

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Голубев Олег Владимирович

**Адсорбционно-каталитические системы для удаления серы,
мышьяка и хлора из нефтяных фракций**

02.00.13 – нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., доц., чл.-корр. РАН Максимов Антон Львович
д.х.н., доцент Егазарьянц Сергей Владимирович

Москва – 2021

Оглавление

| | |
|--|----|
| 1. Введение..... | 5 |
| 2. Обзор литературы..... | 9 |
| 2.1. Гетероатомные соединения в нефтяных фракциях..... | 9 |
| 2.1.1. Соединения серы | 9 |
| 2.1.2. Соединения хлора..... | 12 |
| 2.1.3. Соединения мышьяка..... | 17 |
| 2.2. Методы удаления серосодержащих соединений | 23 |
| 2.2.1. Окислительное обессеривание | 25 |
| 2.2.2. Адсорбционная десульфуризация..... | 31 |
| 2.2.3. Реактивная адсорбционная десульфуризация | 35 |
| 2.3. Методы удаления хлорорганических соединений..... | 41 |
| 2.3.1. Каталитическое гидродехлорирование | 41 |
| 2.3.2. Межфазный перенос хлора..... | 42 |
| 2.3.3. Адсорбционное дехлорирование | 43 |
| 2.4. Методы удаления соединений мышьяка..... | 45 |
| 2.5. Выводы из обзора литературы | 52 |
| 3. Экспериментальная часть..... | 53 |
| 3.1. Реактивы и материалы | 53 |
| 3.2. Методики получения мезопористых материалов | 54 |
| 3.3. Нанесение металлов на мезопористые материалы..... | 55 |
| 3.3.1. Получение адсорбционно-каталитических систем для деструкции сульфонов | 55 |
| 3.3.2. Получение адсорбционно-каталитических систем для реактивной адсорбционной десульфуризации | 56 |
| 3.3.1. Получение адсорбционно-каталитических систем для удаления мышьяка и хлора | 57 |
| 3.4. Окисление модельных субстратов и реальных фракций нефти для деструкции сульфонов | 57 |
| 3.4.1. Окисление бензотиофена, дибензотиофена и дибензилсульфона..... | 57 |

| | |
|---|-----|
| 3.4.2. Окисление дизельной фракции | 59 |
| 3.5. Проведение процесса деструкции сульфонов в стационарном и проточном реакторах ... | 59 |
| 3.5.1. Проведение экспериментов в стационарном реакторе | 59 |
| 3.5.2. Термическая деструкция сульфона бензотиофена и дибензилсульфона..... | 60 |
| 3.5.3. Проведение экспериментов в проточном реакторе..... | 61 |
| 3.6. Проведение процессов реактивной адсорбционной десульфуризации, удаления мышьяка и хлора в проточной установке | 62 |
| 3.6.1. Проведение процесса реактивной адсорбционной десульфуризации..... | 63 |
| 3.6.2. Проведение процесса удаления мышьяка | 64 |
| 3.6.3. Проведение процесса удаления хлора..... | 64 |
| 3.7. Анализ мезопористых материалов и адсорбционно-каталитических систем на их основе .. | 64 |
| 3.8. Анализ сырья и продуктов реакции | 65 |
| 4. Обсуждение результатов | 67 |
| 4.1. Синтез мезопористых материалов для адсорбционно-каталитических систем..... | 67 |
| 4.1.1. Материал MCM-41 | 67 |
| 4.1.1. Материал SBA-15 | 68 |
| 4.1.1. Материал MCF | 70 |
| 4.2. Исследование каталитической деструкции сульфонов на адсорбционно-каталитических системах | 71 |
| 4.2.1. Деструкция модельных субстратов в замкнутой системе | 73 |
| 4.2.2. Исследование процесса деструкции сульфонов в проточной системе | 81 |
| 4.3. Исследование реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена | 90 |
| 4.3.1. Адсорбционно-каталитические системы для реактивной адсорбционной десульфуризации | 90 |
| 4.3.2. Сравнение десульфуризационной способности адсорбционно-каталитических систем.. | 95 |
| 4.4. Исследование гидродеарсинирования и гидродехлорирования с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем | 106 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.1. Синтез мезопористых адсорбционно-каталитических систем для процесса удаления мышьяка из модельных смесей и реальных топлив | 106 |
| 4.4.2. Удаление мышьяка из модельных смесей с использованием синтезированных адсорбционно-каталитических систем..... | 107 |
| 4.4.3. Каталитические эксперименты на модельном сырье с предварительным сульфидированием катализатора..... | 109 |
| 4.4.4. Исследование гидродеарсинирования реальной фракции с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем | 110 |
| 4.4.5. Исследование гидродехлорирования с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем | 111 |
| 4.4.6. Совместное удаление соединений As и Cl на мезопористых адсорбционно-каталитических системах | 112 |
| 5. Заключение | 115 |
| Основные результаты и выводы | 116 |
| Список сокращений | 117 |
| <i>Благодарности</i> | 118 |
| Список литературы | 119 |

1. Введение

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Одним из наиболее важных направлений в области переработки нефти является удаление серосодержащих и азотсодержащих гетероатомных соединений, металлов, микропримесей других элементов, содержащихся в сырье. Их наличие в сырьевых потоках оказывает негативное влияние на оборудование установок, приводит к снижению срока службы катализаторов, а присутствие их в топливах делает продукты сгорания токсичными для атмосферы, здоровья человека и окружающей среды в целом. Несмотря на успехи технологии гидроочистки различных фракций нефти, внимание исследователей привлекают альтернативные методы удаления гетероатомных соединений, требующие меньших затрат энергии и водорода (такие как окислительное обессеривание, реактивная адсорбционная десульфуризация и другие). Если при обессеривании речь идет о снижении содержания серы до уровня менее 10 мг/кг в конечных продуктах, то для таких элементов, как хлор и мышьяк, концентрация в сырье при облагораживании фракций не должна превышать нескольких миллионных или даже миллиардных долей. Присутствие хлорорганических соединений в нефтяном сырье с концентрацией выше 4 мг/кг, нативных или привнесенных в процессе добычи и транспортировки нефти, ведет к резкому увеличению скорости коррозии оборудования и отравлению катализаторов по причине образования хлороводорода, выделяющегося при разложении таких соединений. Хлороводород также может существенно влиять на активность и селективность катализаторов. Наличие такого элемента в сырье, как мышьяк, приводит к медленному отравлению катализаторов гидроочистки и, как следствие, существенно снижает срок их службы.

Следует отметить, что для альтернативных методов удаления серы из нефтяного сырья, как и для подходов к удалению хлора и мышьяка, ключевой стадией является адсорбция промежуточных соединений на неорганических алюмосиликатных носителях. При этом морфологические и текстурные свойства носителей играют не менее важную роль, чем активный компонент, обеспечивающий удаление микроэлементов (например, основные оксиды при разложении сульфонов, образующихся в результате окислительного обессеривания, никель в системах удаления мышьяка и хлора, никель и оксид цинка для реактивной адсорбции). Высокая площадь поверхности (до 1000 м²/г) и размер пор (величиной порядка нескольких нанометров), однородная пористая структура могут способствовать увеличению активности соответствующих адсорбционно-каталитических систем. Одним из наиболее перспективных материалов с такими свойствами являются мезопористые неорганические адсорбенты – класс материалов с однородной пористой структурой и развитой поверхностью. В последние два десятилетия их использование в традиционных каталитических системах гидропереработки нефтяных фракций исследовано довольно подробно, однако, для альтернативных способов удаления

микроэлементов и гетероатомов из нефтяных дистиллятов, в литературе информация ограничена и не позволяет судить о преимуществах и недостатках таких носителей применительно к данной области. Это делает создание и исследование адсорбционно-реакционных систем на основе мезопористых материалов для удаления серы, хлора и мышьяка важной и актуальной задачей.

Целью работы является разработка новых способов удаления серы, хлора и мышьяка с использованием мезопористых материалов на основе оксида кремния, а также выявление закономерностей превращения гетероатомных соединений в зависимости от природы носителя.

В рамках работы были поставлены **следующие задачи:**

- синтезировать мезопористые кремнесодержащие материалы с различными характеристиками пористой структуры, геометрией пор и удельной поверхности в зависимости от типа темплата и способа синтеза;
- предложить новые адсорбционно-каталитические системы на основе синтезированных мезопористых материалов для процессов удаления серы, хлора и мышьяка из нефтяных фракций;
- выявить основные особенности процессов удаления объемных серо-, хлор- и мышьяксодержащих соединений различными методами с использованием синтезированных адсорбционно-каталитических систем;
- установить закономерности превращений гетероатомных соединений в зависимости от типа используемых мезопористых материалов в составе адсорбционно-каталитических систем.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются процессы удаления серы, мышьяка и хлора с использованием адсорбционно-каталитических систем. Предмет исследования – закономерности протекания процессов в зависимости от типа мезопористого материала в процессе удаления гетероатомных соединений.

Методология и методы исследования

Мезопористые материалы синтезированы по известным в литературе методикам. Материалы и адсорбционно-каталитические системы на их основе охарактеризованы следующими физико-химическими методами анализа: низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектроскопия. Эксперименты по удалению серы, мышьяка и хлора из сырья проводили в стационарных реакторах и с использованием лабораторных проточных установок. Анализ состава продуктов реакции проводили методами газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, а также рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным методом анализа.

Научная новизна: Впервые в процессах деструкции окисленных сернистых соединений – сульфонов, реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена, а также удаления мышьяка и хлора из дизельной фракции использованы мезопористые адсорбционно-каталитические системы.

Впервые показана способность мезопористых систем к деструкции органических сульфонов, полученных в результате окислительного обессеривания дизельной фракции. Установлено, что наилучшие результаты по разложению сульфонов достигаются при использовании в качестве носителя мезопористого материала, обладающего наименьшей кислотностью, и оксида магния в качестве активного компонента.

Впервые исследован процесс реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена с использованием адсорбентов на основе мезопористых материалов МСМ-41 и МСF. Показано, что внесение мезопористых материалов в состав носителя позволяет увеличить адсорбционную емкость по сере и увеличивает активность в удалении сернистых соединений по сравнению с адсорбентами, нанесенными на оксид алюминия.

Каталитическая система на основе модифицированных никельсодержащих мезопористых материалов впервые исследована в процессе совместного удаления мышьяка и хлора из дизельной фракции. Показано, что мезопористые системы характеризуются более высокой активностью в удалении мышьяка, причем весь мышьяк, содержащийся в сырье, адсорбируется на катализаторе.

Теоретическая и практическая значимость

Показана возможность использования мезопористых материалов МСМ-41, SBA-15 и МСF в качестве компонентов адсорбционно-каталитических систем для различных процессов удаления гетероатомных соединений из нефтяных дистиллятов. Установлены закономерности протекания реакций деструкции сульфонов, реактивной адсорбционной десульфуризации, удаления мышьяка и хлора в присутствии мезопористых катализаторов и адсорбентов. Полученные результаты исследования имеют практическую значимость в области переработки нефти и, в частности, очистки нефтяных дистиллятов от трудноудаляемых примесей (сера, мышьяк, хлор). Мезопористые системы для удаления мышьяка и хлора могут быть использованы в качестве катализаторов защитного слоя с возможностью одновременной послойной загрузки. Предложенные решения по удалению хлора из дизельной фракции защищены патентом на изобретение РФ №2691071. Результаты работы могут быть использованы в разработке новых промышленных технологий облагораживания фракций нефти.

Положения, выносимые на защиту:

- Мезопористые системы для деструкции сульфонов демонстрируют высокую активность в удалении серы из модельного топлива и дизельной фракции.

- При использовании в качестве носителя адсорбента в процессе реактивной адсорбционной десульфуризации мезопористых материалов MCF и MCM-41, достигается улучшение десульфуризационных характеристик по сравнению с адсорбентами на основе оксида алюминия.
- Введение мезопористых материалов SBA-15 и MCF в качестве компонента адсорбционно-каталитических систем для удаления As приводит к полному удалению мышьяка (ниже 0.01 мг/кг) из модельного топлива и дизельной фракции.
- Мезопористые катализаторы защитного слоя стабильны в процессе совместной очистки дизельной фракции от соединений мышьяка и хлора.

Личный вклад автора. Автор лично выполнял синтез и физико-химический анализ мезопористых материалов, адсорбционно-каталитических систем на их основе, проводил каталитические эксперименты, обработку и интерпретацию полученных результатов. Автор принимал участие в утверждении плана эксперимента и постановке задач исследования, а также готовил материалы к публикации в научных журналах и представлении на международных научных конференциях.

Публикации. По материалам работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия», 1 патент на изобретение и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017", III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2017), 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17) (2017), III Scientific-Technological Symposium «Catalytic Hydroprocessing In Oil Refining» (2018), 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (2018), XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (2018), 14th EuropaCat – European Congress on Catalysis (2019).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 79 рисунков и 36 таблиц. Список литературы включает 198 наименований.

2. Обзор литературы

2.1. Гетероатомные соединения в нефтяных фракциях

2.1.1. Соединения серы

Сера – третий по распространенности элемент в нефти после углерода и водорода. Согласно [1], массовая доля серы в нефтях составляет от 0.05% до 6.0% (в среднем от 1% до 4%) и является наиболее высокой среди всех гетероатомов (табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав различных нефтей

| Элемент | Содержание (мас. %) |
|----------|---------------------|
| Углерод | 83.0–87.0 |
| Водород | 10.0–14.0 |
| Сера | 0.05–6.0 |
| Азот | 0.1–0.2 |
| Кислород | 0.05–2.0 |
| Никель | <120 мг/кг |
| Ванадий | <1200 мг/кг |

Происхождение сернистых органических соединений в нефти относят к двум концепциям, подобно происхождению самой нефти – абиогенной и биогенной [2]. Концепция абиогенного или неорганического происхождения серы в нефти относит к глобальным процессам переноса вещества и энергии от недр Земли к поверхности. Присутствие метана и сероводорода в глубине планеты и потенциал реакции конденсации систем С–Н–S дает основания полагать о конденсации углеводородной цепи как начальной стадии абиогенного образования нефти. Сторонники данной теории связывают реакционную способность С–Н–S систем и характеристиками ее конденсации с физико-химическими свойствами нефтей, групповым углеводородным составом, содержанием серы и распределением серы по фракциям. Сера выступает подобно катализатору для макромолекулярной конденсации [3]. Так, при реакции серы с легкими алканами образуются сераорганические соединения различных классов (тиолы–сульфиды–тиофены), углеводороды различного состава, а также смолисто-асфальтеновые структуры.

Согласно органической теории, сера в нефти – результат вторичных процессов, происходящих при разложении сульфатов [4]. Сера в воде и почве содержится преимущественно

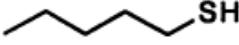
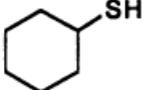
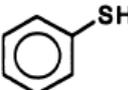
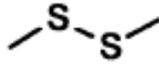
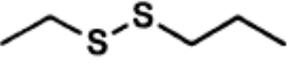
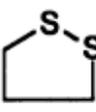
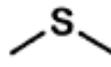
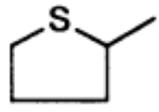
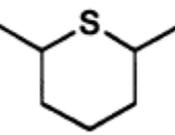
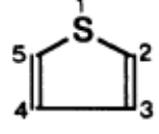
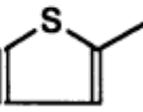
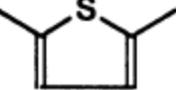
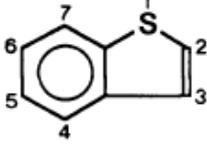
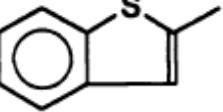
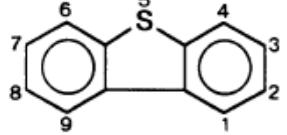
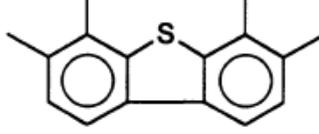
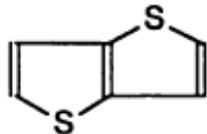
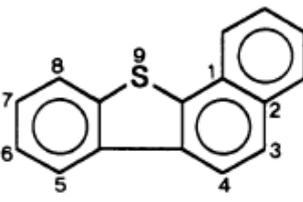
в виде сульфатов, что является источником серы в ископаемых топливах. Растения и водоросли накапливают сульфаты, и сера превращается в биосинтетические органические соединения, такие как аминокислоты (цистеин, метионин) в белках, сульфолипиды в мембранах, сульфозэфиры в углеводах. Данные соединения в дальнейшем перерабатываются микробиологически с выделением сероводорода, метилмеркаптана и диметилсульфида [5]. По большей части, бактерии разлагают сульфаты до сероводорода, который затем реагирует с простейшими углеводородами. При этом происходит так называемый процесс осернения, при котором образуются различные сероорганические соединения [6].

Одна из классификаций нефтей строится на содержании в них серы. Так, разделяют малосернистые (до 0.5 мас. % серы), сернистые (0.5–2.0 мас. % серы) и высокосернистые (более 2 мас. % серы). При этом, содержание серы в товарных топливах (бензине и дизельном топливе) строго регламентируется и на настоящий момент не должно превышать 10 мг/кг [7].

Гетероатом серы в сырой нефти содержится в меньшей степени в виде элементной серы, растворенного сероводорода H_2S , карбонил сульфида COS и других неорганических соединений. Большинство серосодержащих соединений содержится в органической форме, т.е. в составе углеводородных молекул (табл. 2). Сераорганические компоненты в сырой нефти представлены различными классами молекул, от тиолов (меркаптанов) до полициклических сульфидов. Тиолы состоят из алкильной цепи с концевой группой $-SH$. Представителями этого класса сераорганических соединений являются, например, метантиол (CH_3-SH), бутантиол ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-SH$), циклогексантиол. В органических сульфидах и дисульфидах, атом серы замещает один или два атома углерода в цепи ($R-S-R'$ или $R-S-S-R'$). Сульфиды и дисульфиды могут быть циклическими и ароматическими. В составе нефти данные соединения в большей степени присутствуют в легких фракциях.

Тиофены и полициклические ароматические соединения серы по большей части присутствуют в средних и тяжелых фракциях нефти. Сера в дизельной фракции преимущественно (до 70%) содержится в виде таких соединений, как бензотиофен, дибензотиофен и его алкил-производных [8]. Производные серы являются одними из основных нежелательных примесей в нефти. Оксиды серы, образующиеся в результате сгорания сераорганических соединений, вступают в реакцию с водяным паром и другими соединениями в атмосфере, что становится причиной образования кислотных дождей. Они наносят вред окружающей среде (способствуют уничтожению лесов, подкисляют водоемы) и здоровью человека, а также вызывают коррозию металлов [9,10,11]. В связи с этим, удаление серы из нефтяных дистиллятов является одной из важнейших задач в современной нефтепереработке.

Таблица 2. Основные классы сераорганических соединений, содержащихся в нефти

| Тиолы (меркаптаны) | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| 1-пентантиол | циклогексантиол | фенилтиол |
| Дисульфиды | | |
|  |  |  |
| диметилдисульфид | этил-пропилдисульфид | 1,2-дитиоциклопентан |
| Сульфиды | | |
|  |  |  |
| диметилсульфид | 2-метилтиациклопентан | 2,6-диметилтиоциклогексан |
| Тиофены | | |
|  |  |  |
| тиофен | 2-метил-тиофен | 2,5-диметил-тиофен |
| Конденсированные тиофены | | |
|  |  |  |
| бензотиофен | 2-метилбензотиофен | дибензотиофен |
|  |  |  |
| 3,4,6,7-тетраметил- дибензотиофен | тиено-тиофен | 9-тио-1,2-бензофлуорен |

2.1.2. Соединения хлора

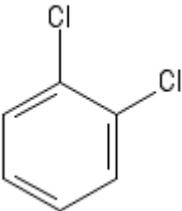
В последние годы, в связи с постепенной выработкой месторождений легких малосернистых нефтей, нефтеперерабатывающие предприятия РФ переходят к переработке тяжелых высоковязких нефтей, характеризующихся повышенным содержанием других гетероатомных соединений, в частности, хлорсодержащих соединений. Хлор находится в сырой нефти в двух формах: неорганической и органической. Оба вида хлоридов оказывают негативное влияние на процессы переработки нефти. В частности, хлористые вещества в сырой нефти и дистиллятах приводят к коррозии оборудования, блокируют трубопроводы и отравляют катализатор. Это серьезно вредит безопасности и экономической эффективности производства на таких блоках, как атмосферно-вакуумная перегонка, каталитический крекинг, риформинг и гидроочистка. Неорганические хлориды по большей части представлены солями металлов, обычно растворенными в водной фазе, находящейся в нефти. Содержащаяся в нефти вода содержит значительное количество металлов и неметаллов, образующих неорганические соли, вследствие чего такая вода обладает повышенной соленостью [12]. Присутствие таких растворов солей объясняется следствием природных геологических процессов, в результате которых образуется нефть, а также при добыче сырой нефти на месторождениях [13]. Еще одна причина – загрязнение вследствие использования химических добавок при извлечении. Наличие определенных металлов – катионов солей (Na, Ca, Mg, Sr, Fe) – зависит от геологических условий нефтяного месторождения [14]. Наибольшую долю среди хлоридов составляет хлорид натрия, в меньшей степени присутствуют хлориды магния и кальция [15]. Содержание неорганических хлоридов необходимо строго контролировать, поскольку их присутствие в нефти вызывает коррозию оборудования, отравление катализатора и загрязнение окружающей среды [16].

Присутствие органических хлоридов, так же, как и неорганических, обусловлено природными процессами образования нефти. Хлорорганические соединения, вдобавок, поступают в нефть в результате добычи и транспортировки извне. В частности, в трубопроводах, емкостях, резервуарах после чистки содержатся различные хлориды [17]. В продуктах переработки нефти органические соединения хлора также могут присутствовать в качестве функциональных добавок. Так, хлорпарафины используют в качестве противоизносных присадок к смазочным маслам для лучшей смазочной эффективности при повышенных давлениях. Массовая доля хлора в таких маслах может достигать 0.25% и выше [18]. Хлорорганические соединения присутствуют и в продуктах переработки легких дистиллятов. Компонент смешения высокооктанового бензина, продукт с установок каталитического риформинга (рифформат), получают с использованием катализаторов, которые имеют в своем составе галоидный компонент (преимущественно, хлор). Для поддержания постоянного содержания хлора, в состав сырья риформинга добавляют поток хлорированных углеводородов

с целью образования хлороводорода. Это соединение преимущественно реагирует с центрами на катализаторе, однако, остаточное содержание хлороводорода реагирует с углеводородами, в результате чего образуются органические хлористые соединения. Такие вещества обнаруживают в конечном продукте риформинга в низких концентрациях и не могут быть полностью удалены [19].

Содержание соединений хлора в нефти. Опубликован ряд работ, касающихся определения концентрации хлорорганических соединений в нефти и дистиллятах. В исследовании [20] показали применение метода газовой хроматографии для определения органических соединений хлора в нефти. Для этого сравнивали содержание индивидуальных соединений хлора с заранее измеренными стандартами. В результате исследования выяснили, что в нефти преимущественно находятся следующие хлорорганические соединения: хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрахлорэтан и 1,2-дихлорбензол. Концентрации соединений представлены в табл. 3.

Таблица 3. Содержание органических хлоридов в нефти.

| № | Соединение | | Содержание, мг/л |
|--------------|----------------------|--|------------------|
| 1 | Хлороформ | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | 0.16 |
| 2 | Тетрахлорид углерода | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | 0.02 |
| 3 | Тетрахлорэтан | $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ | 3.32 |
| 4 | 1,2-дихлорбензол |  | 4.52 |
| Всего | | | 8.02 |

В работе [21] определяли общее содержание хлоридов в дистиллятах нефти марки YS (Beijing Yanshan Company, Sinopec, China) методом микрокулонометрии, затем определяли содержание неорганических хлоридов. Содержание органических хлоридов определяли по разности общего содержания хлора и неорганических хлоридов, затем проводили идентификацию соединений методом газовой хроматографии с детектором электронного захвата. Результаты анализа представлены в табл. 4.

Таблица 4. Распределение соединений хлора в дистиллятах нефти YS

| № | Фракция | Общее содержание хлора, мг/л | Содержание неорганических хлоридов (мг/л) | Содержание органических хлоридов (мг/л) | Содержание органических хлоридов в общем содержании хлора, мас. % |
|----|------------|------------------------------|---|---|---|
| 1 | Бензиновая | 141.100 | - | 141.100 | 100.00 |
| 2 | | 58.620 | - | 58.620 | 100.00 |
| 3 | | 22.107 | - | 22.107 | 100.00 |
| 4 | | 9.180 | - | 9.180 | 100.00 |
| 5 | | 4.996 | - | 4.996 | 100.00 |
| 6 | | 3.517 | - | 3.517 | 100.00 |
| 7 | | 2.525 | - | 2.252 | 100.00 |
| 8 | | 2.446 | - | 2.446 | 100.00 |
| 9 | Дизельная | 1.647 | 0.109 | 1.538 | 93.38 |
| 10 | | 1.382 | 0.030 | 1.352 | 97.83 |
| 11 | | 1.233 | - | 1.233 | 100.00 |
| 12 | | 1.782 | - | 1.782 | 100.00 |
| 13 | | 1.585 | - | 1.585 | 100.00 |
| 14 | | 2.234 | 0.043 | 2.192 | 98.12 |
| 15 | | 1.965 | 0.076 | 1.889 | 96.13 |
| 16 | Газойлевая | 1.781 | 0.080 | 1.701 | 95.51 |
| 17 | | 2.112 | - | 2.112 | 100.00 |
| 18 | | 2.524 | 0.084 | 2.440 | 96.67 |
| 19 | | 1.540 | 0.106 | 1.434 | 93.12 |
| 20 | | 2.193 | 0.030 | 2.163 | 98.63 |
| 21 | | 3.129 | 0.093 | 3.036 | 97.03 |
| 22 | Остаток | 18.309 | 2.270 | 16.039 | 87.60 |

Из данных качественного анализа установили, что в легких дистиллятах (<220°C) присутствуют семь основных типов хлоридов: тетрахлорид углерода, трихлорэтилен, тетрахлорэтилен, 1,2,3-трихлорпропилен, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,1,1,3-тетрахлорпропан и гексахлорэтан. Низкокипящие хлориды обнаружили в дистиллятах (<300°C), в то время как высококипящие компоненты наблюдали только во фракции (220°C–300°C).

Те же методы определения содержания хлоридов, что и в предыдущем исследовании, использовали в работе [22]. В качестве объекта исследования взяли нефть марки SL (Shengli, East China). Распределение неорганических и органических хлоридов по фракциям представлено в табл. 5.

Таблица 5. Распределение соединений хлора в дистиллятах нефти марки SL

| Фракция | Температуры выкипания фракций, °С | Общее содержание хлора (мг/л) | Содержание неорганических хлоридов (мг/л) | Содержание органических хлоридов (мг/л) |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---|---|
| Нафта | 118–180 | 302.93 | 0 | 302.93 |
| Керосиновая | 180–230 | 729.50 | 0.05 | 729.45 |
| Легкая дизельная | 230–300 | 837.02 | 0.12 | 836.90 |
| Тяжелая дизельная | 300–350 | 124.31 | 0.13 | 124.18 |
| Остаток | >350 | 43.72 | 11.21 | 32.51 |

Из представленных данных следует, что органические хлориды присутствуют во всех фракциях, при этом наибольшее содержание хлорорганических соединений наблюдается в керосиновой и легкой дизельной фракции. В отличие от предыдущей работы, идентификацию индивидуальных соединений проводили в трех различных фракциях. Помимо хлорзамещенных производных парафинов и олефинов, обнаружили хлорпроизводные метиланилинов. Индивидуальные соединения и их концентрации представлены в табл. 6.

Таблица 6. Индивидуальные соединения хлора в различных фракциях нефти марки SL

| Фракция | Соединение | Содержание органического хлора (мг/л) |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------------------|
| Нафта | Тетрахлорид углерода | 0.29 |
| | Трихлорэтилен | 1.19 |
| | Тетрахлорэтилен | 0.13 |
| | 1,2,3-трихлорпропилен | 0.83 |
| | 3-хлор-2-метиланилин | 26.99 |
| | 5-хлор-2-метиланилин | 176.21 |
| | 2,6-дихлор-3-метиланилин | 18.07 |
| Всего | | 223.71 |
| Керосиновая фракция | Трихлорэтилен | 4.51 |
| | 3-хлор-2-метиланилин | 59.05 |
| | 5-хлор-2-метиланилин | 580.87 |
| | 2,6-дихлор-3-метиланилин | 56.77 |
| Всего | | 701.20 |
| Легкая дизельная фракция | Трихлорэтилен | 1.83 |
| | Тетрахлорэтилен | 0.28 |
| | 3-хлор-2-метиланилин | 51.92 |
| | 5-хлор-2-метиланилин | 653.42 |
| | 2,6-дихлор-3-метиланилин | 102.11 |
| Всего | | 809.56 |

Существует предположение о переходе хлора из неорганических соединений в органические в процессе переработки нефти. Согласно [23], в процессе фракционирования нефти, неорганические хлориды гидролизуются с образованием газообразного HCl. При этом скорость гидролиза зависит от металла в исходном хлориде. Так, хлорид натрия устойчив к гидролизу, хлориды кальция и магния, напротив, активно превращаются в хлороводород при переработке. В соответствии с данным предположением, выдвинута гипотеза о присоединении образующегося хлороводорода к олефинам (рис. 1).

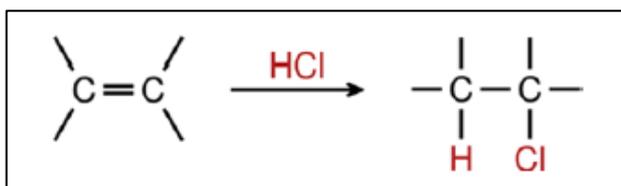


Рисунок 1. Схема присоединения хлороводорода по двойной связи алкена

Данное предположение основывается на данных о содержании неорганических и органических хлоридов до и после фракционирования нефти в упомянутых исследованиях [21, 24]. Авторы исследования отмечают, что снижение доли неорганических хлоридов после фракционирования происходит одновременно с повышением доли хлористых органических соединений, что дает основания полагать о частичном переходе хлора из неорганических соединений в органические.

2.1.3. Соединения мышьяка

Происхождение соединений As в нефти. Мышьяк – двадцатый по распространенности элемент в земной коре. Соединения мышьяка встречаются в горных породах, почвах, пресной и морской воде, а также живых организмах. Например, среднее содержание мышьяка в горных породах составляет 2 мг/кг. Среди приблизительно 2000 минералов, представленных на Земле, 206 в своем составе имеют мышьяк в качестве основного компонента, а во всех сульфидных минералах мышьяк присутствует в следовых количествах [25]. Концентрация мышьяка широко варьируется в пресной воде, однако в морской она постоянна и составляет в среднем 2 мкг/л. В почвах концентрация достигает, в среднем, 5-6 мг/л. Растения, произрастающие на почвах, содержащих мышьяк, или питающиеся водой с примесями, впитывают и часто накапливают мышьяк [26]. Из указанного выше становится ясно, что нефть, образующаяся из биологических остатков живых организмов (в том числе и растений), также содержит мышьяк и другие тяжелые элементы в своем составе [27].

Доля соединений As в нефти. Определение органических соединений As в среде углеводородов достаточно затруднительно [28]. Во-первых, существует вероятность попадания As в пробу из внешних источников. Во-вторых, важно предохранять образцы от воздействия внешней среды для того, чтобы не допустить окисления и изменения свойств пробы. В-третьих, поскольку содержание As в нефтях может достигать сверхмалых значений, необходимо ответственно осуществлять выбор метода анализа и особенно тщательно соблюдать методику его проведения. Для определения As в углеводородах, используют следующие виды анализа: нейтронно-активационный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой.

Мышьяк содержится в нефтях, добываемых в таких регионах, как Западная Африка, Россия, Венесуэла, США и др. По данным [29], соединения мышьяка распределены по всему

интервалу температур кипения фракций. В табл. 7–8 приведены данные по содержанию As в некоторых нефтях, а также распределение соединений мышьяка по фракциям. Что касается распределения As в российских нефтях, содержание мышьяка, в зависимости от месторождений, изменяется в интервале от 0.7 до 2200 мкг/кг [30].

Таблица 7. Содержание As в различных нефтях.

| Марка нефти | Содержание As (мкг/кг) |
|-------------|------------------------|
| Almein | 2.4 |
| Alberta | 2.4–111 |
| California | 63–1112 |
| Libya | 77–343 |
| Louisiana | 46 |
| Venezuela | 20–284 |
| Wyoming | 111 |

Таблица 8. Распределение соединений мышьяка по фракциям венесуэльской нефти (всего 20 мкг/кг As) [31].

| Фракция | Доля соединений мышьяка во фракции, % |
|---------------------------|---------------------------------------|
| С установки обессоливания | 15 |
| Легкие дистилляты | 4 |
| Тяжелые дистилляты | 25 |
| Остаток | 56 |

По данным работы [32], среднее содержание мышьяка в сырых нефтях составляет 13.7 мкг/кг, при этом варьируется от 10 до 37 мкг/кг. Содержание мышьяка определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии после разложения образца нефти сильными кислотами, причем для анализа отбирали пробы по всему объему цистерны. Так, измеряли концентрацию у проб, взятых с нижней и верхней частей резервуара, а также у некоторой усредненной пробы. В результате измерений выявили, что концентрации As в таких пробах схожи (табл. 9). Из этого следует, что соединения мышьяка равномерно распределены по резервуару и, как следствие, представлены во всем объеме исходной нефти. По мнению авторов работы, мышьяк в нефти представлен в виде металлоорганических комплексов.

Таблица 9. Элементный анализ образцов сырой нефти

| Марка нефти | Содержание As (мкг/кг) | | |
|---------------|------------------------|-------------------|----------------|
| | «Верхняя» проба | Усредненная проба | «Нижняя» проба |
| Arabian light | <10 | <10 | <10 |
| Ural | 42±2.8 | 37±6.0 | 46±4.5 |

В отличие от предыдущего исследования, в работе [33] определяли содержание мышьяка в дистиллятах нефти, конкретнее, в нафте. Необходимость осуществлять аналитический контроль особенно внимательно в легких фракциях обусловлена тем, что при их переработке соединения мышьяка оказывают отравляющее воздействие на катализатор. В исследовании использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии. В приведенной ниже табл. 10 обобщены данные по содержанию As в различных нефтях.

Таблица 10. Содержание мышьяка в различных образцах нефтей и нефтяных фракций

| Исследуемая проба | Содержание As, мг/кг | Регион добычи нефти | Метод анализа | Источник |
|--------------------|----------------------|-------------------------------------|---|----------|
| Нефть | 19.47 | – | Атомно-эмиссионная спектроскопия | [34] |
| Нефть | 0.262 | Ливия, США | Нейтронно-активационный анализ | [35] |
| Нефть | 0.011 | Иран, Россия, Кувейт | Атомно-абсорбционная спектроскопия | [32] |
| Нефть | 3.49 | Китай | Нейтронно-активационный анализ | [36] |
| Нефть | 0.131 | Северное море | Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой | [37] |
| Нафта | 0.0022 | Бразилия, Аргентина, Марокко, Алжир | Атомно-абсорбционная спектроскопия | [34] |
| Бензиновая фракция | 0.0263 | – | Атомно-абсорбционная спектроскопия | [38] |
| Бензиновая фракция | 0.966 | – | Атомно-абсорбционная спектроскопия | [39] |
| Судовое топливо | 0.020 | США | Нейтронно-активационный анализ | [40] |

Влияние повышенного содержания As в нефти в процессе переработки нефти.

Соединения мышьяка в нефти оказывают негативное воздействие на процесс ее переработки. Особенно сильное влияние оказывается на процессы каталитической гидроочистки и гидрокрекинга. Для гидроочистки различных фракций нефти традиционно применяют кобальт-молибденовые и никель-молибденовые нанесенные катализаторы, для которых арсин (AsH_3) или органические соединения мышьяка являются серьезным каталитическим ядом. По данным [41], при загрязнении катализатора мышьяком на уровне 1 мас. %, необходимо поднимать температуру процесса гидроочистки на 33°C для достижения прежнего уровня активности (рис. 2).

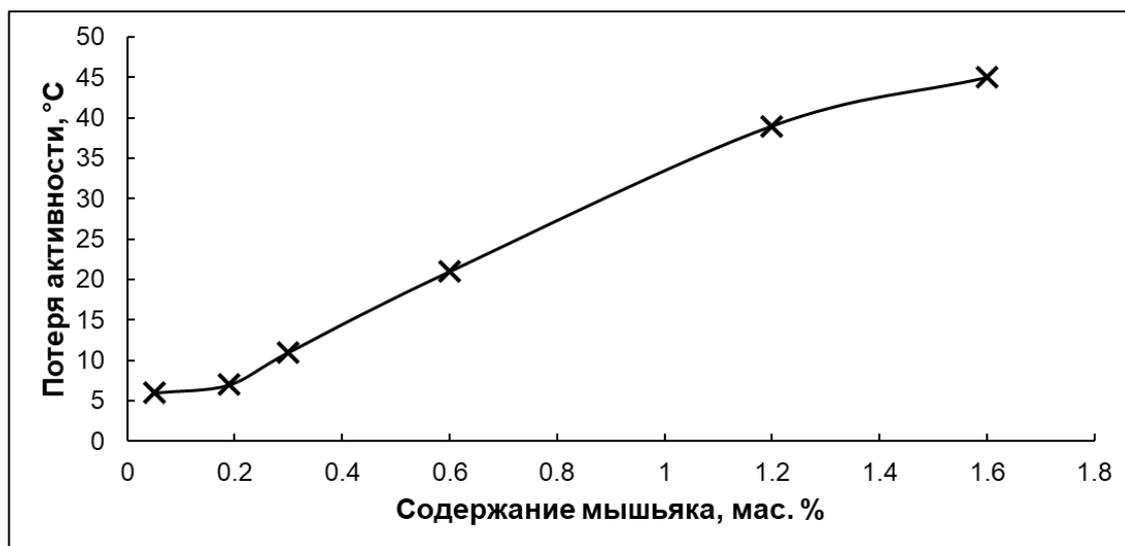


Рисунок 2. Снижение активности катализатора гидроочистки при отравлении мышьяком

Снижение каталитической активности никель- и кобальт-молибденовых катализаторов связывают с реакцией образования арсенида никеля (кобальта). Согласно [42] As и Ni могут образовывать следующие соединения: Ni_5As_2 , $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$, NiAs, and NiAs_2 , при этом Ni_5As_2 обнаружено в качестве основного соединения на поверхности Ni-содержащего катализатора парового риформинга углеводородов. Мышьяк называют необратимым ядом, ввиду того, что его нельзя удалить из катализатора с помощью регенерации [43]. В работе [44] показали снижение активности катализатора десульфуризации сырья после нескольких циклов регенерации (рис. 3). Следует отметить, что активность NiMo-катализатора в реакции гидродеазотирования снижается в меньшей степени, чем в реакции гидродесульфуризации. В результате регенерации катализатора другие примеси успешно удалялись в отличие от мышьяка, концентрация которого постепенно увеличивалась. По данным [45,46], при превышении содержания As в количестве 0.2–0.4 мас. % на катализаторе, дальнейшая регенерация становится невозможной.

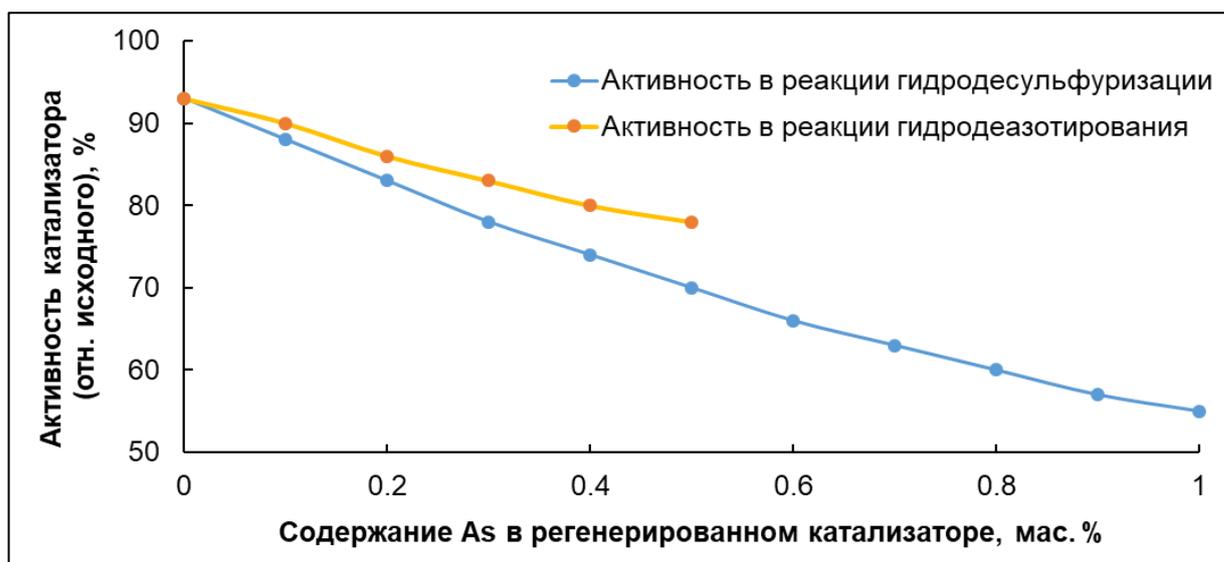


Рисунок 3. Снижение каталитической активности регенерированных NiMo катализаторов

Опубликован ряд работ, касающихся определения механизма отравления мышьяком активных центров катализатора. Так, в исследовании [47] изучали реакцию трифениларсина (AsPh_3) с металлическим никелем, нанесенным на оксид алюминия. При температуре $100\text{--}200^\circ\text{C}$ и давлении водорода $0.6\text{--}3.0$ МПа происходит гидрогенолиз связей As–Ph и образование интерметаллического соединения NiAs. Механизм образования интерметаллида – ступенчатый. На первой стадии происходит связывание с поверхностью никеля металлоорганических фрагментов $\text{Ni}_s[\text{AsPh}_x]_y$. Дальнейший гидрогенолиз фрагментов приводит к образованию «адатомов» (адсорбированных атомов) мышьяка, которые мигрируют внутрь металлических частиц, образуя интерметаллическую фазу $\text{NiAs}_{0.45}$. На второй стадии происходит насыщение фазы с образованием кристаллического интерметаллида NiAs (рис. 4).

