8 сурет - ДБТ-ны тотығу-экстракциялық жою механизмі.

Екінші типтегі ИС арасында оксометаллаттар негізіндегі жүйелер белсенді қолданылады. Жұмыста [26] ДБТ модельдік қоспаны сутегі пероксидімен тотықтырды: катализатор $[Bmim]PMO_{11}CO(H_2O)O_{39}$ үшін оңтайлы жағдайында конверсия 99,8% жеткен. Оксометаллаттар мен H_2O_2 негізінде ИС қатысуымен ДБТ экстракция мен каталитикалық тотығудың екі мүмкін механизмі ұсынылған. Бірінші жол (9 сурет) фосфомолибдаттардың пероксофосфомолибдаттарға дейін H_2O_2 қатысында тотығуын болжайды [27]. Әрі қарай пайда болған пероксокомплекс s атомымен әрекеттесіп аралық қосылыс түзеді, ол сульфондарға дейін тотығады.



9 сурет - ДБТ экстракция және каталитикалық тотығудың ықтимал механизмдері ИЖ және H_2O_2 болуы

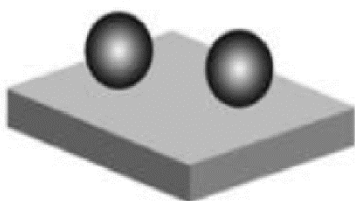
Балама жол оттегі атомын H_2O_2 -ден M^{II} -ге ауыстыруды қамтиды [$\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} немесе Ni^{2+}], жоғары валентті оксокомплекті қалыптастырады ($\text{M}^{\text{III}}=\text{O}$). Бұдан әрі, кезде басқа H_2O_2 молекуласымен әрекеттесіп, М-пероксокомплекс ($\text{M}-\text{O}_2$), ДБТ-ны сульфонға дейін тотықтыруға және $[\text{Bmim}][\text{PF}_6](\text{H}_2\text{O})_{39}$ дейін төмендетуге қабілетті.

1.10 Иммобилизацияланған иондық сұйықтықтарды синтездеу әдістері

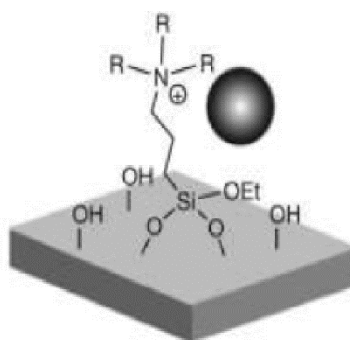
Тотығу процесінде біртекті каталитикалық жүйелердің әртүрлі кемшіліктері, оның ішінде кіші нақты ауданы және жоғары ерігіштік, әсіресе полярлық сұйықтарда, қайталама регенерация кезінде қосымша проблемалар тудырады және алынған шикізатты катализатор қалдықтарымен ластанудан тазарту қажеттілігін тудырады. Бұл шектеулер зерттеушілерді күкіртсіздендірудің ИС негізінде гетерогенді жүйелерді қолданудың жаңа әдістерін зерттеуге және дамытуға шақырды [28]. Әдетте, екі стратегия атап айтқанда, адсорбция арқылы тиісті қарсы иондармен ерімейтін қатты иондық материалдардың түзілуі және тиісті тасымалдаушыларда каталитикалық белсенді жүйелердің "иммобилизациясы", коваленттік немесе электростатикалық байланыс арқылы, гетерогенді катализаторлар синтезінде қолданылатын иондық алмасу, инкапсуляция және алмастыру (10 сурет).

Immobilization

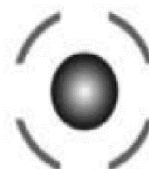
● = POM



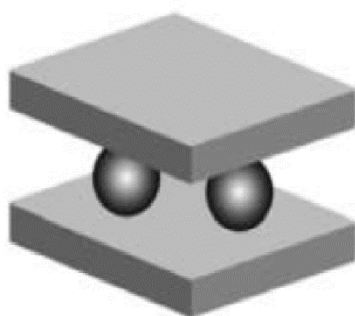
Adsorption



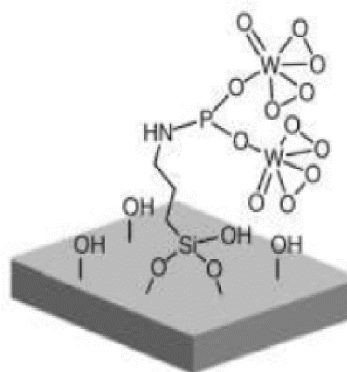
Ion-exchange



Encapsulation



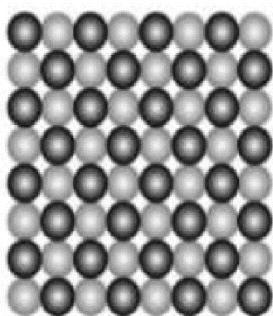
Intercalation



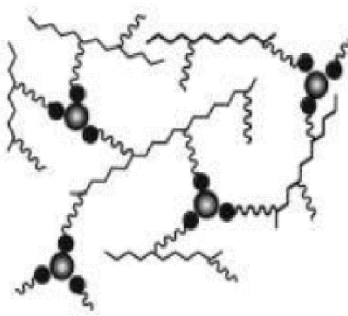
Covalent linkage

Solidification

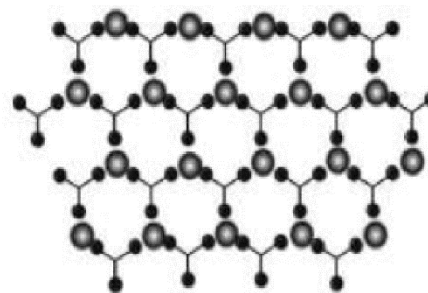
● = Cs⁺, Ag⁺, etc.



Bulk



Amorphous

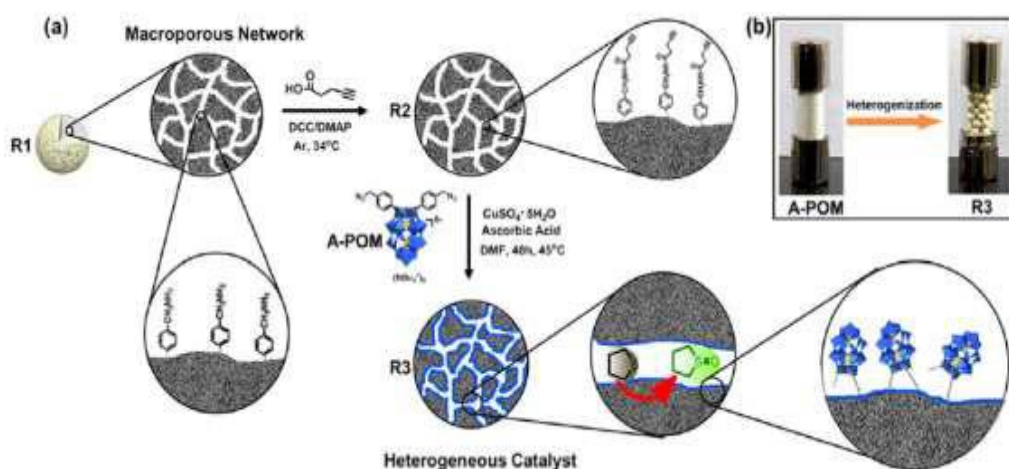


Crystalline

10 сурет. ИЖ негізінде гетерогенді жүйелерді алу әдістері.

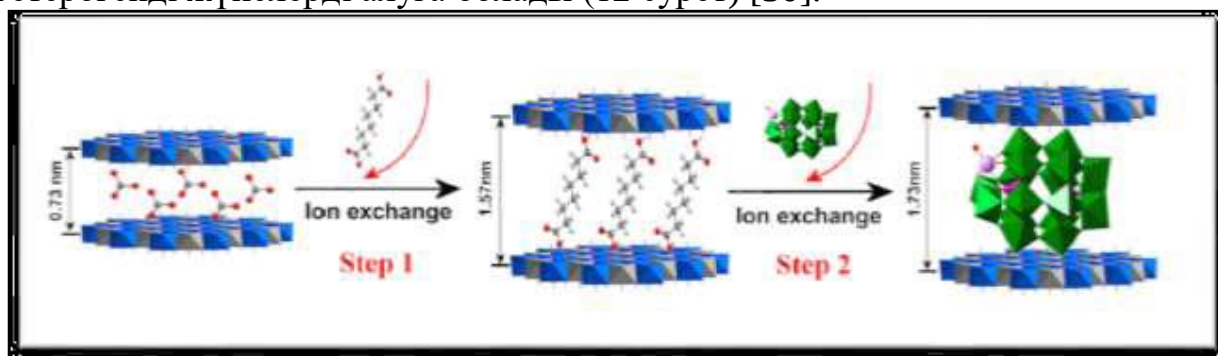
Иммобилизацияны әртүрлі тәсілдермен металл немесе оксид беттеріне қолдану немесе полимер матрицаларына қосу ретінде жіктеуге болады. Гетерогенді катализатордың белсенді қабатының шикізатқа ерігіштігі белсенділікті айтарлықтай төмендетеді, сондықтан қалпына келтірілген катализаторды қайта пайдалану мүмкіндігі азаяды. Бұл POM негізіндегі гетерогенді жүйелер үшін маңызды мәселе, олардың суда және басқа еріткіштерде жоғары ерігіштігіне байланысты. Шикізаттағы POM ерігіштігін

ерімейтін қатты иондық материалдарды қолдану арқылы азайтуға болады. Сополимерді POM-мен көлденең тігу арқылы микро / мезопорлы материалдарды алу, бұл мәселені шешуге мүмкіндік беретін тағы бір әдіс (11 сурет) [29].