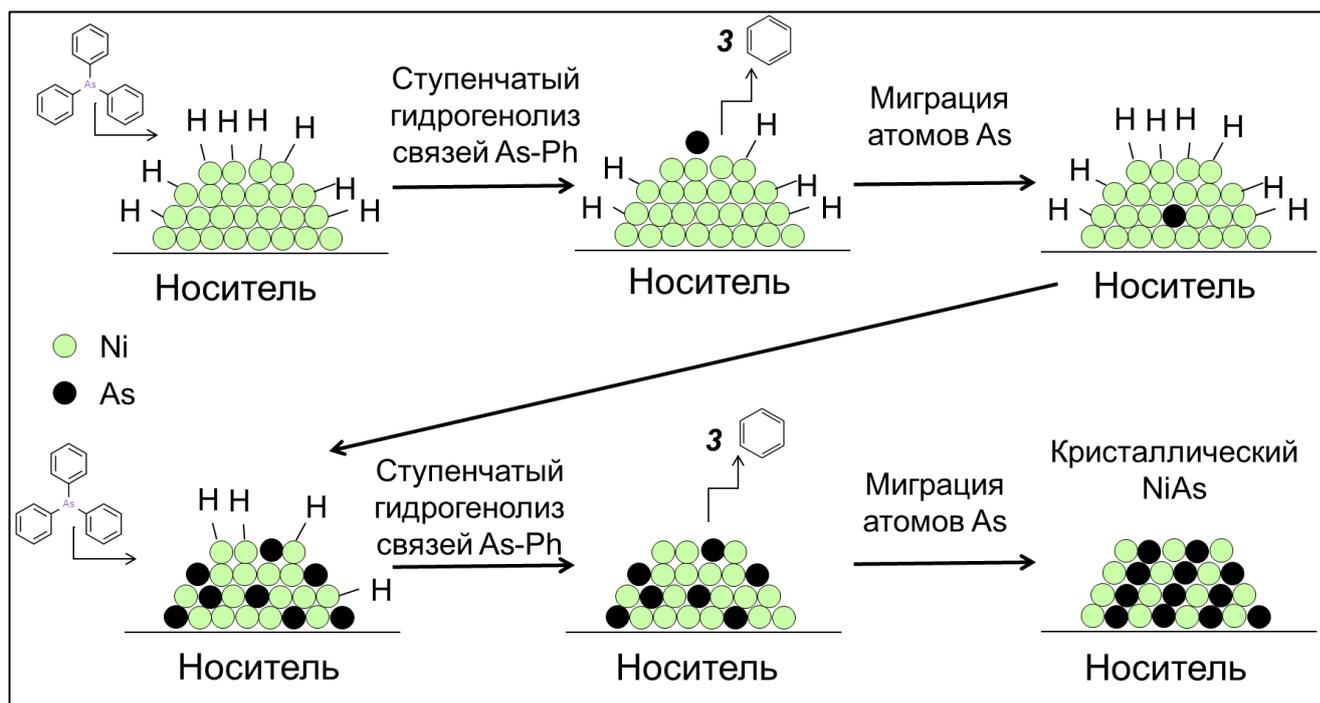


Рисунок 4. Схема реакции образования NiAs на Ni-катализаторе в присутствии трифениларсина

Образующийся в результате гидрогенолиза связей As–Ph бензол на фазах $NiAs_x$ ($x < 0.45$) гидрировался до циклогексана. При дальнейшем насыщении интерметаллической фазы атомами As, гидрирования не наблюдали. Это свидетельствует о постепенном снижении активных центров Ni до минимального значения.

При изучении механизма отравления NiMoP-катализатора в работе [48], использовали метод EXAFS-спектроскопии. В рамках исследования, ученые подвергли сомнению образование фазы Ni_xAs_y . По результатам анализа отработанного катализатора, наиболее вероятным представляется образование соединения As_2O_5 . При дальнейшем сульфидировании катализатора, из координационной сферы As исчезают атомы кислорода, что позволяет предположить об образовании фазы As_2S_3 . При этом, не обнаружена связь As–Ni в сульфидированном образце. Авторы предполагают, что мышьяк, взаимодействуя с сульфидной фазой Ni–Mo–S, занимает положение на грани фазы (рис. 5), с образованием стабильной связи Ni–S–As, таким образом блокируя активные центры Ni.

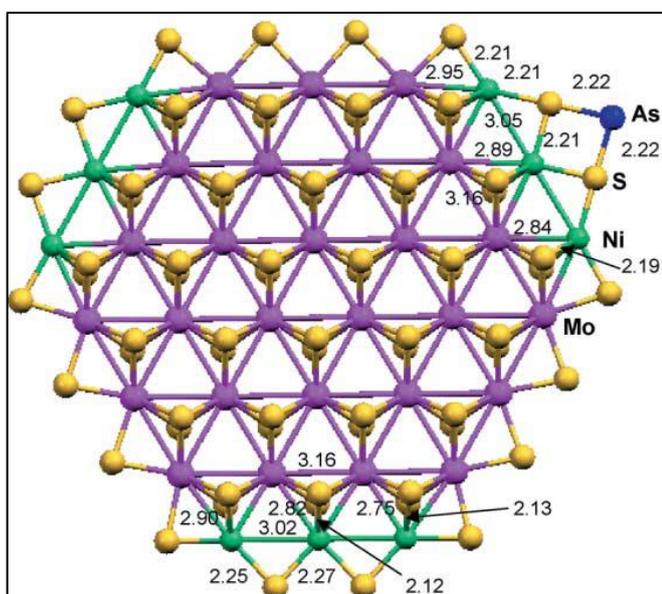


Рисунок 5. Структурная модель сульфидной фазы Ni–MoS₂ с координированным атомом As. Межатомные расстояния имеют размерность в Å

Исследование Co–Mo–S-фазы катализатора гидрооблагораживания легкого газойля каталитического крекинга при отравлении As описано в работе [49]. С повышением содержания As на катализаторе до 20 мг/кг, активность гидродесульфуризации снижается в ~5 раз, в сравнении с активностью исходного катализатора. Авторы исследования приводят предположение о снижении промотирующего эффекта кобальта в фазе Co–Mo–S ввиду внедрения атома As с образованием связи As–Co. Одновременно с этим, отмечена более низкая степень сульфидирования катализатора.

Согласно [50], протекание реакции гидрогенолиза трифениларсина на никельсодержащих катализаторах зависит от размера частиц Ni. Количество удаляемого мышьяка из сырья

возрастает с увеличением дисперсии металлических частиц. Утверждается, что фрагменты –As–Ph с большей вероятностью адсорбируются на «реберные» атомы Ni, чем на «поверхностные» (рис. 6). С увеличением температуры реакции, атомы As мигрируют внутрь частиц Ni и образуют интерметаллическое соединение.

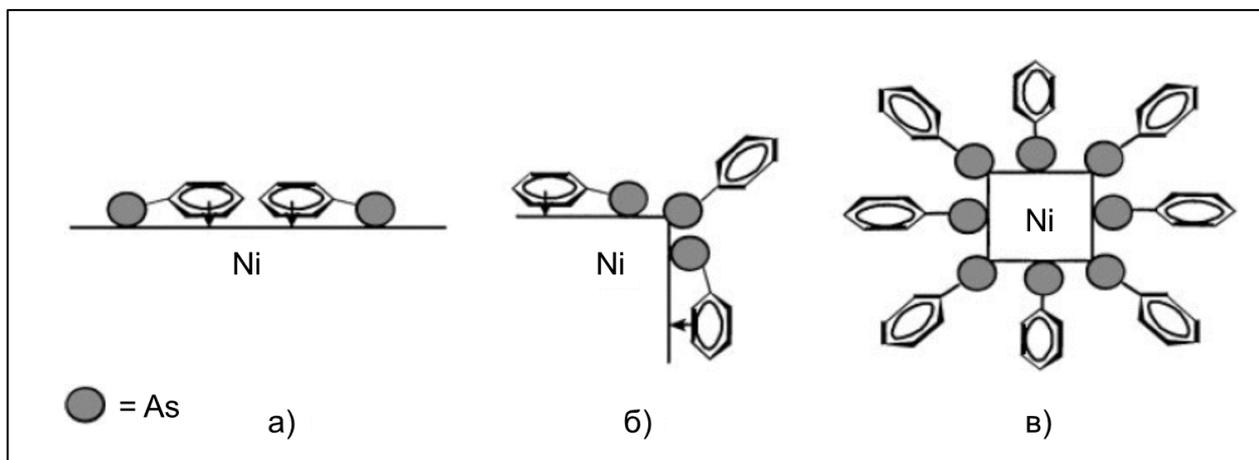


Рисунок 6. Модель адсорбции трифениларсина на Ni/Al₂O₃: а) на поверхностные частицы Ni; б) на краевые частицы (реберные); в) на мелкодисперсные частицы

В работе [51] приводится исследование отравляющего действия соединений мышьяка на NiMoS-катализаторы гидроочистки с помощью вычислительных методов (теории функционала плотности, ТФП). Ученые показали внедрение мышьяка в фазу NiMoS путем хемосорбции и диссоциации органических соединений мышьяка (AsH₃, (CH₃)₃As, (C₂H₅)₃As и (C₆H₅)₃As), а также замещение атомов Ni и S мышьяком на поверхностях Ni(1 0 0)Mo- и Ni(1 0 0)S-. Вычисления ТФП привели к выводу, что адсорбция органических соединений мышьяка на поверхность Ni(1 0 0)S- несколько ниже, чем адсорбция на поверхность Ni(1 0 0)Mo. Данные результаты означают, что соединения мышьяка имеют настолько сильную энергию взаимодействия с поверхностью никель-молибден сульфидного катализатора, что их очень трудно удалить с поверхности NiMoS. Таким образом, несмотря на то, что доля органических соединений мышьяка в нефти невелика, деактивация катализатора такими соединениями представляет серьезную проблему.

2.2. Методы удаления серосодержащих соединений

Процесс гидродесульфуризации (гидрообессеривание, гидроочистка) на протяжении последних десятилетий широко используется для глубокой сероочистки таких нефтепродуктов, как бензин, керосин, дизельное топливо, а также более тяжелых фракций [52]. В процессе гидроочистки применяют традиционные сульфидированные алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые катализаторы.

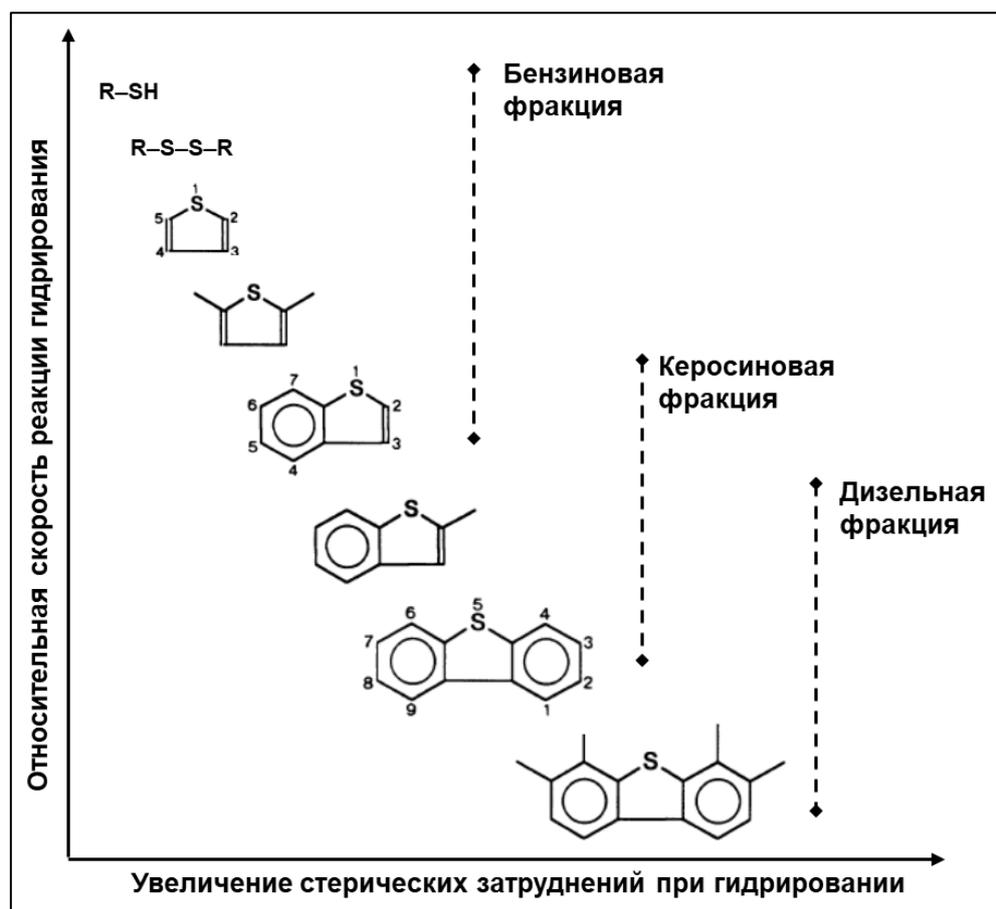


Рисунок 7. Реакционная способность различных сераорганических молекул в гидрообессеривании

Гидродесульфуризация весьма эффективна для удаления тиолов, сульфидов и дисульфидов из-за высокой плотности электронов на сере и, вследствие этого, из-за более лёгкого расщепления связи C–S. Однако при удалении сераорганических молекул с объёмными углеводородными заместителями, например, бензотиофена, дибензотиофена (ДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофенов, требуется увеличение температуры, давления и расхода водорода [53]. На рис. 7 показана связь между различными классами сераорганических молекул в различных фракциях нефти и сравнительной реакционной способностью [54]. Разница в реакционной способности фактически основана на положении атома серы в сераорганическом соединении. Молекулы серы, лишённые структуры сопряжения среди одиночных пар серы и π -электронов ароматического кольца, с более высокой скоростью подвергаются гидродесульфуризации из-за более слабой связи C–S [55]. Следует также отметить, что реакционная способность сераорганической молекулы уменьшается с увеличением количества ароматических колец. Исходя из этого, существует потребность в альтернативных методах обессеривания средних и тяжелых фракций, в частности, в негидрогенизационных процессах, которые будут описаны в следующих разделах.

2.2.1. Окислительное обессеривание

Окислительное обессеривание представляет собой альтернативу существующему процессу гидроочистки. Данный метод позволяет удалять соединения серы без использования водорода и при более мягких условиях по сравнению с процессом гидродесульфуризации. Еще одной особенностью окислительного обессеривания применительно к удалению серы из средних дистиллятов нефти является обратная реакционная способность по отношению к объемным молекулам бензо- и дибензотиофенов, в сравнении с процессом гидрообессеривания. Так, дибензотиофен окисляется заметно легче, чем бензотиофен, а тот, в свою очередь, легче, чем тиофен. Скорость окисления в ряду тиофен < бензотиофен < дибензотиофен возрастает, в отличие от скорости гидрирования соединений этого же ряда (в случае гидроочистки), которая снижается. Это объясняется тем, что окисление атома серы протекает с тем более высокой скоростью, чем выше его электронная плотность [56, 57, 58]. Среди окислителей сераорганических соединений известны следующие системы: пероксид водорода/уксусная кислота [59], пероксид водорода/муравьиная кислота [60], пероксид водорода/гетерополиокислоты [61], пероксид водорода/неорганические твердые кислоты [62], диоксид азота/гетерогенные катализаторы [63], озон/гетерогенные катализаторы [64], кислород/альдегидные/кобальтовые катализаторы [65], трет-бутилпероксиды/гетерогенные катализаторы [66] и другие. Окисленные сераорганические соединения представляют собой полярные молекулы – сульфоны и сульфоксиды. Эти соединения затем удаляются путем экстракции через полярные растворители, а также методом адсорбции [67,68,69]. Благодаря сочетанию окисления и последующей экстракции или адсорбции молекул, сераорганические соединения могут быть полностью удалены из нефтяных фракций. На рис. 8 представлена схема окисления высокостабильной молекулы дибензотиофена, который может присутствовать в топливе даже после процесса гидрообессеривания. Данное соединение может легко превращаться в сульфоксид дибензотиофена при окислении, затем сульфоксид экстрагируют или адсорбируют из топлива.

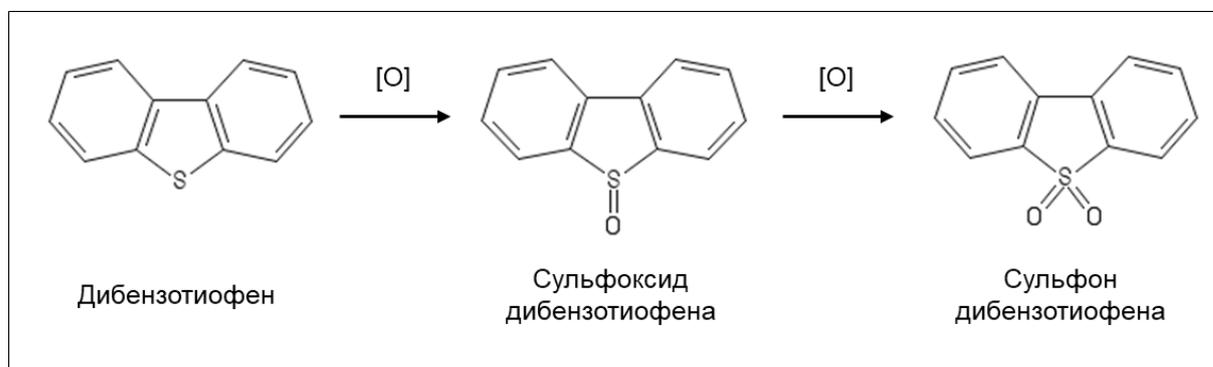


Рисунок 8. Схема реакции окисления дибензотиофена

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что метод окислительного обессеривания осуществляется в мягких условиях (при невысокой температуре и атмосферном

давлении) и характеризуется низкой стоимостью [70]. Следует отметить следующие недостатки данного процесса. Во-первых, метод не подходит для обессеривания высокосернистой сырой нефти. Во-вторых, количество продукта обессеривания меньше, чем исходного сырья (выход углеводородов снижается). Ещё одним недостатком является низкая селективность окислителя, что приводит к образованию нежелательных побочных продуктов. Для повышения эффективности процесса окислительного обессеривания, необходимо, чтобы углеводородная часть в составе сульфонов возвращалась в состав фракции. Актуальной задачей для исследователей является отщепление от молекулы сульфона фрагмента $-SO_2$ с последующим образованием молекул углеводородов, которые будут выступать в качестве компонентов топлив.

Разложение сульфонов изучают достаточно давно, при этом разделяют природу деструкции, в зависимости от методов воздействия, которые можно объединить в две большие группы: физическое и химическое воздействие. В группе физических методов различают термическое разложение (нагрев смеси сульфонов до высоких температур с последующим отщеплением молекулы SO_2 [71, 72, 73, 74]), фотохимическое разложение в присутствии возбуждающего источника излучения [75, 76] и радиолитическое разложение (которое является, скорее, специфическим методом [77]). В качестве одних из химических агентов разложения могут выступать щелочи: их растворы или расплавы. Продукты деструкции варьируются в зависимости от температуры, времени контакта и соотношения основание/сульфон. В присутствии значительного избытка расплавленной щелочи при температуре $300^\circ C$, сульфон дибензотиофена с высокой степенью конверсии превращается в дибензофуран [78] (рис.9).

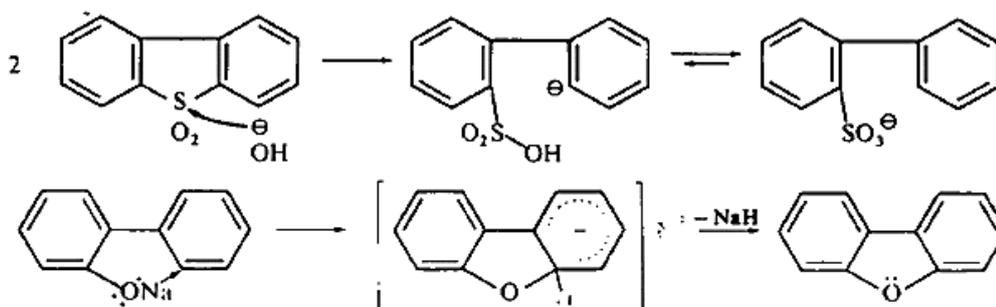


Рисунок 9. Механизм разложения сульфона дибензотиофена расплавленными щелочами

При использовании в качестве реагента десульфонирования раствора щелочи, в составе продуктов преобладает 2-фенилфенол [79] (рис. 10).

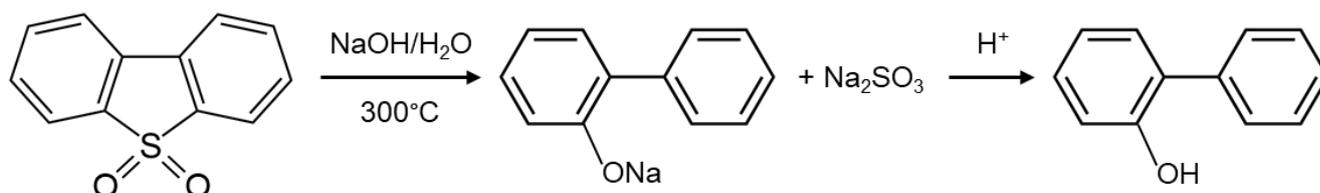


Рисунок 10. Схема разложения сульфона с использованием водного раствора NaOH

Следует отметить работу [80] по разложению сульфона дибензотиофена в присутствии оксида натрия Na_2O в условиях, схожих с таковыми при реакции разложения на гидроксидах щелочных металлов. В отличие от образующихся в случае щелочного разложения дибензофурана и 2-фенилфенолята, среди продуктов реакции преимущественно присутствовал бифенил. Таким образом, можно отметить существенное различие в пути синтеза и продуктах реакции при применении оксидов и гидроксидов даже одних и тех же металлов. Применительно к процессу окислительного обессеривания нефтяных фракций, представляет интерес деструкция сульфонов с использованием катализаторов, что позволит масштабировать процесс для промышленного применения.

Группа исследователей из университета Мехико [81] докладывает о возможности десульфонирования с использованием органического комплекса никеля $[\text{Ni}(\text{dippe})\text{H}]_2$ ($\text{dippe} = 1,2\text{-бис-(ди-изопропилфосфино-)этан}$). В реакции с органическим сульфеном дибензотиофена (DBTO_2), атом никеля координируется с двумя атомами кислорода, образуя интермедиат $[(\text{dippe})\text{Ni}-(\text{k}^2\text{-(O,O)-DBTO}_2)]$ (рис. 11).

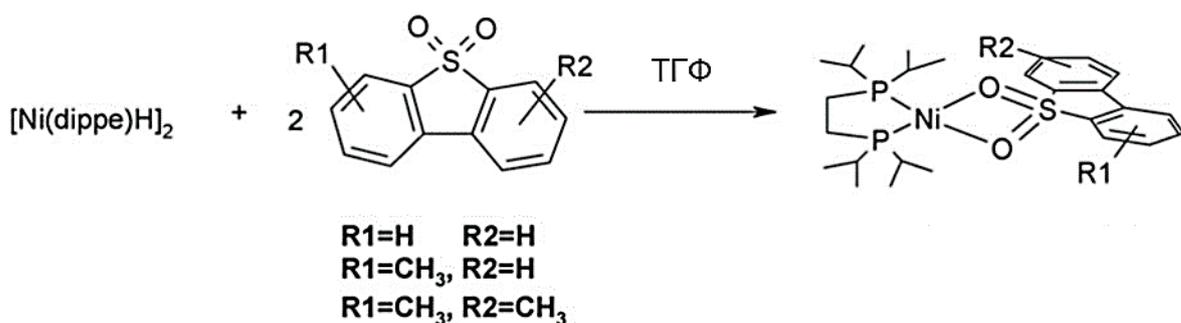


Рисунок 11. Схема образования интермедиата $[(\text{dippe})\text{Ni}-(\text{k}^2\text{-(O,O)-DBTO}_2)]$

Разложение такого интермедиата исследовали при 60°C . Соединение претерпевает ряд перегруппировок, в результате которых атомы серы удаляются из молекулы исходного сульфена (рис. 12).

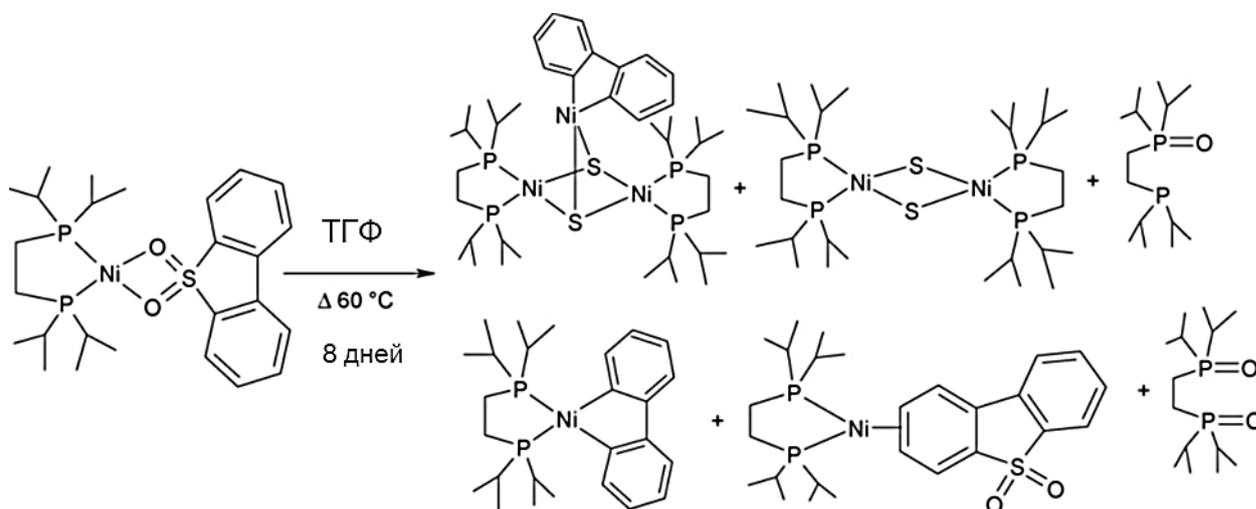


Рисунок 12. Схема перегруппировок интермедиата $[(\text{dippe})\text{Ni}-(\text{k}^2\text{-(O,O)-DBTO}_2)]$

Для выделения свободного углеводорода и регенерации комплекса никеля предлагается использование реактива Гриньяра. Каталитический цикл реакции деструкции сульфона дибензотиофена с образованием диметилбифенила представлен на рис. 13. Продукты реакции образуются в результате кросс-сочетания с использованием реактива Гриньяра.

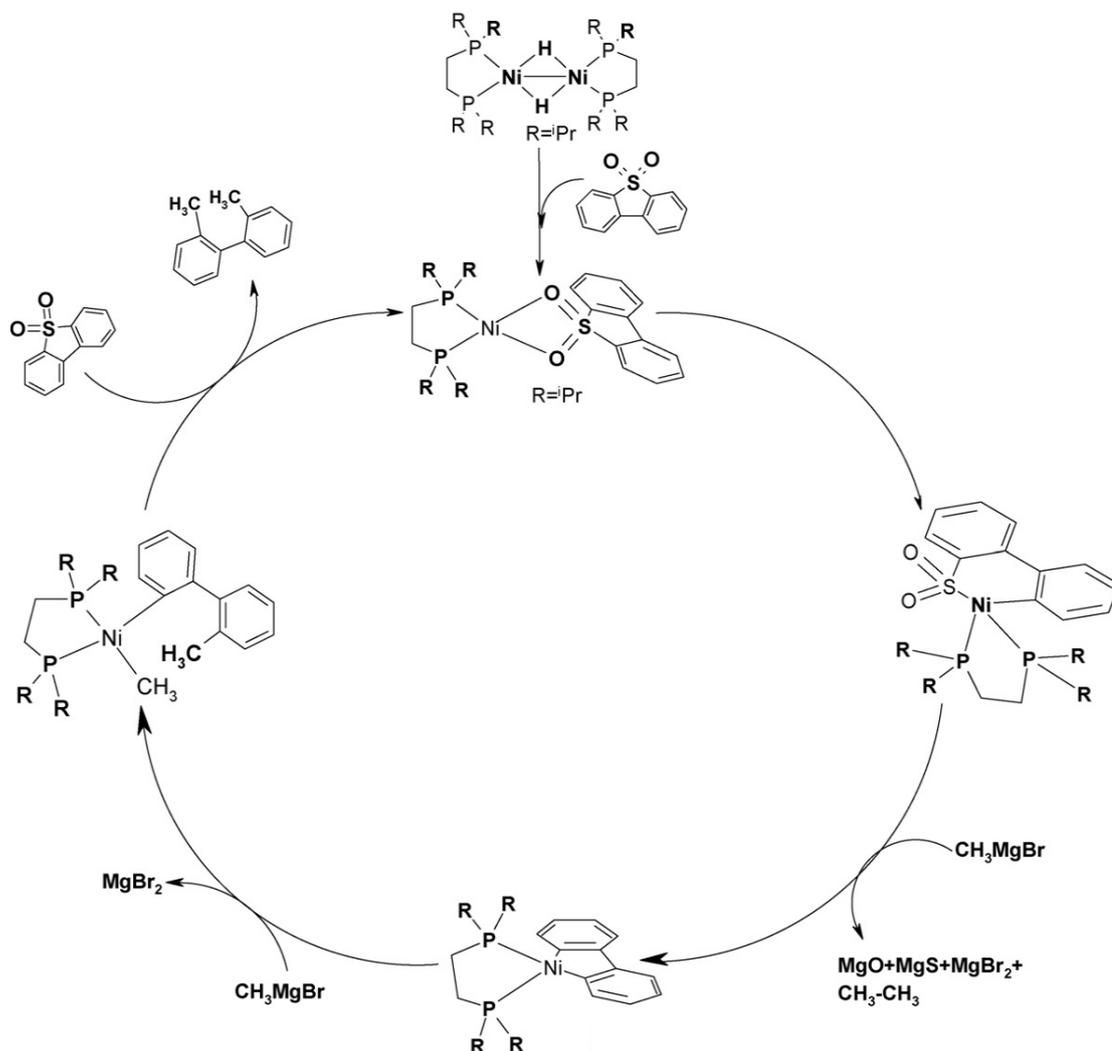


Рисунок 13. Каталитический цикл деструкции сульфона дибензотиофена

Деструкция с применением оксидов щелочноземельных металлов. Разложение органических сульфонов, в частности, метил-замещенных сульфонов дибензотиофена с применением оксидов магния исследовали в работе [82]. Сообщается о каталитической деструкции сульфонов бензо- и дибензотиофена с использованием ряда нанесенных магнийсодержащих катализаторов на различные носители. Исследована активность таких катализаторов, как массивный MgO, MgO/SiO₂, синтезированный золь-гель методом, MgO/SiO₂, MgO/Al₂O₃ и MgO/TiO₂, приготовленные методом пропитки. В работе были проведены испытания как на модельных, так и на реальных смесях, содержащих различные окисленные сернистые соединения. Наилучшую активность в реакции десульфонилирования в образцах окисленного реактивного и дизельного топлива показал катализатор MgO/SiO₂, приготовленный методом пропитки. Показано, что при использовании нанесенного оксида магния в качестве катализатора, тип носителя и природа

активных центров играют существенную роль. Например, при использовании образцов MgO/SiO_2 (по золь-гель методу) и MgO/TiO_2 (приготовленного методом пропитки) происходит побочная реакция превращения сульфона дибензотиофена до исходного дибензотиофена. Детальное изучение процесса связывает увеличение активности катализаторов необязательно с ростом основных свойств, а с уменьшением кристаллитов MgO . Активность нанесенного MgO/SiO_2 в четыре раза превышает таковую у ненанесенного оксида магния, полученным путем разложения этилата магния. Предполагаемый механизм реакции десульфонирования представлен на рис. 14.

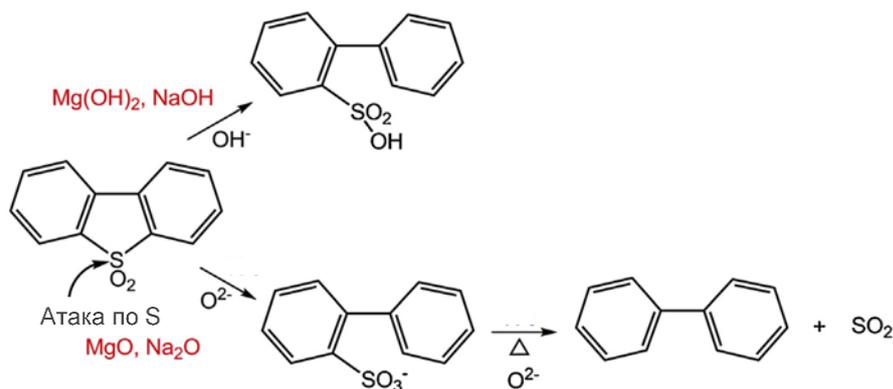


Рисунок 14. Разложение сульфона дибензотиофена с использованием магниевых катализаторов

Продуктами реакции деструкции модельных смесей сульфонов 3-метилбензотиофена и дибензотиофена являлись, соответственно, изопропилбензол и бифенил, образованные путем гомолитического разрыва связи $\text{C}-\text{SO}_2$.

Группа исследователей, проводивших вышеописанные работы, опубликовала в работе [80] результаты по испытанию массивных катализаторов, содержащих MgO и CaO в реакции разложения сульфонов в окисленной сырой нефти. В качестве катализаторов брали коммерческие оксиды магния и кальция без какой-либо дальнейшей обработки. Холостым опытом проводили термическую деструкцию окисленного образца сырой нефти. В отсутствие добавок при температуре 360°C происходит разрушение около 20% окисленных сернистых соединений. При этой же температуре конверсия сернистых соединений при использовании оксидов магния и кальция составляет 27% и 64%, соответственно (массовое соотношение сырье/оксид составляет 10/1). Следует отметить, что при увеличении катализатора в два раза, конверсия сернистых соединений составляет 73.5%. В данной работе также детально изучен эффект поглощения SO_2 оксидом кальция. Методом термопрограммируемой десорбции с масс-спектрометрическим детектором определена температура разложения сульфита кальция CaSO_3 , образовавшегося в ходе реакции десульфонирования. В присутствии инертного газа температура разложения сульфита кальция на оксиды кальция и серы (IV) достигает значения 370°C , в то время как в отсутствии инертной среды десорбция достигается при 597°C . Регенерированный таким способом CaO целесообразно использовать в дальнейшем процессе

деструкции сульфонов, и таким образом, существует возможность проводить процесс деструкции окисленных сернистых соединений периодическим способом разложения-регенерации.

Деструкция с применением наноразмерного оксида железа. В работе [83] рассматривается каталитическое разложение сульфона дибензотиофена в присутствии наночастиц оксида железа (III). Наночастицы диаметром 10-12 нм были получены в ходе разложения ацетилацетоната железа (III) в среде дифенилового эфира при высоких температурах. Авторы работы определили оптимальные условия реакции десульфонилования сульфона дибензотиофена: температура 60–90°C, время реакции 1 ч, концентрация катализатора 100 мг/кг, которые способствуют удалению серы до 95–98%. В работе продемонстрирована возможность эффективного проведения деструкции в мягких условиях. Следует отметить, что по данным экспериментальной части работы, разложение сульфона дибензотиофена проводится в неполярном растворителе – гексадекане, в то время как сульфон весьма ограниченно растворяется в данном растворителе. Помимо модельного соединения, в исследовании приводится разложение сульфонов в реальном топливе – сырой нефти, газовом конденсате, легком газойле каталитического крекинга. Содержание серы удается снизить на 60.3–81.1% в зависимости от используемого сырья.

Деструкция на слоистых двойных гидроксидах. Возможность использования в качестве катализаторов такого вида твердых оснований, как слоистые двойные гидроксиды, описывается в исследовании [84]. Слоистые двойные гидроксиды представляют собой класс твердых соединений, состоящих из положительно заряженных слоев, образованных катионами разных металлов и гидроксид-ионами, и подвижных анионов в межслоевом пространстве [85]. Преимущество использования двойного гидроксида Mg–Al (гидротальцита) объясняется тем, что такой материал характеризуется более высокой основностью, чем MgO. Катализаторы в данной работе приготовлены методом совместной пропитки смеси, состоящей из нитратов магния и алюминия в качестве кислотной компоненты, и гидроксида и карбоната натрия – в качестве основной компоненты. В качестве сырья использовали раствор сульфона дибензотиофена в толуоле (модельная смесь), а также окисленное дизельное топливо. Реакцию десульфонилования проводили при 475°C под давлением N₂ около 0.7 МПа. Среди серии образцов, наилучшую активность (конверсия сульфонов составила 82%) показали катализаторы с соотношением Mg/Al = 2–3. Исследователи отмечают, что процесс прокаливания негативно влияет на свойства и активность катализатора в дальнейшем процессе.

Использование гидротальцита описано в патенте [86]. Окисленную дизельную фракцию с содержанием серы 590 мг/кг используют в качестве сырья для деструкции сульфонов на указанном катализаторе. Процесс проводят в течение 50 часов при температуре 475°C, давлении

0.68 МПа и объемной скорости подачи сырья равной 5 ч^{-1} . Содержание серы снижается на 53% до значения 270 мг/кг.

Деструкция на мезопористом Cs-содержащем катализаторе. Еще одним вариантом катализатора разложения органических сульфонов в работе [87] является оксид цезия, нанесенный на мезопористый материал МСМ-41. Цезий вводили методом пропитки и методом прямого синтеза. В качестве предшественника оксида цезия выступал нитрат. Содержание цезия в образцах, проявивших наибольшую каталитическую активность составляло 3 мас. % и 17 мас. %, соответственно. Реакцию десульфонирования проводили, используя модельную смесь (сульфон дибензотиофена, растворенный в толуоле) и реальное сырье (окисленную дизельную фракцию с содержанием серы 323 мг/кг). Условия проведения процесса аналогичны таковым при использовании гидротальцита, что указано выше. Цезий-содержащий катализатор, полученный прямым синтезом проявлял большую каталитическую активность в реакции разложения сульфонов, чем образец, полученный методом пропитки. Исследователи устанавливают зависимость увеличения каталитической активности от большего количества высокодисперсных активных центров в катализаторе, полученных методом прямого введения цезия.

Обобщая вышеописанные работы, можно заключить, что реакция деструкции сульфонов осуществляется с помощью катализаторов на основе оксидов и гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Повысить активность катализаторов можно, используя различные модификации носителя для таких катализаторов.

2.2.2. Адсорбционная десульфуризация

Метод адсорбционной десульфуризации предполагает удаление сераорганических соединений путем физико-химического процесса адсорбции. Использование данного способа удаления серы не предполагает использования дорогостоящего водорода, и процесс протекает при низкой температуре и при низком давлении. Эффективность адсорбционной десульфуризации зависит, в основном, от свойств адсорбента. Определяющими характеристиками являются высокая площадь поверхности и объем пор, наличие мезопор, количество и распределение активных компонентов, а также высокая прочность и стабильность [88]. В процессе адсорбционной десульфуризации используют твердые адсорбенты (оксиды металлов, γ -оксид алюминия, оксид алюминия-диоксид кремния, цеолиты, мезопористые материалы, активированный уголь) для селективной адсорбции серосодержащих соединений из нефтяных дистиллятов [89]. Среди многих безводородных способов обессеривания, этот процесс стал популярен благодаря преимуществам мягких условий и высокой степени удаления серы [90].

Селективность адсорбентов по отношению к серосодержащим соединениям зависит как от физического (силы Ван-дер-Ваальса), так и от химического взаимодействия (по σ - и π -связи) между адсорбатом или сераорганической молекулой и активными центрами адсорбента. Хемосорбция протекает либо по одному из механизмов, представленных на рис. 15, либо одновременно по нескольким механизмам, в зависимости от типа адсорбента [91].

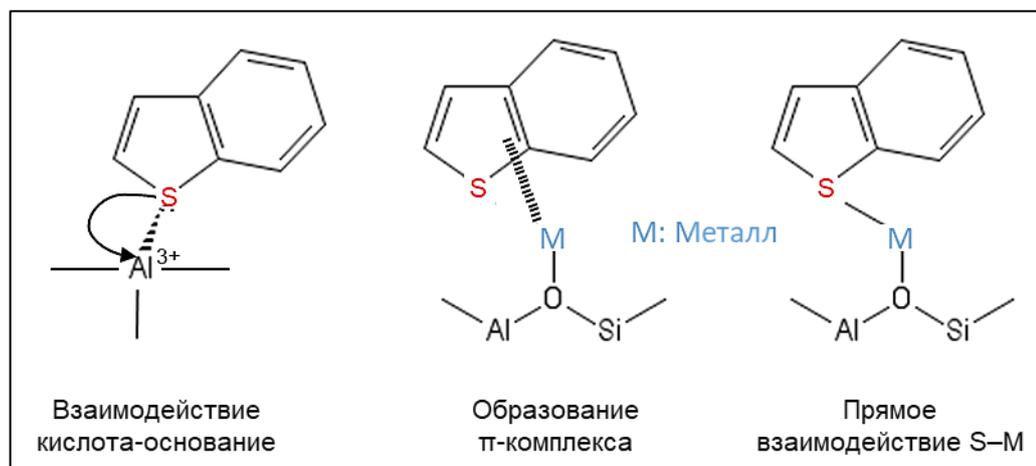


Рисунок 15. Механизмы адсорбции бензотиофена на цеолитсодержащих адсорбентах

При кислотно-основном взаимодействии, металлические активные центры (Fe, Cr, Al, Cu, Zn, Co, Ag и др.) выступают в роли Льюисовских кислотных центров и связываются с основными атомами серы путем Льюисовского взаимодействия кислота–основание. Для такого типа взаимодействия используют оксиды Al_2O_3 , TiO_2 , and SiO_2 в качестве адсорбентов серосодержащих соединений. Образование π -комплекса включает в себя перенос электронов с p -орбитали сераорганической молекулы к вакантной s -орбитали металла в адсорбенте. В случае прямого взаимодействия, происходит образование σ -связи сера–металл через перенос неподеленной пары электронов атома серы к атому металла.