11 сурет. Көлденең тігу арқылы ИС негізінде гетерогенді жүйелерді алу

Анион алмасу материалдарындағы POM интеркаляциясы синтездің тағы бір әдісі болып табылады, оның көмегімен POM құрамында ИС бар гетерогенді жүйелерді алуға болады (12 сурет) [30].

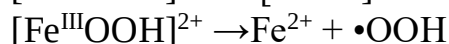
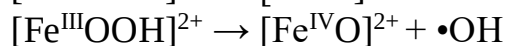
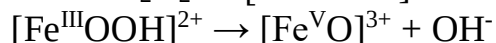
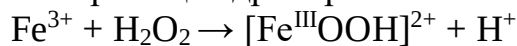


12 сурет. POM интеркаляциясы арқылы гетерогенді жүйелерді алу.

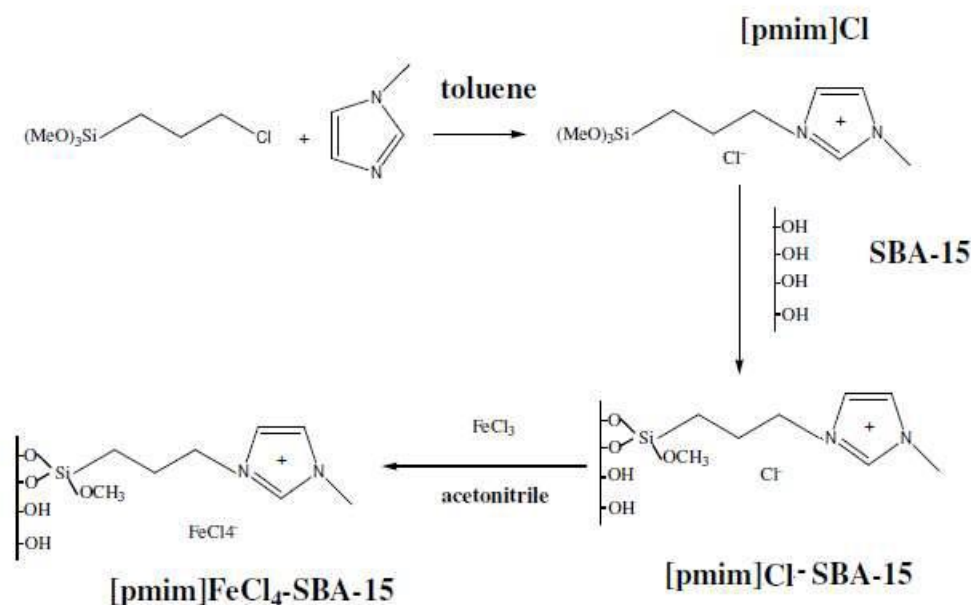
1.11 Фентондық үлгідегі иммобилизацияланған ИС

Гетерополиқышқылдармен қатар, H₂O₂-мен бірге Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Fe³⁺ туындылары болып табылатын Фентон типті жүйелер металл бар антианион ретінде үлкен қызығушылық тудырады. Фентондық жүйелер мен ГПК арасындағы басты айырмашылық-тотығу күкіртсіздену реакциясының механизмі. Өздеріңіз білетіндей, оксометаллат жүйелерінің әсер ету механизмі субстратпен әрекеттесетін, оны тиісті сульфонға тотықтыратын пероксомолибдаттар мен пероксофолвраматтардың түзілуіне негізделген.

Фентон тәрізді реагент ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) үшін бірінші кезеңде[218]схемасы бойынша аралық гидропероксокешен ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$) (1) түзіледі:



Әрі қарай, аралық кешен $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}]^{2+}$ субстраттың тотығуына қатыса алады немесе үш түрлі жолмен ыдырайды және гидроксил радикалы немесе гидропероксил радикалы сияқты әртүрлі тотықтырғыштарды шығарады, олар радикалды механизмге жауап бере отырып, субстратпен өзара әрекеттесе алады. Күшті тотықтырғыш радикалдардың пайда болуы Фентон жүйелерін тотығу үшін катализаторларды іздеуде перспективалы бағытқа айналдырады. Сонымен, [31] жұмысында $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-SBA-15}$ және H_2O_2 болатын тотықтырғыш күкіртсіздендіру үшін жаңа гетерогенді жүйе ұсынылған. Катализатор вакцинация арқылы алынды SBA-15 мезопорды кремнеземіне темір хлориді негізіндегі ИС (13 сурет).

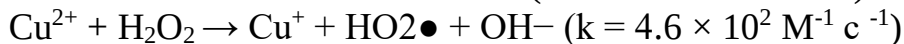
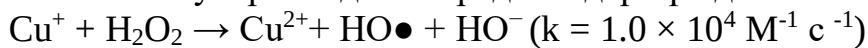


13 сурет. $[\text{pmim}]\text{FeCl}_4\text{-SBA-15}$ катализаторын алу және құрылымы.

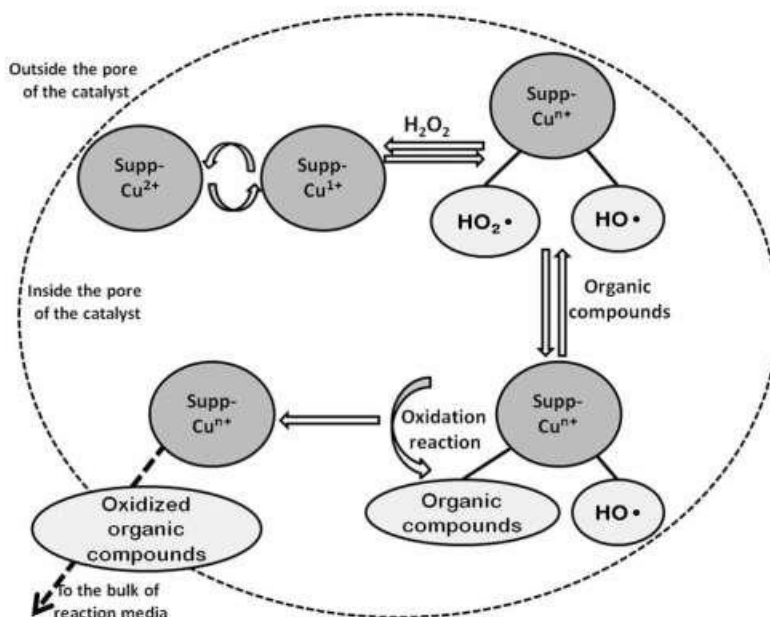
H_2O_2 мөлшері мен температурасы DBT, BT және DDT (додекантиол) модельдік қоспаларының тотығуына әсер етеді. Оңтайлы жағдайларда DBT жою дәрежесі 94,3% жетуі мүмкін, ал субстраттардың белсенділігі келесі ретпен өзгерді $\text{DBT} > \text{DDT} > \text{BT}$. Катализатордың белсенділігі қатарынан 6 тотығу циклынан кейін 40% - ға төмендегенін атап өткен жөн, бұл жоғары каталитикалық белсенділікпен қатар осы жүйенің тұрақтылығының жеткіліксіздігін көрсетеді.

Cu-бар жүйелер жұмыста көрсетілгендей Fe-бар жүйелермен салыстырғанда пероксидті тотығудағы ұқсас тотығу қасиеттерін көрсетеді

[30]. Моновалентті де, екі валентті де мыс H_2O_2 -мен оңай әрекеттесіп, гидроксил және супероксид және радикалдар түзеді:



[32] жұмысында гетерогенді тотығудың кинетикалық моделі ұсынылады, құрамында Cu бар Фентон жүйесі болған кезде ағаш өңдеу процесінде пайда болатын аралас, қиын жойылатын органикалық қосылыстар. Авторлар ұсынған модельде (14 сурет), Мыстың H_2O_2 -мен әрекеттесу сатысы маңызды екендігі көрсетілген, сондықтан реакцияның бастапқы жылдамдығы өте төмен болуы мүмкін.



14 сурет - Құрамында Cu бар гетерогенді каталитикалық жүйенің қатысуымен пероксидті тотығу механизмі

Суреттен көрініп тұрғандай, механизм супероксидті және гидроксилді радикалдардың пайда болуын, содан кейін органикалық қосылыстардың тотығуын білдіреді. Сондай-ақ, жұмыста субстраттың конверсиясы температураға сызықтық тәуелді және 80°C кезінде максималды болатындығы анықталды.

Осылайша, әдеби деректерді талдау тотықтырғыш күкіртсіздендіру мұнай шикізатынан күкірт бар қосылыстарды алып тастаудың перспективті әдісі екенін көрсетеді. Соңғы жылдары көптеген ғылыми топтар осы процесті жүргізу үшін жаңа каталитикалық композицияларды белсенді іздеуде. Нақты отындағы тотығу өнімдерін алу немесе адсорбциялау арқылы толықтырылуы керек, әйтпесе күкірттің жалпы мөлшері өзгеріссіз қалады. Осыған байланысты минералды тасымалдаушыларға имобилизацияланған каталитикалық белсенді ИЖ ерекше қызығушылық тудырады, олар екі

функцияны біріктіреді, сонымен қатар гетерогенді катализаторлардың артықшылықтарына ие, мысалы, реакциялық ерітіндіден бөлудің қарапайымдылығы және қайта өңдеу қабілеті. Мұндай жүйелер арасында ең көп таралған оксидті субстраттарға әртүрлі тәсілдермен бекітілген құрамында металл бар ИС.