При физической адсорбции силами Ван-дер-Ваальса не происходит селективной адсорбции серосодержащих соединений. Взаимодействие с образованием π -комплекса – сильнее, чем Ван-дер-Ваальсово взаимодействие и приводит к более высокой селективности к сераорганическим молекулам, чем к другим соединениям. Адсорбенты, содержащие Cu, Ag, Pd и Pt в качестве активных металлов, способны адсорбировать такие соединения как тиофен, бензотиофен и дибензотиофен путем образования π -комплекса.

Адсорбенты на основе оксидов металлов. Данный тип адсорбентов обладает следующими преимуществами: простые методы синтеза, высокая механическая стабильность, нерастворимость во многих растворителях [92]. Наиболее часто используемыми адсорбентами данного типа являются композиции на основе Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 , и смешанных оксидов. Среди них, наиболее привлекательным с точки зрения низкой стоимости и доступности приготовления является Al_2O_3 . Для достижения более высокой эффективности адсорбентов, их

промотируют переходными металлами, такими как Ag, Cu, Zn, Ni. При нанесении Ag в качестве промотирующего металла, достигается наиболее высокие показатели адсорбции. Адсорбционная емкость по сере зависит от электронной структуры серосодержащей молекулы. Адсорбент Ag/ γ -Al₂O₃ взаимодействует с сераорганическими соединениями по всем трем механизмам, указанным выше: путем π -взаимодействия, прямым взаимодействием Ag-S и кислотно-основным взаимодействием. Отмечается, что биметаллические адсорбенты являются более эффективными, чем их монометаллические аналоги [93].

Адсорбенты на основе цеолитов. Цеолиты характеризуются высоким значением удельной площади поверхности (150–500 м²/г), стабильной трехмерной структурой и способностью к ионному обмену, ввиду данных характеристик цеолиты используются в качестве адсорбентов для десульфуризации. Адсорбционную емкость и селективность катионообменных цеолитов к серосодержащим соединениям связывают с образованием металлических центров на поверхности [94]. Среди различных типов цеолитов, цеолит типа Y с нанесенным металлом (Ag/Y, Cu/Y, Ce/Y, Na/Y, Ni/Y [95, 96]) представляет наибольший интерес для процесса адсорбционной десульфуризации ввиду варьируемой пористости, высокой степени ионного обмена и высокой термической стабильности. Подобно адсорбентам на основе оксидов металлов, адсорбционная десульфуризация протекает по механизмам π -взаимодействия, взаимодействия кислота-основание и прямого образования связи сера–металл.

Мезопористые адсорбенты. Подобно цеолитам, мезопористые материалы типа MCM-41, SBA-15, KIT-6 и др., являются перспективными адсорбентами для процесса адсорбционной десульфуризации. Материал MCM-41 представляет собой структурированный оксид кремния, характеризующийся высокой величиной удельной площади поверхности и упорядоченной структурой пор. Данные свойства позволяют использовать материал в качестве адсорбента с нанесенными металлами или оксидами металлов [97]. Материал SBA-15 также является широко используемым адсорбентом. Величина удельной площади поверхности достигает 700–1200 м²/г, объем пор – до 0.8 см³/г. В работе [98] мезопористый материал SBA-15 использовали в качестве адсорбента для удаления тиофена, при этом сравнивали материал без нанесения металла и с нанесенными частицами Cu. Установлено, что материал с нанесенным металлом обладает наибольшей величиной адсорбционной емкости ввиду взаимодействия Cu с тиофеном за счет образования π -комплекса. Нанесением других металлов можно варьировать механизм адсорбции сераорганической молекулы. Так, использование в качестве промоторов частиц La или Ce приводит к прямому взаимодействию металл-сера [99,100], а введение Ag промотирует адсорбцию по механизму кислотно-основного взаимодействия [101].

Адсорбенты на основе металлоорганических структур. Металлоорганические комплексы – кристаллические пористые вещества, в которых ионы металлов находятся в окружении

органических лигандов [102]. Металлоорганические структуры привлекают внимание исследователей не только благодаря развитой пористой структуре, варьируемой кристаллической структуре и размеру пор, но и широким возможностям по функционализации таких структур методами прививки функциональных групп или различных металлов на поверхности. Для адсорбционной десульфуризации, металлоорганические структуры модифицируют металлами: Cu, Zn, Co, Ni, Zr, Cr [103], а также прививают различные органические функциональные группы. Благодаря пористой структуре, металлоорганические комплексы обладают преимуществом в удалении объемных молекул конденсированных тиофенов. В то же время, недостатками таких структур являются низкая термическая стабильность, и невысокая механическая прочность. Следует отметить, что практическое использование металлоорганических комплексов для адсорбционной десульфуризации затруднено по причине неустойчивости при регенерации и нереализуемости многократного использования.

Адсорбенты на основе активированного угля. Активированный уголь широко используется в качестве адсорбента ввиду своей низкой стоимости, высокого значения удельной площади поверхности (500–3000 м²/г), а также высокой пористости и регулируемого размера пор. Он может быть получен из прекурсоров, характеризующихся низкой стоимостью – рисовой шелухи, бамбука, дерева, отходов пластика и резины, кокосовой оболочки и др. Адсорбция сернистых соединений на активированном угле зависит от природы и количества кислородсодержащих функциональных групп, содержащихся на поверхности угля. В этом отношении, исследователями проводятся работы по модификации поверхности, такие как кислотная активация, окисление, введение моно- или биметаллических частиц для формирования активных металлических центров и поверхностных функциональных групп, содержащих кислород [104, 105]. Несмотря на низкую стоимость и доступность активированного угля, использование адсорбентов на его основе для промышленной адсорбционной десульфуризации, подобно адсорбентам на основе металлоорганических каркасов, является задачей со множеством проблем. Так, широкое распределение пор по размерам становится причиной затрудненного массопереноса и низкой селективности десульфуризации. Помимо этого, затруднены регенерация и повторное использование адсорбента, что приводит к удорожанию процесса.

Таким образом, ключевым фактором адсорбции молекул серы является выбор пористого материала, который может обеспечить высокую площадь поверхности и большой объем пор. На эффективность процесса адсорбционной десульфуризации больше всего влияют свойства адсорбента: емкость, селективность, стабильность и способность к регенерации. Следовательно, для улучшения степени десульфуризации необходимо исследование новых перспективных

адсорбентов, как с точки зрения способности к регенерации, так и производительности при очистке сырья с высоким содержанием серы.

2.2.3. Реактивная адсорбционная десульфуризация

Метод реактивной адсорбционной десульфуризации (РАДС) получил распространение в промышленности относительно недавно. Компания ConocoPhillips внедрила процесс S-Zorb для сероочистки бензина каталитического крекинга. Процесс заключается в следующем. В атмосфере водорода на Ni-центрах в сераорганической молекуле происходит разрыв связи C–S, а затем сера адсорбируется на оксиде цинка, входящем в состав адсорбента. Таким образом, не происходит выделения коррозионно-активного и токсичного сероводорода в систему. Реактивная адсорбционная десульфуризация зачастую рассматривается как «мягкая гидродесульфуризация», поскольку деструкция сераорганических соединений протекает с использованием меньшего количества водорода (в сравнении с процессом гидроочистки) [106]. В процессе сочетается как каталитическая, так и адсорбционная активность, поскольку серосодержащие соединения подвергаются каталитическому гидрогенолизу на Ni-центрах с последующей адсорбцией выделяемого H₂S на ZnO-центрах в виде ZnS.

Механизм реактивной адсорбционной десульфуризации. Механизм процесса можно рассмотреть на примере реакции десульфуризации тиофена в присутствии адсорбента Ni/ZnO (рис. 16). На первой стадии атом серы, входящий в состав тиофена, реагирует с поверхностью Ni, как с атомом, имеющим сродство к сере. Согласно [107], сераорганические молекулы претерпевают диссоциативную адсорбцию на активных центрах Ni, образуя сульфид никеля Ni₃S₂. Далее, в присутствии водорода, происходит образование сероводорода и регенерация частиц никеля. Данная реакция происходит при температуре выше 200°C, при которой сульфид никеля становится нестабильным в среде водорода. Вторая и третья стадия происходят последовательно. Образовавшийся сероводород диффундирует через поверхность ZnO с образованием ZnS. Кинетика этих стадий зависит от условий реакции [108]. Лимитирующим этапом процесса реактивной адсорбции является диссоциация связи C–S, на стадии взаимодействия сераорганических соединений с частицами Ni адсорбента [109]. В начале процесса реактивной адсорбционной десульфуризации, скорость регенерации поверхностных атомов Ni равна или выше скорости отравления, поэтому активные частицы Ni постоянно доступны для сераорганических соединений. На второй стадии скорость регенерации ниже скорости отравления, поскольку перенос серы из фазы Ni₃S₂ к ZnO замедляется в связи с образованием фазы ZnS. Данный этап сопровождается постепенным снижением активности реактивной адсорбции. На последней стадии, большая часть ZnO превращается в ZnS и скорость переноса серы снижается до минимального уровня. При этом дальнейшая десульфуризация

тиофена может быть описана как гидродесульфуризация, катализируемая Ni_3S_2 . Активность десульфуризации на этой стадии сравнительно низкая, поскольку сульфид никеля менее активен в реакции обессеривания. Перенос серы, как было упомянуто, затруднен, поэтому сера удаляется из топлива напрямую в виде сероводорода, что характерно для традиционной гидроочистки [110].

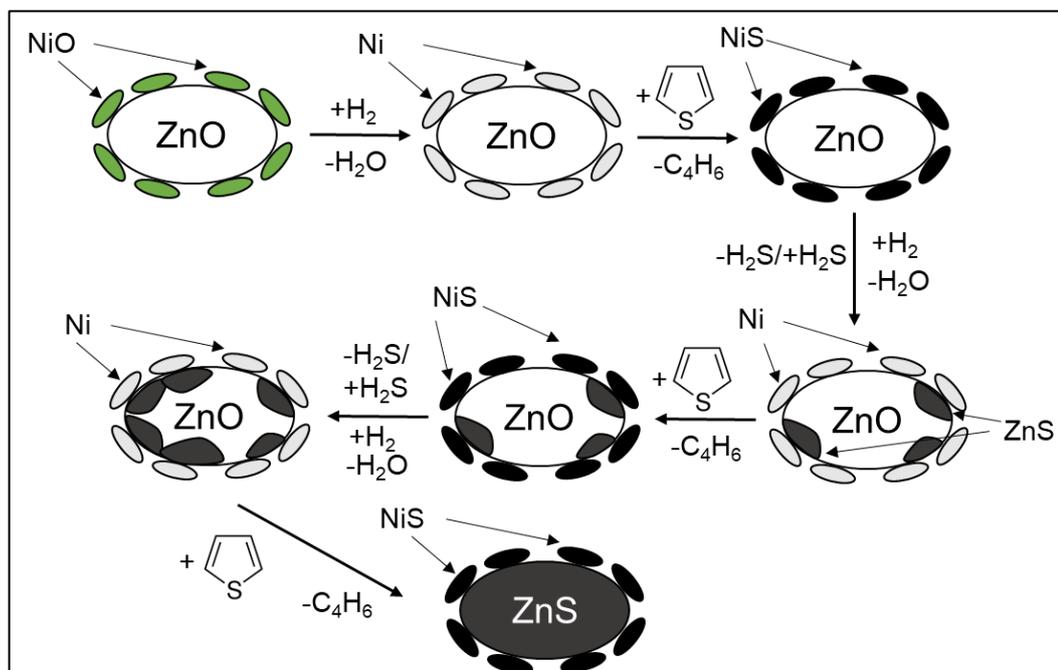


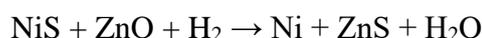
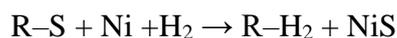
Рисунок 16. Механизм реактивной адсорбционной десульфуризации тиофена с использованием адсорбента Ni/ZnO

В механизме реактивной адсорбционной десульфуризации, наиболее важной является стадия переноса частиц серы от фазы Ni_3S_2 к фазе ZnS. В публикации [111] использовали теорию функционала плотности для установления механизма десульфуризации тиофена. Показано, что восстановление сульфида никеля может производиться двумя путями. Первый – образование сероводорода в атмосфере H_2 и адсорбция сероводорода на оксиде никеля с образованием ZnS, как было описано выше. Энергетический барьер данного реакционного пути составляет 0.859 эВ. Второй путь заключается в непосредственном переносе серы от Ni центров к частицам Zn, при этом энергетический барьер такого переноса ниже и составляет 0.634 эВ. Указано, что второй способ переноса серы является более предпочтительным с точки зрения термодинамики.

Размер частиц ZnO является одним из важнейших факторов, определяющих свойства адсорбентов Ni/ZnO. Адсорбент Ni/ZnO, приготовленный с более мелкодисперсными частицами ZnO, обладает значительно большей емкостью по сере наряду с более высокой реакционной способностью, чем адсорбент с более крупными частицами ZnO [112]. Основываясь на предположительном механизме, разумно сделать вывод, что адсорбент с высокопористой структурой, высокодисперсными металлическими компонентами и более слабым взаимодействием активных компонентов с носителем, является ключевым фактором высокой

активности реактивной адсорбционной десульфуризации. Поэтому поиск новых подходов к синтезу новых адсорбентов с улучшенными характеристиками десульфуризации является актуальной задачей.

В реактивной адсорбционной десульфуризации адсорбенты играют ключевую роль в определении эффективности процесса. В их состав входят оксиды цинка, алюминия, кремния, с нанесенным металлическим никелем [113]. В процессе десульфуризации никель катализирует разложение сераорганических молекул, а оксид цинка выступает в качестве акцептора серы в соответствии со следующими реакциями [114]:



Промышленный процесс реактивной адсорбционной десульфуризации протекает с непрерывной регенерацией, то есть адсорбент подвергается регенерации и отправляется обратно в реактор (рис. 17). Процесс регенерации протекает в атмосфере O_2 :

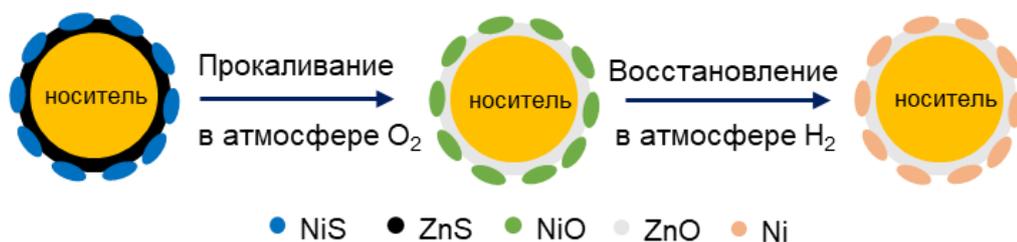
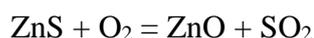
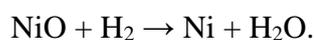
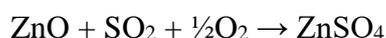
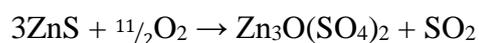


Рисунок 17. Схема регенерации адсорбента реактивной адсорбционной десульфуризации

Выделяющийся оксид серы направляют на процесс Клауса для получения элементарной серы. Адсорбент, перед тем как будет возвращен в зону реакции, восстанавливают для получения металлического никеля [115]:



Одновременно с этим, при проведении регенерации рассматривают образование побочных соединений. Так, при окислении сульфида цинка, образуется оксид цинка и диоксид серы, который может реагировать с оксидом цинка с образованием сульфата:



Возможно также образование побочных соединений при реакции ZnO с компонентами носителя, например, с Al_2O_3 и SiO_2 . Образующиеся соединения представляют собой смешанные

оксиды состава $ZnAl_2O_4$ и Zn_2SiO_4 , стабильные после проведения регенерации. Упомянутые соединения снижают десульфуризационную активность адсорбента, поскольку меньше центров ZnO становятся доступными для сернистых соединений. Для решения данной проблемы, в работе [116] предложен метод кислотно-щелочной обработки промышленного адсорбента (рис. 18). При такой обработке неактивная фаза Zn_2SiO_4 превращается в активную фазу ZnO . Авторы утверждают, что в результате данной обработки также восстанавливается пористая структура и дополнительно образуются Льюисовские кислотные центры, а реактивированный адсорбент проявляет активность в десульфуризации бензиновой фракции, сравнимую с активностью исходного адсорбента.

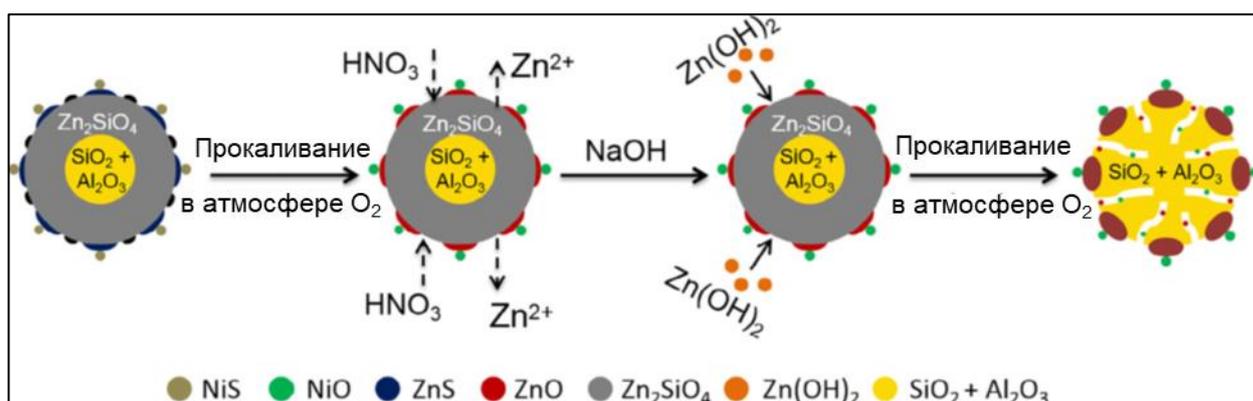


Рисунок 18. Схема регенерации адсорбента способом кислотно-щелочной обработки

Состав и физико-химические характеристики адсорбента – ключевой фактор эффективности процесса реактивной адсорбционной десульфуризации. Непрерывная регенерация в процессе S-Zorb отрицательно сказывается на адсорбционной емкости оксида цинка, что приводит к снижению степени насыщения серой. В последние несколько лет учеными проводятся исследования по улучшению свойств адсорбента процесса реактивной адсорбционной десульфуризации, среди них – варьирование физико-химических свойств адсорбента, таких как структура пор, распределение и размер частиц активной фазы, а также модифицирование состава адсорбента и поиск новых промотирующих элементов.

В работе [117] процесс реактивной адсорбции осуществляли с использованием адсорбента на основе смешанных оксидов $ZnO-Al_2O_3$, полученных методом катионно-анионного двойного гидролиза. При этом методику модифицировали стадией сушки при отрицательной температуре (freeze-dried technique). Используя данную стадию, исследователи смогли достичь значения адсорбционной емкости по сере до 90 мг(S)/г, что на 5.3% выше, чем при использовании стадии обычной сушки. В исследовании [118] также использовали в качестве катализаторов реактивной адсорбционной десульфуризации смешанные мезопористые оксиды $ZnO-Al_2O_3$, на которые наносили никель методом ультразвуковой пропитки. При использовании данного катализатора, конверсия тиофена составила 98%, адсорбционная емкость – 65.33 мг(S)/г, что превышало

значение адсорбционной емкости адсорбента, полученного традиционным способом смешения компонентов.

Последние годы интерес исследователей представляет синтез и применение мезопористых компонентов для процесса адсорбционной десульфуризации. Так, Лиу и соавторы [119] синтезировали упорядоченный мезопористый материал на основе оксида алюминия и цинка (рис. 19). При этом, в качестве активной фазы десульфуризации вместо никеля использованы частицы меди.

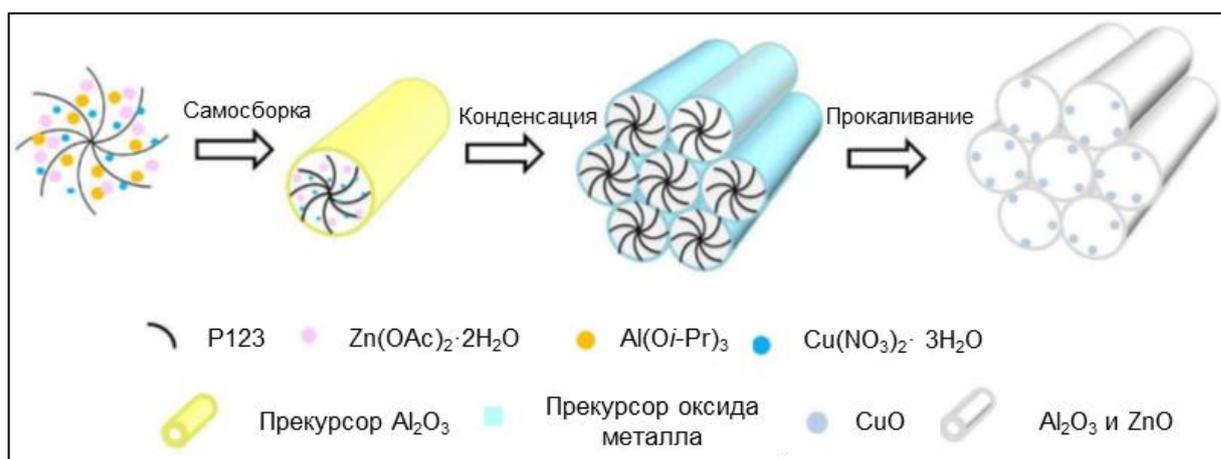


Рисунок 19. Схема образования упорядоченной мезопористой структуры адсорбента Cu-ZnO-Al₂O₃

Среди преимуществ упорядоченной мезопористой структуры следует отметить увеличенную структуру пор, что приводит к высокой дисперсии ZnO. Использование меди в качестве катализатора было описано в еще одной работе авторов. Показано, что в течение длительного периода времени удавалось достичь снижения содержания серы до уровня менее 10 мг/кг при нанесении меди на адсорбент в количестве 6 мас. % [120].

Использование структурированных мезопористых кремнезёмов для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации дизельного топлива описывается в исследовании [121]. В качестве носителей для адсорбентов использовали мезопористые материалы типа SBA-15 и KIT-6 (рис. 20). На материалы наносили никель в качестве активной фазы. Примечательно, что в данных адсорбентах отсутствовала фаза ZnO, что, по всей видимости стало причиной низкой адсорбционной емкости сорбентов (1.7 мг/г(S) для Ni/SBA-15 и 1.0 мг/г(S) Ni/KIT-6).

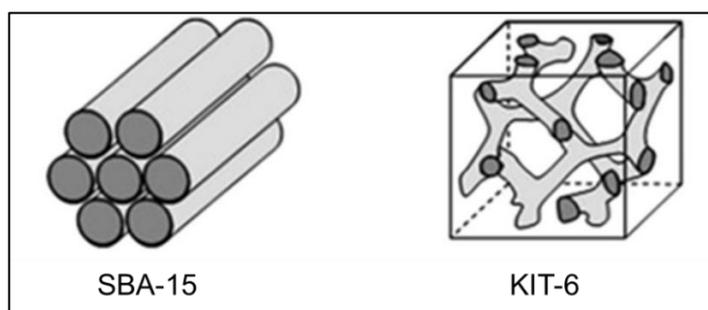


Рисунок 20. Схематичное изображение мезопористых материалов SBA-15 и KIT-6 [122]

В качестве модификации носителя адсорбента РАДС также используют различные цеолиты. Например, в работе [123] добавляют цеолит HY в количестве 50 мас. %. Авторы утверждают, что введение цеолита в указанном количестве позволяет достичь лучшей активности РАДС благодаря превосходящим характеристикам удельной поверхности и объема пор. Следует отметить, что эффективность десульфуризации указанного адсорбента не превышала 94%, что не дает основания заявить о применении данного типа носителя для получения топлива со сверхнизким уровнем серы. Применение цеолита ZSM-5-диатомит описано в исследовании [124]. Указанный материал обладает тримодальной иерархической структурой, а именно, содержит микро-, мезо- и макропоры. Кроме применения композита в составе носителя, в сорбент вносили свинец в качестве промотора. Авторы объясняют введение свинца как компонента, препятствующего насыщению олефинов, что является преимуществом при реактивной адсорбционной десульфуризации бензина каталитического крекинга.

Компонент ZnO действует не только как акцептор выделяющейся серы при регенерации сульфидных никелевых частиц, а также как сокатализатор для гидрирования серосодержащего соединения на поверхности атомов Ni [125]. Показано, что помимо ZnO, оксиды Fe, Zn, Mn, Mo, V, Ca, Sr, Ba, Co, Cu и W могут быть использованы в качестве акцепторов серы при высокой температуре [126]. Однако, только ZnO обладает наиболее благоприятной термодинамикой. Кроме того, на эффективность десульфуризации также влияют такие параметры, как пористость и кислотность поверхности [127].

В литературе описан адсорбент на основе MnO, который сравнивали с традиционным составом Ni/ZnO [128]. Авторы статьи утверждают, что адсорбент Ni/MnO проявляет более высокую активность в реактивной адсорбции, чем Ni/ZnO. Это связывают с более эффективным переносом серы от Ni₃S₂ к адсорбенту (MnO) ввиду сильного взаимодействия между Ni и MnO, что позволяет регенерировать частицы Ni. Введение оксида марганца в качестве компонента адсорбента также описано в работе [129]. Авторы приводят оптимальное содержание оксида марганца в адсорбенте Ni/MnO-ZnO, которое, по их исследованию, составляет 8 мас. %. При указанном соотношении, степень удаления серы на 32.5% выше, чем при использовании традиционного никель-цинкового адсорбента.

В последнее время появляются сообщения об использовании в качестве сорбента РАДС объемных композиций Ni/ZnO, то есть без использования носителя. Получают такие адсорбенты различными методами, при этом одним из наиболее простых является метод соосаждения. Так, для приготовления адсорбента Ni/ZnO смешивают растворы солей никеля и цинка в слабощелочной среде [130]. Высокая удельная поверхность и большой объем пор являются благоприятными для адсорбции большого количества серы. Развитая мезопористая структура ускоряет массообмен реагентов и продуктов, повышая реакционную способность адсорбентов.

2.3. Методы удаления хлорорганических соединений

К настоящему моменту, дехлорирование сырой нефти и нефтяных фракций, по большей части, включает методы каталитического гидродехлорирования, межфазного переноса хлора и адсорбционного дехлорирования.

2.3.1. Каталитическое гидродехлорирование

Каталитическое гидродехлорирование – распространённая технология удаления хлора из органических хлоридов путем его превращения в хлороводород в среде водородсодержащего газа при высокой температуре. Метод проиллюстрирован в патенте [131], где описано удаление органических хлоридов, заключающееся в контакте сырья с катализатором защитного слоя при температурах от 170°C до 450°C и объемной скорости подачи сырья от 1 до 35 ч⁻¹. Катализатор удаления хлора представляет собой оксид щелочноземельного металла, смешанный с инертным носителем. В патенте описано действие оксидов кальция и магния, при этом авторы заявляют о наилучших результатах удаления хлорорганических соединений при использовании оксида магния, нанесенного на носитель в количестве 50–70 мас. %. Гидродехлорирование полихлорбифенилов описано в исследовании [132]. В качестве катализатора гидродехлорирования авторы использовали сульфидный никель-молибденовый образец. Использование никеля в качестве компонента катализатора гидродехлорирования описано в работе [133]. Авторы исследования наносили данный активный компонент в поры углеродной структуры, полученной методом пиролиза металлоорганических мезопористых каркасов (MOF). Никель, нанесенный на пористый углерод, использовали для гидродехлорирования 1,2-дихлорэтана до этилена. Данная структура была выбрана в качестве носителя катализатора для увеличения дисперсии частиц никеля, увеличения взаимодействия металл-носитель, и, таким образом, увеличения активности, селективности и стабильности катализатора в процессе гидродехлорирования. Для превращения 1,2-дихлорэтана авторы другой работы использовали никель, диспергированный на деалюминированном цеолите BEA (SiBEA) [134]. Масштабное исследование, затрагивающее гидродехлорирование шести модельных хлорорганических соединений с использованием промышленных катализаторов, проведено группой ученых из Испании [135]. По результатам проведенных испытаний, авторы делают вывод о платиносодержащем катализаторе как о наиболее оптимальном с точки зрения конверсии органических соединений хлора. Органические соединения хлора возможно удалять при помощи ионных жидкостей [136]. Авторы патента приводят три различных процесса, в которых возможно использование ионных жидкостей. Во-первых, введение ионных жидкостей в установку гидроочистки. При гидрировании хлорорганических соединений образуется хлороводород, который улавливается ионными жидкостями. Во-вторых, ионные жидкости вводят на стадии

дистиляции, позволяя удалить алкилхлориды. В-третьих, ионными жидкостями удаляют хлор из алкилата – компонента бензина. В патенте [137] приводят способ элиминирования хлороорганических соединений из моторных топлив путем контактирования углеводородного сырья с катализатором. Катализатор состоит из активированного углерода, на который наносят основной компонент, такой как оксид щелочного или щелочноземельного металла, или гидроксид металла из вышеупомянутых групп. В частности, используют соединения кальция, бария, стронция. Активированный уголь в качестве носителя также применяют для синтеза катализатора удаления хлора в патенте [138].

Эффективность удаления хлора из нефтяных фракций методом гидродехлорирования является довольно высокой. Основные недостатки метода – жесткие условия проведения процесса, низкая селективность к органическим соединениям хлора и коррозия, вызываемая выделяющимся хлороводородом.

2.3.2. Межфазный перенос хлора

Использование так называемых «агентов переноса хлора», например, щелочей, карбонатов, щелочных металлов, полиэтиленгликолей, диметилсульфоксида и других соединений объединено в методе удаления хлора, при котором органический хлор превращается в неорганический хлор, и затем удаляется путем электрообессоливания. Описано использование гликолей как агентов фазового переноса для удаления ди- и трихлорбифенилов из неполярной фазы [139]. Арилгликоли, образующиеся данным способом, не смешивались с неполярной фазой, и двухкомпонентная система обеспечивала эффективное удаление продукта. Этот метод удаления хлороорганических соединений описан в патенте [140]. В поток углеводородного сырья добавляют деэмульсификатор, соединение щелочного металла, агент межфазного переноса, воду. В данном процессе органические соединения хлора превращаются в неорганические, которые затем удаляются вместе с водной фазой. В работе [141] в качестве агента переноса используют гидроксид натрия, водным раствором которого обрабатывают нефть при высокой температуре (не менее 180°C) и избыточном давлении не менее 2 МПа. Следует отметить высокую дозировку раствора щелочи – не менее 25% от объема обрабатываемой нефти. У авторов статьи представлен схожий способ обработки сырой нефти для снижения концентрации хлористых соединений в опубликованном патенте [142]. Для обработки нефти используют гидроксид натрия или калия, при этом температура и давление варьируется в зависимости от содержания легколетучих хлороорганических соединений от 190°C до 230°C. Продолжительность обработки, как сырой нефти, так и нефти, составляет 6 часов. Способ жидкостной экстракции соединений хлора и азота из нефти описан в патенте [143]. Экстракцию проводят водой или водным раствором соединений щелочных или щелочноземельных металлов при температуре

250–400°C. После экстракции водная фаза отделяется от углеводородной, в которой содержание хлора и азота становится равным менее 10 мг/кг и 100 мг/кг, соответственно. Изобретение [144] относится к способам удаления хлорорганических соединений из сырой нефти. Хлороулавливающий агент представляет собой следующую композицию: 25–40 частей N,N-диметилпропан-диамина, 10–30 частей цетиламин-полиоксиэтилен-полиоксипропилен эфира, 10–20 частей модифицированного гидроксида бета-гидроксиэтил-триметиламина и 10–55 частей деканола. Указанный агент способен удалить хлорорганические соединения, которые не могут быть удалены методом электрообессоливания сырой нефти.

Из изложенного следует, что метод межфазного переноса, несмотря на свою эффективность, имеет следующие недостатки: необходимость значительного количества агента межфазного переноса и длительное время реакции, что ограничивает применение данного способа в промышленности.

2.3.3. Адсорбционное дехлорирование

Метод адсорбционного дехлорирования построен на использовании различных адсорбентов для удаления органических соединений хлора, имеет низкую стоимость и высокую эффективность. Типичными адсорбентами дехлорирования являются кремнеземы, активированные угли, оксид алюминия, молекулярные сита и другие. Удаление органических хлоридов путем контакта углеводородного сырья с твердым адсорбентом описано в патенте [145]. В качестве такого сорбента используют соединения никеля, кобальта или железа, нанесенные на пористый носитель, такой, как оксид кремния. Одними из наиболее используемых адсорбентов для удаления хлора являются цеолитсодержащие материалы. Например, в изобретении [146] приводится метод удаления хлорорганических соединений с помощью высококристаллического материала (молекулярных сит). Такими материалами могут выступать цеолиты, в частности, цеолит X в натриевой форме. Применение цеолита 13X для удаления хлора из потоков винилхлорида описано в патенте [147], однако, емкость данного цеолита составляет всего 7.7 мас. %. В исследовании [148] с помощью цеолитсодержащего адсорбента достигают степени удаления органического хлора до 95% при оптимальных условиях. Несмотря на широкое применение в адсорбции хлорорганических соединений, цеолитсодержащие адсорбенты имеют недостатки в части адсорбционной емкости и селективности. До настоящего времени ведется разработка и поиск цеолитсодержащих адсорбентов с улучшенными характеристиками [149, 150, 151]. В патенте [152] описывают метод удаления кислотных органических примесей из сырья риформинга путем взаимодействия сырья с модифицированным оксидом алюминия. Модифицирование проводят способом нанесения гидроксидов щелочных и щелочноземельных

металлов, причем предпочтительными модификаторами являются гидроксиды калия и натрия. Схожий метод нашел отражение в патентах [153, 154].

Что касается промышленных адсорбентов, различные компании предлагают решения по удалению хлора и галогенов, как в органической форме, так и в неорганической (табл. 11) [155].

Таблица 11. Катализаторы удаления хлора компании Unicat Catalyst Inc.

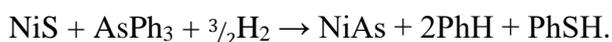
| Марка | Состав | Применение | Размер, мм | Форма |
|--------|------------------------|--|-----------------|-----------|
| CLX-13 | Цеолит | Умеренный уровень HCl, RCl, до 120°C | 1.6 / 3.2 | Сферы |
| CLX-16 | Цеолит | Высокий уровень HCl, умеренный уровень RCl, до 120°C | 1.6 / 3.2 | Сферы |
| CLX-19 | Цеолит и CuO | Высокий уровень HCl, высокий уровень RCl, до 120°C | 1.6 / 3.2 | Сферы |
| CR-10 | Глинозем | Обычный уровень HCl, до 370°C | 3 / 4 / 6 | Сферы |
| CR-20 | Глинозем | Высокий уровень HCl, до 400°C | 2.5 / 3.2 | Сферы |
| CR-55 | ZnO, CaO | Очень высокий уровень HCl, до 200°C | 1.6 / 2.5 / 4.0 | Экструдат |
| CR-70 | ZnO | Очень высокий уровень HCl, до 120°C | 3.0 | Сферы |
| TSR-12 | CuO, Na ₂ O | Удаление RCl и HCl, до 120°C | 3.0 | Сферы |
| TSR-14 | MMo | Средний уровень RCl (R1-R5) в жидком сырье, до 200°C | 1.6 / 2.5 | Экструдат |
| TSR-16 | Нет данных | Высокий уровень RCl (R1-R5) в жидком сырье, до 180°C | 1.6 / 2.5 | Экструдат |

Сферический адсорбент марки CL-760 от компании BASF позволяет удалять хлороводород из паровой и жидкой фазы в процессах нефтехимии и нефтепереработки [156]. В основе сорбента – модифицированный макропористый оксид алюминия. Такой носитель позволяет преодолеть диффузионные ограничения и адсорбировать максимальное количество HCl. Еще один продукт – абсорбент HTG-2 фирмы Haldor Topsøe [157]. В источнике указывают, что HTG-2 представляет собой абсорбент на оксидно-алюминиевом носителе, который применяется для удаления хлорида водорода из технологических потоков газообразной и жидкой фазы.

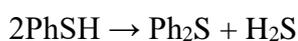
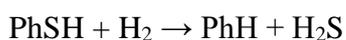
Общим недостатком метода адсорбционного дехлорирования является снижение выхода продукта в результате адсорбции молекулы хлорорганического соединения без разрыва связи углерод–хлор.

2.4. Методы удаления соединений мышьяка

В научной литературе приводится крайне мало информации о методах удаления мышьяка из нефти или нефтяных фракций в процессе переработки. Большинство работ касается проблемы удаления мышьяка из сточных или грунтовых вод. Для защиты катализаторов нефтепереработки от негативного воздействия мышьяка, используют адсорбенты или катализаторы, которые располагаются в реакторе над слоем основного катализатора и реагируют с соединениями мышьяка с образованием мышьяксодержащих неорганических соединений. Общий принцип удаления As заключается в деструкции связи As–C и хемосорбции мышьяка на поверхности материала. Данные адсорбенты или катализаторы формируют так называемый «защитный слой». Для улавливания соединений мышьяка из нефтяных фракций обычно используют оксиды или сульфиды переходного металла, способного адсорбировать мышьяк из потока сырья. Применяют также оксиды меди, цинка и соединения щелочных металлов. В работе [158] в качестве такого материала защитного слоя использовали сульфидированный никельсодержащий катализатор, нанесенный на Al_2O_3 , в качестве модельного сырья – трифениларсин в толуоле. При концентрации в сырье As менее 1000 мг/кг, мышьяк полностью адсорбируется на материале и не обнаруживается в продукте реакции. Авторы исследования приводят возможный механизм разложения трифениларсина в присутствии NiS. В данном процессе, помимо арсенида никеля (основного продукта деструкции трифениларсина) образуются бензол, тиофенол и дифенилсульфид:



При этом, тиофенол одновременно может гидрироваться до бензола и дифенилсульфида с выделением H_2S .



Утверждается, что данные реакции могут протекать на поверхности адсорбента одновременно с разложением трифениларсина, таким образом, являясь конкурирующими. Протекание указанных реакций может тормозить разложение $AsPh_3$ при высокой исходной концентрации соединения в сырье. Говоря об активной фазе адсорбента, авторы приводят тенденцию к уменьшению активности гидрогенолиза трифениларсина в ряду $Ni^0 \rightarrow NiS \rightarrow NiO$. Металлический Ni проявляет наибольшую активность в ряду, в то время как в присутствии NiO наблюдается наиболее слабая способность к разложению $AsPh_3$. Данное различие в активности объясняется высокой способностью металлического Ni к гидрогенолизу. Введение неметалла в активную фазу (S или P) приводит к снижению электронной плотности атома Ni и, следовательно, более слабому взаимодействию с адсорбированными частицами. Еще более

заметное снижение электронной плотности на атоме Ni наблюдается в случае NiO, что приводит к заметному снижению активности в разложении трифениларсина. Данная закономерность была также продемонстрирована авторами работы [159], где показано преимущество металлического никеля перед сульфидом никеля (NiS) в реакции удаления мышьяка при относительно низких температурах (170°C).

Информация о методах удаления As из нефтяных фракций, опубликованная в научных изданиях, крайне скудна. Напротив, в патентной литературе широко освещаются катализаторы и адсорбенты для удаления мышьяка, информация о которых будет приведена далее. В целом, можно разделить материалы удаления мышьяка на две большие группы: адсорбенты или катализаторы, содержащие никель и молибден в качестве активных компонентов, и составы, содержащие оксиды меди, цинка или других элементов.

Один из патентов [160] описывает способ очищения нефти от соединений мышьяка в относительно мягких условиях. Катализатором в процессе является композиция из соединений никеля (2–20 мас. %) и молибдена (2–10 мас. %) на макропористом оксиде алюминия (70–96 мас. %). Удаление мышьяка выполняют в реакторе со стационарным слоем катализатора в присутствии водорода при следующих условиях: температура 120–220°C, давление H₂ 1.0–4.0 МПа, соотношение водород: сырье 100–300:1, объемная скорость подачи сырья 1.0–10.0 ч⁻¹. Изобретение [161] тех же авторов по своей сути дублирует вышеуказанное, за исключением того, что в нем указан способ приготовления катализатора. В качестве порообразующего агента для синтеза носителя используется хитозан. Заявлено, что катализатор обладает высокой активностью и стабильностью. Схожий катализатор удаления мышьяка из нефти описан в патенте [162]. Он состоит из носителя (72–90 мас. %) и нанесенных оксидов никеля (6–16 мас. %), молибдена (2–6 мас. %), вольфрама (2–6 мас. %). Носитель для указанного катализатора состоит из смеси оксидов алюминия и цинка.

В работе [163] для удаления мышьяка из нефти предлагается использовать катализатор на пористом носителе, содержащий, как минимум, 8 мас. % металла группы VIB (молибден или вольфрам) и металл группы VIII (кобальт или никель), при этом атомное соотношение между металлами VIII и VIB группы должно составлять 1.5–2.5. Такой катализатор проявляет высокую гидрообессеривающую и гидродеметаллизирующую активность, при этом эффективно удаляет мышьяк из нефти и других легких фракций. Катализатор также характеризуется высокой стабильностью, даже при содержании мышьяка на катализаторе на уровне 3–4 мас. %. В качестве носителя для такого катализатора авторы патента предлагают использовать алюмосиликаты, силикаты, оксиды титана, циркония, бора, магния, цеолиты и их смеси.