2. Әдістемелік бөлім

2.1 Реактивтер және көмірсутек шикізаты

ИЖ синтезі үшін келесі реактивтер қолданылды: метилимидазол (МИ) (99%, ALDRICH), 1-хлорбутан (ALDRICH) және 3-хлорпропилтриметоксисилоксан (ХПТМС) (98%, ACROS) қосымша тазалаусыз қолданылды.

Сусыз мыс хлориді (I) (CuCl) (MERCK). Құрғақ CuCl вакуум астында герметикалық жабық ыдыста сақталды.

Сусыз темір хлориді (III) (FeCl_3) (98% ACROS) қосымша тазартусыз қолданылды.

ИС арналған тасымалдағыштар: *Силохром C-120* – меншікті беті $S_{\text{уд}} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$, кеуектердің тиімді диаметрі $d_p = 35\text{-}40 \text{ нм}$

Органикалық шикізат:

Тиофен (99% ALDRICH) қосымша тазартусыз қолданылған.

Дибензотиофен (98% ALDRICH) қосымша тазартусыз қолданылған.

Изооктан (99% ALDRICH) қосымша тазартусыз қолданылған.

Бастапқы күкірт мөлшері 1100 ppm болатын тікелей айдау дизель фракциясы.

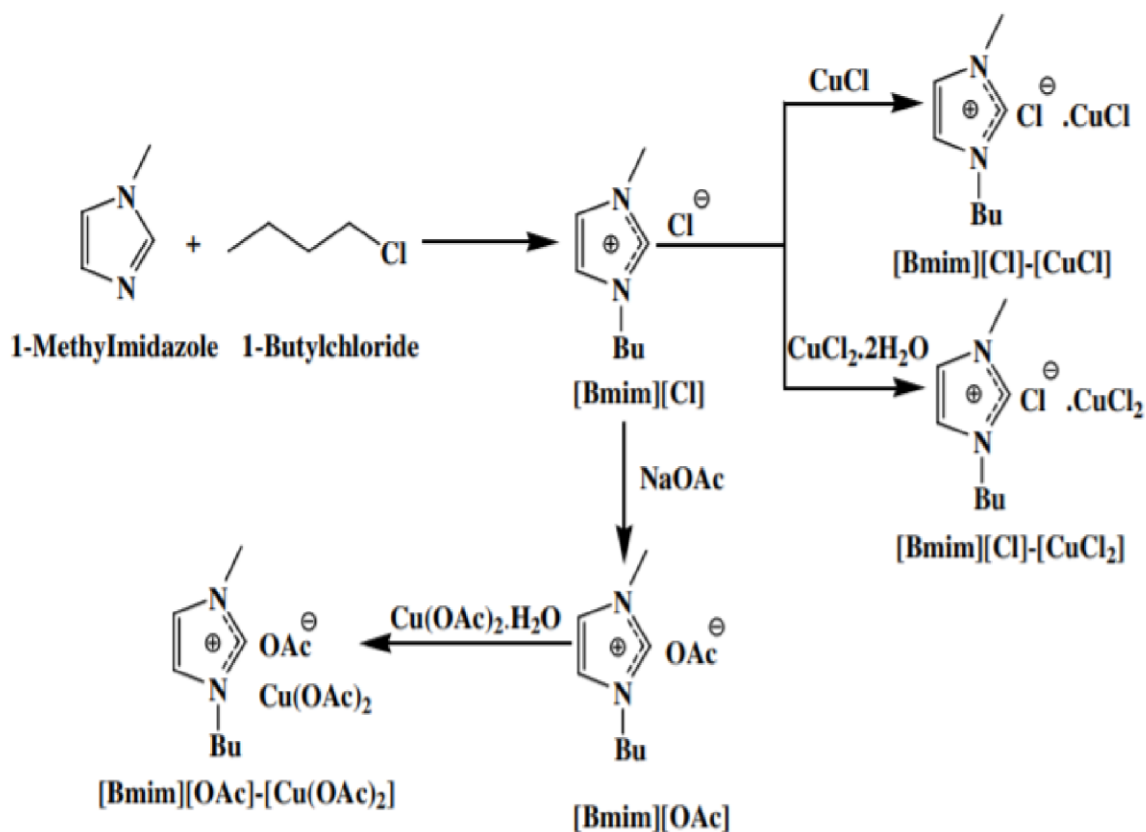
Тотықтырғыш және қосымша реактивтер: Сутегі пероксиді 50% сулы ерітінді (ПраймКемикалсГрупп)

2.2 Катализаторлар синтезі. $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ - $[\text{CuCl}]$ мен $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ - $[\text{FeCl}_3]$ синтезі

1-бутил-3-метилимидазолий хлориді ($[\text{Bmim}][\text{Cl}]$) сипатталған әдіс бойынша сәйкес алынды. Типтік синтезде 1-метилимидазол мен 1-хлорбутанның эквивалентті мөлшері 48 сағат ішінде 78°C магнитті араластырғышпен үздіксіз араластырылды.

$[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ таза күйдегі мыс хлоридінің эквивалентті мөлшерімен әрекеттесті. Реакция қоспасы $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ - $[\text{CuCl}]$ алу үшін 12 сағат ішінде 60° магнитті араластырылды.

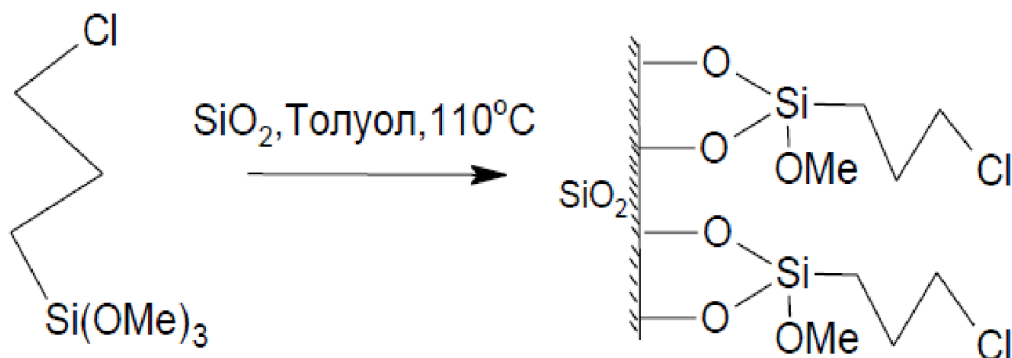
$[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ - $[\text{FeCl}_3]$ алу үшін осы реакциялық жағдайлар сақталды.



15 сурет. Cu негізіндегі ИС синтезіне арналған схемалық көрініс

2.3 тасымалдаушылардың бетін дайындау және модификациялау

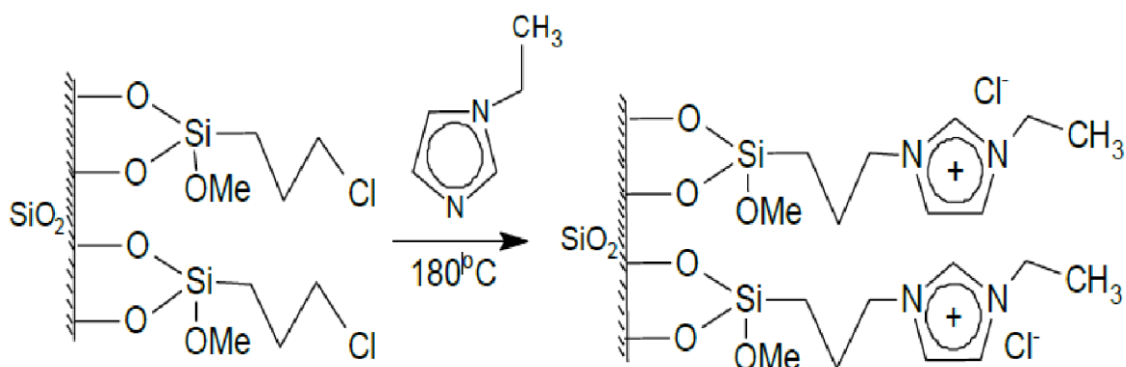
Силохром С-120 (10 г) тасымалдаушысының бетін дегидроксилдеу үшін азеотропты айдау арқылы кептірілді. Ол үшін толуол мен силикагель мөлдір ерітінді түзіліп, судың шығуы тоқтатылғанға дейін кері тоңазытқышы мен Дина-Старк саптамасы бар колбада қайнатылды. Содан кейін колбаның ішіндегісіне тасымалдаушыға қатысты 1:4 есебімен 3-хлорпропилтриметоксисилан қосып, 24 сағат бойы қайнатып араластырған кезде (16 сурет) қатты фаза ыдырап, толуолмен жуылып, ауада кептірілді.



16 сурет. Тасымалдаушылардың бетіне ХПТМС жағу схемасы

Келесі кезеңде имидазол катиондарын егу жүргізілді (17 сурет). Ол үшін шыны ампулаға модификацияланған ХПТМС тасымалдаушысының

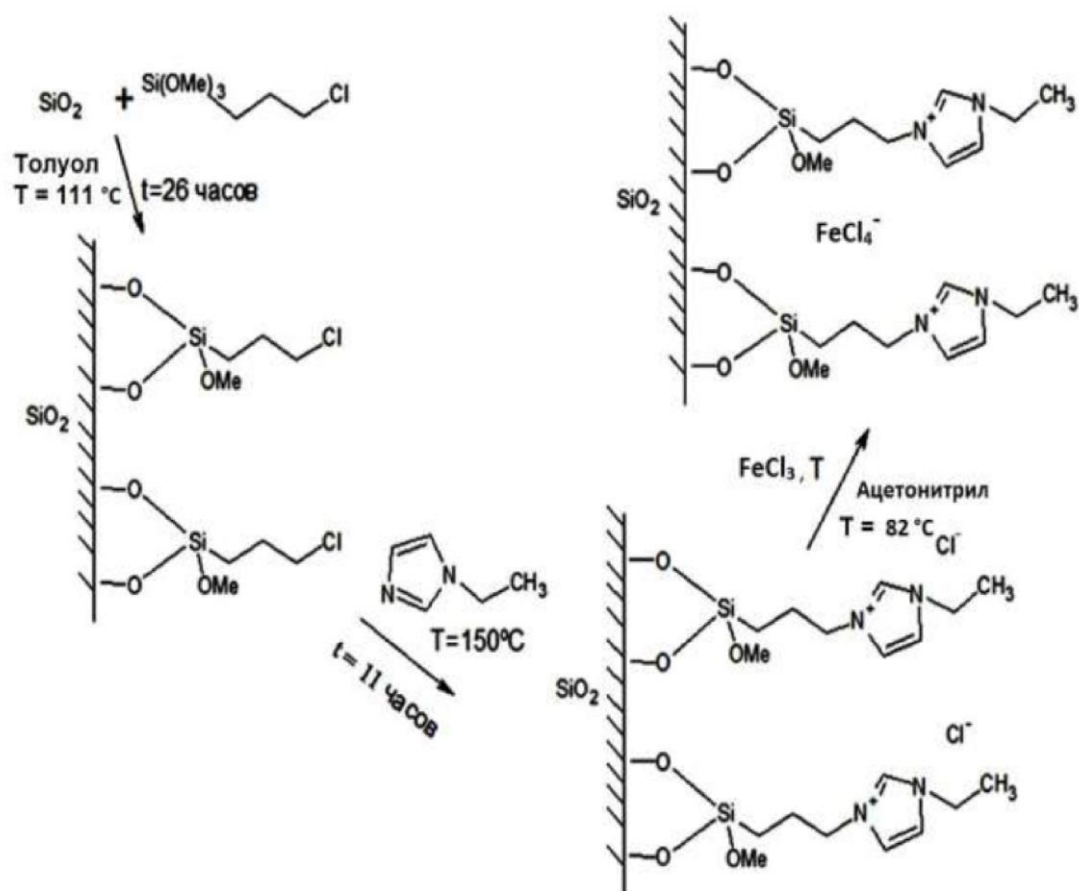
(5,5 г) енгізіліп, қатты масса толық сіңгенге дейін N-метилимидазол қосылды, ол сұр реңкке ие болды. Ампула вакуумдық қондырғыға қосылып, салқындатылды. Осыдан кейін ампула термостатқа орналастырылды, онда олар оны 10-11 сағат бойы 150-160 °С температурада ұстады. Осыдан кейін ампула ашылып, мазмұны этанолдың үш кішкене бөлігімен араластырылған кезде реакцияланбаған метилимидазолды алып тастау үшін жуылады. Содан кейін иммобилизацияланған метилимидазолий хлориді бар силохром вакуумды қондырғының көмегімен кептірілді.



17 сурет. Модификацияланған тасымалдағышты метилимидазолмен синтездеу схемасы

2.4 Силохром C-120 фентондық типтегі каталитикалық жүйелерді алу

Құрамында иммобилизацияланған ИС (CuCl/силохром) бар Cu (I) дайындау үшін мысты енгізу былайша жүргізілді. Стандартты әдістемесі бойынша тазартылған 1 г модификацияланған силикагельге 0,04 г CuCl изооктанда (40 мл) қыздырылып араластырылды, содан кейін модификацияланған тасығышты (4,5 г) енгізеді және қоспаны 15 сағат бойы 99 °С температурада қыздырды. Нәтижесінде ашық - жасыл түсті ұсақ ұнтақ алынды. CuCl/силохром катализаторын дайындау схемасы 18 суретте көрсетілген.



19 сурет. $\text{FeCl}_3/\text{силохром}$ катализаторының синтез схемасы.

2.5 Каталитикалық композицияларды физикалық-химиялық талдау.

Кешенді метрикалық титрлеу әдісімен мыс құрамын анықтау. Үлгінің аз мөлшері концентрацияланған HNO_3 -те алдын ала қайнатылды. Алынған ерітінді сілтімен бейтараптандырылып, ацетат буфері қосылды ($\text{pH} = 4.5-5$), Содан кейін бірнеше тамшы ПАН (түсі қызыл-күлгін болды). Алынған ерітінді ЭДТА (ерітінді титрі: 1 мл ерітіндіге $2,0 \cdot 10^{-2}$ ммоль Cu) $60 - 70^\circ\text{C}$ кезінде сары түске ауысқанға дейін титрленді.

Кешенді метрикалық титрлеу әдісімен темір құрамын анықтау. Үлгінің ілмегі HCl , $\text{pH} = 3-4$ сұйылтылған ерітіндісінде қыздырылды, содан кейін салицил қышқылының 1% спирт ерітіндісінің бірнеше тамшысын қосады (ерітінді күлгінге айналды). Алынған ерітінді ЭДТА титрленді (ерітінді титрі: 1 мл ерітіндіге $2,0 \cdot 10^{-2}$ ммоль Fe) $60 - 70^\circ\text{C}$ кезінде бояу ашық сары түске ауысқанға дейін.

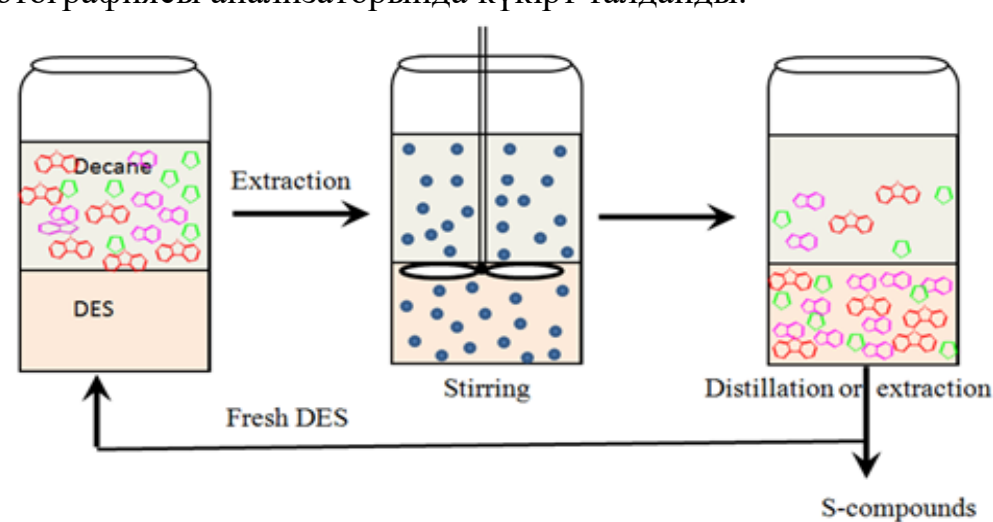
2.6 Каталитикалық сынақтар әдістемесі

Иммобилизацияланған ИС каталитикалық белсенділігін өлшеу тиофеннің, дибензотиофеннің модельді қоспаларында және бастапқы күкірт мөлшері 1100 ppm болатын тікелей айдау дизельдік фракциясында жүргізген болатынбыз.

Тиофеннің және дибензотиофеннің *n*-гептандағы ерітіндісін $[Bmit][Cl]$ $[CuCl]$ және $[Bmit][Cl]-[FeCl_3]$ отырғызылған ионды сұйықтықпен экстракциямен күкірсізденуі.

Тиофеннің және дибензотиофеннің *n*-гептандағы 100мл ерітіндісін 5:1 қатынаста еріту арқылы модельдік отын алынады.

Экстракция процесін жүргізу арқылы күкірт-мазмұнды талдау типтік әдісте модельдік отын мен ИС 50 мл ыдысқа құйып, қажетті температурада магнитті араластырғышпен араластырады. Араластыру жүргізілген соң ерітінді белгілі температурада экстракция жүргенше қалдырамыз. Экстракция процесі белгілі уақытта жүргеннен кейін реакциялық қоспаларды фазадан бөліп алу 2 сағат аралығында реттеледі. Жоғарыда орналасатын отын фазасында күкірттік сұйық автомобиль таңғыштарымен жабдықталады. Газ хроматографиясы анализаторында күкірт талданды.



20 сурет. Экстракциялық бөлудің типтік схемасы.

Тиофеннің, дибензотиофеннің изооктандағы сутегі асқын тотығымен тотығуы.

Термостатталған реакторға 10 мл модельдік қоспаны (1 мас. катализатор (0,02-ден 0,8 г - ға дейін) және тотықтырғыш – 50% сутегі пероксиді (0,2-ден 0,8 мл-ге дейін). Реактордың құрамы қыздырылған кезде (40-70°с) араластырылып, мезгіл-мезгіл сұйық фазадан талдау сынамаларын алады.

Тікелей айдау дизель фракциясының күкіртсізденуі.