Патент [164] содержит способ приготовления катализатора удаления соединений мышьяка, при этом в качестве носителя используют оксид титана (60–100 мас. % носителя) в

смеси с оксидом алюминия (0–40 мас. % носителя). На него наносят оксиды никеля (2–9.5 мас. %) и молибдена (8–20 мас. %). Указанный катализатор обладает следующими характеристиками: удельная площадь поверхности 80–200 м²/г, объем пор 0.3–0.5 см³/г. Как заявляют авторы изобретения, преимущества катализатора заключаются в низкой температуре протекания процесса и малых количествах нанесенных активных компонентов.

В патенте [165] описывается способ деме­таллизации и гидроочистки бензиновых фракций, используя кобальт-молибденовый катализатор. Содержание оксида кобальта, нанесенного на пористый носитель, может составлять 11–30 мас. %, содержание оксида молибдена – 3–30 мас. %. Помимо соединений никеля, кобальта, молибдена или вольфрама, в изобретении [166] в состав катализатора вносят фосфор. По заявлению авторов, соотношение атомов Ni: Mo на поверхности выше 1.8, в объеме катализатора – менее 2.2.

Изобретение [167] описывает процесс удаления гетероатомных соединений в углеводородном сырье, содержащих такие элементы, как Si, P, As. Катализатор удаления таких соединений представляет собой как минимум один из ряда металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Zn), нанесенный на пористый носитель. Носителем могут выступать оксиды алюминия, кремния, алюмосиликат, оксиды титана и магния, как в чистом виде, так и в смеси с оксидом алюминия или алюмосиликатами. Металлы, нанесенные на носитель, работают в сульфидной форме, причем степень сульфидирования металлов может составлять 60–70%. Катализатор применяют для переработки углеводородного сырья, богатого ненасыщенными соединениями, например, газойлях каталитического крекинга. В таком сырье может содержаться от 5 до 60% олефинов, от 50 до 1000 мг/кг серы и 10–1000 мкг/кг мышьяка.

Изобретения [168, 169] иллюстрируют процесс удаления мышьяка из жидкого сырья следующим способом: 1) контакт сырья с водородом в присутствии катализатора, состоящего из носителя, нанесенного одного металла из группы VIB и двух нанесенных металлов из группы VIII; 2) контакт сырья с водородом в присутствии катализатора, состоящего из носителя и нанесенного сульфида никеля в количестве минимум 5 мас. %. Шаги могут выполняться как последовательно, так и совместно друг с другом. Условия процесса: температура 30–400°С, давление 0.2–5 МПа, объемная скорость подачи углеводородного сырья 4–50 ч⁻¹, соотношение водород: сырье составляет 2–800 нл/л.

В работе [170] описан способ удаления мышьяка из минеральных масел, содержащих, по меньшей мере, 20 мг/кг As, включающий в себя контакт сырья с катализатором при температурах 200–370°С. Авторы патента в качестве каталитического сорбента используют сульфиды никеля и молибдена, нанесенные на оксид металла. При оптимальных условиях получают продукт, содержащий менее 2 мг/кг As, до тех пор, пока количество мышьяка, адсорбированного на поверхности катализатора, не станет равным количеству никеля.

Французский патент [171], схожий по своей сути с вышеупомянутыми изобретениями, в качестве катализатора удаления мышьяка обозначает композицию, содержащую молибден, в сульфидной форме, и никель, в сульфидной форме, нанесенные на пористый носитель, выбранный из группы, включающей оксиды алюминия, диоксиды кремния, смешанные оксиды кремния и алюминия, оксиды титана, оксиды магния. Содержание никеля находится в интервале 10–28 мас. %, содержание молибдена находится в интервале 0.3–2.1 мас. %. По сообщению авторов, изобретение касается способа улавливания мышьяка и обессеривания углеводородной фракции, содержащей олефины, серу и мышьяк (бензины с высоким содержанием олефинов), в неподвижном слое, который включает в себя стадию контакта катализатора с углеводородной фракцией в присутствии водорода и стадию контакта с селективным катализатором гидрообессеривания. Целью является достижение наиболее оптимального соотношения между активностью в обессеривании, селективностью реакции (гидрообессеривание/гидрирование олефинов) и удалением мышьяка на адсорбенте. Патент [172] также содержит описание процесса удаления соединений мышьяка из углеводородного сырья, насыщенного олефинами.

Европейские патенты [173,174] описывают процесс элиминирования мышьяка на катализаторе, содержащем один из следующих металлов: Ni, Co, Mo, W, Cr, Pd. Контакт сырья с водородом осуществляют при температуре 120–250°C, давлении водорода 0.1–4.0 МПа и объемной скорости подачи сырья 1–50 ч⁻¹.

В патенте [175] совместно с соединениями мышьяка из углеводородного сырья удаляют такие примеси, как кремний, ванадий, никель. Катализатор удаления указанных элементов состоит из соединений никеля и молибдена, нанесенных на носитель. Авторы изобретения заявляют, что удельная поверхность катализатора для эффективного удаления примесей должна быть не менее 200 м²/г. Одновременное удаление соединений мышьяка и ртути описано в патентах [176, 177, 178].

Изобретение [179] описывает синтез катализатора удаления мышьяка из бензиновых фракций, у которого в качестве носителя используют активированный уголь. На него пропиткой наносят оксиды меди и щелочных металлов.

Катализатор, содержащий оксид меди в качестве одного из активных компонентов, описан в патенте [180]. Второй активный компонент – оксид никеля. Массовое соотношение носитель: оксид меди: оксид никеля составляет 100: (1–10): (1–10). Как утверждается в изобретении, такой катализатор способен эффективно удалить неорганические соединения мышьяка, содержащиеся в бензине каталитического крекинга. Массовая доля адсорбированного мышьяка может достигать до 1.3%.

Описан способ удаления органических соединений мышьяка из нефти, при этом используют катализатор, представляющий собой силикагель, на который наносят серную

кислоту (минимум 20 мас. %) [181]. В результате реакции, получают нефть со сниженным содержанием мышьяка. Она затем служит сырьем в процессе риформинга, в котором катализаторы чувствительны к присутствию соединений мышьяка. Как утверждают авторы патента, насыщенный мышьяком силикагель может быть впоследствии регенерирован.

В патенте [182] иллюстрируют элиминирование соединений мышьяка из сланцевой нефти или ее производных. Адсорбентом мышьяка в работе выступает элементная сера или водный раствор гидрофосфата натрия, которые добавляют в углеводороды. Раствор адсорбента затем отделяют, в результате получают углеводороды со сниженным содержанием мышьяка. Известен еще один патент, касающийся удаления мышьяка из сланцевой нефти [183]. В качестве поглотителя мышьяка авторы предлагают использовать один или несколько гидроксидов основных металлов (группы IA и IIA). При обработке растворами гидроксидов калия, натрия и кальция образца сланцевой нефти с исходным содержанием мышьяка 31 мг/кг, происходит удаление значительной доли соединений мышьяка (табл. 12). Реакцию проводят под давлением азота (2.7 МПа) и при температуре 170°C.

Таблица 12. Удаление мышьяка из сланцевой нефти основаниями

| Основание | Содержание As в обработанной сланцевой нефти (мг/кг) | Доля удаления As |
|--|--|------------------|
| Без основания | 31 | 0 |
| Гидроксид калия (KOH) | 6 | 81 |
| Гидроксид натрия (NaOH) | 6.8 | 78 |
| Гидроксид кальция (Ca(OH) ₂) | 5.3 | 83 |

Из представленных данных следует, что наилучшим основанием для удаления мышьяка из сланцевой нефти является гидроксид кальция. Экстрагированные соединения мышьяка находятся в водной фазе, которую затем отделяют от нефтяной фазы.

Промышленные адсорбенты и катализаторы удаления As. Компания Haldor Topsøe предлагает ряд катализаторов, которые улавливают и аккумулируют мышьяк в несколько раз эффективнее, чем обычные катализаторы гидроочистки. Для удаления мышьяка компания выпускает катализаторы марки ТК-41 и ТК-49 [184]. Катализатор ТК-41, по заявлению компании, имеет очень высокую способность к связыванию мышьяка в вакуумном газойле и газойлевых фракциях, где он так же способен поглощать никель, ванадий и кремний. Катализатор ТК-41 был разработан в качестве защитного катализатора первой ступени для использования в системах ранжированной загрузки, где требуется поглощение мышьяка. Состав композиции не указывают. Второй катализатор, ТК-49, предназначен для использования в каталитических системах, где требуется максимальная способность к поглощению мышьяка. Образец характеризуется высоким содержанием никеля, нанесенным на оксид алюминия.

Разработанный катализатор марки AT734G компании Grace представляет собой комбинированный катализатор защитного слоя, позволяющий удалять одновременно соединения мышьяка и кремния [29]. В своем составе катализатор в качестве носителя имеет оксид алюминия с нанесенным на него оксидом никеля. Носитель характеризуется высокой удельной площадью поверхности для эффективного улавливания кремния, высокое содержание никеля, в свою очередь, помогает удалять мышьяк. Своим изобретением ученые из компании смогли предложить путь удаления As и Si из сырья, содержащего соединения обоих элементов. Разработанный катализатор используется в качестве защитного слоя (над основным рабочим катализатором). При этом, в отличие от использования двух отдельных катализаторов удаления мышьяка и кремния, AT734G занимает вдвое меньший объем, позволяя загрузить больше основного катализатора. По сравнению с предыдущими катализаторами компании Grace, образец AT734G способен адсорбировать до 2.5 мас. % соединений мышьяка.

Компания Unicat Catalyst Technologies, Inc. располагает целым рядом катализаторов удаления арсина и фосфина из углеводородных фракций [185]. Катализатор марки AR-201 выпускается в виде сферических частиц диаметром 4.0 мм, состоит из оксида свинца. Помимо удаления мышьяка, в компании заявляется также удаление серы и COS. Следующий продукт серии – катализатор AR-202HC. Он представляет собой экструдаты размером 1.6–5.0 мм. В составе катализатора – оксиды меди и цинка. Он способствует эффективному удалению мышьяка, сероводорода, COS, CS₂, RSH при 200°C. Еще один катализатор – марки AR-205E. В составе экструдатов содержатся оксиды меди и марганца. Производитель заявляет, что при температуре 140°C достигается удаление арсина и триметиларсина.

Катализаторы защитного слоя компании Albemarle KG 16 MAC и KF 647 наряду с соединениями As также удаляют такие каталитические яды, как Si, V, Ni [186]. Оба продукта применяют в процессе гидроочистки. Первый упомянутый катализатор (KG 16 MAC) обладает средней гидрирующей активностью, что дает возможность использовать его при использовании сырья, содержащего диены и асфальтены. Второй, вдобавок к вышеобозначенным элементам, также удаляет соединения Na. Как утверждает производитель, помимо превосходного удаления каталитических ядов, катализатор обладает десульфуризирующей и деазотирующей активностью.

Компания BASF представляет свой катализатор Puristar R3-12 как адсорбент удаления арсина [187]. Его используют в качестве защитного слоя для предотвращения дезактивации катализаторов на основе благородных металлов соединениями As и S. Катализатор также используют для очистки пропилена. Способность удалять мышьяк и серу связывают с высокой величиной удельной поверхности и нанесенными мелкодисперсными частицами меди. Ниже приведена сводная таблица по зарубежным катализаторам удаления мышьяка.

Таблица 13. Катализаторы удаления мышьяка производства зарубежных компаний

| № | Компания | Катализатор | Удаление гетероатомов | Состав |
|----------|----------------------|--------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | Unicat Catalyst Inc. | AR-201 | As, S | PbO |
| | | AR-202HC | As, S | CuO, ZnO |
| | | AR-205E | As | CuO, MnO |
| 2 | Grace | AT734G | As, Si | Ni/Al ₂ O ₃ |
| 3 | Haldor Topsøe | TK-41 | As, Ni, V, Si | не указан |
| | | TK-49 | As | Ni/Al ₂ O ₃ |
| 4 | Albemarle | KG 16 MAC | As, Ni, V, Si | не указан |
| | | KF 647 | As, Ni, V, Na, Si | не указан |
| 5 | Axens | AxTrap | As, S, Hg | не указан |
| 6 | BASF | Puristar R3-12 | As, S | CuO-ZnO |
| 7 | UOP | UF-75 | As | не указан |

2.5. Выводы из обзора литературы

Проблема удаления гетероатомных соединений из нефтяных дистиллятов проистекает ввиду отрицательного воздействия данных соединений на оборудование нефтеперерабатывающих заводов, катализаторы нефтепереработки, а также на экологию и здоровье человека. Для эффективной очистки нефти от гетероатомов, необходимы поиск новых методов и модернизация уже существующих процессов, не позволяющих достичь требуемых показателей по содержанию примесей в топливах. Перспективным процессом удаления серы из нефтяных фракций является окислительное обессеривание. Данный метод имеет недостаток, выражающийся в необходимости введения дополнительной стадии процесса – отделения продуктов реакции – сульфоксидов и сульфонов. Для этого используют методы адсорбции или экстракции, что приводит к снижению выхода углеводородов при экстракции или адсорбции образующихся окисленных сернистых соединений. Проведение реакции прямого элиминирования серы из таких соединений представляется интересной задачей. Другим современным методом удаления серы из топлив является реактивная адсорбционная десульфуризация. Одним из недостатков метода является низкая адсорбционная емкость адсорбента – необходима его постоянная регенерация. Более того, при использовании метода реактивной адсорбции для десульфуризации дизельной фракции требуется преодоление ограничений массопереноса объемных молекул к активным центрам адсорбента.

Помимо атома серы, удаление других гетероатомов является актуальной задачей в современной нефтепереработке. Хлор, присутствующий в нефти, может приводить к коррозии оборудования нефтеперерабатывающих заводов, а мышьяк – к необратимой деактивации катализаторов. Исходя из этого, данные гетероатомы необходимо удалять из нефтяных фракций, одновременно с этим, учитывая специфику сырья, вероятные соединения этих гетероатомов во фракциях и связанные с этим ограничения массопереноса молекул. Для выполнения поставленной задачи, необходима разработка новых катализаторов и адсорбентов удаления гетероатомных соединений из нефтяных фракций. Для оптимального распределения активных металлов и преодоления проблемы массопереноса, необходимо использовать широкопористые носители, обладающие высоким значением удельной площади поверхности. Структурированные мезопористые материалы могут выступать перспективными носителями для достижения вышеуказанных целей.

3. Экспериментальная часть¹

3.1. Реактивы и материалы

Для синтеза мезопористых материалов и адсорбционно-каталитических систем на их основе, были использованы следующие материалы:

- Цетилтриметиламмоний бромид (Merck, 98%)
- Тетраэтилортосиликат (Sigma-Aldrich, 99%)
- Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Сигма Тек, Ч.Д.А., водный раствор 25 мас. %)
- Триблок-сополимер Pluronic P123 (Sigma-Aldrich, средняя молекулярная масса 5800 г/моль)
- 1,3,5- триметилбензол (мезитилен) (Sigma-Aldrich, 98%)
- Фторид аммония NH_4F (Русхим, Ч.)
- Соляная кислота HCl (Иреа 2000, ХЧ)
- Азотная кислота HNO_3 (Невареактив, 65%)
- Ацетат магния $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Вектон, Х.Ч.)
- Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Ленреактив, Ч.Д.А.)
- Ацетат цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Fluka, 99%)
- Нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Вектон, Ч.Д.А.)
- Парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Вектон, Ч.Д.А.)
- Псевдобемит AlOOH (Sasol Pural SB)

Для синтеза сульфонов и приготовления модельных смесей для удаления серы были использованы:

- Дибензотиофен (Sigma-Aldrich, 98%)
- Бензотиофен (Sigma-Aldrich, 98%)
- Дибензилсульфид (Sigma-Aldrich, 98%)
- n-додекан (Sigma-Aldrich, 98%)

¹ При работе над данным разделом работы использованы материалы следующих публикаций автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1) E. Karakhanov, A. Akopyan, O. Golubev, A. Anisimov, A. Glotov, A. Vutolkina, A. Maximov. Alkali earth catalysts based on mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for sulfone removal from middle distillates // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – № 7. – P. 12736–12744.

2) О.В. Голубев, Х. Чжоу, Э.А. Караханов. Реактивная адсорбционная десульфуризация дибензотиофена в присутствии мезопористых адсорбентов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – № 5. – С. 580–589.

3) E. Naranov, O. Golubev, K. Zhanaveskin, A. Guseva, P. Nikulshin, Y. Kolyagin, A. Maximov, E. Karakhanov. Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // ACS Omega. – V. 5. – № 12. P. – 6611–6618.

4) О.В. Голубев, С.В. Егазарьянц, Д.В. Матевосян, Е.Р. Наранов, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Разработка состава катализаторов защитного слоя для удаления соединений хлора из дизельных фракций // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 12. – С. 1778–1783.

- Пероксид водорода H_2O_2 (Прайм Кемикалс Групп, водный раствор 50%)
- Муравьиная кислота $HCOOH$ (Компонент-реактив, водный раствор 88%)
- Молибдат натрия Na_2MoO_4 (Ч.Д.А.)
- Тoluол (ЭКOC-1, Х.Ч.)
- Бензол (ЭКOC-1, Ч.Д.А.)
- Гексадекан (Sigma-Aldrich, 99%)

В качестве компонентов модельных смесей для удаления мышьяка и хлора использовали:

- Трифениларсин (Sigma-Aldrich, 97%)
- 1,2-дихлорбензол (Химмед, 99%)

В качестве реального сырья для реакций удаления серы, мышьяка и хлора, использовали следующие нефтяные фракции:

- прямогонная дизельная фракция ($T_{кип} = 165-340^{\circ}C$, содержание серы 460 мг/кг, ООО «Иркутская нефтяная компания»)
- легкая дизельная фракция ($T_{кип} = 170-240^{\circ}C$)

3.2. Методики получения мезопористых материалов

Синтез материала MCM-41. Синтез материала проводили по известной методике [188]. В полипропиленовой колбе вместимостью 1000 см^3 растворили 9.1 г органического темплата цетилтриметиламмоний бромида (ЦТМАБ) в 424 см^3 дистиллированной воды. При интенсивном перемешивании добавили 35 см^3 водного раствора аммиака. Смесью перемешивали 0.5 ч при $30^{\circ}C$. К полученной смеси, по каплям, в течение 0.5 ч, добавили 37.2 см^3 тетраэтилортосиликата, затем перемешивали при комнатной температуре 4 часа и выдерживали полученную смесь 24 ч при комнатной температуре. Далее термостатировали при $100^{\circ}C$ в течение 24 ч в сушильном шкафу. Полученный осадок отфильтровали, промыли 3 раза дистиллированной водой. Осадок сушили при комнатной температуре 24 ч и затем в сушильном шкафу по 2 ч при температуре $80^{\circ}C$, $90^{\circ}C$, $100^{\circ}C$, $110^{\circ}C$. Прокаливали в токе воздуха при $550^{\circ}C$ в течение 4 часов (скорость нагрева $2^{\circ}C/\text{мин}$).

Синтез материала Al-MCM-41. Материал MCM-41, содержащий Al в составе, был получен по аналогичной методике, с добавлением изопропоксида алюминия в раствор темплата до регулирования значения $pH = 10-11$. Мольный состав $1.0\text{ SiO}_2: 0.15\text{ ЦТМАБ}: 0.05\text{ Al(OC}_3\text{H}_7)_3: 120\text{ H}_2\text{O}$ (мольное соотношение $Si / Al = 20$)

Синтез материала MCF. Синтез материала проводили по известной методике [189]. В полипропиленовой колбе вместимостью 500 см^3 растворили 8.0 г Pluronic P123 в 140 см^3 1.6 M HCl при интенсивном перемешивании. Затем добавили по каплям 13.6 см^3 мезитилена, нагрели смесь до $40^{\circ}C$ и интенсивно перемешивали в течение 2 ч до образования микроэмульсии

(темплата). После перемешивания добавили 18.4 см³ тетраэтилортосиликата, перемешивали в течение 0.5 ч. Смесь выдерживали при 40°C без перемешивания в течение 24 ч. Затем к смеси прибавили раствор фторида аммония (0.184 г NH₄F в 10 см³ H₂O). Смесь перенесли в тефлоновый автоклав и выдерживали при температуре 100°C в течение 24 ч. После термостатирования смесь выгрузили из автоклава, фильтровали на бумажном фильтре на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Осадок сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу по 2 ч при температуре 60°C, 80°C, 100°C. Высушенный порошок прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 4 ч (скорость нагрева 2°C/мин).

Синтез материала SBA-15. В полипропиленовую колбу вместимостью 500 см³ поместили 8.0 г триблок-сополимера Pluronic P123, прибавили 120 см³ раствора 1.6 М HCl, перемешивали при 35°C до полного растворения темплата. Затем к раствору темплата при данной температуре прибавили 17.0 г тетраэтилортосиликата, перемешивали в течение 3 ч при температуре 35°C. Колбу закрыли герметично, поместили в термостат и выдерживали при 95°C в течение 48 ч. Полученный осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, и промывали дистиллированной водой. Образец сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу по 2 ч при температуре 60°C, 80°C, 100°C. Высушенный порошок прокаливали в токе воздуха при 550°C в течение 4 ч (скорость нагрева 2°C/мин).

3.3. Нанесение металлов на мезопористые материалы

3.3.1. Получение адсорбционно-каталитических систем для деструкции сульфонов

Получение адсорбционно-каталитических систем осуществляли методом пропитки синтезированных мезопористых материалов MCM-41 и Al-MCM-41. Материалы пропитывали солями металлов (Mg, Ca, Zn) по следующей методике. В стакане объемом 50 см³ растворяли рассчитанное количество соли металла (расчет на 10 мас. % оксида металла в готовом образце) при перемешивании. В круглодонную колбу объемом 250 см³ помещали 5 г прокаленного мезопористого материала MCM-41 (Al-MCM-41) и прибавляли раствор соли металла. Смесь перемешивали в течение 4 ч без нагревания. Избыток воды отгоняли на роторном испарителе. Твердый остаток переносили в фарфоровую чашку и сушили при 110°C в течение 2 ч, затем прокаливали в сушильном шкафу при 600°C в течение 4 ч.

Таблица 14. Содержание активных компонентов в образцах на основе MCM-41 по данным анализа АЭС-ИСП

| Образец | Содержание оксидов, мас. % | | | |
|---------------|----------------------------|------|-------|------|
| | SiO ₂ | MgO | CaO | ZnO |
| MgO/MCM-41 | 91.99 | 8.01 | - | - |
| CaO/MCM-41 | 89.65 | - | 10.26 | - |
| ZnO/MCM-41 | 91.88 | - | - | 9.12 |
| MgO/Al-MCM-41 | 80.23 | 9.34 | - | - |
| CaO/Al-MCM-41 | 80.57 | - | 8.89 | - |

Таблица 15. Структурные характеристики катализаторов на основе MCM-41

| Образец | Удельная площадь поверхности (S _{уд}), м ² /г | Объем пор (V _{пор}), см ³ /г | Средний диаметр пор (d _{пор}), нм |
|------------|--|---|---|
| MCM-41 | 849 | 0.86 | 2.6 |
| MgO/MCM-41 | 816 | 0.68 | 2.1 |
| ZnO/MCM-41 | 842 | 0.85 | 2.2 |
| CaO/MCM-41 | 790 | 0.67 | 2.0 |

3.3.2. Получение адсорбционно-каталитических систем для реактивной адсорбционной десульфуризации

Мезопористые материалы MCM-41 и MCF формовали под давлением в таблетку, измельчали и просеивали для получения фракции 250–500 мкм. Затем носитель пропитывали растворами Zn(CH₃COO)₂ концентрацией и Ni(NO₃)₂ концентрацией C = 0.59 – 0.68 моль/л в одну (для получения образца с содержанием ZnO 10 и 20 мас. %) или две стадии (для получения образца с содержанием ZnO 30 мас. %). Нанесение Ni на мезопористый носитель проводили в расчете на 5 мас. %, нанесение ZnO – на 10, 20 и 30 мас. % в готовых системах. В качестве образцов сравнения, приготовили адсорбенты, нанесенные на γ-Al₂O₃, полученный прокаливанием псевдобемита марки Pural SB.

3.3.1. Получение адсорбционно-каталитических систем для удаления мышьяка и хлора

Нанесение металлов проводили на предварительно синтезированный гранулированный носитель. Синтез носителя проводили по общей схеме для полученных мезопористых материалов. В качестве связующего использовали псевдобемит марки Pural SB. При приготовлении носителя вначале готовили смесь, состоящую из мезопористого материала и псевдобемита, тщательно перемешивали ее и растирали. Далее к этой смеси добавляли разбавленный дистиллированной водой раствор азотной кислоты (пептизирующий раствор), вымешивали пластичную массу, нагревая ее при необходимости на водяной бане. Полученную массу продавливали через фильеру 1.2 мм. Экструдаты сушили при циркуляции воздуха по следующей программе: 60°C в течение 2 ч, 80°C в течение 2 ч, 110°C в течение 2 ч, затем прокаливали в муфельной печи в токе воздуха при 550°C в течение 4 ч. Были получены экструдаты с содержанием мезопористого компонента 35 мас. %.

Для получения адсорбционно-каталитических систем для удаления мышьяка, на полученные гранулированные носители наносили металлы Ni и Mo. В качестве источников металлов для пропитки носителей использовали парамолибдат аммония и нитрат никеля. Пропитку носителя проводили по влагоемкости.

Для получения адсорбционно-каталитических систем для удаления хлора наносили металлы Ni и Mg. Для пропитки полученных носителей использовали ацетат магния и нитрат никеля. Пропитку носителя проводили по влагоемкости в две стадии. Расчет реагентов для пропитки проводили на содержание оксидов магния и никеля в прокаленном катализаторе в количестве 10 и 5 мас. % соответственно.

3.4. Окисление модельных субстратов и реальных фракций нефти для деструкции сульфонов

3.4.1. Окисление бензотиофена, дибензотиофена и дибензилсульфона

Для изучения процесса деструкции получали следующие модельные субстраты: сульфен дибензотиофена, сульфен бензотиофена и дибензилсульфон. Процесс окисления проводили с помощью системы, состоящей из пероксида водорода и муравьиной кислоты. Методика окисления была одинаковой для всех использованных сернистых соединений и состояла в следующем. В круглодонную колбу объемом 100 см³ помещали 2.16 г дибензотиофена и растворяли в 50 см³ гексадекана. К раствору прибавляли окислительную систему, состоящую из 26.6 см³ H₂O₂ и 4.4 см³ HCOOH. Смесь перемешивали в течение 20 ч при термостатировании при 50°C. Выпавший осадок сульфена отделяли фильтрованием под вакуумом. Осадок промывали водой, затем сушили на воздухе.

Наличие пиков в ИК-спектре в характерной области для R-SO₂-R-группы (1370–1290 см⁻¹) свидетельствует об окислении сульфидов до соответствующих сульфонов. Для сульфона дибензотиофена ярко выраженный пик при 1282 см⁻¹ соответствует валентному колебанию группы SO₂ (рис. 21), а также пик при 1155 см⁻¹, соответствующий области валентного колебания S=O группы (1225-980 см⁻¹). На ИК-спектре сульфона бензотиофена (рис. 22) и дибензилсульфона (рис. 23) так же присутствуют полосы поглощения в области 1370–1290 см⁻¹ свидетельствующие об образовании сульфонов из сульфидов при окислении. Несколько пиков в данной области могут означать симметричные и антисимметричные колебания SO₂ – группы.

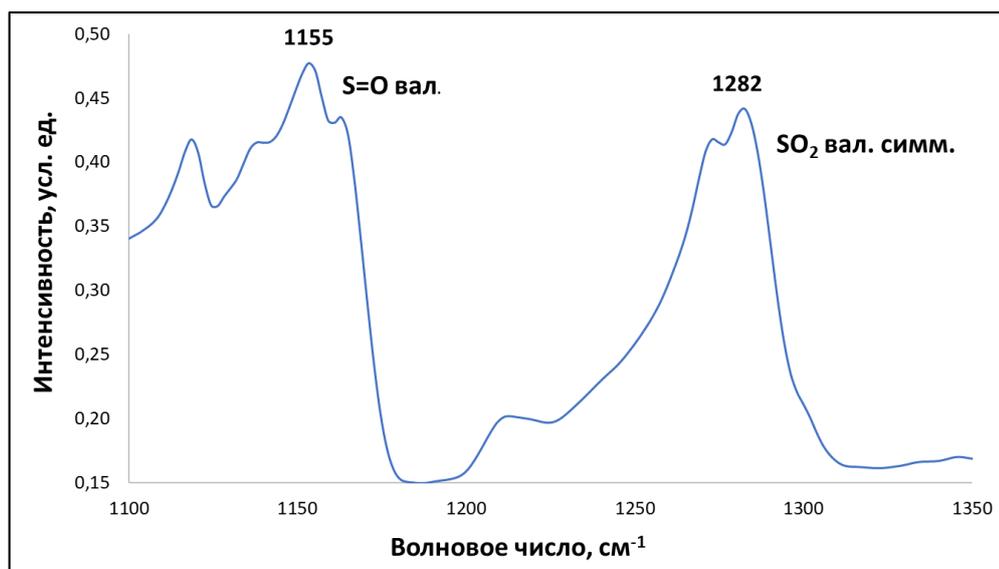


Рисунок 21. ИК-спектр синтезированного сульфона дибензотиофена

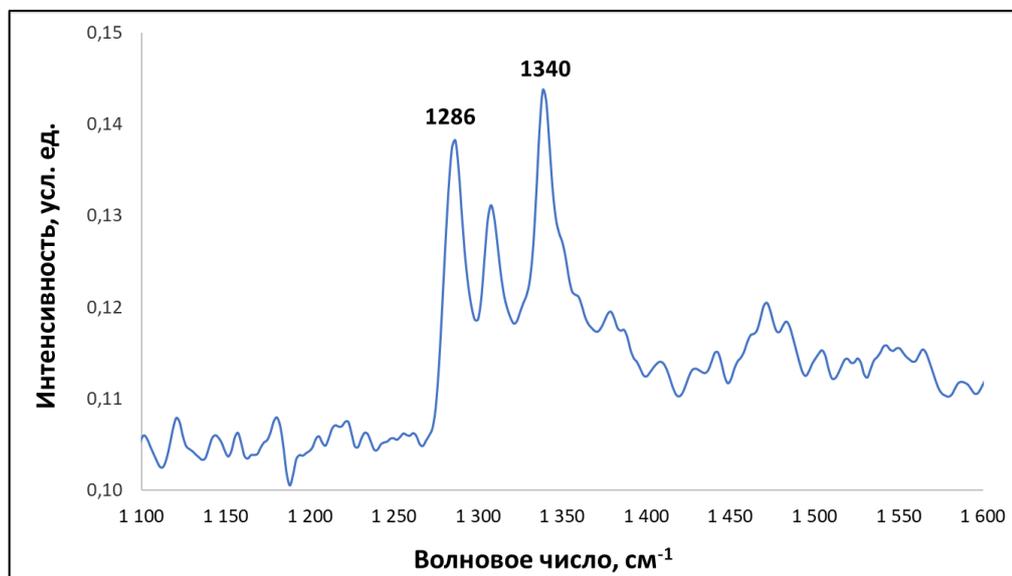


Рисунок 22. ИК-спектр синтезированного сульфона бензотиофена

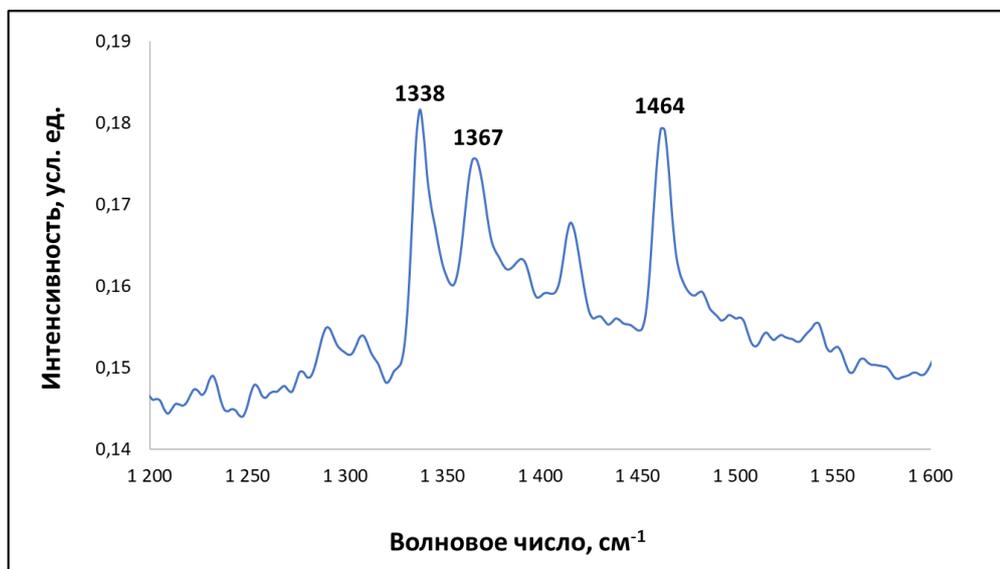


Рисунок 23. ИК-спектр синтезированного дибензилсульфона

Для приготовления модельных смесей, полученные сульфоны растворяли в смеси растворителей, состоящей из 70 мас. % толуола (бензола в случае дибензилсульфона) и 30 мас. % гексадекана. Соотношение толуол (бензол)/гексадекан подбирали, исходя из степени растворимости количества сульфона, необходимого для получения смеси с содержанием элементной серы 500 мг/кг.

3.4.2. Окисление дизельной фракции

Прямогонную дизельную фракцию ООО «Иркутская нефтяная компания», окисляли по следующей методике. В стеклянную колбу вместимостью 1000 см³ помещали 500 см³ дизельной фракции, прибавляли 120 см³ H₂O₂ (50%) и 50 см³ HCOOH. Окисление проводили при нагревании на водяной бане при 50°C при интенсивном перемешивании в течение 24 часов. После окончания реакции, пробу окисленной фракции (10 см³) пропускали через колонку с гидрофильным адсорбентом (силикагелем) и измеряли содержание остаточной серы для установления полноты протекания реакции. При содержании серы в пробе менее 5 мг/кг, реакцию окисления считали завершённой, окисленную фракцию отделяли от водной фазы, и далее троекратно промывали водой для удаления растворенного пероксида водорода.

3.5. Проведение процесса деструкции сульфонов в стационарном и проточном реакторах

3.5.1. Проведение экспериментов в стационарном реакторе

Реакции термической и каталитической деструкции сульфонов в модельных смесях проводили в стальном реакторе (автоклаве) объемом 45 см³, помещенным в систему, состоящую из нагревательной печи с перемешивающим устройством (рис. 24). Внутри автоклава помещали 0.1 г катализатора в виде порошка, 4 см³ модельного сырья и металлическую магнитную

мешалку. Перед проведением реакции избыточного давления внутри автоклава не набирали. Для регулирования температуры нагревательной печи использовали четырехканальный программный регулятор температуры Термодат-17Е6. Эксперимент проводили при температурах 300–450°C при интенсивном перемешивании в течение фиксированного времени (от 1 до 6 ч). После окончания реакции автоклав извлекали из нагревательной печи и охлаждали до комнатной температуры. Продукты реакции отделяли от катализатора центрифугированием и анализировали состав методами ГХ и хромато-масс-спектрометрии, а также определяли содержание общей серы методом рентгенофлуоресцентной энергодисперсионной спектрометрии. Под конверсией сульфона подразумевается степень превращения вещества, которая характеризуется отношением количества прореагировавшего вещества к исходному количеству вещества в смеси: Конверсия = $\frac{v(\text{исходное}) - v(\text{после реакции})}{v(\text{исходное})} * 100\%$.

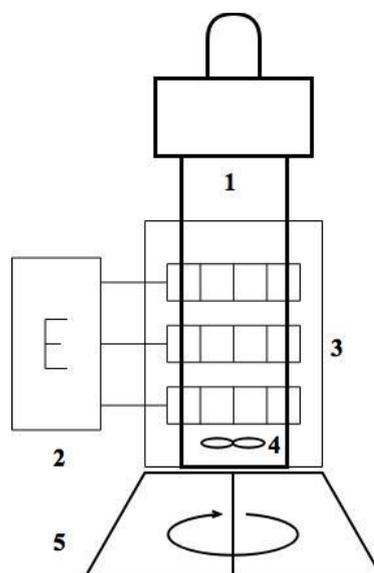


Рисунок 24. Схема проведения реакции в автоклаве. 1 – Автоклав; 2 – Терморегулятор Термодат-17Е6; 3 – Нагревательная печь; 4 – Магнитная мешалка; 5 – Магнитное перемешивающее устройство

3.5.2. Термическая деструкция сульфона бензотиофена и дибензилсульфона.

Исследование термической деструкции (в отсутствие катализатора) сульфона бензотиофена проводили в течение трех часов при температурах 100–250°C с шагом 50°C (табл. 16). Согласно результатам испытаний, субстрат остается стабильным при температурах до 150°C включительно и начинает разлагаться при достижении температуры 200°C.

Таблица 16. Результаты эксперимента по термической деструкции сульфона бензотиофена при различной температуре реакции. Условия реакций: температура 100–250°C, объем сырья 4 см³, время реакции 3 ч

| Температура, °С | Конверсия сульфона бензотиофена, % |
|-----------------|------------------------------------|
| 100 | 0 |
| 150 | 0 |
| 200 | 26 |
| 250 | 42 |

Испытания по термической деструкции дибензилсульфона проводили в течение трех часов при температурах 150–350°C с шагом 50°C. Согласно результатам испытаний (табл. 17), субстрат остается стабильным при температурах до 200°C включительно и незначительно начинает разлагаться при достижении температуры 250°C. Таким образом, эксперимент по термокаталитической деструкции дибензилсульфона проводили при 150°C и 200°C.

Таблица 17. Результаты эксперимента по термической деструкции дибензилсульфона при различной температуре реакции. Условия реакций: температура 150–300°C, объем сырья 4 см³, время реакции 3 ч

| Температура, °С | Конверсия дибензилсульфона, % |
|-----------------|-------------------------------|
| 150 | 0 |
| 200 | 0 |
| 250 | 0.5 |
| 300 | 17 |

3.5.3. Проведение экспериментов в проточном реакторе

Сравнение активности адсорбционно-каталитических систем для деструкции модельных сульфонов и окисленных фракций нефти проводили на лабораторной проточной установке (рис. 25). Реакция деструкции сульфонов протекала в стальном реакторе (5), помещенном в трубчатую печь (7) с регулируемым нагревом. В начальный момент времени сырье подавалось из сырьевой емкости (1) насосом (3) в реактор. После прохождения через слой катализатора, продукты собирались в охлаждаемый приемник (10). Для увеличения времени контакта сырья с катализатором, продукты реакции подавались обратно в сырьевую емкость с помощью насоса (12). Таким образом, сырье подавалось в реактор в циклическом режиме.

Катализатор в количестве 1.0 г загружали в реактор между двумя слоями инертного материала (кварц). Верхний слой кварца служит для равномерного распределения сырья по слою

катализатора и эффективного теплообмена, нижний слой используется в качестве подложки для частиц катализатора в реакторе.

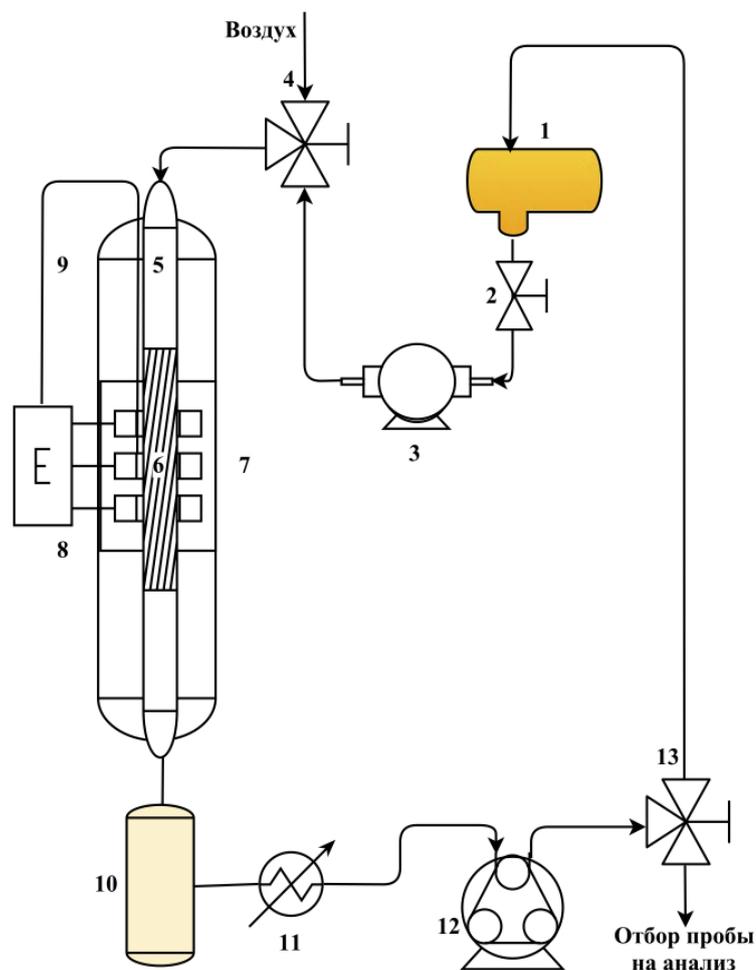


Рисунок 25. Схема лабораторной проточной установки для изучения реакции деструкции сульфонов. 1 – Сырьевая емкость; 2 – Двухходовой кран; 3 – Насос шестеренный REGLO-ZS Digital; 4 – трехходовой кран; 5 – стальной реактор; 6 – слой катализатора; 7 – нагревательная печь; 8 – терморегулятор ОВЕН-ТРМ-500; 9 – термопара; 10 – приемник для сбора продуктов; 11 – холодильник; 12 – перистальтический насос LongerPump; 13 – трехходовой кран

3.6. Проведение процессов реактивной адсорбционной десульфуризации, удаления мышьяка и хлора в проточной установке

Эксперименты по десульфуризации проводили в проточной лабораторной установке под давлением водорода в реакторе с неподвижным слоем (рис. 26). Образцы адсорбционно-каталитических систем загружали в реактор между двумя слоями кварца. Процессы удаления серы, мышьяка и хлора проводили в среде водорода. Для подачи водорода использовали тепловой массовый регулятор расхода газа Bronkhorst серии El-Flow. Давление газа поддерживали с помощью регулятора давления «до себя» и контролировали с помощью манометра. Сырье подавали в реактор при помощи поршневого насоса со скоростью подачи, где она смешивалась с водородом в требуемом объемном соотношении. Продукты реакции разделялись в сепараторе, откуда производился отбор жидкой пробы.

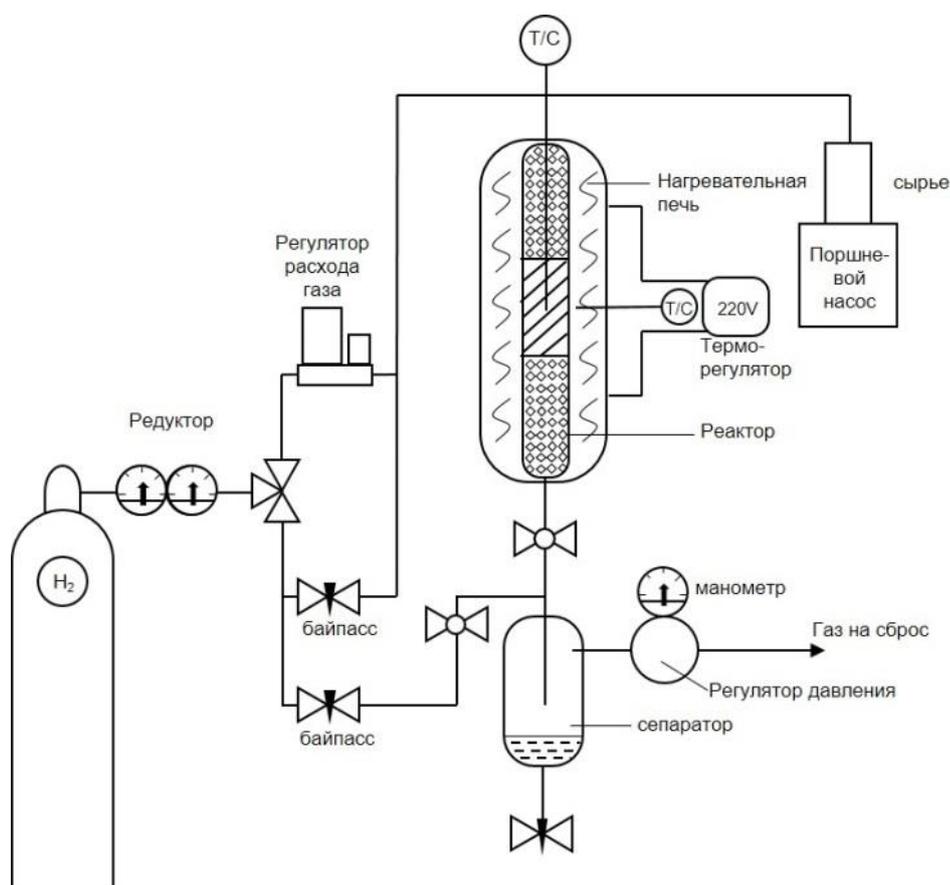


Рисунок 26. Схема лабораторной проточной установки для процессов реактивной адсорбционной десульфуризации, удаления мышьяка и хлора

3.6.1. Проведение процесса реактивной адсорбционной десульфуризации

Адсорбционно-каталитические системы для реактивной адсорбции перед реакцией восстанавливали в среде водорода. Программа восстановления: подъем температуры до 250°C со скоростью 150°C/ч; выдержка в течение 1 ч при 250°C; подъем до 400°C со скоростью 50°C/ч; выдержка в течение 3 ч при 400°C. В качестве сырья использовали дибензотиофен, растворенный в гексадекане. Содержание серы в модельной смеси составляло 500 мг/кг и 2000 мг/кг (0.2 мас. %). Жидкие продукты десульфуризации отбирали каждый час и определяли содержание серы в продукте.

Адсорбционную емкость адсорбента по сере рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{v}{1000 \cdot m} \int_0^t (C_0 - C_t) dt$$

где q – масса серы, адсорбированной на грамм адсорбента (мг/г), C_0 – начальная концентрация серы в модельном топливе (мг/л), C_t – концентрация серы в пробе (мг/л) в момент времени t (мин), v – линейная скорость подачи сырья (мл/мин), а m – масса адсорбента. Момент времени t фиксировали при стабильном превышении концентрации серы в продукте реакции более 10 мг/кг.

3.6.2. Проведение процесса удаления мышьяка

Эксперименты по гидродеарсинированию модельного сырья проводили в стационарном реакторе аналогично реакции деструкции сульфонов (рис. 24), за исключением того, что процесс удаления мышьяка проводили в среде водорода (давление 5 МПа). Реакцию проводили при температуре 360°C в течение 3 часов. В качестве модельного сырья использовали раствор трифениларсина в толуоле (100 мг/кг As).

Процесс гидродеарсинирования дизельной фракции проводили в лабораторной проточной установке под давлением водорода (5 МПа). В качестве сырья использовали дизельную фракцию с добавлением трифениларсина (5 мг/кг As).

Под конверсией сульфона подразумевается степень превращения вещества, которая характеризуется отношением количества прореагировавшего вещества к исходному количеству вещества в смеси:

$$\text{Конверсия} = \frac{v(\text{исходное}) - v(\text{после реакции})}{v(\text{исходное})} * 100\%$$

3.6.3. Проведение процесса удаления хлора

В качестве сырья для процесса удаления хлора выбрана легкая дизельная фракция с добавлением в качестве источника хлора 1,2-дихлорбензола. Источник хлора добавляли с расчетом на 20 мг/кг элементного хлора. Испытания проводили при следующих параметрах: объемная скорость подачи дизельной фракции составляла 1.0–4.0 ч⁻¹; давление водорода 4.0–6.0 МПа, температура 340–380°C.

3.7. Анализ мезопористых материалов и адсорбционно-каталитических систем на их основе

Площадь поверхности и характеристики пор были определены с использованием оборудования Micromeritics Gemini VII 2390t. Перед измерениями образцы вакуумировали при 350°C в течение 6 часов. Для расчета площади поверхности использовался метод Брунауэра–Эммета–Тэллера с данными адсорбции в диапазоне относительных давлений (p/p_0) = 0.04–0.20. Объем и размер пор определяли по ветви адсорбции изотерм с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенда. Удельный объем пор определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM-2100F с ускоряющим напряжением 200кВ. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200 (CuK α -излучение) в диапазоне 1–100° 2 θ со скоростью вращения гониометра (Rigaku D/Max-RC) 1° 2 θ /мин, шаг 0.04°. Идентификация рентгенограмм проводилась с помощью программного обеспечения MDI Jade 6.5 в сочетании с базой данных ICDD PDF-2. Содержание элементов в

адсорбционно-каталитических системах определяли методами пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора Perkin Elmer AAnalyst 400 и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с использованием прибора ICPE-9000 фирмы SHIMADZU. Образцы предварительно обрабатывали концентрированной H_2SO_4 и концентрированной HNO_3 . Кислотность мезопористых материалов исследовали методом термопрограммируемой десорбции аммиака с использованием прибора УСГА-101 (Унисит, Россия) по общепринятой стандартной методике [190]. Определение прочности катализаторов на раздавливание проводили по ОСТ 153-39.2-020-2002 на тензиметре марки HOUNSFIELD H5KS производства Tinius Olsen.

3.8. Анализ сырья и продуктов реакции

С помощью метода ИК-спектроскопии определяли полосы поглощения, соответствующие SO_2 – группе в модельных сульфонах и окисленной дизельной фракции. Спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра марки Nicolet IR200 в диапазоне волновых чисел от 500 до 4000 cm^{-1} . Содержание общей серы в жидких продуктах десульфуризации определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализатора серы АСЭ-2 по методике ASTM D4294. Содержание мышьяка и хлора определяли методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на приборе ARL Perform'x Sequential XFR. Состав жидких продуктов реактивной адсорбционной десульфуризации анализировали газожидкостной хроматографией с использованием газожидкостного хроматографа Кристалл-Люкс 4000М, оборудованного пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol TM Supelco (50 м × 0.25 мм) с программируемым нагревом. Хроматограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения NetChrom 2.1. Состав продуктов реакции деструкции сульфонов и контроль чистоты модельных смесей осуществляли методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором на хроматографе “Кристалл-2000М”, колонка – Zebron L = 30 м, d = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100°C до 250°C. Хроматограммы записывались и анализировались на компьютере с использованием программы Хроматэк Аналитик 1.5. Концентрация определялась по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов (в мас. %) относительно внутреннего стандарта.

Условия проведения анализа реакционной смеси до и после окисления:

- газ-носитель: азот ($p = 60$ кПа), объемная скорость потока 54.8 $cm^3/мин$;
- начальная температура колонки 150°C;
- температура инжектора 150°C;
- температура детектора 300°C;
- скорость нагрева колонки 20°C/мин;

Фракционный состав жидких продуктов деструкции сульфонов определяли с помощью газового хроматографа Хромос GX-1000 с пламенно-ионизационным детектором по методике, являющейся аналогом метода «имитированной дистилляции» [191]. Колонка RESTEK MXT-2887, $l = 10$ м, $d = 0.53$ мм. Параметры проведения имитированной дистилляции представлены в табл. 18. Газ-носитель – гелий. Объем пробы 1 мкл. Фракционный состав жидких продуктов определяли с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows. Обсчет хроматограмм проводился в автоматическом режиме. На основании полученных данных по содержанию фракций 40–200°C, 200–350°C, 350+°C в жидких продуктах.

Таблица 18. Параметры проведения имитированной дистилляции

| Расход газов, мл/мин | Гелий | Водород | Воздух |
|---------------------------------|--------|--------------------------------------|--------|
| | | 42 | 25 |
| Температурная программа колонок | | Испаритель: 370°C Детектор: 370°C | |
| 35°C | 1 мин | | |
| нагрев 20°C/мин | | | |
| 340°C | 15 мин | | |

Анализ углеводородов проводили с помощью двумерной газовой хроматографии с параллельным детектированием на времяпролётном масс-спектрометре и пламенно-ионизационном детекторе (GC×GC-TOFMS-FID) на приборе Leco Pegasus® GC-HRT 4D. Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью, разделителем потоков и пламенно-ионизационным детектором, двухстадийный криомодулятор, времяпролётный масс-анализатор Leco Pegasus 4D. Хроматографическое разделение проводили по общепринятой методике [188]. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения CromaTOF (Leco).

4. Обсуждение результатов²

4.1. Синтез мезопористых материалов для адсорбционно-каталитических систем

4.1.1. Материал MCM-41

Мезопористый материал MCM-41 (Mobil Composite Material №41) открыт в 1992 году исследователями из компании Mobil. Материал MCM-41, характеризуется гексагональным расположением одномерных пор, диаметром от 2.0 до 6.5 нм, с узким распределением по размерам, высокой удельной площадью поверхности (700–1100 м²/г), большим объемом пор и термостабильностью [192]. Он обладает уникальными текстурными характеристиками и регулируемой гидрофобностью, поэтому MCM-41 может использоваться в качестве адсорбента или носителя катализатора. В настоящей работе материал MCM-41 синтезировали гидротермальным способом с использованием тетраэтилортосиликата и затем охарактеризовали физико-химическими методами анализа.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, синтезированный материал MCM-41 характеризуется высокими значениями удельной площади поверхности и объема пор (табл. 19). Упорядоченная структура пор мезопористого материала MCM-41 подтверждается наличием на рентгенограмме (рис. 27) трех максимумов при $2\theta = 1-6^\circ$, которые являются типичными для материалов с гексагональной мезопористой структурой дальнего порядка. Упорядоченность мезопористой структуры и определенный на основе адсорбции-десорбции азота размер пор также подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии (рис. 28).

Таблица 19. Структурные характеристики материала MCM-41

| Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), м ² /г | Объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г | Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм |
|--|---|---------------------------------------|
| 849 | 0.86 | 2.6 |

² При работе над данным разделом работы использованы материалы следующих публикаций автора, в которых отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

1) E. Karakhanov, A. Akopyan, O. Golubev, A. Anisimov, A. Glotov, A. Vutolkina, A. Maximov. Alkali earth catalysts based on mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for sulfone removal from middle distillates // ACS Omega. – 2019. – V. 4. – № 7. – P. 12736–12744.

2) О.В. Голубев, Х. Чжоу, Э.А. Караханов. Реактивная адсорбционная десульфуризация дибензотиофена в присутствии мезопористых адсорбентов // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. – № 5. – С. 580–589.

3) E. Naranov, O. Golubev, K. Zhanaveskin, A. Guseva, P. Nikulshin, Y. Kolyagin, A. Maximov, E. Karakhanov. Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // ACS Omega. – V. 5. – № 12. P. – 6611–6618.

4) О.В. Голубев, С.В. Егазарьянц, Д.В. Матевосян, Е.Р. Наранов, А.Л. Максимов, Э.А. Караханов. Разработка состава катализаторов защитного слоя для удаления соединений хлора из дизельных фракций // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 12. – С. 1778–1783.

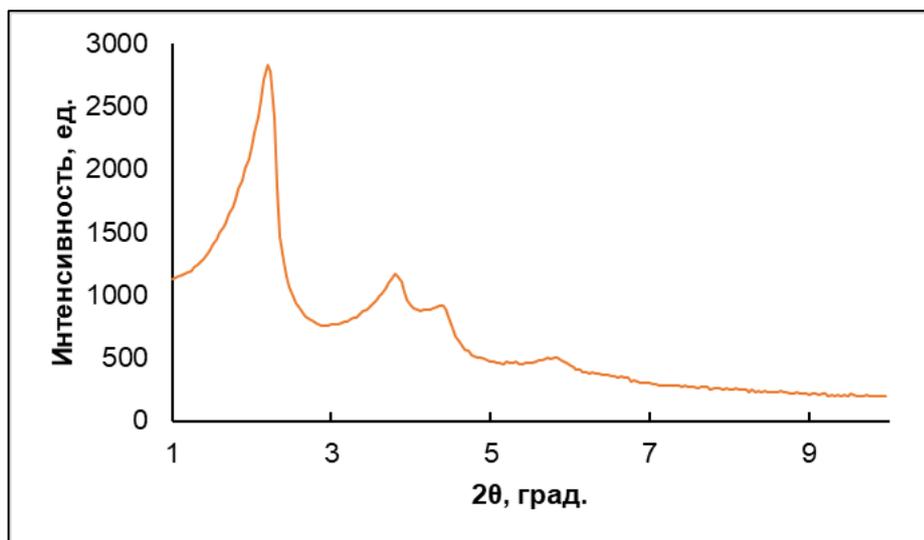


Рисунок 27. Малоугловая рентгенограмма синтезированного материала MCM-41

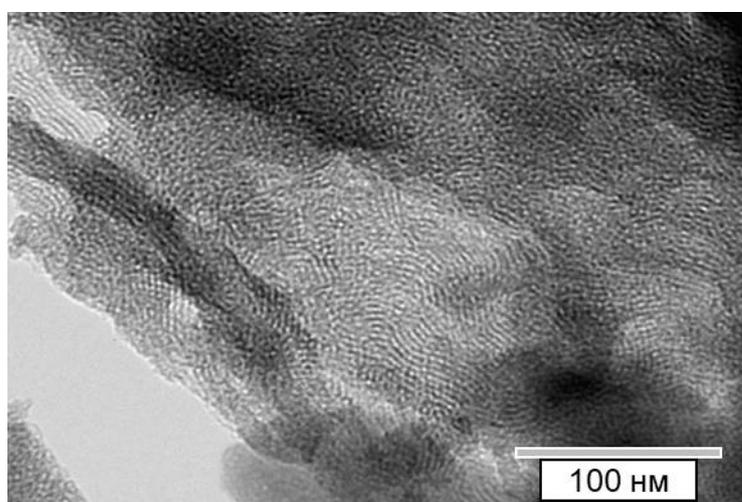


Рисунок 28. Микрофотография образца мезопористого материала MCM-41

4.1.1. Материал SBA-15

Материалы типа SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) получили с использованием высокомолекулярного соединения Pluronic P123 в качестве темплата. Данное соединение представляет собой триблок-сополимер этилен- и пропиленоксида $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ с молекулярной массой около 5800 г/моль.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, средний диаметр пор превышает более чем в два раза аналогичную характеристику у MCM-41 (табл. 20). Величина диаметра пор согласуется с рассчитанным значением, определенным исходя из микрофотографий образца (рис. 29).

Таблица 20. Структурные характеристики материала SBA-15

| Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), м ² /г | Объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г | Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм |
|--|---|---------------------------------------|
| 694 | 0.6 | 5.5 |



Рисунок 29. Микрофотография образца мезопористого материала SBA-15

Методом рентгенофазового анализа подтверждали упорядоченную мезопористую структуру материала (рис. 30). Сигнал в области $2\theta = 0.8^\circ$, фиксируемый на рентгенограмме, свидетельствует о наличии упорядоченной структуры и соответствует межплоскостному расстоянию 5.8 нм.

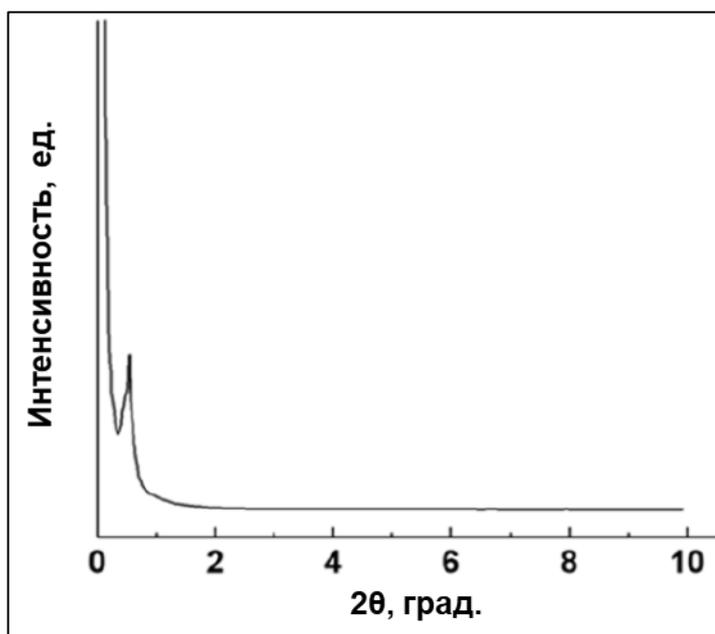


Рисунок 30. Малоугловая рентгенограмма синтезированного материала SBA-15

4.1.1. Материал MCF

Материал MCF (Mesoporous Cellular Foam) относится к новому классу мезопористых кремниевых материалов [193]. Характерной особенностью является трехмерная структура с широкими порами (вплоть до 50 нм), гидротермальная устойчивость [194]. Трехмерная 3D структура, а также больший размер пор по сравнению с материалами MCM-41 и SBA-15, способствуют повышению характеристик адсорбции при использовании в качестве носителя, так как они обеспечивают лучшую диффузию реагентов и продуктов. Это позволяет преодолевать ограничения массопереноса во многих реакциях [195]. Синтез материала MCF проводится темплатным способом с использованием микроэмульсии вода-блок-сополимер Pluronic P123-мезитилен (1,3,5-триметилбензол).

Синтезированный мезопористый материал MCF обладает более низким значением $S_{уд}$, а также характеризуется более широкими порами (табл. 21). На микрофотографиях мезопористого оксида кремния MCF (рис. 31) можно отметить структуру материала, которая отличается от упорядоченной системы пор, присущей материалам MCM-41 и SBA-15. Материал MCF обладает губчатой структурой, состоящей из сферических ячеек, соединенных окнами размерами 5–20 нм. Это достигается использованием в качестве темплатирующей системы смеси мезитилена и триблок-сополимера Pluronic P123. Данная структура хорошо согласуется с известной из литературных данных.

Таблица 21. Структурные характеристики материала MCF

| Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), м ² /г | Объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г | Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм |
|--|---|---------------------------------------|
| 418 | 1.6 | 14.2 |

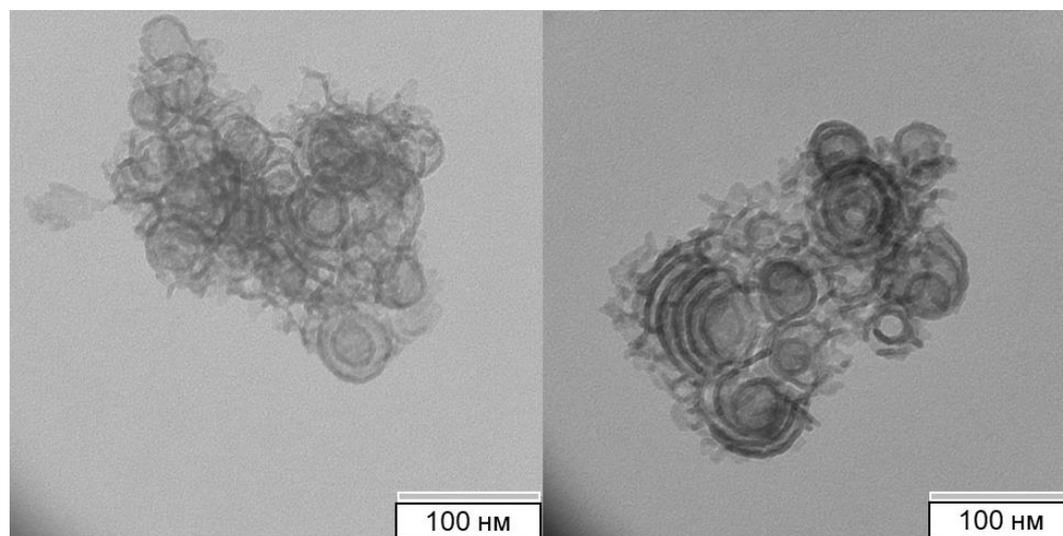


Рисунок 31. Микрофотографии мезопористого материала MCF

4.2. Исследование каталитической деструкции сульфонов на адсорбционно-каталитических системах

Синтезированные материалы MCM-41 и Al-MCM-41 использовали в качестве носителей адсорбционно-каталитических систем для процесса деструкции сульфонов, образующихся в результате окислительного обессеривания топлив. В составе прямогонных дизельных фракций, а также фракций, полученных в результате вторичных процессов нефтепереработки, содержится большое количество замещенных конденсированных тиофенов [196]. Типичным представителем таких соединений является дибензотиофен и его производные. Молекулы бензотиофена, дибензотиофена, и дибензилсульфида устойчивы к гидрированию ввиду стерических затруднений, поэтому данные соединения были выбраны в качестве модельных в реакции окисления до сульфонов.

Образцы адсорбционно-каталитических систем были приготовлены методом пропитки носителя растворами солей Mg, Ca и Zn. После сушки и прокаливания, полученные системы были охарактеризованы методами атомно-абсорбционного анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 14–15). Установлено, что мезопористая структура не претерпевает существенных изменений после нанесения оксида металла на образец, снижение удельной площади поверхности свидетельствовало о включении металлов внутрь пор.

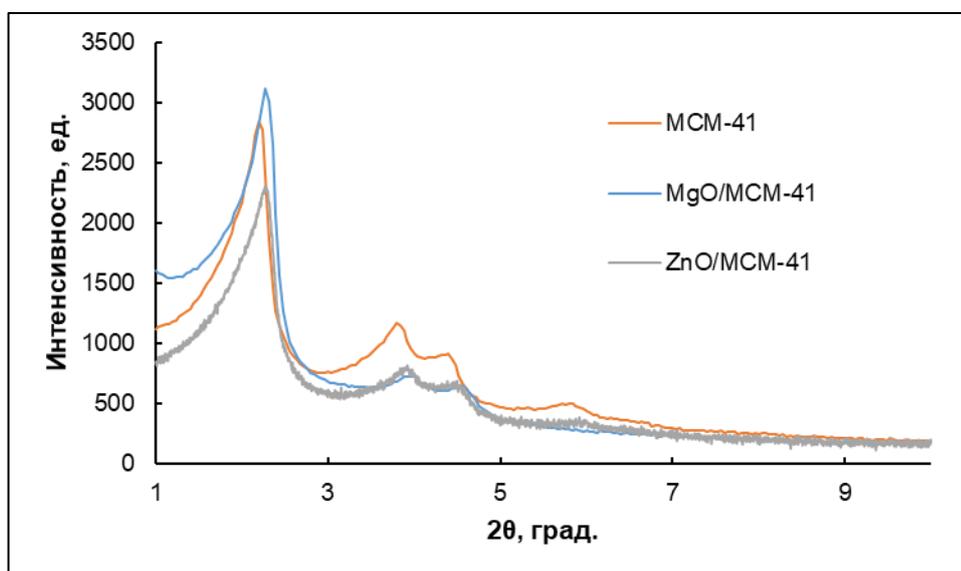


Рисунок 32. Малоугловые рентгенограммы материала MCM-41 и адсорбционно-каталитических систем на его основе

Состав фаз нанесенных образцов был исследован методом рентгенофазового анализа (рис. 32). При нанесении металлов, характеристические для мезопористых материалов сигналы при $2\theta = 1-6^\circ$ фиксируются на рентгенограмме, что свидетельствует о сохранении упорядоченной гексагональной структуры материала MCM-41. При рассмотрении рентгенограмм в области $2\theta = 10-90^\circ$, отмечается широкое гало, соответствующее аморфной фазе оксида кремния (рис. 33). При этом, фазы оксидов магния и цинка не наблюдаются, что дает

основание предполагать о рентгеноаморфных свойствах частиц. Данный факт может быть связан с равномерным распределением нанесенных металлов по поверхности мезопористого материала MCM-41.

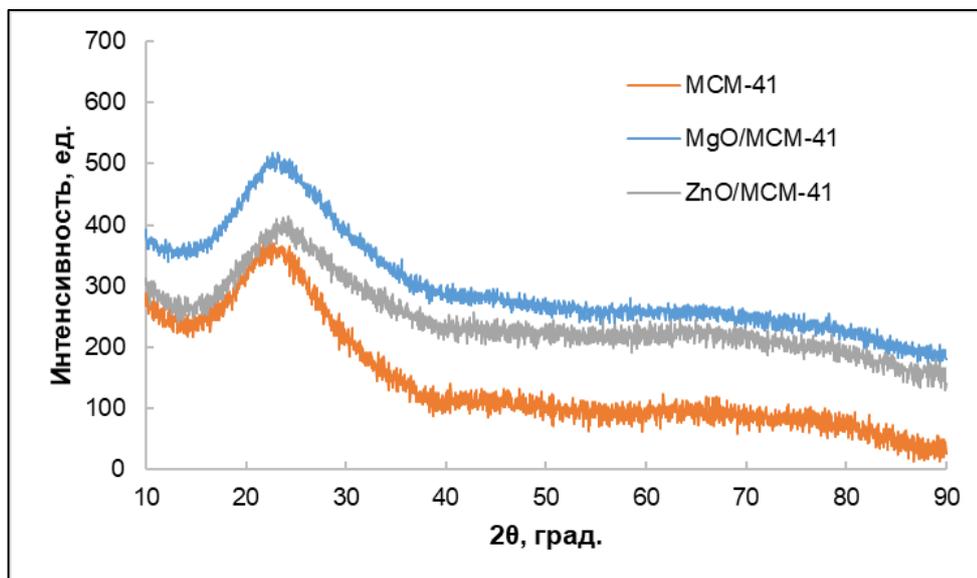


Рисунок 33. Рентгенограммы материала MCM-41 и адсорбционно-каталитических систем на его основе

Наличие упорядоченной пористой структуры также наглядно подтверждается микрофотографиями образцов, снятых методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 34)

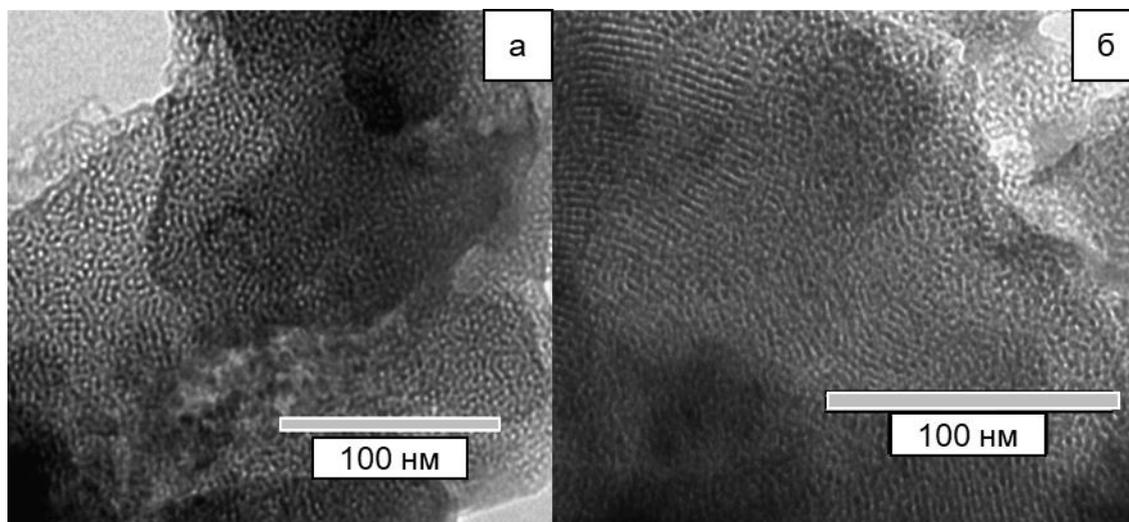


Рисунок 34. Микрофотографии образцов (а) CaO/MCM-41 и (б) MgO/MCM-41

На микрофотографиях отчетливо видны параллельные каналы мезопор, расстояние между каналами составляет около 3 нм и согласуется с данными низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Таким образом, установлено, что мезопористая структура не претерпевает существенных изменений после нанесения оксида металла на мезопористый материал.

4.2.1. Деструкция модельных субстратов в замкнутой системе

Эксперименты по термической и каталитической деструкции модельных соединений – сульфонов дибензотиофена, бензотиофена и дибензилсульфона, а также исследование закономерностей их превращения в зависимости от различных параметров реакции проводили в замкнутой системе в стационарном реакторе – стальном автоклаве с программируемым нагревом и снабженным перемешивающим устройством.

4.2.1.1. Термокatalитическая деструкция сульфона дибензотиофена

В качестве холостого эксперимента, провели исследование термической деструкции сульфона дибензотиофена (в отсутствие катализатора). Эксперимент проводили при температурах 300–400°C с шагом 50°C. Установлено (табл. 22), что при температурах до 350°C включительно, вещество является стабильным, однако при достижении температуры 400°C и выше, начинает разлагаться. Резкое снижение количества сульфона при 450°C наиболее вероятно связано с протеканием процессов термического крекинга компонента растворителя (гексадекан) с выделением водорода, вследствие чего в закрытой системе происходит восстановление сульфона дибензотиофена до исходного дибензотиофена. Данное предположение подтвердили методом газовой хроматографии (рис. 35). На хроматограмме присутствует пик с характерным для дибензотиофена временем удерживания (7.01–7.03), а также пики, соответствующие более легким по сравнению с гексадеканом представителям класса n-алканов, образующихся в результате разрыва углеводородных связей в молекуле гексадекана.

Таблица 22. Результаты термической деструкции сульфона дибензотиофена. Условия: температура 300–400°C, объем сырья 4 см³, время реакции 3 ч

| Температура | Конверсия сульфона дибензотиофена, % |
|-------------|--------------------------------------|
| 300°C | 0 |
| 350°C | 0 |
| 400°C | 20 |
| 450°C | 100 |

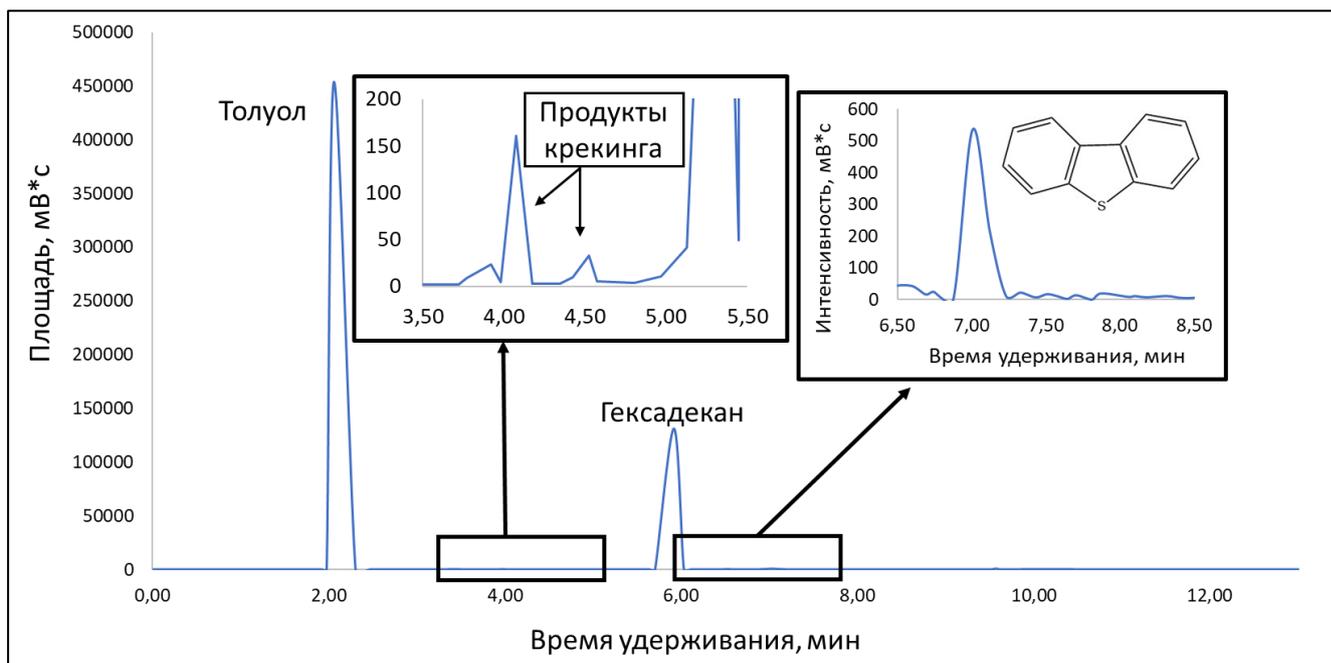


Рисунок 35. Хроматограмма смеси продуктов реакции термической деструкции сульфона дибензотиофена при 400°C. Условия проведения хроматографического разделения: колонка – Zebtron, L = 30 м, d = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100°C до 250°C

Исследование термокаталитической деструкции сульфона дибензотиофена проводили с использованием полученных адсорбционно-каталитических систем MgO/MCM-41, CaO/MCM-41 и ZnO/MCM-41 в течение трех часов при температурах 300–400°C с шагом 50°C. При исследовании влияния температуры реакции на процесс деструкции, установлено, что с увеличением температуры уменьшается количество сульфона, вместе с этим, установлено присутствие дибензотиофена среди продуктов реакции. Как следует из результатов эксперимента (рис. 36), при повышении температуры реакции до 400°C, степень образования дибензотиофена резко повышается, причем в присутствии образца ZnO/MCM-41, доля дибензотиофена среди продуктов наибольшая.

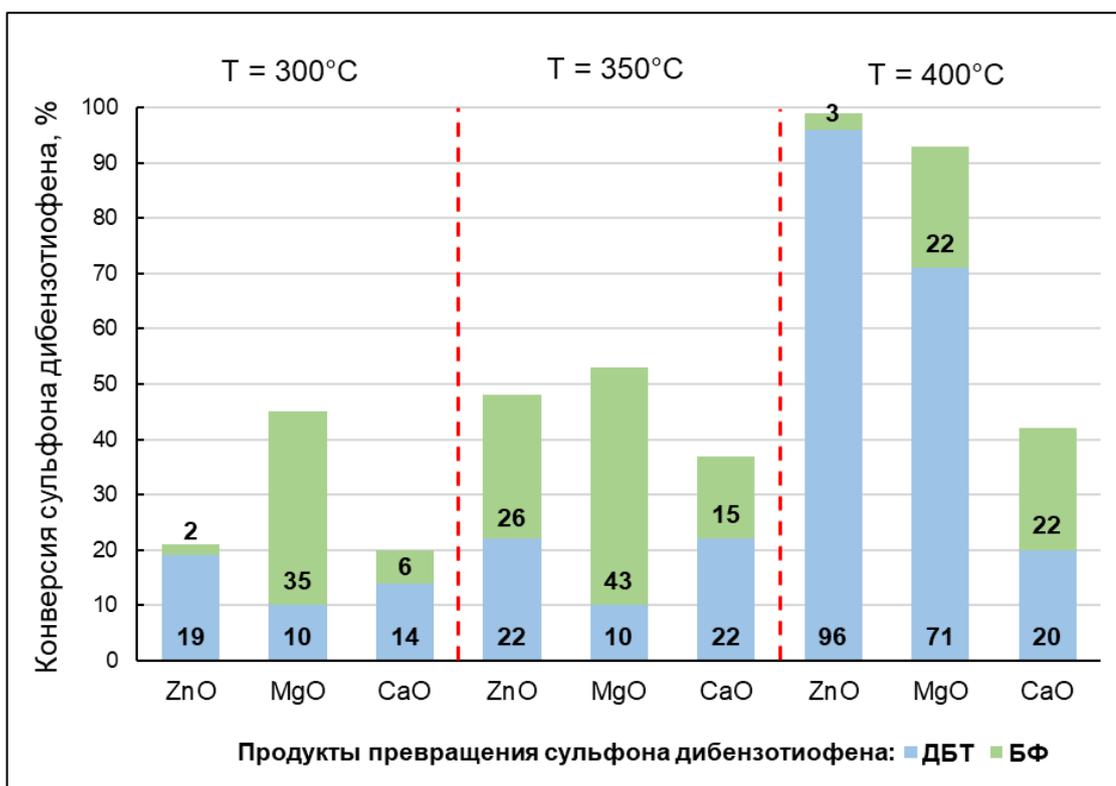


Рисунок 36. Конверсия сульфона дибензотиофена при варьировании температуры процесса деструкции. Условия реакций: температура 300–400°C, объем сырья 4 см³, m(кат.) = 0.1 г, время реакции 3 ч. (ДБТ – дибензотиофен, БФ – бифенил)

В результате эксперимента по варьированию продолжительности процесса деструкции сульфона дибензотиофена выявлено, что с увеличением продолжительности реакции повышается его конверсия. Степень образования дибензотиофена значительно увеличивается в присутствии образца ZnO/MCM-41 – до 56% после реакции в течение 6 часов (рис. 37). В присутствии образца MgO/MCM-41 происходит незначительное увеличение выхода как целевого продукта – бифенила, так и побочного – дибензотиофена. Следует отметить, что образец, содержащий CaO, приводил к несколько более сниженному содержанию бифенила в продуктах реакции и повышенному содержанию дибензотиофена, в сравнении с образцом MgO/MCM-41. При исследовании влияния соотношения катализатора к сырью установлено, что с увеличением количества добавляемого катализатора повышается степень превращения сульфона (рис. 38). Высокую эффективность продемонстрировал образец на основе оксида магния. При использовании 0.2 г удалось достичь удаления сульфона на 80% с низким количеством образующегося дибензотиофена.