Магнитті араластырғышпен жабдықталған реакторына 20 мл отын (жалпы күкірт - 1100 ppm), 0,05-0,1 г катализатор және 0,5 мл тотықтырғыш (50% сутегі асқын тотығы) қосылды. Содан кейін мұнай тотығу өнімдерін және катализатор қалдықтарын кетіру үшін жуылады: сумен, судағы диметилформамидтің 95% ерітіндісімен екі рет жуылады да қайтадан сумен

жуылады (барлық жағдайларда көлемдік қатынасы 1: 1). Содан кейін қоспасы қайтадан реакторға салынып, 0,5 мл H_2O_2 қосып, тағы 3 сағат араластырылды. Реакция соңында қоспасы қайтадан жоғарыда сипатталған ретпен жуылады.

3 Нәтижелер мен талқылау

3.1 Ионды сұйықтармен десульфирлеу экстракциясы

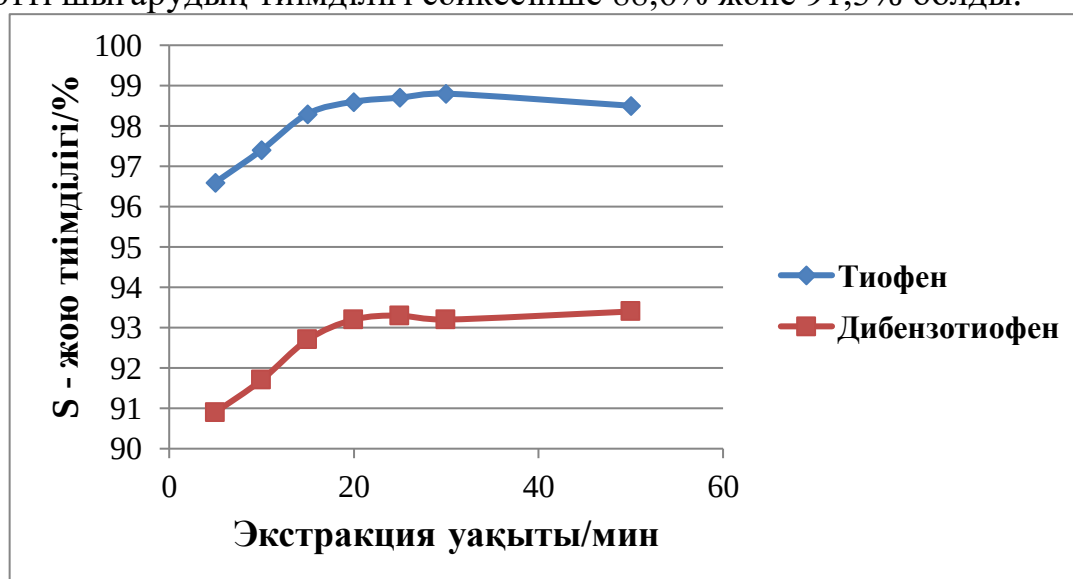
1 кесте -Процесс көрсеткіштері

Реті	Ионды сұйықтары	Тиофен	Дибензотиофен
1	[Bmim][Cl] [CuCl]	98.1%	93.2%
2	[Bmim] [Cl]-[FeCl ₃]	97.5%	72.6%

Бейтарап күкірт қосылыстарының күкірт атомдағы ұзын электрондар 5 атом мен электрондармен π -жүйесін құруға сақинаның конъюгациясына қатысуға мүмкіндік алады, дегенмен басты S-құрамды қосылыстарда күкірт атомындағы жоғарығы жұп электрондар конъюгацияға нейтралдылығын саұтайды, сол себепті нейтралды күкірт қосылыстарынан жоғары көрсеткішті көрсетеді, ол мықтырақ π -импозициясы әсерінен ионды сұйықтық пен нейтралды күкірт қосылыстары ионды сұйықтың жоғары эффективтілігінен өзара әсерлесуі жүреді.

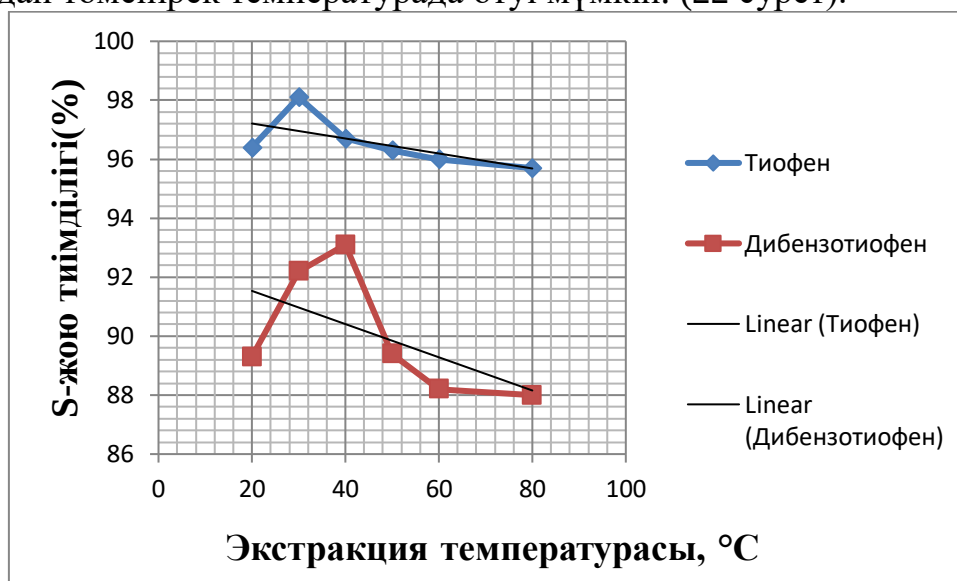
Экстракция үрдісінің уақыты мен температурасы, ИС/модельді отын массасының қатынастары мен ИС регенерациялық экстракциялау әсерін зерттеуге басты экстрагент ретінде [Bmim][Cl][CuCl] таңдалды. Себебі экстракциялық зерттеулер жүргізгенде, темір құрамды ИСқа қарағанда жоғары көрсеткіштер көрсетті.

Экстракцияның уақыт көрсеткіші. Күкіртті жоюдың көрсеткіші экстракция жүргізілген уақыттың ұзаруымен артады, оны 21 суреттен байқай аламыз. Яғни тиофеннің құрамындағы күкірт майдың 94,9% және 98,4% күкірт жойылуының тиімділік көрсеткіші сәйкесінше 10 және 25 минут аралығында алынды, ал дибензотиофен құрамындағы күкіртті май үшін күкіртті шығарудың тиімділігі сәйкесінше 88,6% және 91,3% болды.



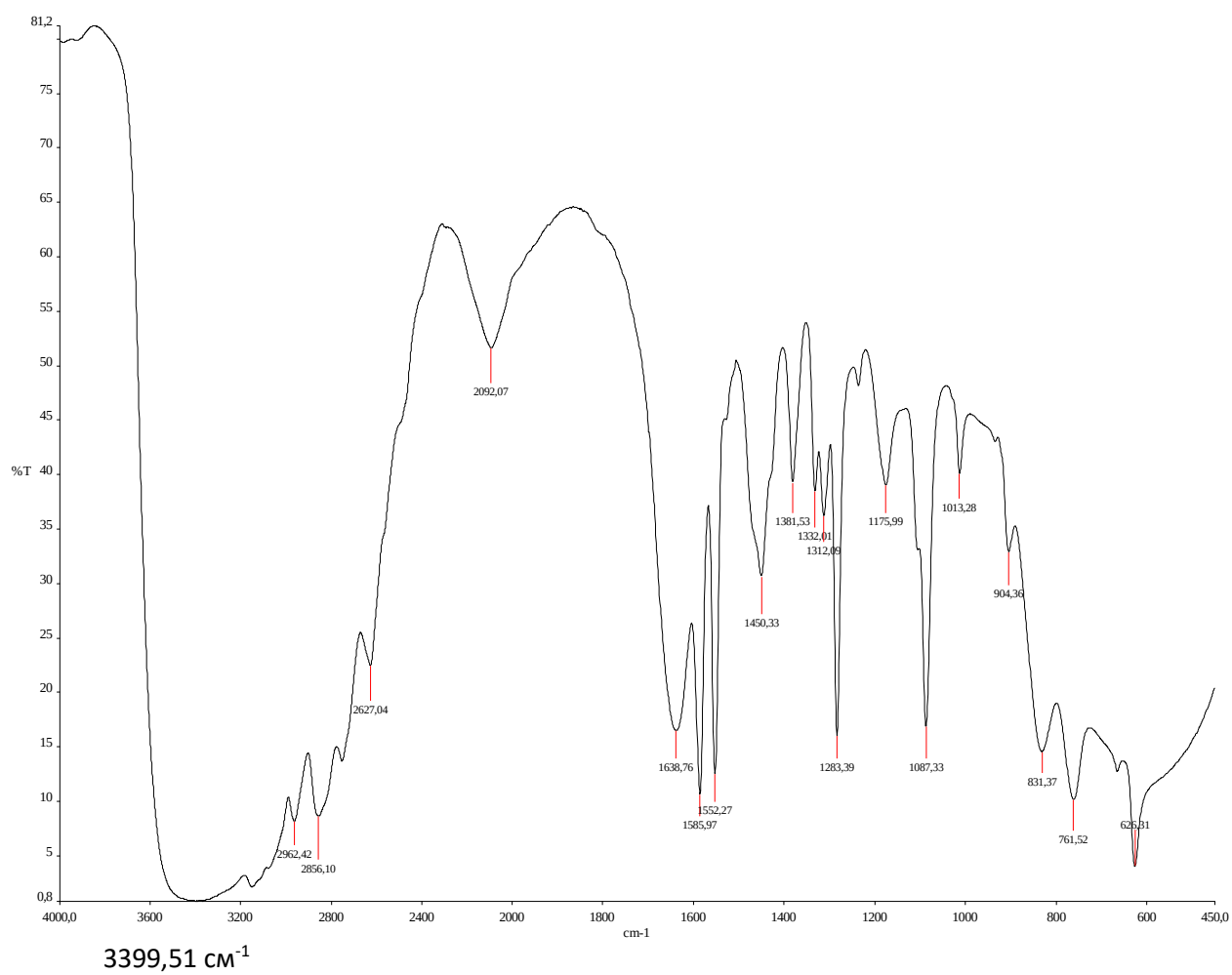
21 сурет - Экстракция уақытының өзгеруі.