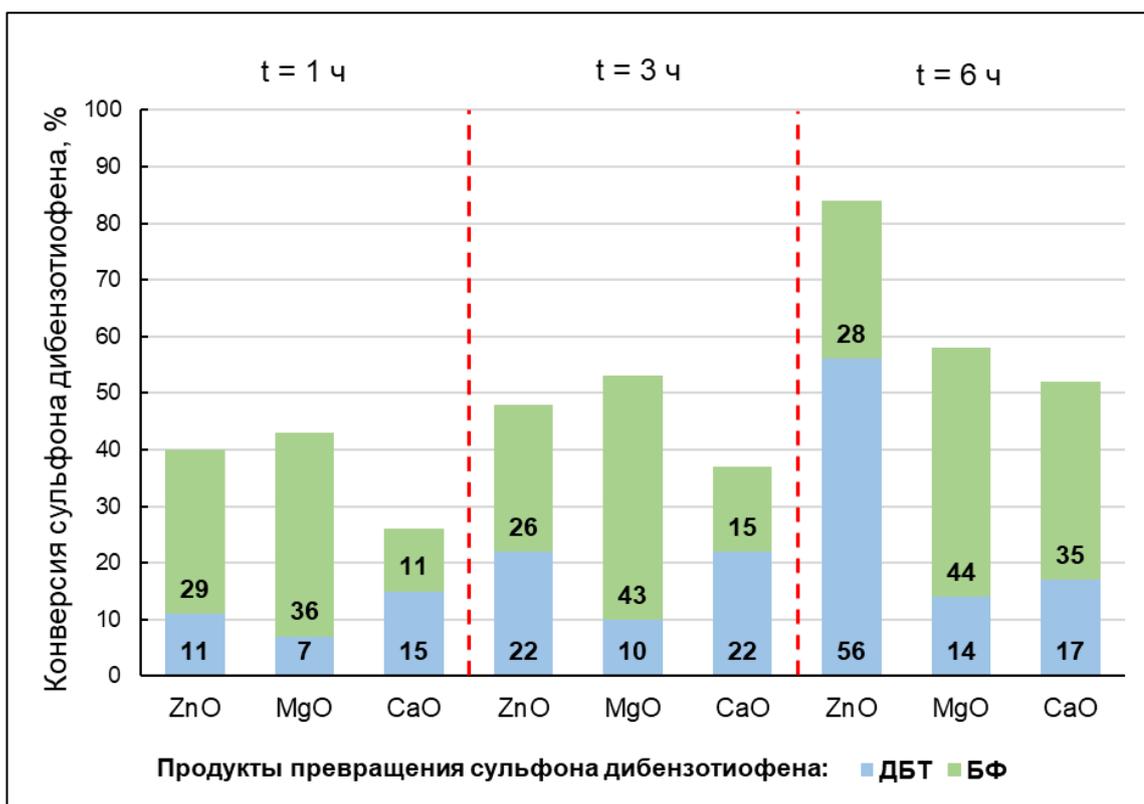


Рисунок 37. Конверсия сульфона дибензотиофена при варьировании продолжительности процесса деструкции. Условия реакций: температура 350°C, объем сырья 4 см³, m(кат.) = 0.1 г, время реакции 1–6 ч

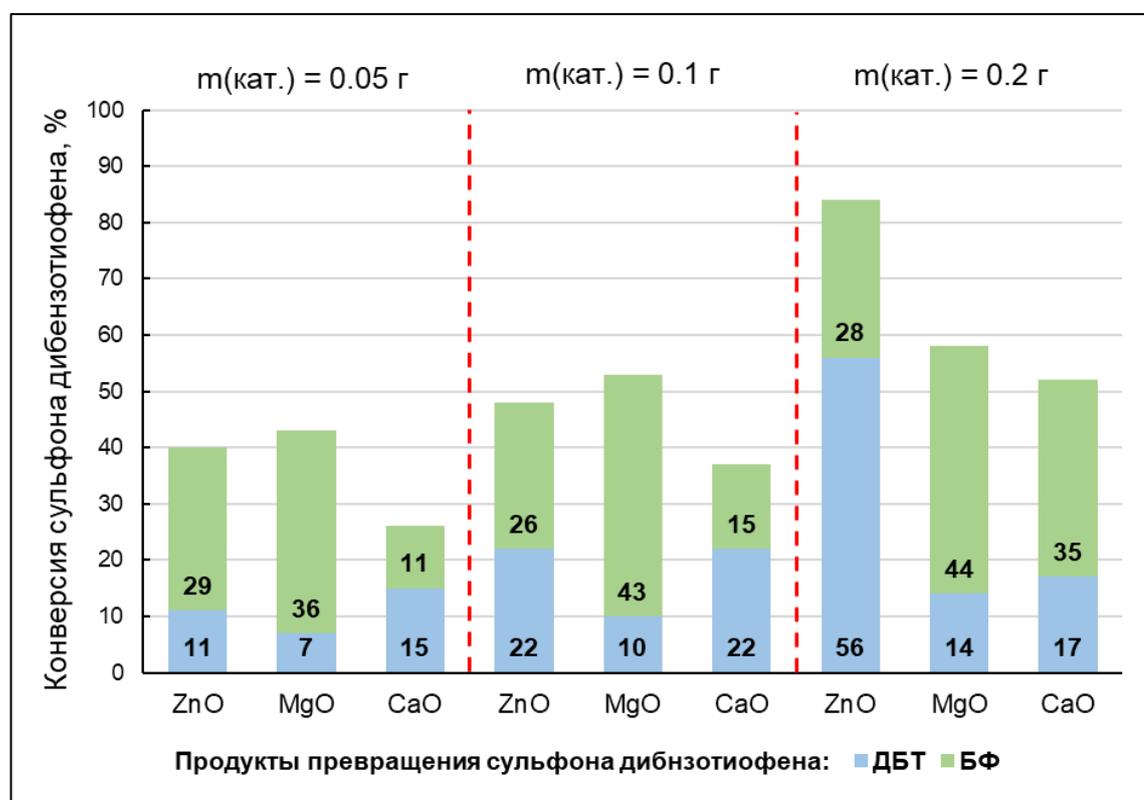


Рисунок 38. Конверсия сульфона дибензотиофена при варьировании количества добавляемого катализатора. Условия реакций: температура 350°C, объем сырья 4 см³, время реакции 3 ч

Состав смеси продуктов был исследован с применением метода хромато-масс-спектрометрии. Данным методом (рис. 39) подтверждено высокое содержание дибензотиофена в продуктах реакции с применением образца ZnO/MCM-41, а также крайне низкое содержание бифенила, что свидетельствует о направлении процесса деструкции сульфона дибензотиофена в сторону образования исходного соединения. В присутствии образца MgO/MCM-41 процесс деструкции протекает в большей степени в направлении образования бифенила (рис. 40). Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что адсорбционно-каталитические системы с оксидом магния, нанесенным на MCM-41, более активны в процессе деструкции сульфона дибензотиофена до бифенила, в то время как ZnO/MCM-41 в большей степени направляет реакцию в сторону образования исходного соединения – дибензотиофена.

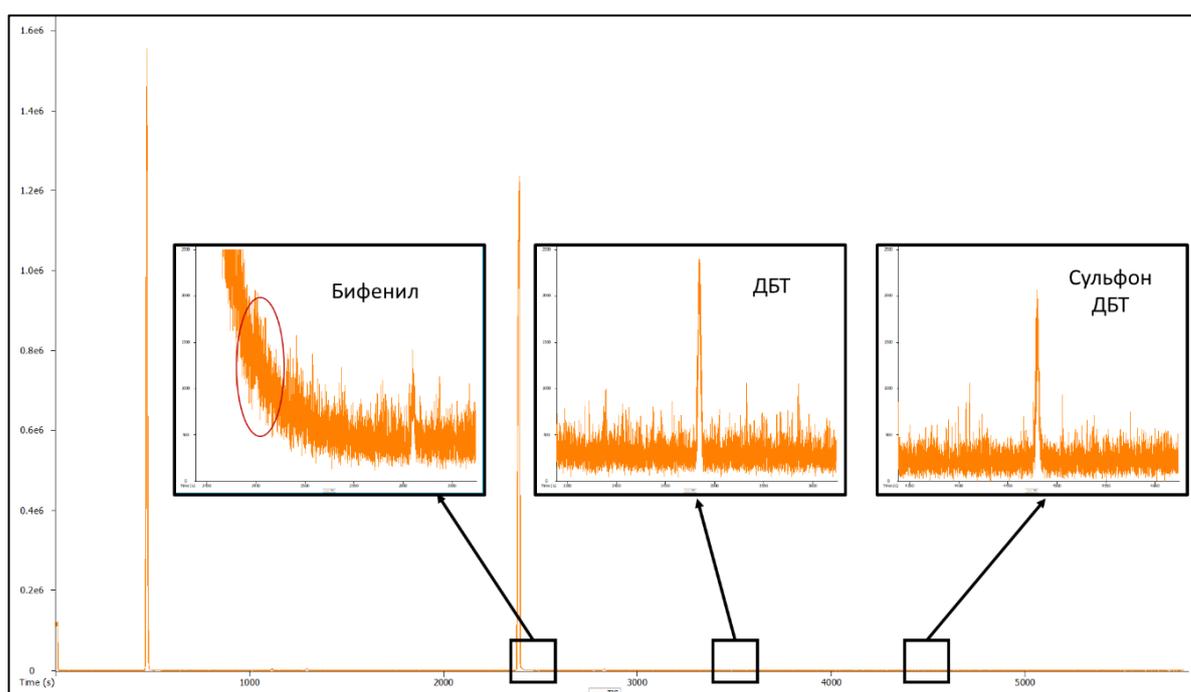


Рисунок 39. Хроматограмма смеси продуктов реакции деструкции сульфона дибензотиофена в присутствии образца ZnO/MCM-41. Условия хроматографического разделения: Колонка 1 – полярная, фаза Rxi-17Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), колонка 2 – неполярная, фаза Rxi-5Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм), линия до масс-детектора (0.6 м × 0.10 мм). Температурный режим 1-й печи: начальная температура 40°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, выдержка 5 минут. Температура 2-й печи поддерживается на 6°C выше, чем температура 1-й печи. *ДБТ* – дибензотиофен

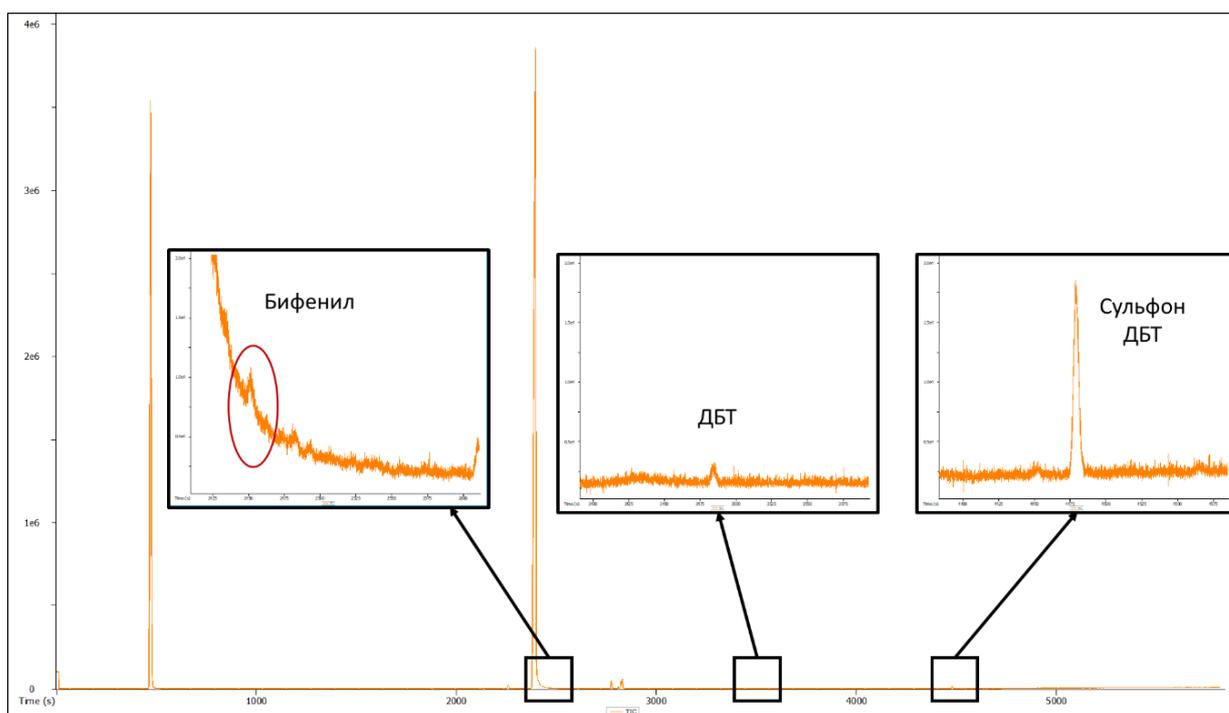


Рисунок 40. Хроматограмма смеси продуктов реакции деструкции сульфона дибензотиофена в присутствии образца MgO/MCM-41. Условия хроматографического разделения: Колонка 1 – полярная, фаза Rxi-17Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), колонка 2 – неполярная, фаза Rxi-5Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм), линия до масс-детектора (0.6 м × 0.10 мм). Температурный режим 1-й печи: начальная температура 40°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3°C/мин до 320°C, выдержка 5 минут. Температура 2-й печи поддерживается на 6°C выше, чем температура 1-й печи. *ДБТ* – дибензотиофен

4.2.1.2. Термокаталитическая деструкция сульфона бензотиофена

Термокаталитическую деструкцию сульфона дибензотиофена проводили с использованием образца MgO/MCM-41 как системы, проявившей наиболее высокую активность в деструкции сульфона дибензотиофена до бифенила. Согласно табл. 23, конверсия сульфона бензотиофена с увеличением температуры со 100°C до 150°C повышается на 8%. Согласно газовой хроматографии, продукта восстановления сульфона – исходного бензотиофена – не наблюдалось в продуктах реакции.

Таблица 23. Конверсия сульфона бензотиофена с применением MgO/MCM-41 при варьировании температуры процесса деструкции. Условия реакций: температура 100–150°C, объем сырья 4 см³, m(кат.) = 0.1 г, время реакции 3 ч

| Температура, °C | Конверсия сульфона бензотиофена, % |
|-----------------|------------------------------------|
| 100 | 61 |
| 150 | 69 |

При варьировании продолжительности реакции деструкции сульфона бензотиофена, установлено, что степень удаления сульфона растет с увеличением продолжительности эксперимента (рис. 41). Аналогичная тенденция проявляется при увеличении количества образца адсорбционно-каталитической системы (рис. 42). Интересно, что с увеличением времени реакции, уменьшается различие в конверсии при температурах 100°C и 150°C. Вследствие различия размеров молекул сульфона дибензотиофена и сульфона бензотиофена, диффузионные ограничения имеют меньшее влияние для последнего, что способствует более эффективной доставке субстрата до активных центров.

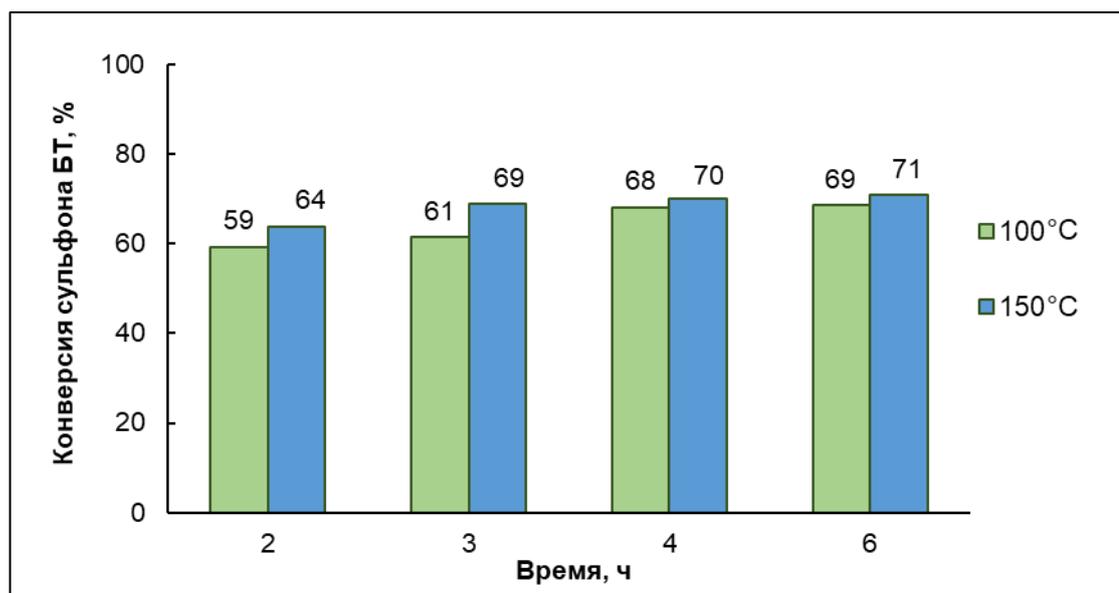


Рисунок 41. Результаты термокаталитической деструкции сульфона бензотиофена с применением MgO/MCM-41 при варьировании продолжительности процесса при температуре 100°C и 150°C

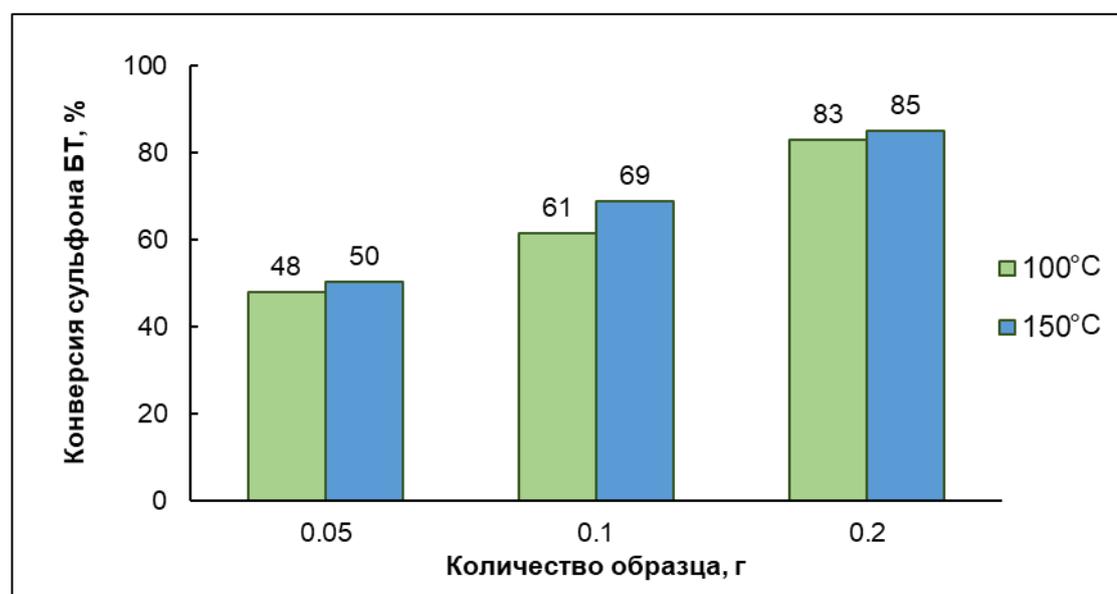


Рисунок 42. Результаты термокаталитической деструкции сульфона бензотиофена при варьировании количества добавляемого образца MgO/MCM-41 при температуре 100°C и 150°C

4.2.1.3. Термокаталитическая деструкция дибензилсульфона

По результатам некаталитической деструкции дибензилсульфона (табл. 17), исследование деструкции в присутствии адсорбционно-каталитической системы MgO/MCM-41 проводили при температурах 150°C и 200°C. Показано, что с увеличением температуры степень удаленного сульфона значительно повышается (табл. 24). При варьировании продолжительности реакции установлено, что с увеличением времени, прирост активности адсорбционно-каталитической системы незначителен (рис. 43).

Таблица 24. Конверсия сульфона бензотиофена с применением MgO/MCM-41 при варьировании температуры процесса деструкции. Условия реакций: температура 150–200°C, объем сырья 4 см³, m(кат.) = 0.1 г, время реакции 3 ч

| Температура, °C | Конверсия сульфона бензотиофена, % |
|-----------------|------------------------------------|
| 150 | 46 |
| 200 | 66 |

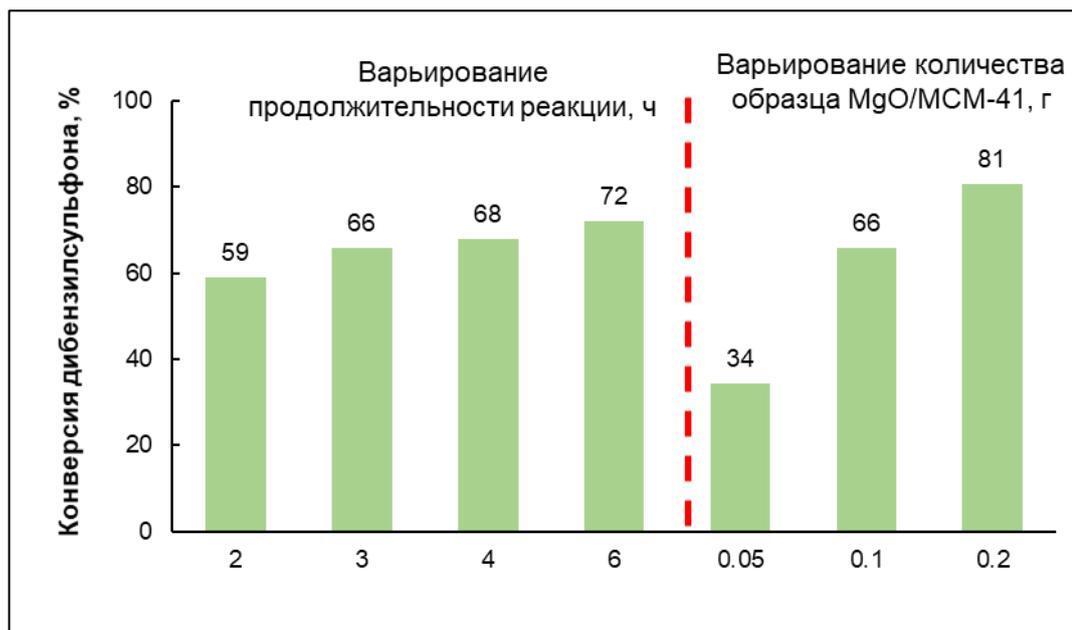


Рисунок 43. Результаты термокаталитической деструкции дибензилсульфона с применением MgO/MCM-41 при варьировании продолжительности реакции и количества добавляемого образца при температуре 200°C

В данном разделе работы в стационарном реакторе в замкнутой системе были рассмотрены основные термические и термокаталитические закономерности процесса деструкции трех окисленных сернистых соединений. Подобраны оптимальные условия для термокаталитической деструкции окисленных сернистых соединений: количество добавляемого образца 0.1 г, продолжительность реакции в стационарной системе 3 часа, температура 150°C для сульфона бензотиофена, 200°C для дибензилсульфона, 350°C для сульфона дибензотиофена.

Установлено, что реакционная способность в процессе деструкции увеличивается в ряду сульфон бензотиофена > дибензилсульфон > сульфон дибензотиофена.

4.2.2. Исследование процесса деструкции сульфонов в проточной системе

Ограничение по конверсии сульфона до бифенила может быть связано с тем, что удаление из системы образующегося SO_2 с целью смещения равновесия в сторону продуктов реакции в замкнутой системе не осуществлялось. При использовании проточной системы возможно выведение оксида серы из реактора, так и рецикл жидких продуктов для достижения оптимальных значений конверсии.

4.2.2.1. Исследование каталитической деструкции сульфонов в модельных смесях

Деструкция сульфона бензотиофена. Деструкцию модельной смеси сульфона бензотиофена проводили в проточной системе при температурах 150°C и 180°C и постоянной скорости подачи сырья 0.1 мл/мин с использованием 0.5 г образца MgO/MCM-41 (объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 5 ч^{-1}). Пробу отбирали каждые 30 мин и определяли содержание серы. Изменение содержания серы в продукте деструкции представлено на рис. 44. На начальном участке кривой наблюдается резкое снижение концентрации серы в продукте, что обусловлено адсорбцией субстрата в поры носителя. Затем адсорбированные соединения вымываются потоком свежего сырья, о чем свидетельствует увеличение содержания серы в пробе. При проведении процесса деструкции модельной смеси сульфона бензотиофена при температуре 150°C и 180°C удалось снизить содержание серы в пробе на 33% и 48% , соответственно.

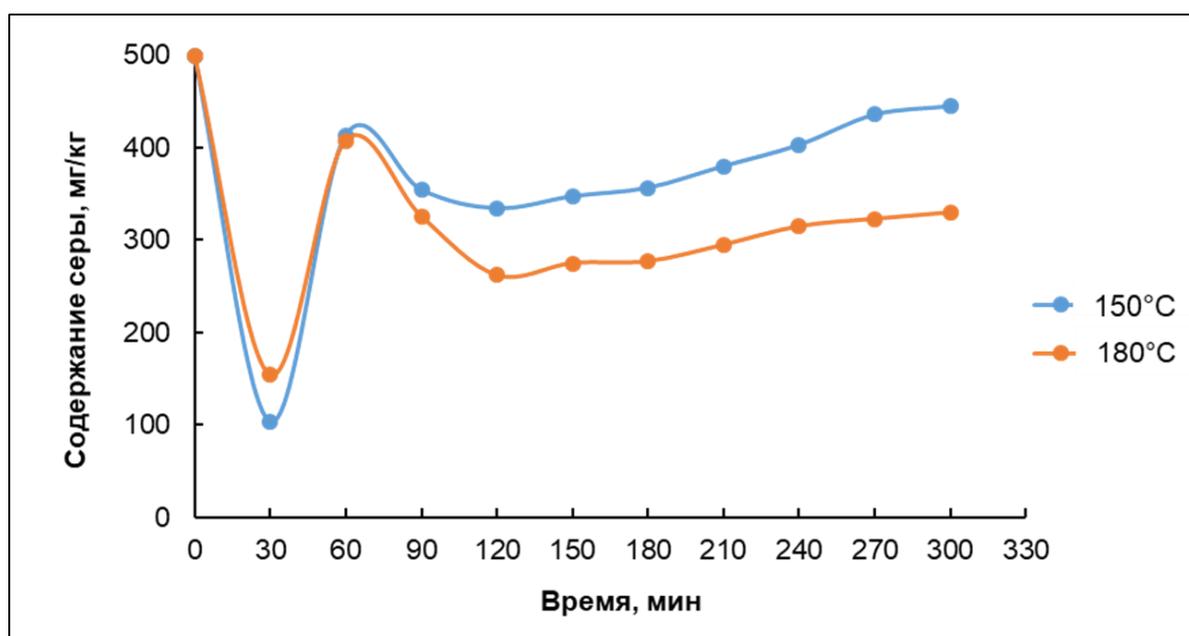


Рисунок 44. Кинетическая кривая деструкции модельной смеси сульфона бензотиофена с использованием образца MgO/MCM-41 . Условия реакции: температура 150°C и 180°C , ОСПС = 5 ч^{-1}

При проведении процесса деструкции в стационарном реакторе и в проточном реакторе при 150°C степень удаления сульфона бензотиофена достигала 69% и 33%, соответственно. Данное различие в результатах можно объяснить адсорбцией субстрата в поры носителя, а также большим временем контакта порции сырья с катализатором в случае стационарного реактора. Методом газовой хроматографии в пробе был определен целевой продукт – этилбензол, что свидетельствует о протекании реакции по направлению деструкции сульфона (рис. 45).

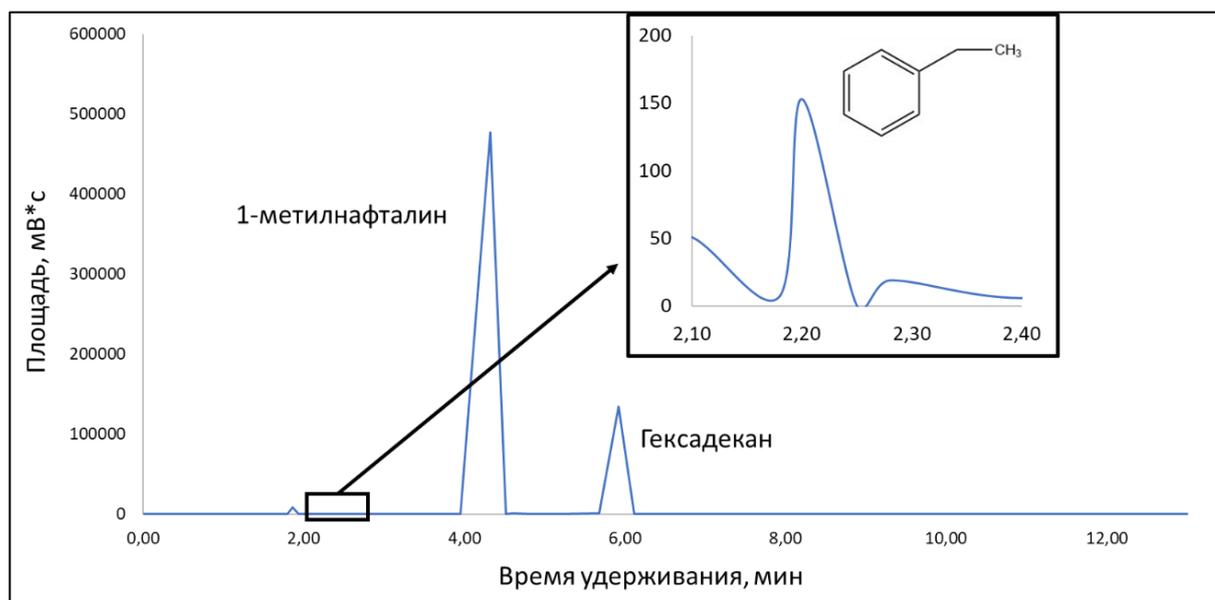


Рисунок 45. Хроматограмма смеси продуктов реакции каталитической деструкции сульфона бензотиофена при 180°C. Условия проведения хроматографического разделения: колонка – Zebron, L = 30 м, d = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100°C до 250°C

Деструкция дибензилсульфона. Исследование каталитической деструкции модельной смеси дибензилсульфона в проточной системе проводили при температуре 200°C, постоянной скорости подачи сырья 0.1 мл/мин с использованием 0.5 г образца MgO/MCM-41 (объемная скорость подачи сырья 5 ч⁻¹). Удалось достичь снижения содержания сульфона на 51%. Кинетическая кривая (рис. 46) деструкции дибензилсульфона схожа с кривой каталитической деструкции сульфона бензотиофена. Отмечено, что на начальном участке кривой явление адсорбции-десорбции субстрата в поры носителя выражено в меньшей степени. Предположительно, при данной температуре, процесс десорбции дибензилсульфона протекает значительно быстрее. Методом газовой хроматографии в пробах был определен целевой продукт – толуол и установлено отсутствие исходного соединения – дибензилсульфида, что свидетельствует о протекании процесса деструкции в открытой системе (рис. 47).

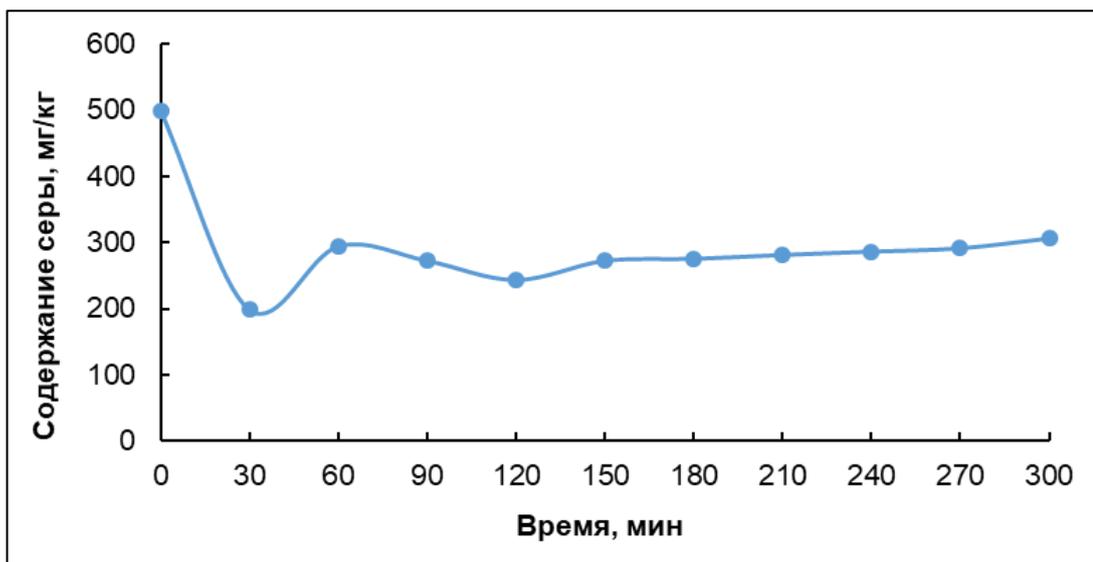


Рисунок 46. Кинетическая кривая деструкции модельной смеси дибензилсульфона с использованием катализатора MgO/MCM-41. Условия реакции: температура 220°C, ОСПС = 5 ч⁻¹

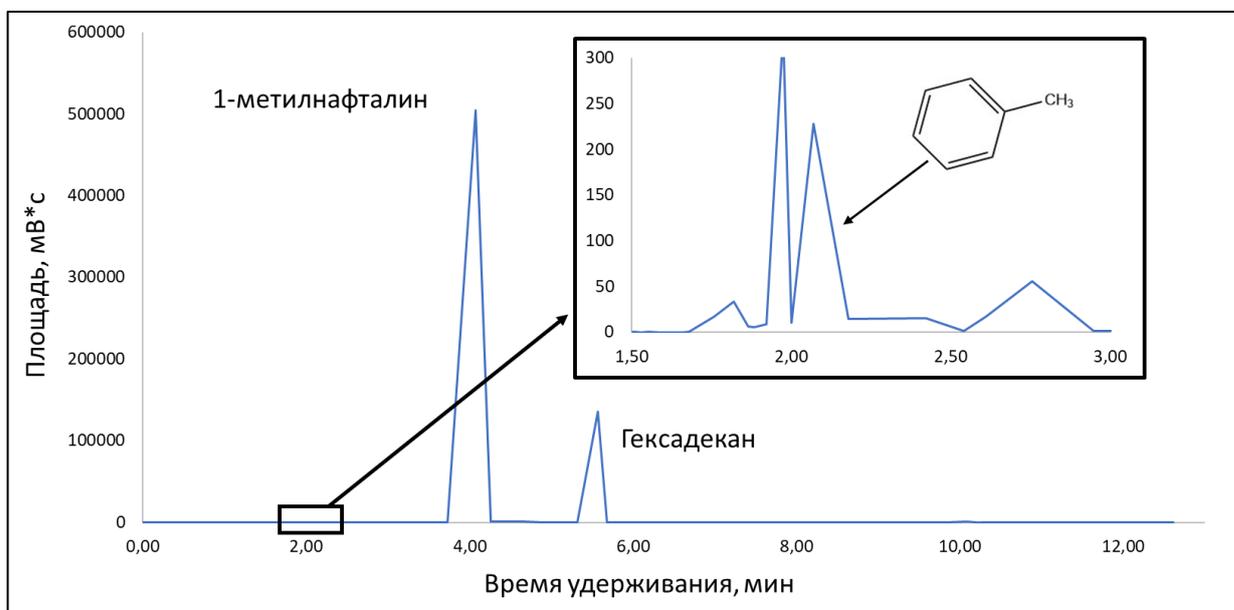


Рисунок 47. Хроматограмма смеси продуктов реакции каталитической деструкции дибензилсульфона при 200°C. Условия проведения хроматографического разделения: колонка – Zebtron, L = 30 м, d = 0.32 мм, жидкая фаза ZB-1, при программировании температуры от 100°C до 250°C

4.2.2.2. Исследование деструкции сульфонов в окисленной дизельной фракции

Для исследования деструкции сульфонов в реальном сырье, предварительно окисляли прямогонную дизельную фракцию с помощью окислительной системы пероксид водорода-муравьиная кислота. В качестве опыта сравнения проводили эксперимент при рабочей температуре процесса (300°C и 400°C) в отсутствие катализатора. Продукт десульфуризации отправляли на рецикл до установления стационарных условий процесса. Установлено, что в

интервале температур от 300°C до 400°C снижение содержания серы в результате некаталитической термодеструкции сульфонов составляет 20% (рис. 48).

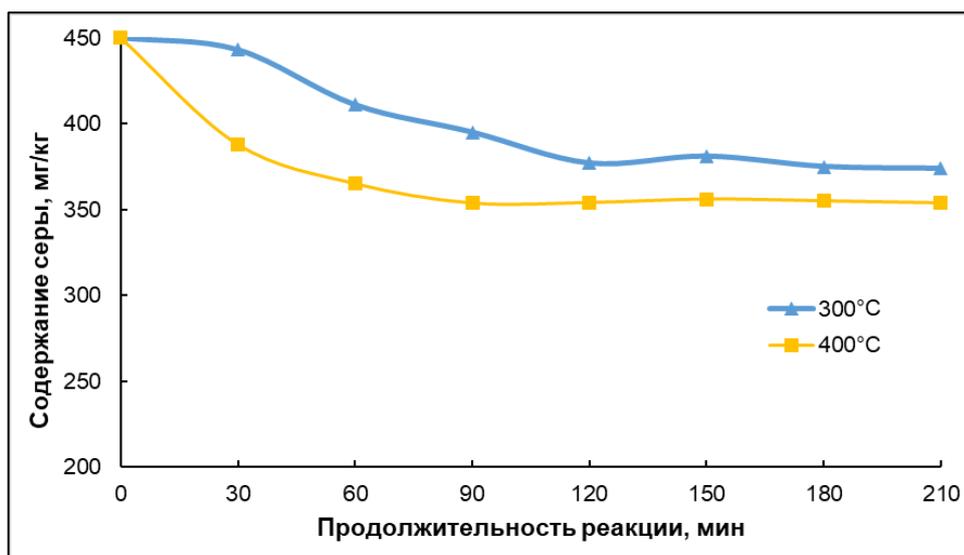


Рисунок 48. Снижение концентрации серы в реакции термической деструкции сульфонов в окисленной дизельной фракции. Условия проведения процесса: $T = 300$ и 400°C

Далее, сульфоны в составе окисленной дизельной фракции подвергали деструкции в присутствии синтезированных адсорбционно-каталитических систем на основе мезопористых материалов MCM-41 и Al-MCM-41. Типичная зависимость содержания серы от времени при проведении процесса в проточной системе представлена на рис. 49. В начальный момент времени концентрация серы в продукте резко уменьшается, что связано с адсорбционным насыщением носителя сераорганическими соединениями. Далее происходит элюирование потоком свежего сырья части адсорбированных соединений из пор катализатора, что ведет к увеличению содержания серы в выходящем потоке из реактора. При использовании всего рецикла сырья достигаются стационарные условия протекания процесса с выходом концентрации серы на плато.

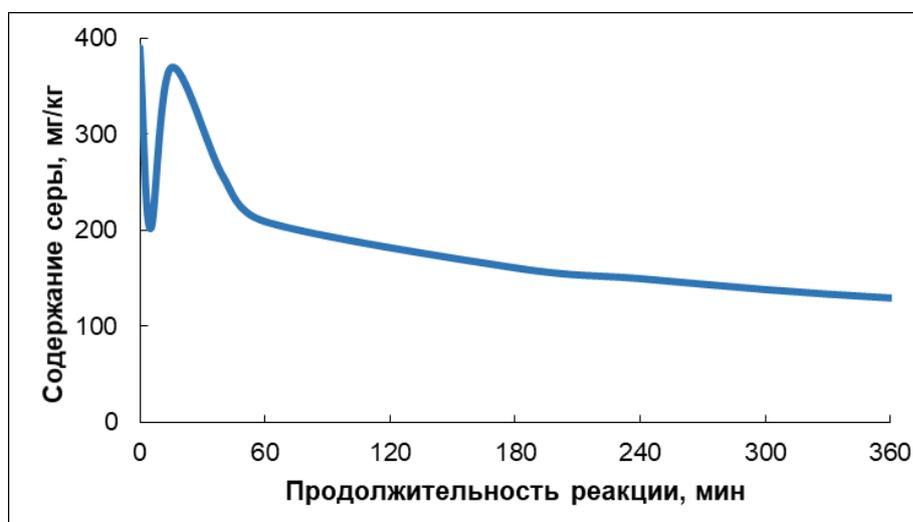


Рисунок 49. Кинетическая кривая реакции с использованием образца MgO/MCM-41. Условия проведения процесса: $T = 300$ и 400°C , $\text{ОСПС} = 20 \text{ ч}^{-1}$

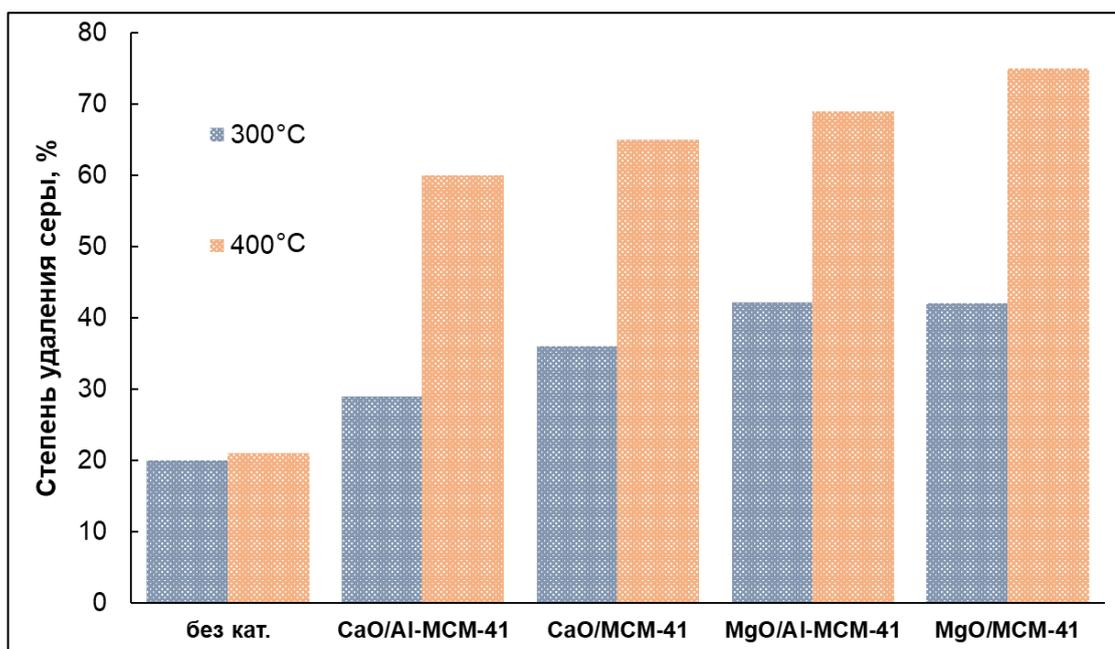


Рисунок 50. Конверсия окисленных сернистых соединений, содержащихся в дизельной фракции в присутствии различных адсорбционно-каталитических систем в проточном режиме. Условия проведения процесса: $T = 300$ и 400°C , $\text{ОСПС} = 20 \text{ ч}^{-1}$

Результаты каталитической деструкции сульфонов в пробах окисленной дизельной фракции представлены на рис. 50. Как видно, наилучшие результаты по удалению серы из фракции достигаются при использовании оксида магния в качестве активного компонента (в сравнении с CaO). Конверсия сернистых соединений в присутствии образца MgO/MCM-41 составляет 75%. Из результатов эксперимента следует, что более высокую активность в удалении сернистых соединений проявляют системы, нанесенные на материал MCM-41 в сравнении с алюмосиликатным аналогом (Al-MCM-41), что может объясняться более высокой кислотностью последнего (табл. 25). Согласно данным из литературы, приведенным для других систем деструкции сульфонов, при повышении кислотности степень десульфуризации сульфонов может быть снижена [82].