Температураның экстракциялауға әсері туралы ақпараты 21 суретте көрсетілген нәтижелерден күкіртті заттардан тазарту тиімділігінің температураға тәуелсіз екенін байқаймыз. Құрамында тиофен не дибензотиофен бар модельдік қоспа үшін күкіртті экстракциялаудың эффективтілігі 25-45°C арасында анық көруге болады. [Bmim][Cl] [CuCl] комплексімен күкіртті қосылыстарды экстракциялап модельдік отыннан шығарады, реакция экзотермиялық үрдіске жатқандықтан, экстракциялау температурасын көтеру тепе-теңдіктің оң жаққа жылжуына мүмкіндік бермейді. [Bmim][Cl] [CuCl] арқылы күкіртті қосылыстарды экстракциялау арқылы бөлу, қалыпты температурада (бөлме температурасы), кейбір жағдайда одан төменірек температурада өтуі мүмкін. (22 сурет).

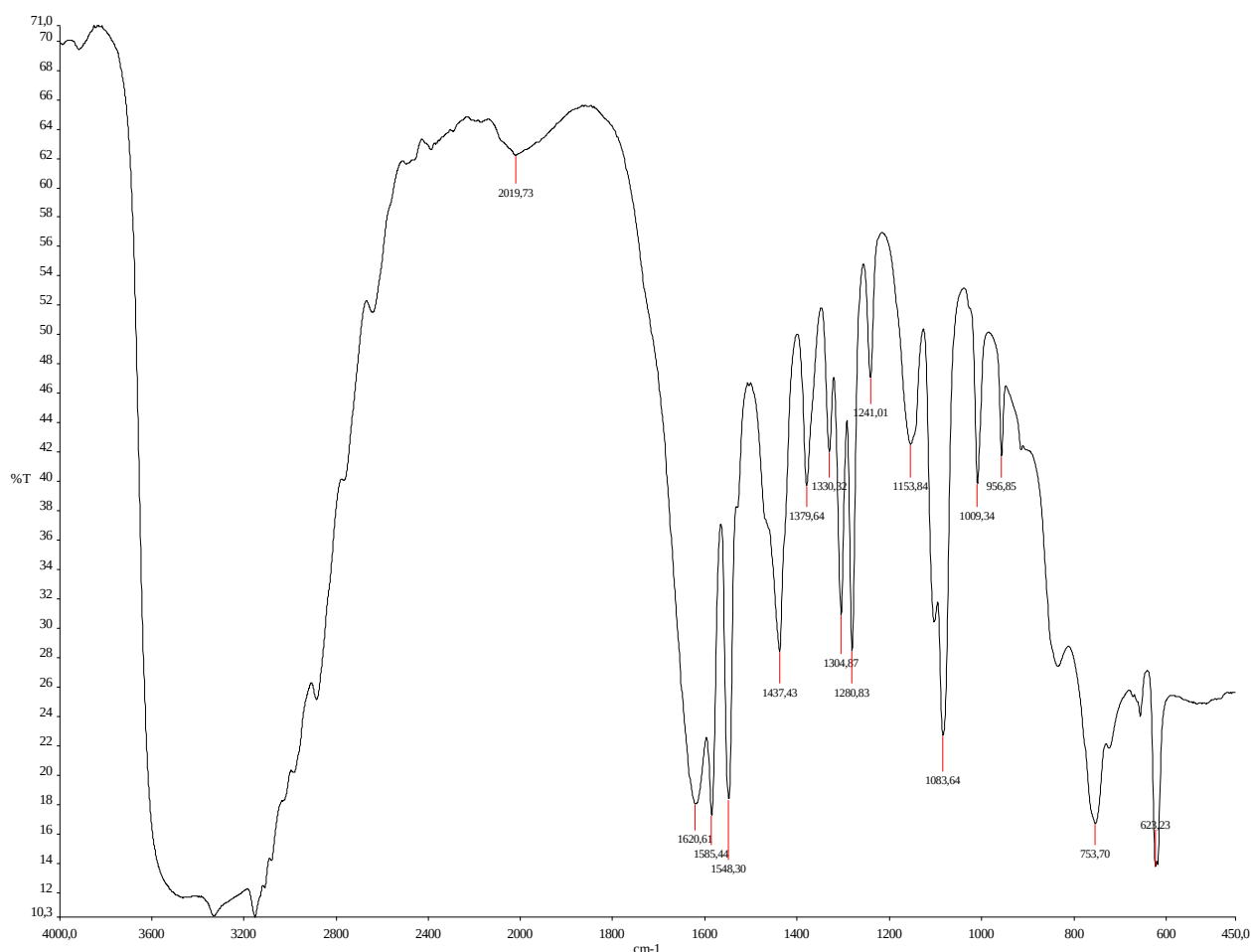


22 сурет. Экстракция температурасының өзгеруі

[Bmim][Cl] және [Bmim][Cl] - [CuCl] физ-химиялық зерттеулері



23 сурет. 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ИҚ спектр



3151,85 cm^{-1}

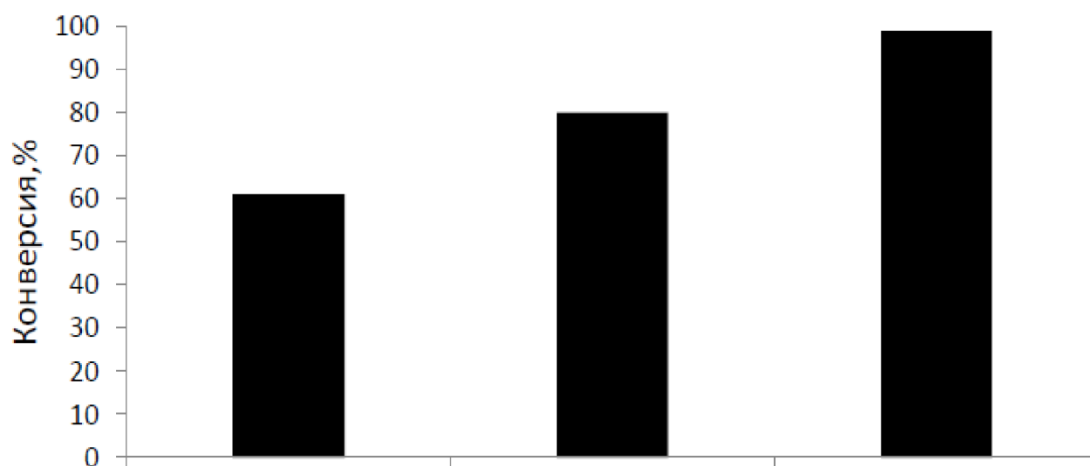
24 сурет. Мыс отырғызылған 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид ИҚ спектр

23 және 24 суретте ИС пен металлмен отырғызылған ИС ИҚ спектр анализдері берілген және құрамы дәлелденген. Мұндағы $3399,51 \text{ cm}^{-1}$ және $3151,85 \text{ cm}^{-1}$ сіңірілу жолақтарында сай мыссыз және мыс отырғызылған ИС құрамы көрсетілген.

3.2 CuCl негізіндегі катализатор

CuCl негізіндегі катализатор үшін модельдік субстраттардың конверсиясының типтік уақыт тәуелділігі көрсетілген үшін. Құрамында мыс бар катализаторлар тиофеннің тотығуына белсенді болды (сурет. 81). Алайда, ДБТ тотығуында Фентон жүйелері әлсіздеу болды, біздің ойымызша, екі жүйенің әрекет ету механизмдеріндегі айырмашылықпен байланысты. Cu бар жүйе үшін тиофеннің тотығуындағы максималды конверсия 99% құрады.

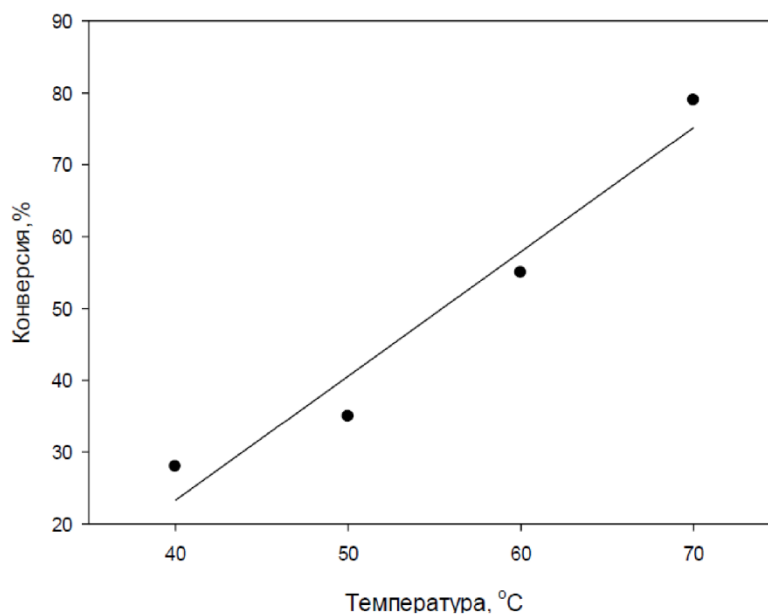
Тотықтырғышты бөлшектеп қосу сынақтары көрсеткендей, фентондық жүйелер жағдайында бұл тәсіл тиофеннің конверсиясына айтарлықтай әсер етеді. 25 суретте көрсетілгендей CuCl катализаторы үшін сутегі асқын тотығының ретімен қосылуында максималды конверсия 99% құрады.



25 сурет. CuCl-силохром катализаторлар үшін H_2O_2 сериялы қосылуымен тиофенді конверсиялау.

Реакция шарттары: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,1$ г, $T = 70^\circ C$, $t = 3$ сағ

26 суретте CuCl-силохром үлгісінің каталитикалық белсенділігінің температураға тәуелділігі тиофенмен реакция мысалында көрсетілген.

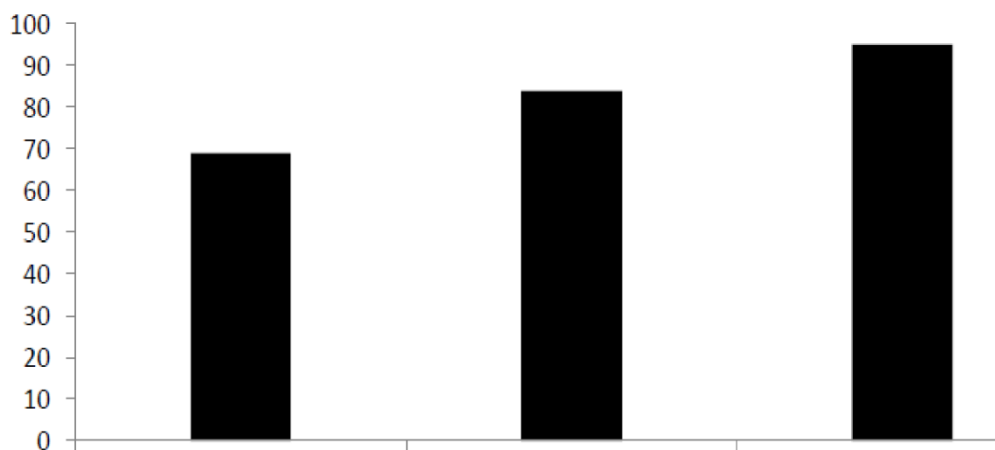


26 сурет. CuCl-силохром катализатор үшін тиофен конверсиясының реакция температурасына тәуелділігі

Суреттен көрініп тұрғандай, температураның жоғарылауымен каталитикалық белсенділіктің сызықтық өсуі байқалды. Алынған катализаторлардың маңызды сипаттамасы, олардың тұрақтылығы, біз кем дегенде 5 тізбекті тотығу циклінде байқадық.

3.3 FeCl₃ негізіндегі катализатор

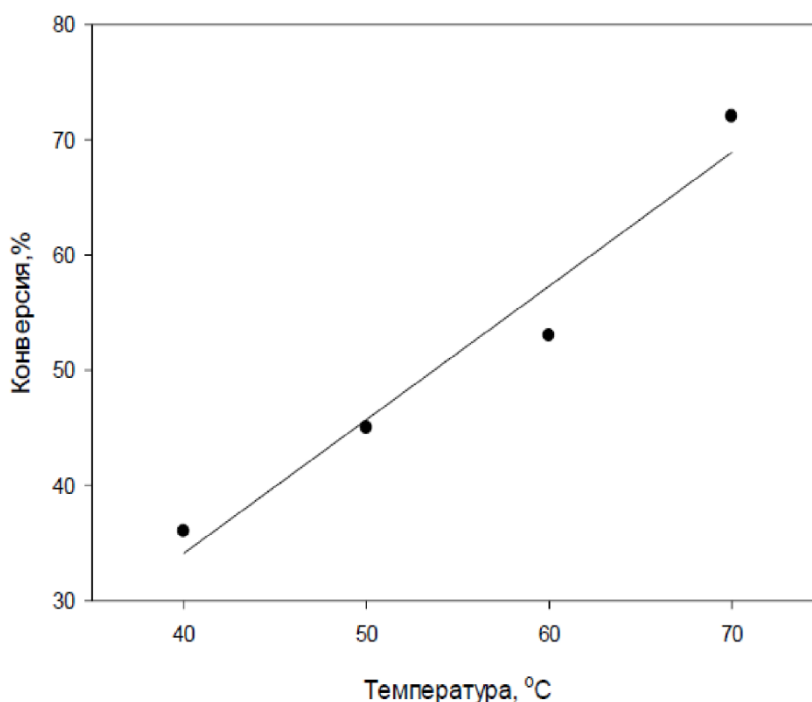
Си бар жүйеге бір Ұқсастық-жоғары тотығу белсенділігі тиофен және шамалы-ДБТ тотығуында. Басқа фентон жүйесі сияқты, пероксидті дәйекті қосу арқылы сутегі тиофен конверсиясының едәуір артқаны байқалды (27 суретте).



27 сурет. FeCl₃-силохром катализаторлар үшін H₂O₂ сериялы қосылуымен тиофенді конверсиялау.

Реакция шарттары: $V_{p-pa} = 10$ мл, $m_{кат} = 0,1$ г, $T = 70^{\circ}C$, $t = 3$ сағ

Температураның конверсияға әсері тиофен модельдік қоспасының тотығуы мысалында қарастырылды (28 сурет). Сондай-ақ, CuCl негізіндегі жүйедегідей, реакция температурасының жоғарылауымен тиофен конверсиясы жоғарылады.



28 сурет. FeCl₃-силохром катализатор үшін тиофен конверсиясының реакция температурасына тәуелділігі .

3.4 Фентон жүйелерінің қатысуымен дизель фракциясын күкіртсіздендіру

Фентондық фракциялардың қатысуымен дизель фракциясының тотығуы бойынша сынақтардың нәтижелері жүйелер 2 кестеде келтірілген. Үлгілер бірінші циклден кейін талданды, және CuCl-силохром жүйесі жақсы тотығу нәтижесін көрсетті. Қалдық құрамы бұл катализатор үшін күкірт 137 ppm болды.

Кесте 2. Фентон катализаторларының дизель отынынан күкірт бар туындылар жоюдағы каталитикалық белсенділігі

Катализатор	Қалдық мазмұны (ppm) / күкірт жою дәрежесі (%)	
	I цикл	II цикл
CuCl-силохром	132/ 88	44/96
FeCl ₃ -силохром	176/ 84	23/ 98

Дизель 1.Бастапқы күкірт құрамы 1100 ppm дизель фракциясы

Реакция шарттары 0,5 г кат + 0,5 мл H₂O₂, 70 °C, 3 сағ

Екінші циклден кейін, CuCl негізіндегі катализатор жағдайында күкірт мөлшері шамамен 2,5 есе азайды, ал күкірттің соңғы мөлшері 44 ppm болды. Сонымен қатар, құрамында Fe бар жүйе үшін жақсы нәтижелер алынды, онда 2-ші тотығу циклынан кейін алғашқы циклмен салыстырғанда күкірттің қалдық мөлшерін шамамен 6 есе азайғанын байқауға болады. Күкірттің қалдық мөлшері 23 ppm құрады. Осылайша, тікелей жұмыс істейтін дизель фракциясының тотығуында FeCl₃ силохром катализаторы- ең белсенді болды.

H₂O₂-CuCl жүйесіндегі өзара әрекеттесу каталитикалық процесті жүргізе алатын әртүрлі интермедиаттардың пайда болуына әкелуі мүмкін. Атап айтқанда, мұндай интермедиаттарға гидроксил радикалдары мен супероксидті иондар жатады.

Фентондық катализаторлардың қатысуымен тиофеннің тотығу реакциясы ықтимал жолдарды қарастыру қажет.

Реакция мыналарға байланысты болуы мүмкін: 1) гидроксил және супероксидті радикалдардың түзілуі 2) Темір және мыс хлоридтеріне негізделген катализаторлар бетіндегі Льюис қышқыл орталықтары 3) тиофеннің тотығуы кезінде күкірт қышқылының түзілуі, бұл процестің үдеуіне әкеледі [31]. Осылайша, егер бірінші жол радикалды ингибиторларды қосу арқылы басылса, онда екінші және үшінші жолдар оларға әсер етпейді, сондықтан реакция жылдамдығы нөлге дейін төмендемейді және индукциялық кезеңнің орнына бастапқы аймақта субстраттың конверсиясының 2.5-3 есе төмендеуі байқалады. Жылдамдықтың мұндай айтарлықтай төмендеуі радикалды жолдың басым екенін көрсетеді, бұл реакция механизміне басқа белсенді орталықтардың қатысуын жоққа шығармайды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Кремнеземді силохромның бетіне иммобилизацияланған иондық сұйықтықтарды алудың ұсынылған әдісі бойынша метилимидазолийлі катиондар және құрамында металл бар әртүрлі аниондар: Fe(III) және Cu(I) хлоридті кешендер, құрамында күкірт бар қосылыстарды сутегі пероксидімен тотықтыруда белсенді катализаторлар алу үшін қолданылады.