Таблица 25. Результаты термопрограммируемой десорбции аммиака для носителей MCM-41 и Al-MCM-41.

| Носитель | Кислотные центры средней силы* | Сильные кислотные центры** | Общее количество десорбированного аммиака |
|-----------|--------------------------------|----------------------------|---|
| MCM-41 | 25 | 53 | 78 |
| Al-MCM-41 | 82 | 33 | 115 |

*Аммиак десорбированный до 300°C , **Аммиак десорбированный после 300°C

Основность адсорбционно-каталитических систем исследовали при помощи метода ИК-спектроскопии (рис. 51). Основность характеризуется адсорбцией хлороформа на основных центрах образца. Положение валентного колебания С–Н смещается в низкочастотную область относительно полосы хлороформа в жидкой фазе (3033 см^{-1}) благодаря взаимодействию водорода с основными центрами образцов. Поэтому смещение полосы для исследуемых образцов указывает на присутствие в них основных центров, а по степени смещения судят о силе этих центров. Для мезопористого материала МСМ-41 без нанесенных металлов фиксируется только одна полоса 3031 см^{-1} , появление которой сопровождается уменьшением полосы 3743 см^{-1} свободных и появлением полосы 3687 см^{-1} возмущенных силанольных групп. Частота С–Н колебания, близкая к колебанию хлороформа в жидкой фазе, свидетельствует о слабом взаимодействии хлороформа с поверхностью носителя, вероятно, посредством координации с группами Si–ОН. При адсорбции хлороформа на образцах CaO/МСМ-41 и MgO/МСМ-41 появляются низкочастотные плечи при 2994 и 2981 см^{-1} , соответственно, которые указывают на присутствие основных центров на этих образцах. Более значительный сдвиг полосы для образца MgO/МСМ-41 свидетельствует о присутствии в нем более сильных основных центров, что объясняет его максимальную активность [197].

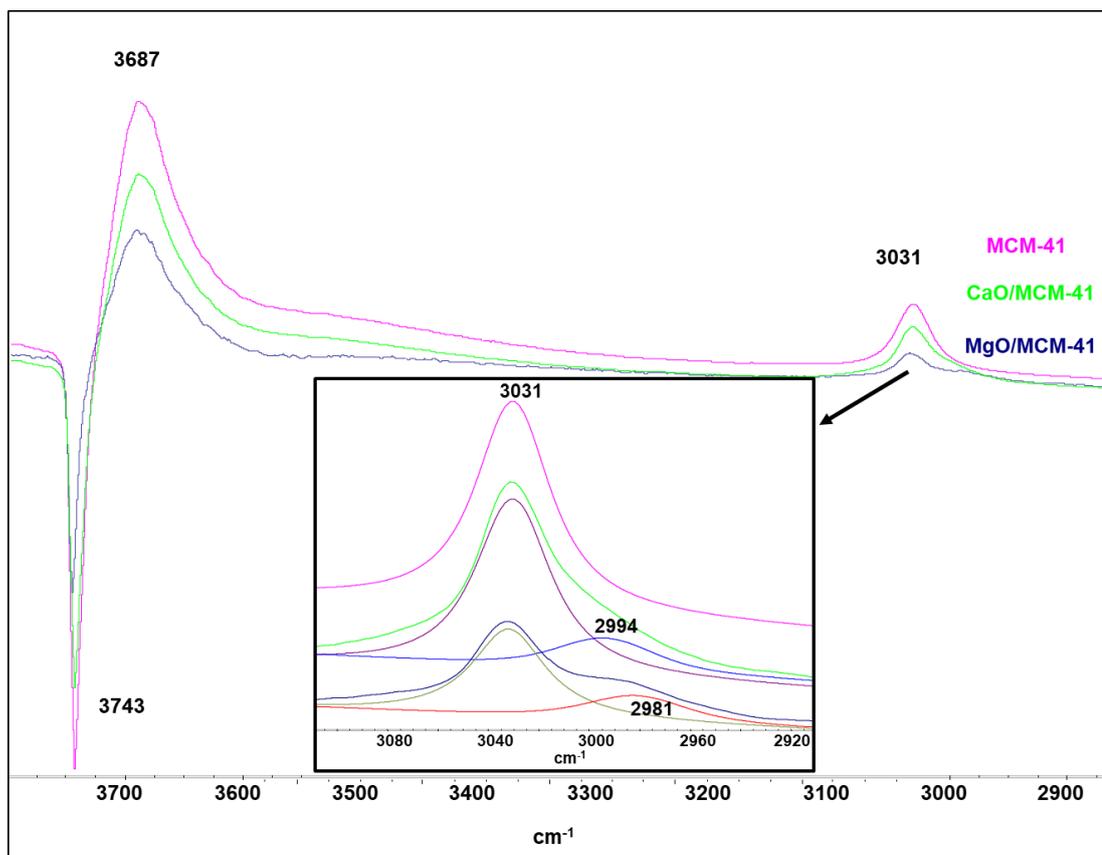


Рисунок 50. ИК-спектр адсорбированного CHCl_3 на образцах, содержащих МСМ-41 в качестве носителя

Степень удаления серы в реакции деструкции сульфонов в окисленной дизельной фракции сравнима с степенью удаления серы в процессе окислительного обессеривания с последующей стадией адсорбции или экстракции окисленных сернистых соединений. Одной из причин недостаточно эффективного удаления окисленных соединений, предположительно, является неполное окисление серосодержащих соединений. Для проверки данного предположения, проведен анализ сырья и продуктов реакции методом ИК-спектроскопии. На спектре фракции после проведения процесса деструкции сульфонов (рис. 51, б) отсутствуют пики, соответствующие окисленным сернистым соединениям (сульфонам), что означает полноту деструкции сульфонов в присутствии мезопористых катализаторов. Содержание не окисленных тиофенов значительно снижено, однако, в продукте все еще присутствует некоторое количество таких соединений, что подтверждает неполноту окисления исходных сернистых соединений в сырье.

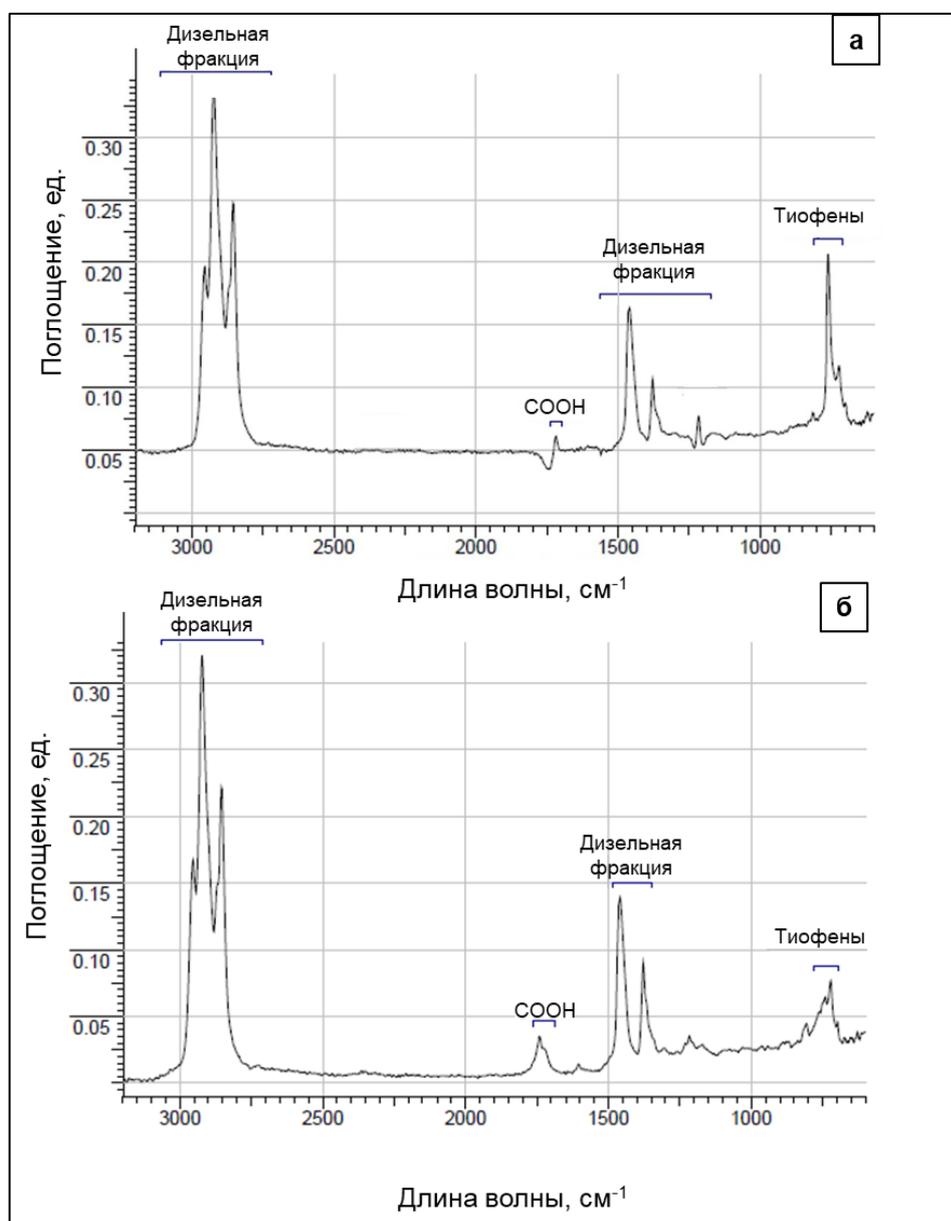


Рисунок 51. ИК-спектры дизельной фракции (а) до окисления и (б) после процесса деструкции

Образец MgO/MCM-41 после регенерации был испытан в реакции десульфонирирования дизельной фракции в течение 5 циклов при температуре 400°C. После каждого цикла катализатор был регенерирован в токе воздуха при 650°C. По результатам испытаний установлено, что катализатор сохраняет активность в течение 5 циклов, при небольшом снижении степени обессеривания после первого цикла (рис. 52).

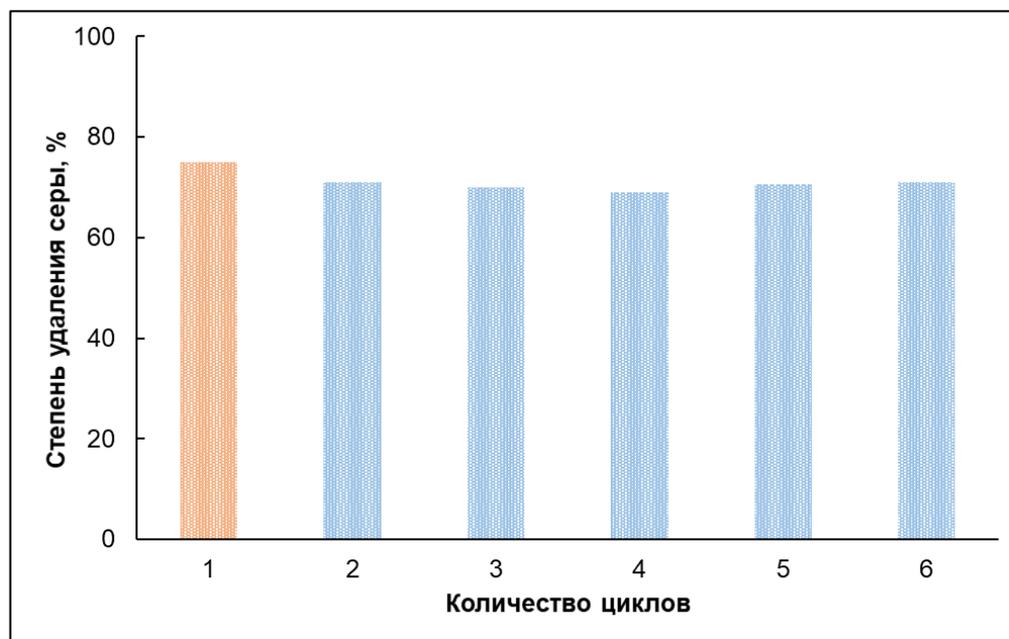


Рисунок 52. Результаты деструкции сульфонов в окисленной дизельной фракции в присутствии катализатора MgO/MCM-41 в течение 5 циклов. Условия проведения процесса: $T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{ОСПС} = 20 \text{ ч}^{-1}$

Фракционный состав углеводородной фракции был исследован методом имитированной дистилляции. Исследовали исходную дизельную фракцию до окисления, окисленную фракцию, которая служила сырьем для реакции, а также смесь продуктов после реакции, проведенной при температуре 300°C в присутствии адсорбционно-каталитических систем с оксидом магния в качестве активного компонента. Значения температур начала и конца кипения представлены в табл. 26.

Таблица 26. Температурные пределы выкипания прямогонной дизельной фракции до окисления, после окисления и после проведения реакции при 300°C в присутствии адсорбционно-каталитических систем на основе оксида магния

| Проба | $T_{\text{кип}} < 200^{\circ}\text{C}$ | $200^{\circ}\text{C} < T_{\text{кип}} < 350^{\circ}\text{C}$ | $T_{\text{кип}} > 350^{\circ}\text{C}$ |
|---|--|--|--|
| Прямогонная дизельная фракция | 19% | 74% | 7% |
| Окисленная дизельная фракция | 23% | 71% | 6% |
| Продукт реакции (кат. MgO/MCM-41; 300°C) | 24% | 70.5% | 5.5% |
| Продукт реакции (кат. MgO/ Al-MCM-41; 300°C) | 24% | 71.5% | 4.5% |

Можно отметить, что при температуре 300°C наблюдается незначительное снижение доли фракции (350°C – К.К.) что может быть объяснено частичным осмолением тяжелых компонентов фракции и отложением их на катализаторе.

Таким образом, использование адсорбционно-каталитических систем на основе мезопористых материалов для деструкции сульфонов позволяет достичь снижения количества серы на 75%, при этом фракционный состав дизельного топлива практически не меняется.

4.3. Исследование реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена

4.3.1. Адсорбционно-каталитические системы для реактивной адсорбционной десульфуризации

Для получения адсорбентов процесса реактивной адсорбционной десульфуризации, использовали материалы МСМ-41 и МСF. Синтезированные мезопористые материалы, а также оксид алюминия, полученный прокаливанием псевдобемита $AlO(OH)$, использовали в качестве носителей адсорбционно-каталитических систем. Активные компоненты (Ni и ZnO) наносили методом пропитки по влагоемкости. В качестве прекурсоров использовали нитрат никеля и ацетат цинка.

Полученные адсорбенты Ni-ZnO/МСМ-41 (МСF), содержащие 5 мас. % Ni и различную массовую долю ZnO (X мас. %) (далее сокращенно 5-X-МСМ (МСF)), и Ni-ZnO/ Al_2O_3 (сокращенно 5-X-Al) исследовали физико-химическими методами анализа. Содержание активной фазы (никеля и оксида цинка) устанавливали методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты анализа представлены в табл. 27.

Таблица 27. Содержание компонентов в полученных адсорбционно-каталитических системах для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации

| Образец | Содержание элементов (оксидов), мас. % | |
|----------|--|------|
| | Ni | ZnO |
| 5-10-Al | 4.55 | 10.7 |
| 5-20-Al | 4.99 | 18.0 |
| 5-30-Al | 5.38 | 31.2 |
| 5-10-МСF | 4.77 | 9.5 |
| 5-20-МСF | 4.60 | 21.4 |
| 5-30-МСF | 4.60 | 29.3 |
| 5-20-МСМ | 4.87 | 19.4 |
| 5-30-МСМ | 4.66 | 29.7 |

Из данных анализа можно сделать вывод о высокой степени нанесения активных компонентов на носители – содержание никеля и оксида цинка близко к расчетному.

Полученные образцы мезопористых материалов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (табл. 28).

Таблица 28. Структурные свойства полученных адсорбционно-каталитических систем

| Адсорбент | Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), м ² /г | Объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г | Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм |
|-----------|--|---|---------------------------------------|
| 5-10-Al | 173 | 0.36 | 4.8 |
| 5-20-Al | 129 | 0.29 | 6.8 |
| 5-30-Al | 109 | 0.25 | 5.3 |
| 5-20-MCM | 590 | 0.53 | 2.2 |
| 5-30-MCM | 446 | 0.40 | 3.0 |
| 5-10-MCF | 318 | 1.08 | 11.7 |
| 5-20-MCF | 281 | 0.86 | 10.9 |
| 5-30-MCF | 246 | 0.93 | 10.2 |

Адсорбенты на основе MCM-41 характеризуются довольно высокой удельной площадью поверхности – значение характеристики в исходном мезопористом материале составляет 867 м²/г. Изотермы адсорбции образцов принадлежат к IV типу и имеют петлю гистерезиса, что характерно для мезопористых материалов (рис. 53).

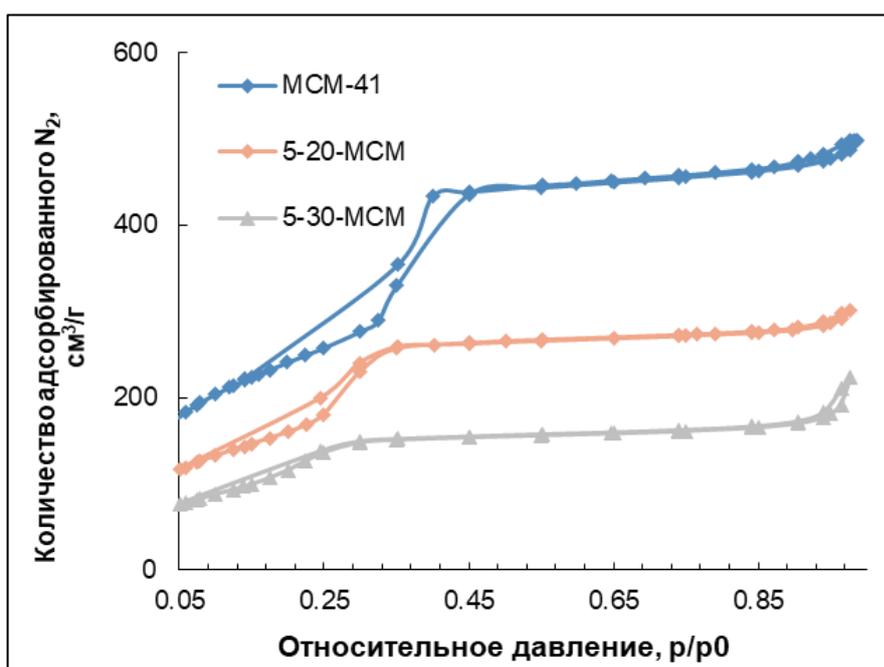


Рисунок 53. Изотермы адсорбции-десорбции адсорбентов на основе MCM-41

В образце МСМ-41 наблюдается увеличение адсорбции азота при низком относительном давлении, что соответствует мультислойной адсорбции на стенках пор материала. При нанесении металлических компонентов изотерма сглаживается, одновременно со снижением удельной поверхности. Это свидетельствует о частичном блокировании пор частицами Ni и ZnO, что выражается также в изменении перегиба изотермы при увеличении содержания ZnO в материале.

Нанесенные адсорбенты были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях (рис. 54) наблюдаются упорядоченные каналы, соответствующие структуре мезопористого материала МСМ-41. На снимках также визуализируются точечные затемненные области, соответствующие частицам фаз Ni и ZnO, распределенным по поверхности носителя. Нанесение активных металлов методом пропитки привело к их равномерному распределению по поверхности материала МСМ-41 (рис. 55).

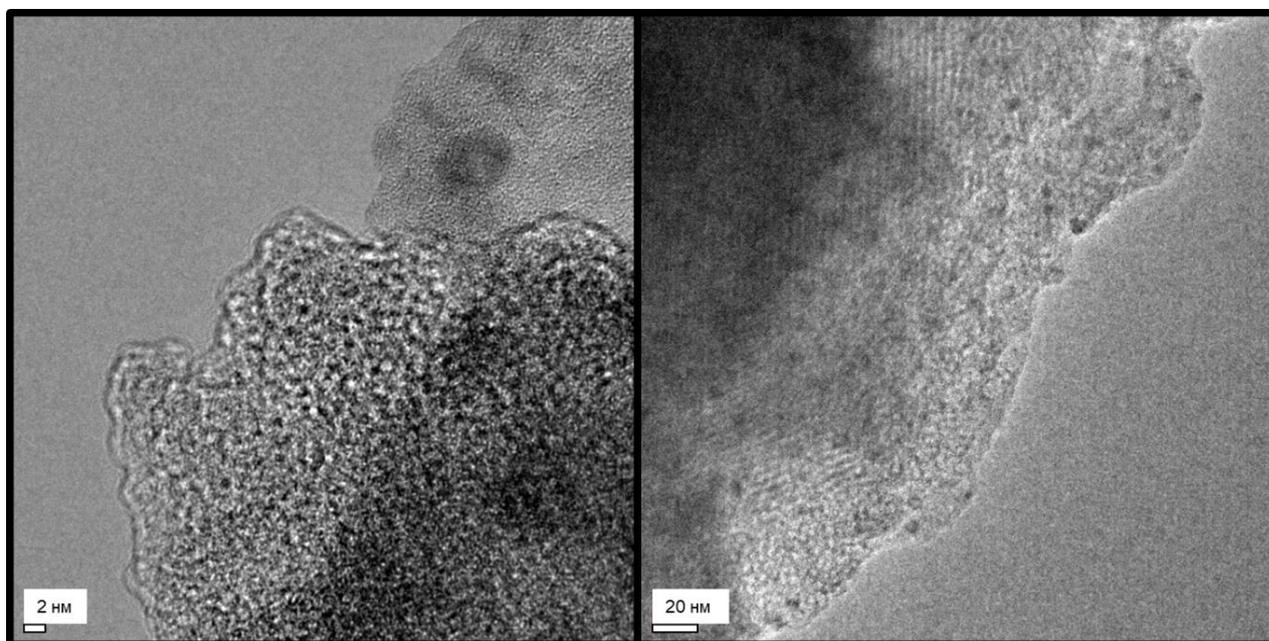


Рисунок 54. Микрофотография восстановленного адсорбента 5-20-МСМ

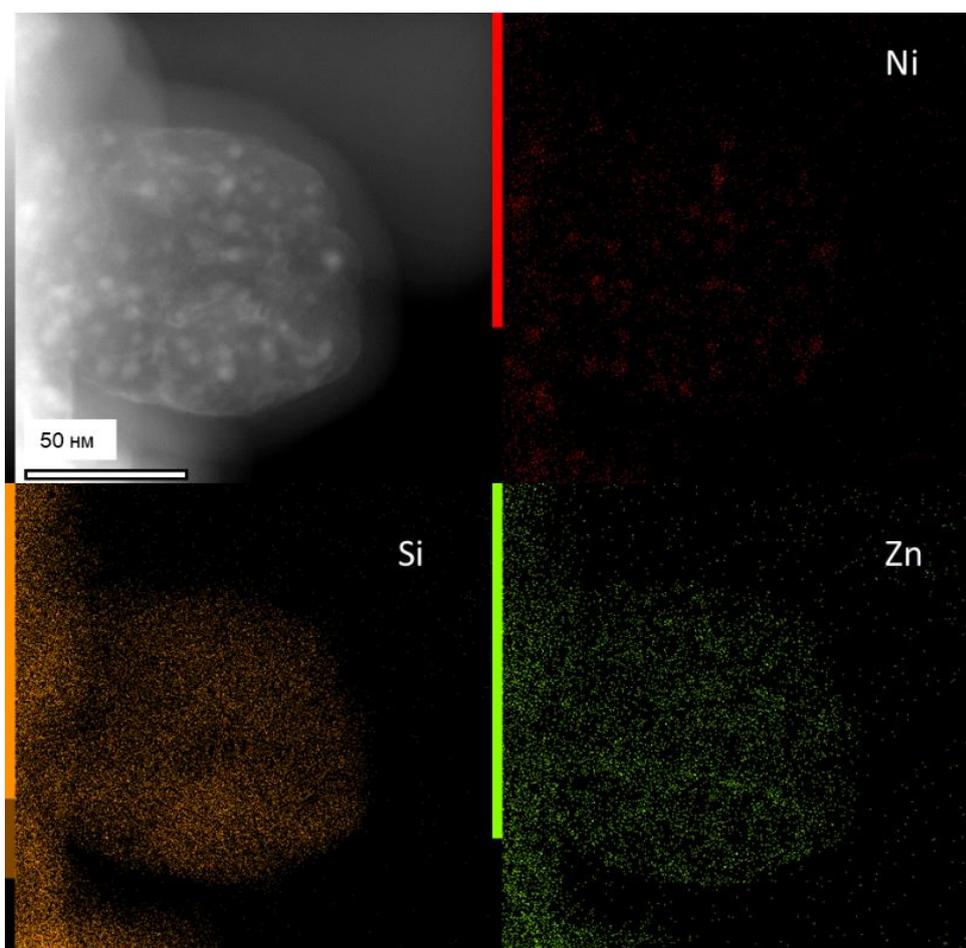


Рисунок 55. Кольцевая визуализация темного поля и элементное картирование образца 5-20-MCM

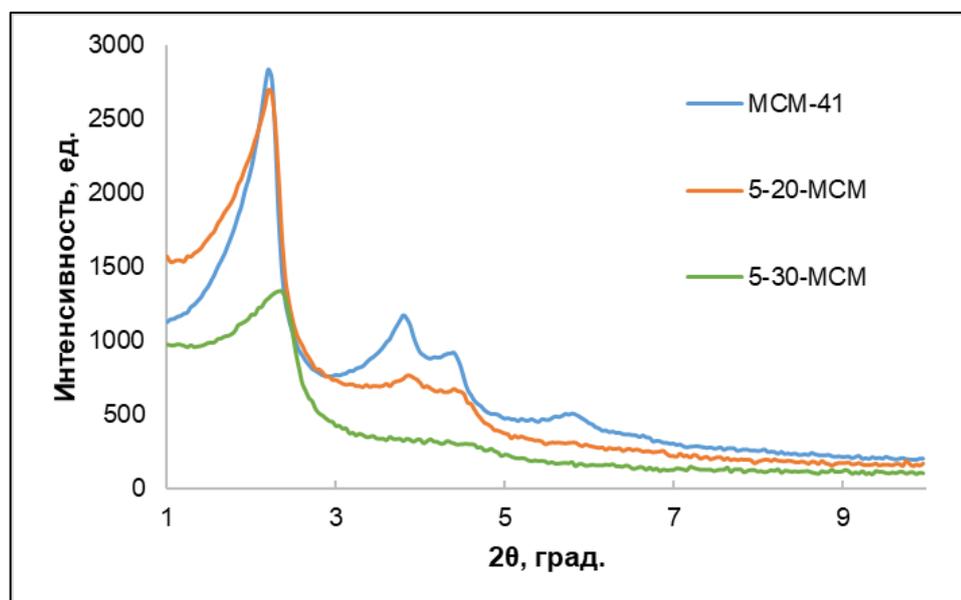


Рисунок 56. Малоугловые рентгенограммы адсорбционно-каталитических систем на основе MCM-41

Наличие упорядоченной структуры в образцах на основе MCM-41 также подтвердили методом рентгенофазового анализа (рис. 56). Три дифракционных максимума при $2\theta = 1-6^\circ$ свидетельствуют о том, что материал MCM-41 имеет упорядоченную гексагональную

мезопористую структуру дальнего порядка. На рентгенограмме образца 5-20-МСМ также наблюдается сигнал в области $2\theta = 2^\circ$, что указывает на сохранение мезопористой структуры материала МСМ-41. Значительное снижение данного сигнала при повышении концентрации ZnO в образце 5-30-МСМ, по-видимому, связано с частичным блокированием упорядоченных пор частицами ZnO. При рассмотрении рентгенограмм образцов, нанесенных на мезопористые носители МСМ-41 в области $2\theta = 10-90^\circ$, следует отметить, что отсутствуют рефлексы, соответствующие фазе оксида цинка (рис. 57). По всей видимости, частицы этой фазы являются рентгеноаморфными. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, ZnO распределен по поверхности МСМ-41 равномерно (рис. 55). При этом отмечается усиление сигнала частиц NiO в адсорбенте 5-30-МСМ, что, вероятно, связано с укрупнением кристаллитов при увеличении содержания оксида цинка. Это может быть связано со снижением удельной площади поверхности материала МСМ-41 при нанесении большего количества ZnO и, следовательно, низкой дисперсии наносимого NiO. Напротив, в случае адсорбционно-каталитических систем на основе MCF, отмечалось отсутствие сигнала в области $2\theta = 1-10^\circ$. Этот факт объясняется неупорядоченной структурой материала MCF, обусловленной добавлением 1,3,5-триметилбензола в процессе синтеза. Сигналы, соответствующие кристаллическим фазам NiO и ZnO, отчетливо наблюдаются в образце, содержащем 50 мас. % ZnO (рис. 58). Одним из объяснений этого факта может быть более высокая концентрация оксидов по сравнению с кремнеземистым носителем (более 50%), и, как следствие, неравномерное распределение металлов на поверхности материала. Для нанесенных на Al_2O_3 систем характерна высокая степень кристалличности фаз NiO и ZnO, что ведет к низкой активной поверхности при неравномерном распределении фаз (рис. 59).

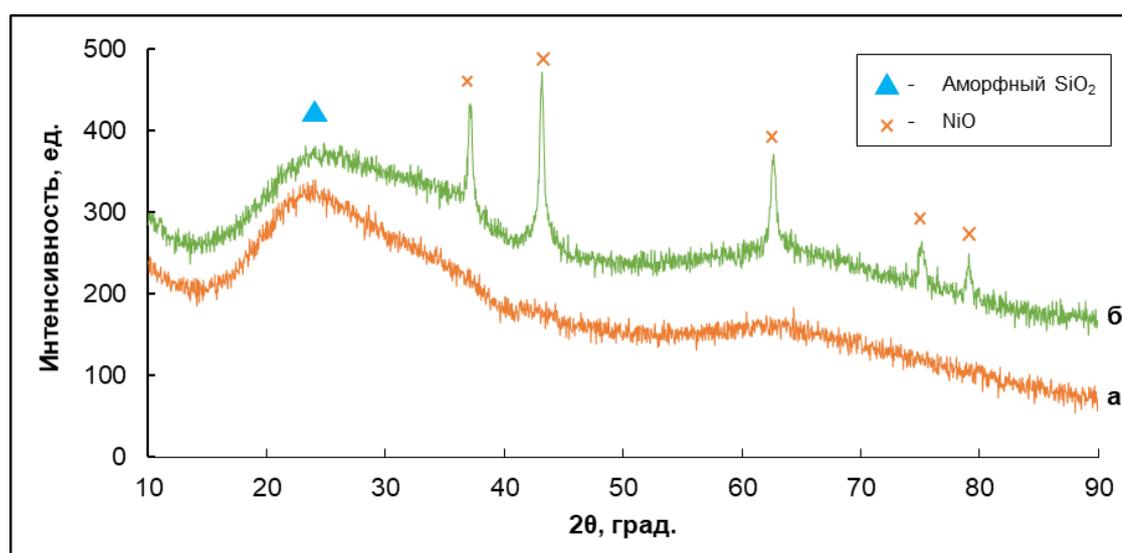


Рисунок 57. Рентгенограммы адсорбционно-каталитических систем на основе МСМ-41: а) 5-20-МСМ, б) 5-30-МСМ

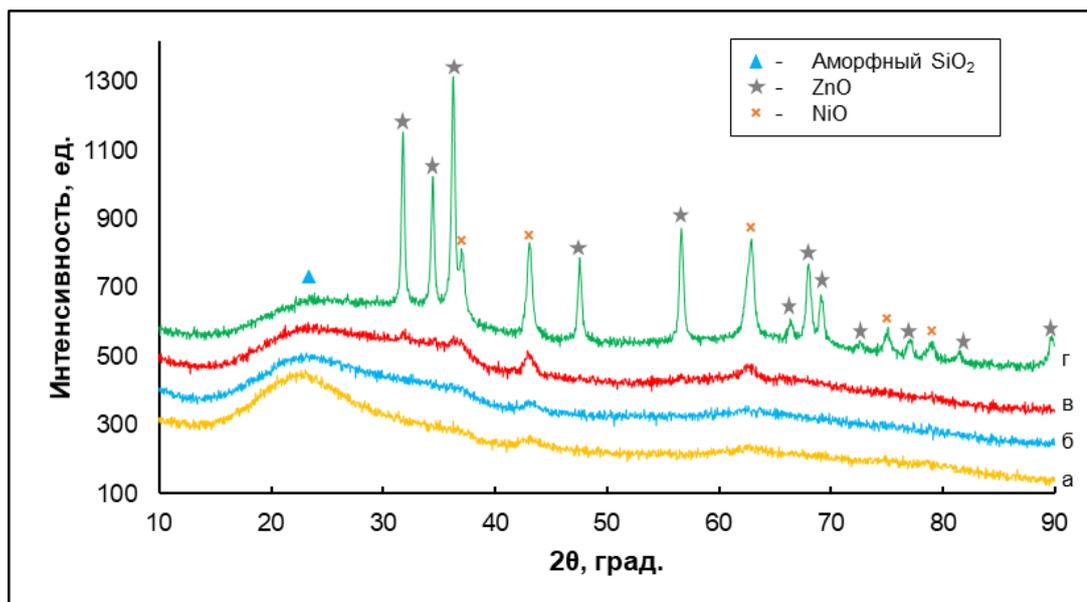


Рисунок 58. Рентгенограммы адсорбционно-каталитических систем на основе MCF: а) 5-10-MCF б) 5-20-MCF в) 5-30-MCF г) 5-50-MCF

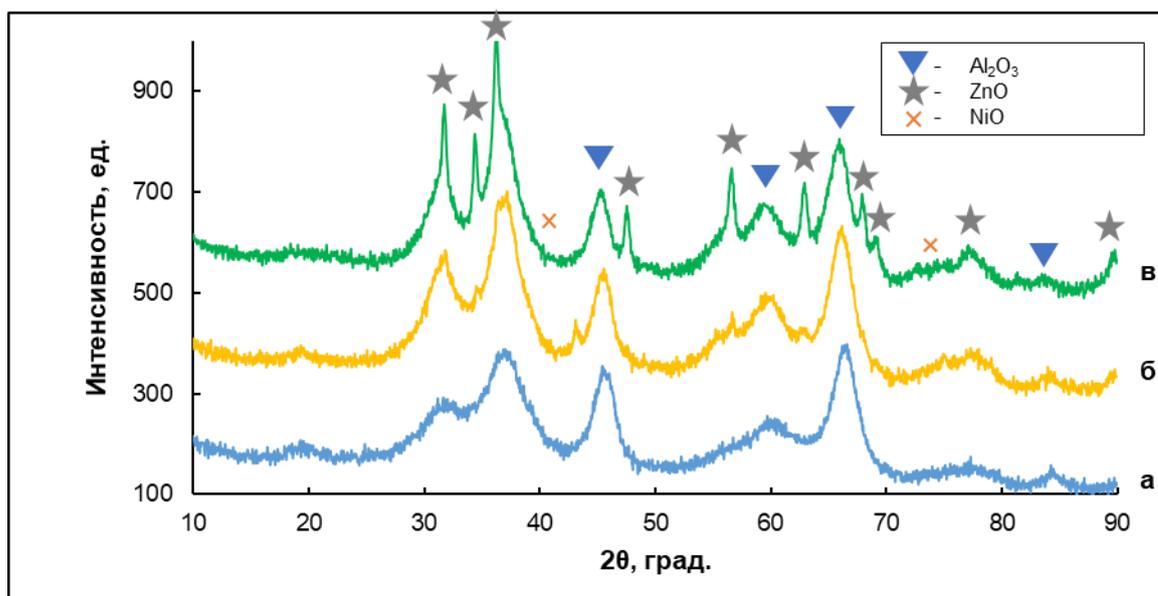


Рисунок 59. Рентгенограммы адсорбционно-каталитических систем на основе Al_2O_3 : а) 5-10-Al; б) 5-20-Al; в) 5-30-Al

4.3.2. Сравнение десульфуризационной способности адсорбционно-каталитических систем

Процесс десульфуризации проводили на лабораторной проточной установке в реакторе с неподвижным слоем адсорбента. Перед началом эксперимента образцы восстанавливали в среде водорода. В качестве модельного сырья использовали раствор дибензотиофена в гексадекане.

Адсорбент на основе мезопористого материала MCF сравнивали по активности с образцом на основе Al_2O_3 (содержание активных компонентов 5 мас. % Ni и 10 мас. % ZnO). Образец с материалом MCF обеспечивал удаление серы до уровня менее 1 мг/кг во всем интервале

температур, в отличие от адсорбента на Al_2O_3 , в присутствии которого содержание серы в продукте не снижалось ниже 19 мг/кг даже при температуре выше 300°C (рис. 60).

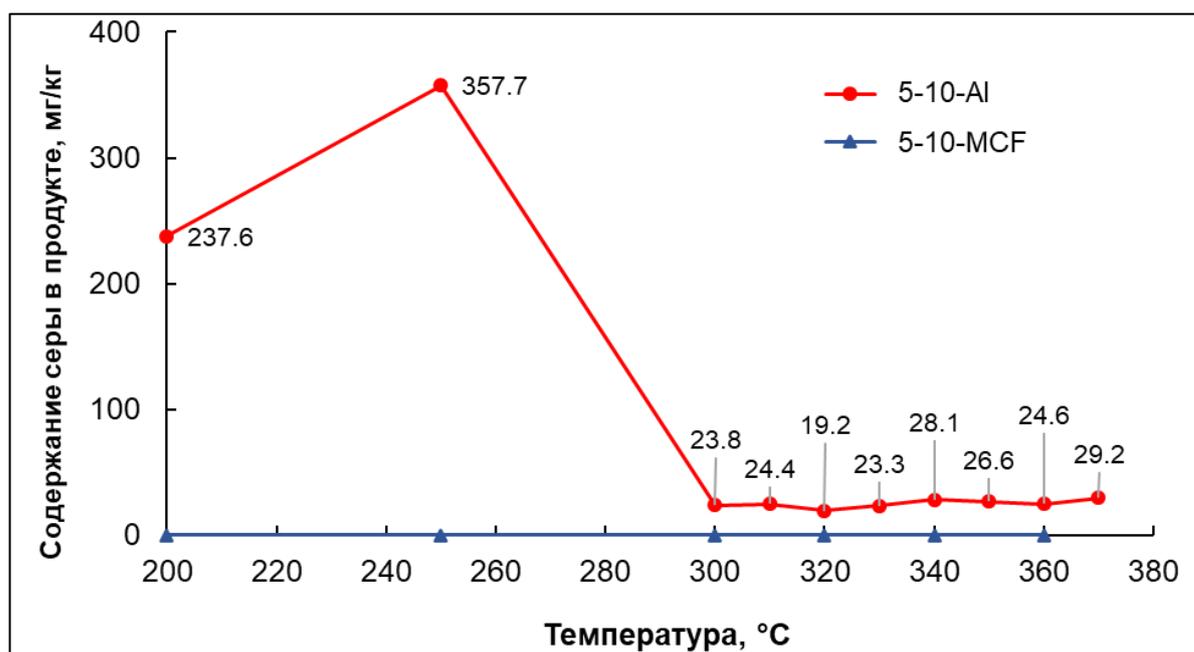


Рисунок 60. Зависимость содержания серы в продукте от температуры реакции для адсорбентов 5-10-MCF и 5-10-Al ($p = 2$ МПа, ОСПС = 1 ч^{-1} , $H_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье = 500 мг/кг)

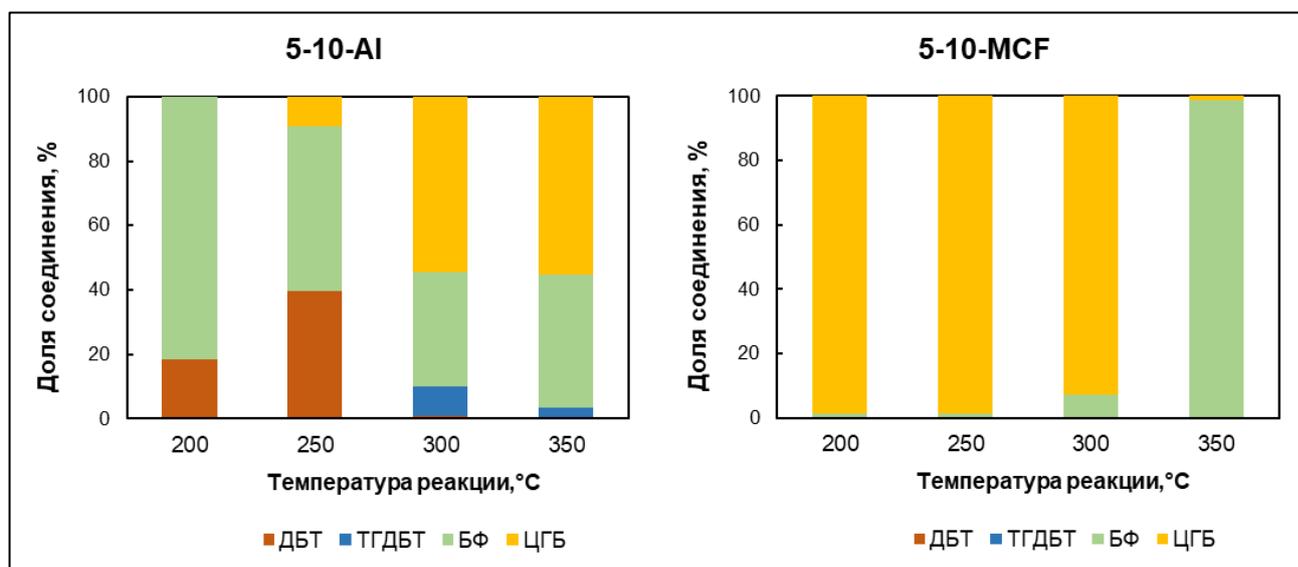


Рисунок 61. Соотношение продуктов реактивной адсорбционной десульфуризации с использованием адсорбентов 5-10-MCF и 5-10-Al при различной температуре (ДБТ – дибензотиофен, ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен, БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол)

Существенно, что при низких температурах (200–300°C) образцы на основе мезопористого материала в качестве основного продукта образуется циклогексилбензол, в то время как при использовании Al_2O_3 , в системе наблюдается значительная доля бифенила (рис. 61). Лишь после насыщения серой образца и блокирования Ni-центров формировалась система, обеспечивающая высокую селективность по бифенилу.