Жұмыс барысында иондық сұйықтық аниондарының табиғаты сутегі пероксидімен тотығу кезіндегі субстраттардың белсенділік ретін анықтайтынын байқадық: фентондық катализаторларында МФС>тиофен > ДБТ, алынған үлгі мыс бар жүйеге супероксид иондары мен мыс гидроксохлорид кешендерінің қатысуымен ұсынылған және тиофен сақинасындағы α -көміртегідегі сутегі атомының шабуылын қамтитын сутегі пероксидімен тиофеннің тотығу механизмімен түсіндіріледі.

Кремнеземді силохромның бетіне иммобилизацияланған иондық сұйықтықтар негізінде алынған фентондық катализаторлар ([Bmim][Cl][CuCl], [Bmim] [Cl]-[FeCl₃]) мұнайдың дизель фракциясын (бастапқы күкірт мөлшері 1100 ppm) 2 циклді десульфирациясында күкірт құрамын <25 ppm дейін тазартуға мүмкіндік берді, бұл қазіргі экологиялық стандарттарға сәйкес келеді

ПАЙДАЛАНЫЛҖАН ӘДБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Ahmadpour J., Ahmadi M., Amirhossein J. Hydrodesulfurization unit for natural gas condensate: Simulation based on Aspen Plus software // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2019. -Т. 135. - № 3. - С. 1943-1949
2. Hossain M.N., Hoon C.P., Hang S.C. A Comprehensive Review on Catalytic Oxidative Desulfurization of Liquid Fuel Oil // *Catalysts*. - 2019. -Т. 9. - № 3. - С. 229.
3. Song. C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catalysis Today*. - 2003. -Т. 86. - № 1-4. - С. 211-263.
4. Díaz de León J.N., Ramesh Kumar C., Antúnez-García, J., Fuentes-Moyado, S. Recent Insights in Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts for the Production of Ultra Low Sulfur Diesel: A Short Review // *Catalysts*. - 2019. -Т. 9. - № 1. - С. 87.
5. Ebrahiminejad M., Karimzadeh R. Hydrocracking and hydrodesulfurization of diesel over zeolite beta-containing NiMo supported on activated red mud // *Advanced Powder Technology*. - 2019. -Т. 30. - № 8. - С. 1450-1461.
6. Suresh C., Pérez-Cabrera L., Díaz de León J.N., Zepeda T.A., Alonso-Núñez G., Moyado S.F. Highly active CoMo/Al (10) KIT-6 catalysts for HDS of DBT: Role of structure and aluminum heteroatom in the support matrix // *Catal. Today*. - 2017. -V. 296. - P. 214–218.
7. G. Marien Bremmer., Lennart van Haandel., Emiel J.M. Hensen., Joost W.M. Frenken., Patricia J. Kooyman. The effect of oxidation and resulfidation on (Ni/Co) MoS₂ hydrodesulfurisation catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2019. -V. 243. - P.145–150
8. Van Gestel J., Finot L., Leglise J., Duchet J. C. CoMo/Al₂O₃ versus NiMo/Al₂O₃ sulphide catalysts: sensitivity to reaction conditions for hds and hydrogenation // *Bulletin Des Sociétés Chimiques Belges*. - 2010. -V. 104. - № 4-5. - С. 189-195.
9. D.Bose. Design Parameters for a Hydro desulfurization (HDS) Unit for Petroleum Naphtha at 3500 Barrels per Day // *WSN*. - 2015. -V. 9. - P. 99-111.
10. Javadli R., de Klerk A. Desulfurization of heavy oil // *Applied Petrochemical Research*. - 2012. -V. 1. - № 1-4. - P. 3-19.
11. Muhammad Y., Rahman A.U., Rashid H.U., Sahibzada M., Subhan S., Tong Z. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene using Pd-promoted Co–Mo/Al₂O₃ and Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts coupled with ionic liquids at ambient operating conditions // *RSC Adv*. - 2019. -V. 9. - № 18. - P. 10371-10385.
12. Zagoruiko A.N., Shinkarev V.V., Vanag S.V., Bukhtiyarova G.A. Catalytic processes and catalysts for production of elemental sulfur from sulfur-containing gases // *Catalysis in Industry*. - 2010. -V. 2. - № 4. - P. 343-352.
13. Chandra Srivastava V. An evaluation of desulphurization technologies for sulphur removal from liquid fuels // *RSC Adv*. - 2012. -V. 2. - № 3. - P. 759-783.
14. Huang Y., Zhou Z., Qi Y., Li X., Cheng Z. Yuan W. Hierarchically macro-/mesoporous structured Co–Mo–Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulphurization of thiophene // *Chemical Engineering Journal*. - 2011. -V. 172. - № 1. - P. 444-451.

15. Andari M. K., Bchbehani H., Stanislaus A. Sulfur compound type distribution in naphtha and gas oil fractions of kuwaiti crude // Fuel Science and Technology International. - 1996. -V. 14. - № 7. - P. 939-961.
16. Pawelec B., Navarro RM., Campos-Martin JM. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catal Sci Technol. - 2011. -V. 1. - P. 23-42.
17. Ismagilov Z.S., Yashnik M., Kerzhentsev V., Parmon A., Bourane F., M. Al-Shahrani, A. A. Hajji, Koseoglu O.R. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // Catalysis Reviews. - 2011. -V. 53. - № 3. - P. 199-255.
18. R. Bartsch., C. Tanielian. Hydrodesulfurization I. Hydrogenolysis of benzothiophene and dibenzothiophene over CoO-MoO₃-Al₂O₃ catalyst // Journal of Catalysis. - 1974. -V. 35. - № 3. - P. 353–358.
19. Banerjee S., Mani K., Leonard L., Kokayeff P. Distillate Hydrotreating to Ultra-low-sulfur Diesel – the Impact of Aromatics // Indian Chemical Engineer. - 2011. -V. 53. - № 3. - P. 152–169.
20. Kulkarni P. S., Afonso C.A.M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges // Green Chem. - 2010. -V. 12. - № 7. - P. 1139–1149.
21. Mokhtar W.N.A.W., Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.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. 45. - № 4. - P. 1542–1548.
22. Singh S., Srivastava V. C., Gautam S. Oxidative-Extractive Desulfurization of Liquid Fuel by Dimethyl Sulfoxide and ZnCl₂ Based Ionic Liquid // International Journal of Chemical Reactor Engineering. - 2016. -V. 14. - № 1. - P. 539–554.
23. Ibrahim N., Jabbar S. Desulfurization of AL-Ahdab Crude Oil using Oxidative Processes // Journal of Engineering. - 2015. -V. 21. - № 7. - P. 102–112.
24. Shuguang Zhang., Qinglin Zhang Z., Conrad Zhang. Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids // Ind. Eng. Chem. - 2004. -V. 43. - № 2. - P. 614–622.
25. Mohammad Reza Ehsani., Ali Reza Safadoost., Reza Avazzadeh., Azita Barkhordari. Kinetic Study of Ethyl Mercaptan Oxidation in Presence of Merox Catalyst // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE). - 2013. -V. 32. - № 2. - P. 71–80.
26. Kianpour E., Azizian S. Polyethylene glycol as a green solvent for effective extractive desulfurization of liquid fuel at ambient conditions // Fuel. - 2014. -V. 137. - P. 36–40.
27. Raja L. AL Otaibi., Dong Liu., Xulian Hou., Linhua Song., Qingyin Li., Mengfei Li., Hamid O.Almigrin., Zifeng Yan. Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation–extraction method // Applied Petrochemical Research. - 2015. -V. 5. - № 4. - P. 355–362.
28. Wadood Taher Mohammed., Almilly Raghad., Bahjat Abdulkareem Al-Ali Sheam. Desulfurization of Diesel Fuel by Oxidation and Solvent Extraction // University of Baghdad Engineering Journal. - 2015. -V. 21. - № 2. - P. 87–102.
29. Gao Shurong., Li Jingyan., Chen Xiaochun., Abdeltawab Ahmed., M. Yakout Sobhy., Yu Guangren. A combination desulfurization method for diesel fuel: Oxidation by ionic liquid with extraction by solvent // Fuel. - 2018. -V. 224. - P. 545-551.

30. Tetrisyanda Rizky., Wiguno Annas., Ginting Rizqy., Chadiq Dzikrillah M., Wibawa Gede. Residue Oil Desulfurization Using Oxidation and Extraction Method // Indonesian Journal of Chemistry. - 2018. -V. 18. - № 2. - P. 242.
31. Kim Jae Hyung., Xiaoliang Ma., Anning Zhou., Chunshan Song. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism // Catalysis Today. - 2006. -V. 111. - № 1. - P. 74-83.
32. Ng Flora TT., Ataur Rahman., Tomotsugu Ohasi., Ming Jiang. A study of the adsorption of thiophenic sulfur compounds using flow calorimetry // Applied Catalysis B: Environmental. - 2005. -V. 56. - № 1. - P. 127-136.
33. Olajire A. A., Abidemi J. J., Lateef A., Benson N.U. Adsorptive desulphurization of model oil by Ag nanoparticles-modified activated carbon prepared from brewer's spent grains // Journal of Environmental Chemical Engineering. - 2017. -V. 5. - № 1. - P. 147-159.
34. Y.N. Prajapati., N. Verma. Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture // Fuel. - 2017. -V. 189. - P. 186-194.