Для сравнения систем, полученных с различным содержанием оксида цинка на различных носителях, процесс реактивной адсорбционной десульфуризации проводили с использованием сырья с более высоким содержанием серы – 2000 мг/кг – при фиксированной температуре 350°C, давлении $p = 2$ МПа, объемной скорости подачи сырья = 1 ч⁻¹, соотношении (H_2 /сырье) = 500. Окончание процесса десульфуризации фиксировали по насыщению адсорбента, которое приводило к получению продукта с содержанием серы более 10 мг/кг.

В качестве холостого опыта, провели эксперимент с использованием мезопористого материала MCF без нанесенных металлов в качестве адсорбента и пропускали сырье с объемной скоростью 1 ч⁻¹ при 350°C. При обработке результатов испытаний, провели нормализацию кривой десульфуризации (отношение объема прошедшего сырья на 1 г адсорбента) (рис. 62).

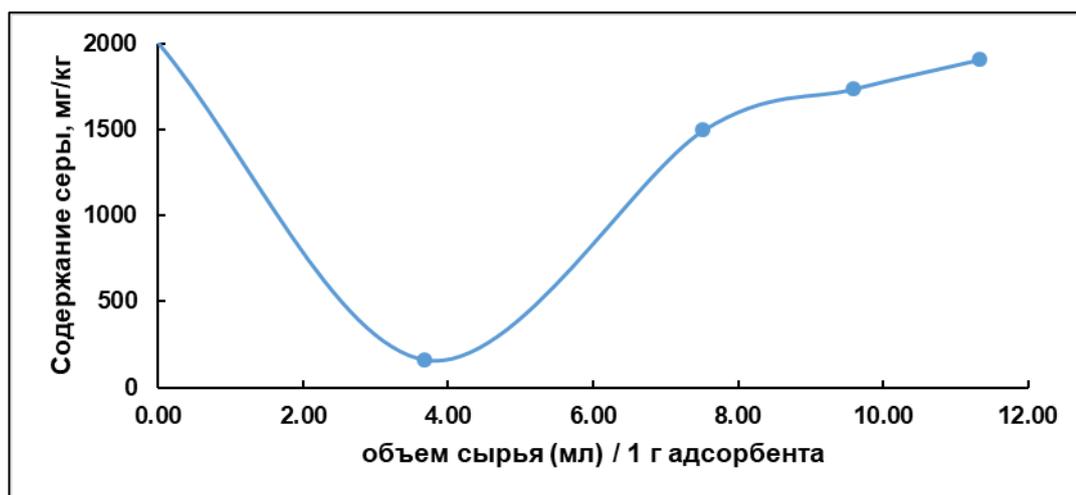


Рисунок 62. Кривая адсорбции дибензотиофена в присутствии мезопористого материала MCF ($T = 350^\circ\text{C}$, $p = 2$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹, H_2 / сырье = 500, содержание серы в сырье = 2000 мг/кг)

Как следует из результатов холостого эксперимента, дибензотиофен способен адсорбироваться на поверхности мезопористого материала, однако, дальнейших превращений молекула не претерпевает. Исходя из полученной кривой десульфуризации, на начальном этапе дибензотиофен адсорбируется в поры материала, что выражается в резком снижении содержания серы в пробе. При последующей подаче сырья, содержание серы возрастает до исходного значения в сырье. Описанные закономерности подтверждают, что мезопористый носитель адсорбционно-каталитических систем непосредственно не участвует в процессе десульфуризации, однако способствует повышению характеристик десульфуризации при нанесении на поверхность материала активных компонентов (никель и оксид цинка).

Кинетические кривые всех испытанных адсорбционно-каталитических систем представлены на рис. 63–65. Как видно из полученных кривых, наиболее высокая продолжительность десульфуризации характерна для образцов на основе Al_2O_3 по сравнению с их аналогами на мезопористых материалах. Данный факт объясняется различной плотностью адсорбентов, и, следовательно, различной загрузкой в реактор. Поскольку загрузка в реактор, а

также подача сырья производилась в расчете на объем адсорбента (5 см^3), образцы на различных носителях и с различным содержанием оксида цинка отличались по массе. Для корректного сравнения адсорбентов, провели нормализацию кривых к одному грамму адсорбента (рис. 66).

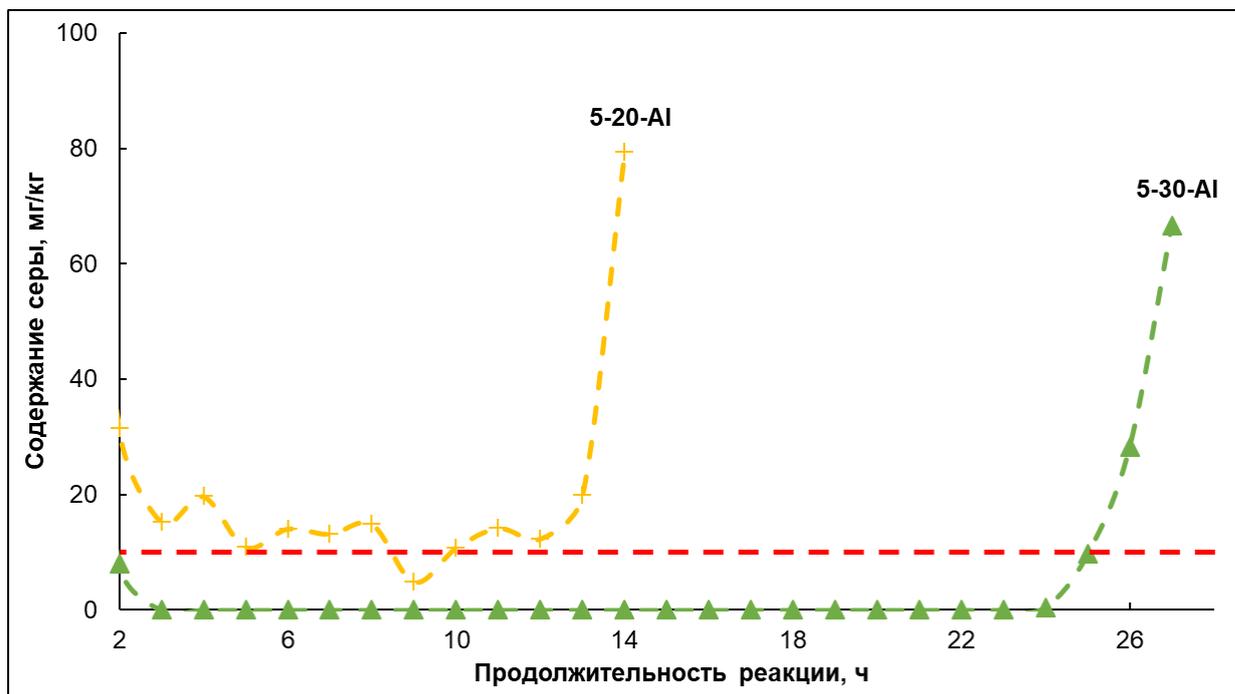


Рисунок 63. Характеристики десульфуризации модельного сырья в присутствии адсорбционно-каталитических систем на основе Al_2O_3 по времени ($p = 2 \text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье = 2000 мг/кг)

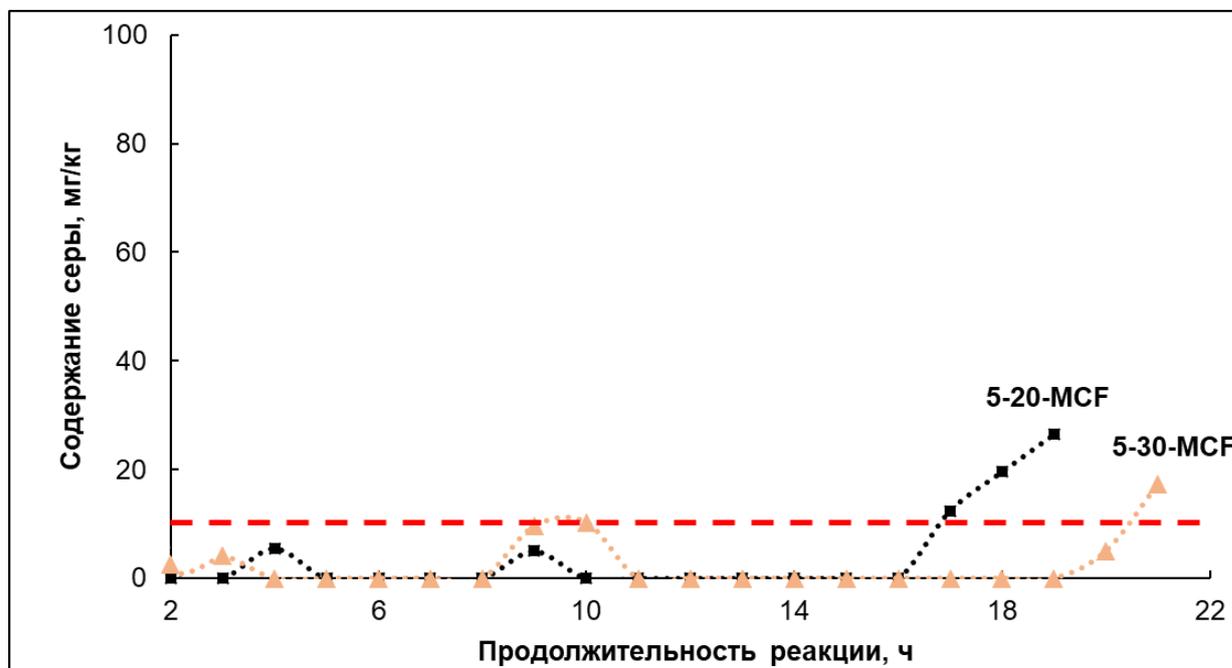


Рисунок 64. Характеристики десульфуризации модельного сырья в присутствии адсорбционно-каталитических систем на основе MCF по времени ($p = 2 \text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье = 2000 мг/кг)

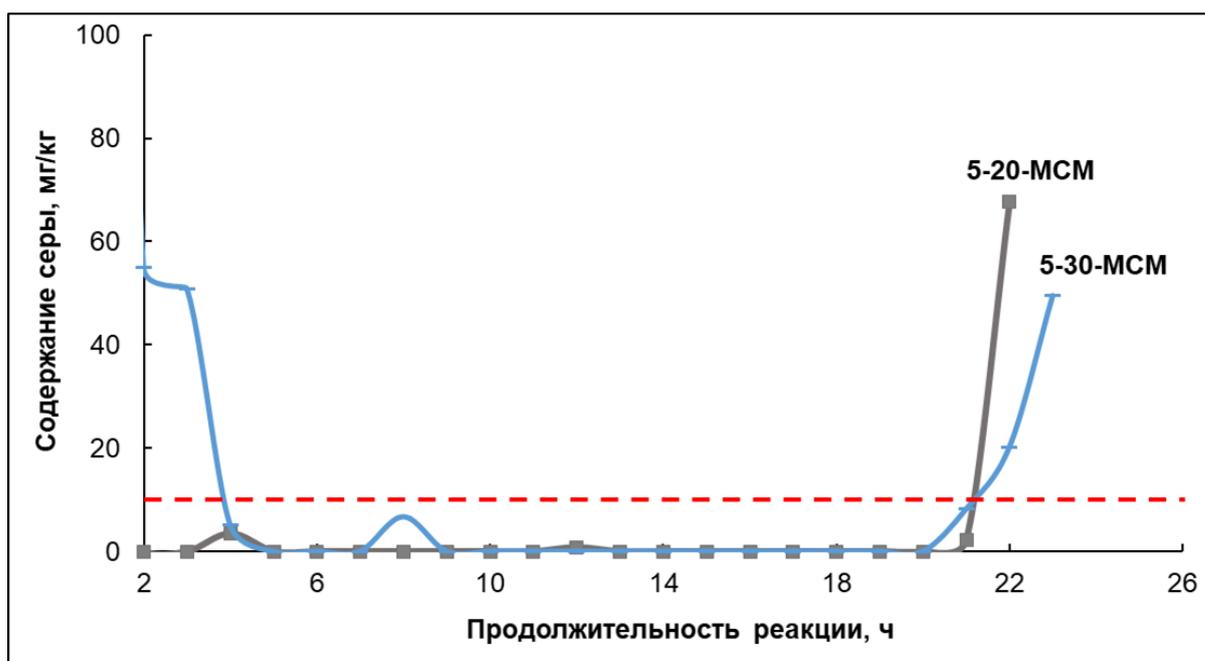


Рисунок 65. Характеристики десульфуризации модельного сырья в присутствии адсорбционно-каталитических систем на основе МСМ-41 по времени. ($p=2$ МПа, ОСПС = 1 ч^{-1} , $\text{H}_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье = 2000 мг/кг)

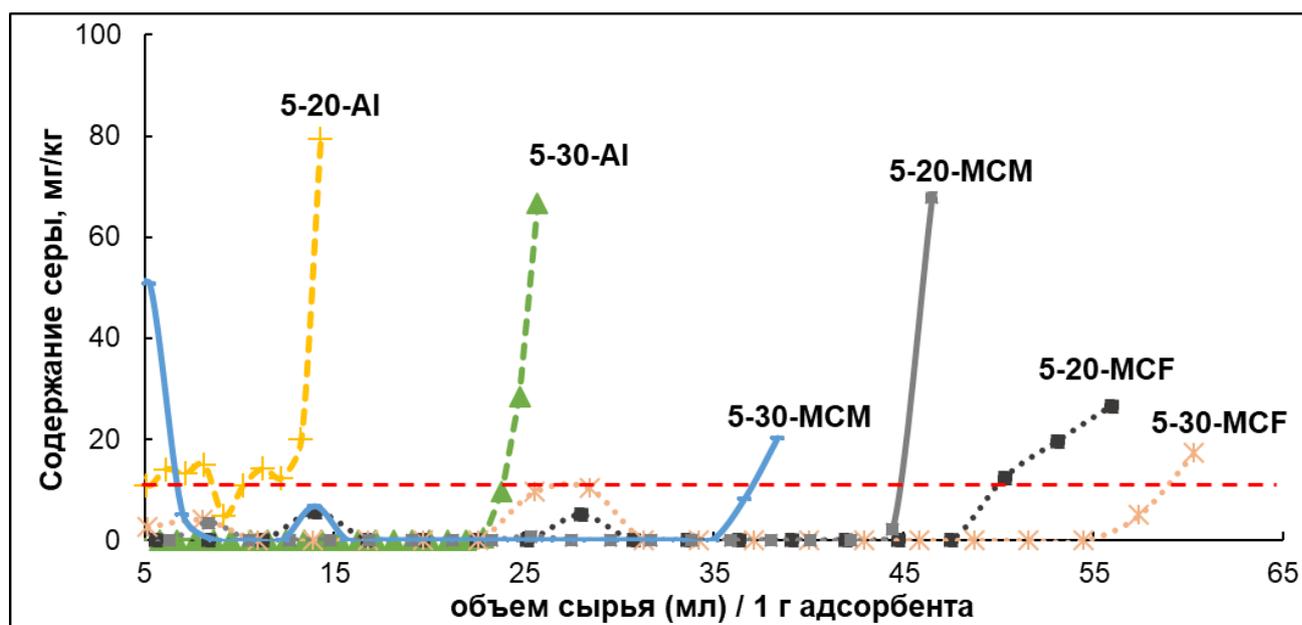


Рисунок 66. Кривые десульфуризации для адсорбционно-каталитических систем ($p=2$ МПа, ОСПС = 1 ч^{-1} , $\text{H}_2/\text{сырье} = 500$, содержание серы в сырье = 2000 мг/кг)

Адсорбенты на основе мезопористых материалов МСМ-41 и МСФ значительно превосходили образцы с носителем из оксида алюминия по относительной активности в десульфуризации. Для них характерно сохранение активности при существенно больших объемах сырья в расчете на 1 г адсорбента. Наилучшие адсорбционные характеристики достигаются для материалов с высоким значением объема пор (материала МСФ). Для количественного сравнения всех испытанных адсорбентов были рассчитаны значения соответствующих адсорбционных емкостей q (табл. 29).

Таблица 29. Рассчитанные значения адсорбционной емкости адсорбционно-каталитических систем на основе Al_2O_3 , MCM-41, MCF с содержанием ZnO – 20 и 30 мас. % и содержанием Ni – 5 мас. %

| Содержание ZnO в адсорбенте, мас. % | Адсорбционная емкость q , г(S)/г(адсорбента) | | |
|-------------------------------------|--|--------|-----|
| | Носитель | | |
| | Al_2O_3 | MCM-41 | MCF |
| 20 | 25 | 111 | 119 |
| 30 | 60 | 91 | 145 |

Как следует из полученных данных, наилучшими характеристиками десульфуризации обладает адсорбент на основе мезопористого материала MCF и содержанием оксида цинка 30 мас. %. Величина адсорбционной емкости превышает более чем вдвое аналогичную характеристику у образца на основе оксида алюминия. Адсорбент 5-30-MCM характеризуется меньшей величиной адсорбционной емкости по сравнению с образцом 5-20-MCM, несмотря на снижение содержания ZnO в последнем. Адсорбционная же емкость образцов на основе Al_2O_3 и MCF возрастает с повышением содержания ZnO. Для установления причин данного явления были проведены исследования насыщенных образцов 5-20-MCM и 5-30-MCM. По результатам анализа методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, удельная площадь поверхности и объем пор образца насыщенного адсорбента 5-20-MCM, снижаются в ~ 1.5 раза (табл. 30), что может быть связано с образованием фазы ZnS в порах мезопористого материала. Присутствие последней подтверждено методом рентгенофазового анализа (рис. 67–68).

Таблица 30. Структурные характеристики адсорбента 5-20-MCM до реакции и после насыщения в процессе реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена

| Образец | Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), m^2/g | Объем пор ($V_{пор}$), cm^3/g | Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм |
|-------------------------------------|--|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 5-20-MCM до реакции | 590 | 0.53 | 2.2 |
| 5-20-MCM после реакции (насыщенный) | 381 | 0.35 | 3.1 |

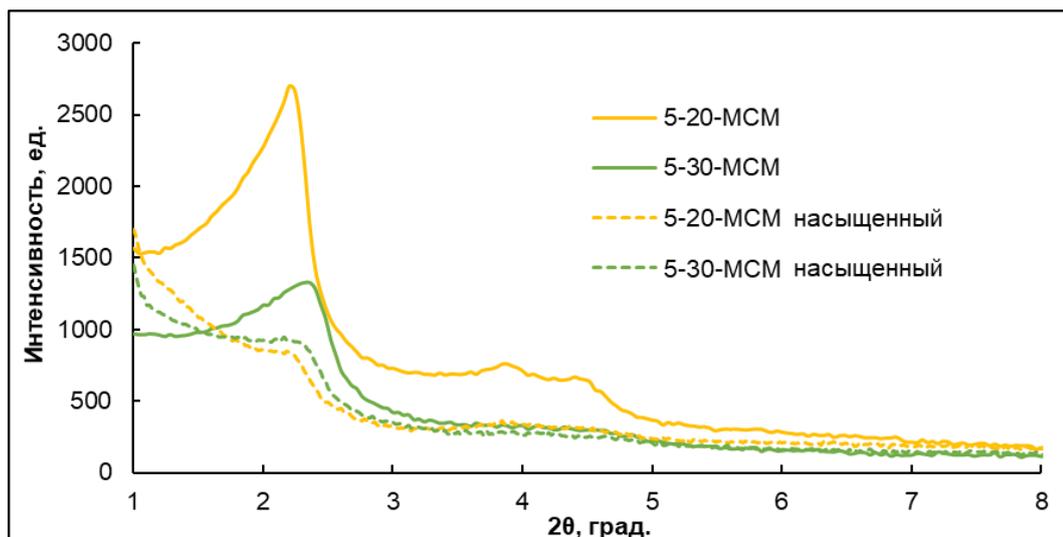


Рисунок 67. Малоугловые рентгенограммы образцов исходных и насыщенных адсорбентов на основе МСМ-41

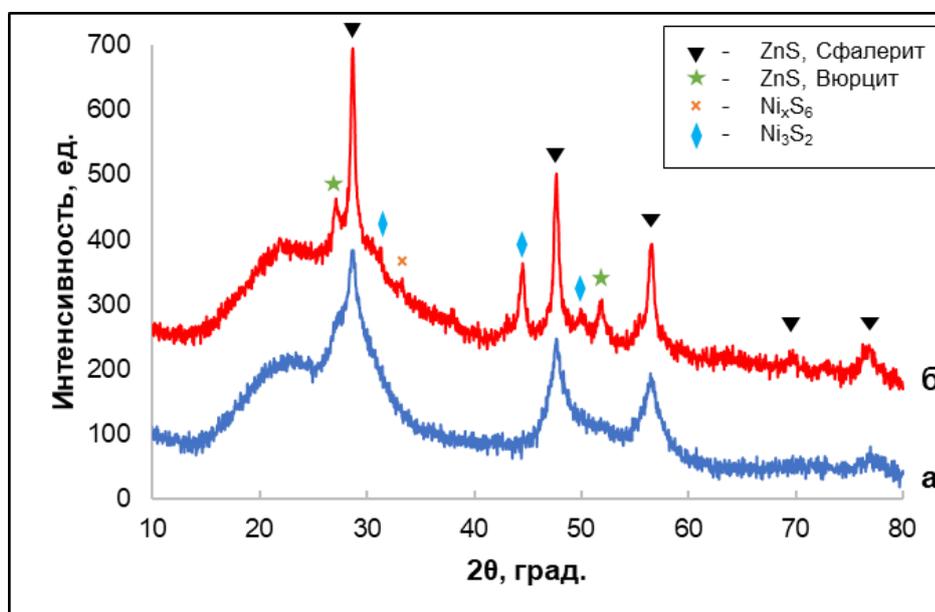


Рисунок 68. Рентгенограммы образцов насыщенных адсорбентов: а) 5-20-МСМ; б) 5-30-МСМ

Интенсивность сигнала в области $2\theta = 2^\circ$, фиксируемого в рентгенограммах образцов 5-20-МСМ и 5-30-МСМ заметно снижается, что свидетельствует о блокировании упорядоченной мезопористой структуры материала МСМ-41. При исследовании образцов методом рентгенофазового анализа в области $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ (рис. 68), наблюдается различие в составе сульфидных фаз. Так, в насыщенном адсорбенте 5-20-МСМ присутствует только фаза сульфида цинка, тогда как в образце 5-30-МСМ наблюдаются также фазы сульфидов никеля Ni_3S_2 и Ni_xS_6 . По всей видимости, частицы Ni и ZnO в исходном адсорбенте расположены на расстоянии друг от друга из-за агломерации оксида никеля в исходном образце, в связи с этим, перенос серы от фазы Ni_3S_2 к фазе ZnO неэффективен при большом размере частиц и их неравномерном распределении [116]. Это подтверждается дифрактограммой исходного адсорбента 5-30-МСМ

(рис. 57, б), на которой присутствует сильный сигнал NiO, свидетельствующий об агломерации частиц. Активность десульфуризации при агломерации частиц снижается, что приводит к проскоку сырья и повышению количества серы в продукте. Таким образом, агломерация частиц NiO в исходном адсорбенте является причиной сниженной адсорбционной емкости при повышении содержания ZnO в адсорбенте на основе мезопористого материала MCM-41.

Насыщенный адсорбент представляет собой крупные кристаллиты ZnS, расположенные на поверхности мезопористого материала MCM-41 (рис. 69, а–в)). Следует отметить, что после окончания процесса мезоструктура исходного материала сохраняется (рис. 69, б), г)).

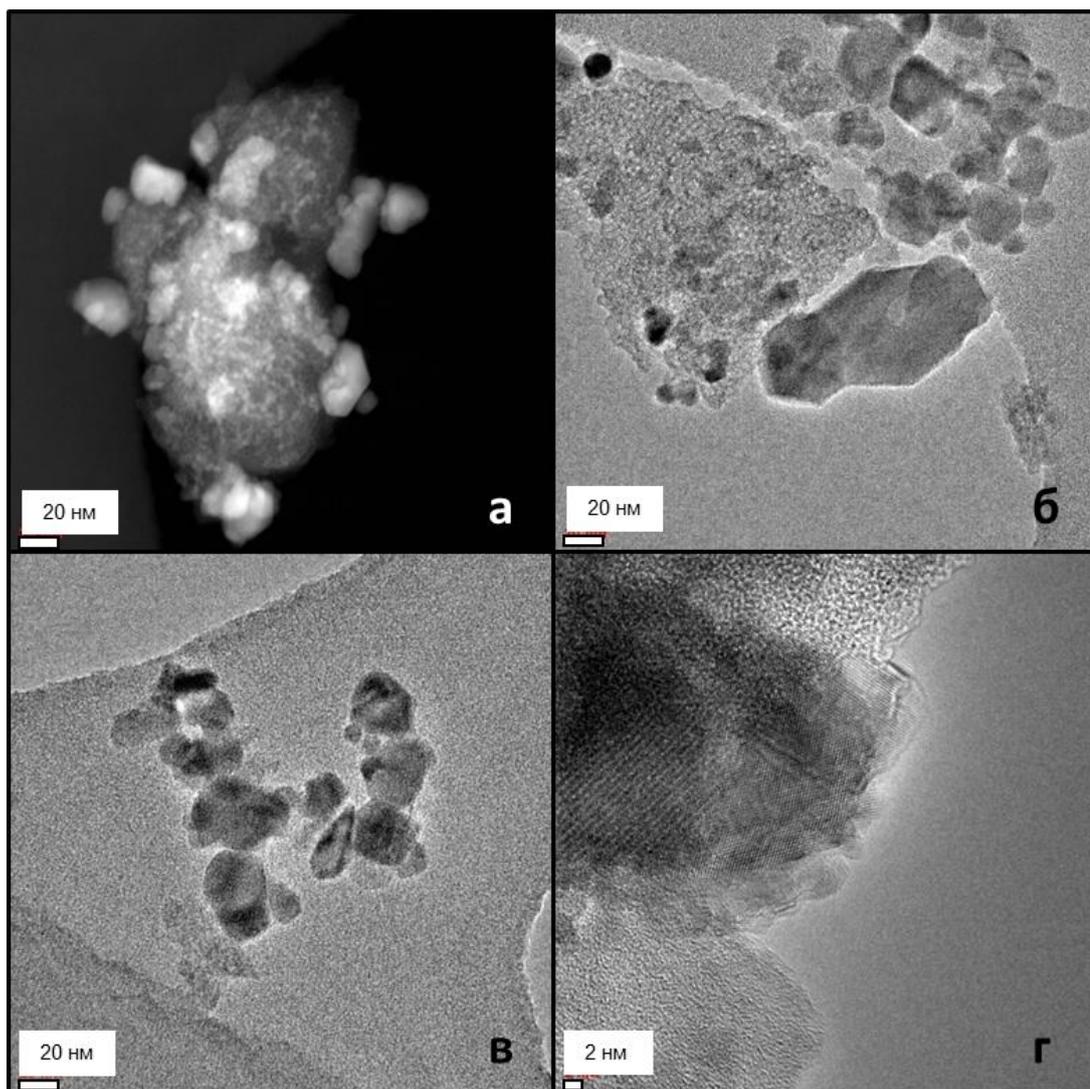


Рисунок 69. Микрофотографии насыщенного адсорбента 5-20-MCM

Данные элементного картирования подтверждают образование ZnS в результате десульфуризации дибензотиофена на мезопористом адсорбенте 5-20-MCM (рис. 70). Образующиеся кристаллиты характеризуются средним размером 20 нм, в некоторых случаях достигая 30 нм и более.

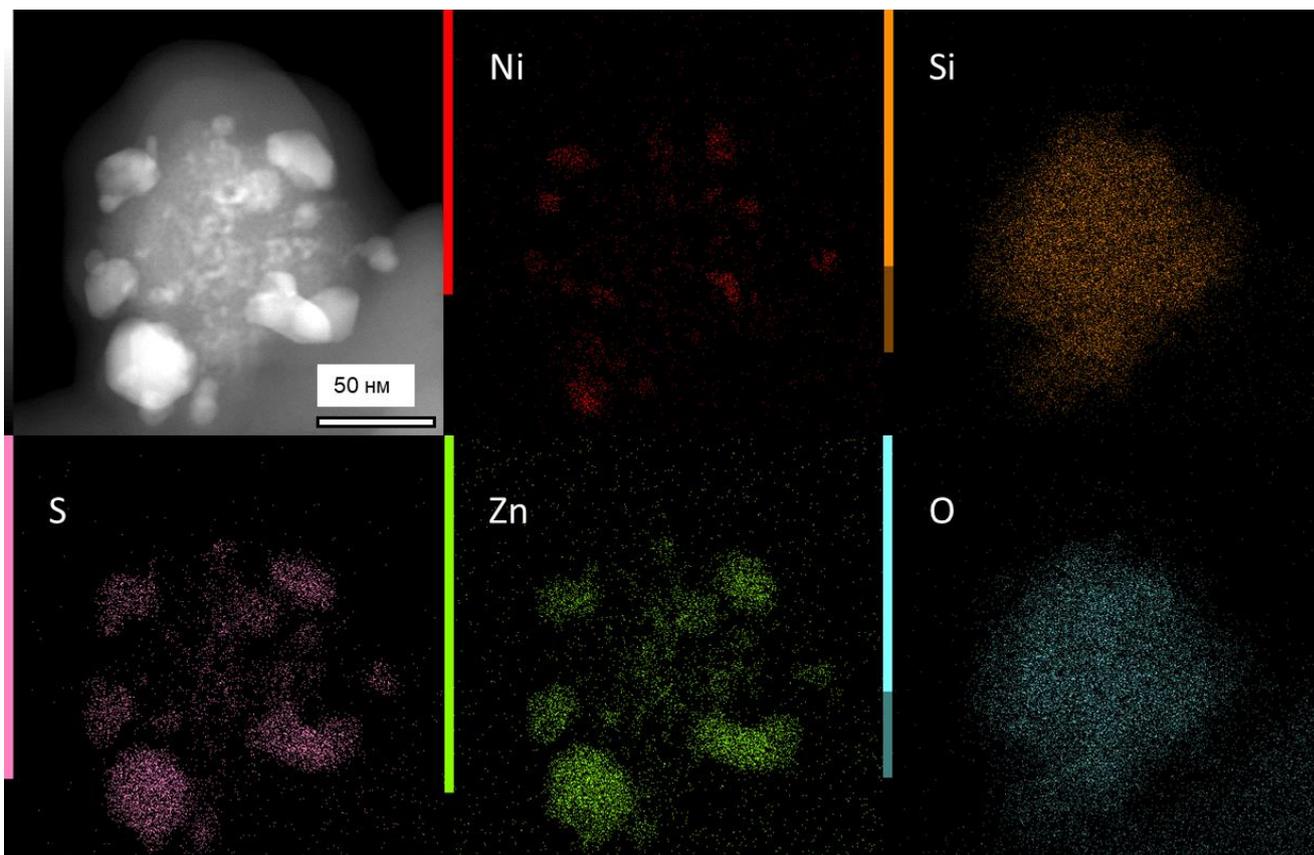


Рисунок 70. Кольцевая визуализация темного поля и элементное картирование насыщенного адсорбента 5-20-MCM

Таким образом, при использовании мезопористых материалов MCM-41 и MCF в качестве носителя адсорбционно-каталитических систем для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена, достигается улучшение десульфуризационных характеристик по сравнению с адсорбентами на основе оксида алюминия. При повышении содержания ZnO, наносимого на MCM-41, адсорбционная емкость снижается, что связано с затрудненным переносом частиц S от фазы Ni₂S₃ к фазе ZnO.

4.3.2.1. Состав продуктов реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена

Реактивная адсорбционная десульфуризация дибензотиофена может протекать по двум путям: 1) прямая десульфуризация, которая приводит к образованию бифенила; 2) гидрирование, при котором образуются тетрагидро- и гексагидродибензотиофены, как показано на рис. 71. Тетрагидро- и гексагидродибензотиофены обычно рассматриваются в качестве промежуточных соединений при гидрировании, поскольку они являются нестабильными и могут легко превращаться в циклогексилбензол в условиях реакции. Бифенил, образованный по пути прямого гидрирования, также может быть в дальнейшем гидрирован до циклогексилбензола, который является относительно стабильным. Состав жидких продуктов в пробах определяли методом газовой хроматографии. В результате анализа проб выявили, что основными продуктами реакции являются бифенил и циклогексилбензол. При этом, в случае полного обессеривания (0 мг/кг S),

в продуктах не обнаружен дибензотиофен, и практически во всех пробах не наблюдается тетрагидродибензотиофен. Данным способом подтверждено образование бифенила и циклогексилбензола в качестве основных продуктов реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена. Бифенил превращается в циклогексилбензол в среде водорода в присутствии адсорбционно-каталитических систем, при этом конверсия бифенила и селективность к циклогексилбензолу в ряде случаев составляет почти 100%. Из этого следует, что адсорбционно-каталитические системы активны в реакции гидрирования бифенила до циклогексилбензола.

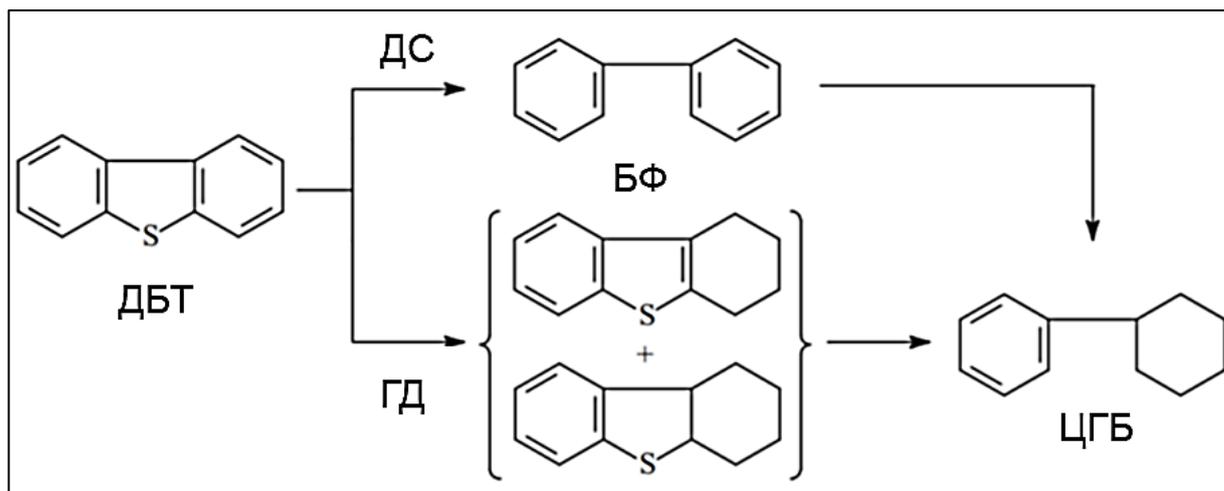


Рисунок 71. Реакционные пути превращения дибензотиофена в процессе реактивной адсорбционной десульфуризации. ДБТ – дибензотиофен, БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол, ДС – прямая десульфуризация, ГД – гидрирование

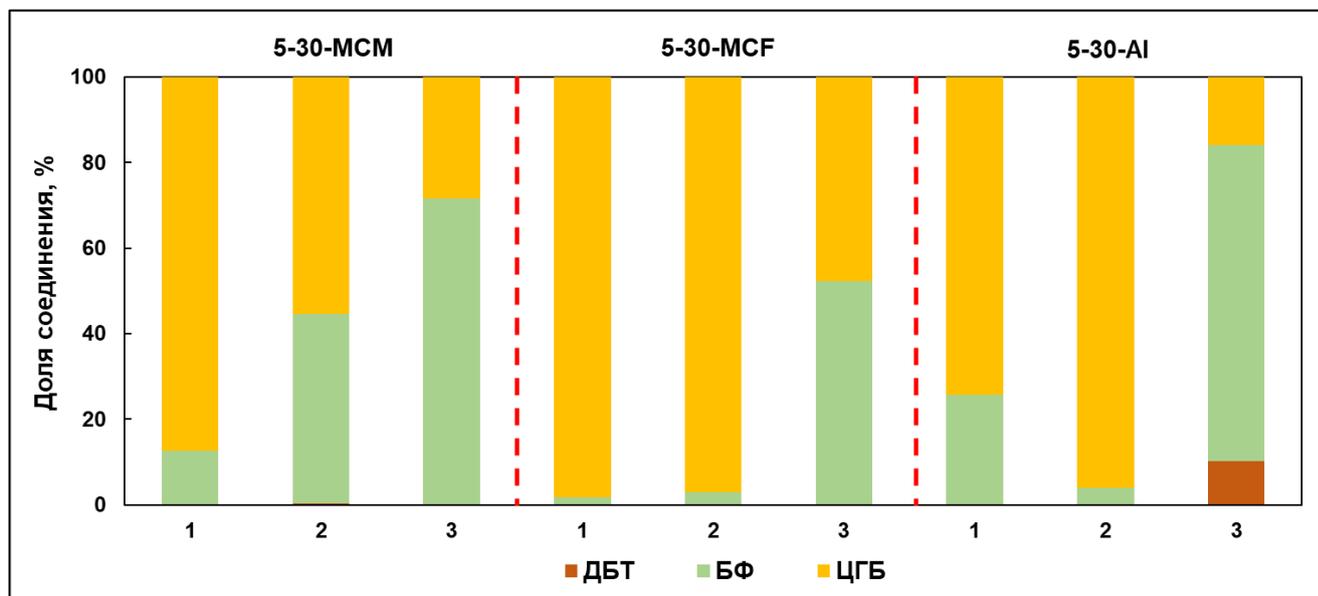


Рисунок 72. Распределение состава продуктов реактивной адсорбционной десульфуризации на адсорбентах с 30 мас. % ZnO на основе MCM-41, MCF и Al₂O₃ при 350°C. Для каждого образца столбик 1 – проба после 1 часа реакции, столбик 2 – в середине процесса, столбик 3 – при насыщении адсорбента (после достижения содержания серы более 10 мг/кг – окончание процесса). ДБТ – дибензотиофен, БФ – бифенил, ЦГБ – циклогексилбензол

На рис. 72 представлено распределение продуктов реакции с использованием сырья с содержанием серы 2000 мг/кг. В начале процесса реактивной адсорбционной десульфуризации в продуктах реакции преобладает циклогексилбензол как продукт гидрирования бифенила. По мере насыщения образца, содержание циклогексилбензола снижается, в связи со снижением гидрирующей способности Ni-центров. Следует отметить, что для образца 5-30-MCF доля бифенила в конце процесса наименьшая, что свидетельствует о высокой стабильности гидрирующих центров. Данный факт может служить причиной наибольшего значения адсорбционной емкости образца 5-30-MCF – 145 мг(S)/г (табл. 29).

4.4. Исследование гидродеарсинирования и гидродехлорирования с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем

4.4.1. Синтез мезопористых адсорбционно-каталитических систем для процесса удаления мышьяка из модельных смесей и реальных топлив

Мезопористые материалы SBA-15 и MCF использовали в качестве компонентов каталитических систем удаления мышьяка (гидродеарсинирования) из модельных растворов в толуоле и реальных топлив. Указанные материалы вводили в состав катализатора защитного слоя (катализатор верхнего слоя для защиты основного катализатора от отравления и деактивации). Для получения гранулированного носителя, в качестве связующего использовали псевдобемит фирмы «Sasol» марки «Pural SB». Конечные экструдаты содержали 35 мас. % мезопористого материала. Нанесение активной фазы катализатора осуществляли пропиткой солями Ni и Mo.

Таблица 31. Структурные характеристики и механическая прочность синтезированных носителей и адсорбционно-каталитических систем на их основе

| Образец | Механическая прочность, кгс / гранула | Удельная площадь поверхности ($S_{уд}$), м ² /г | Объем пор ($V_{пор}$), см ³ /г | Средний диаметр пор ($d_{пор}$), нм |
|---|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 3.60 | 250 | 5.9 | 0.50 |
| 35% SBA-15/Al ₂ O ₃ | 3.95 | 412 | 5.6 | 0.58 |
| 35% MCF/Al ₂ O ₃ | 2.30 | 342 | 8.5 | 0.83 |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | 4.09 | 206 | 5.2 | 0.34 |
| Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ | 3.95 | 250 | 5.8 | 0.41 |
| Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ | 1.82 | 212 | 8.7 | 0.43 |

Наибольшей прочностью характеризовался носитель, содержащий мезопористый оксид кремния SBA-15. Для катализатора на его основе значение прочности сравнимо с образцом Ni-Mo/Al₂O₃. По данным элементного анализа (табл. 32), наилучшей степенью нанесения оксидов металлов (NiO и MoO₃) характеризовался образец с носителем, содержащим мезопористый материал MCF. На микрофотографиях указанного катализатора визуализируется мезопористая структура, что свидетельствует о сохранении структуры исходного материала после нанесения металлов (рис. 73).

Таблица 32. Содержание оксидов элементов в синтезированных адсорбционно-каталитических системах для удаления мышьяка

| Образец | Содержание оксидов, мас. % | | | |
|---|--------------------------------|------------------|------|------------------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | NiO | MoO ₃ |
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | 78.8 | – | 7.56 | 13.64 |
| Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ | 51.8 | 29.79 | 6.83 | 11.58 |
| Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ | 48.7 | 31.1 | 7.96 | 13.97 |

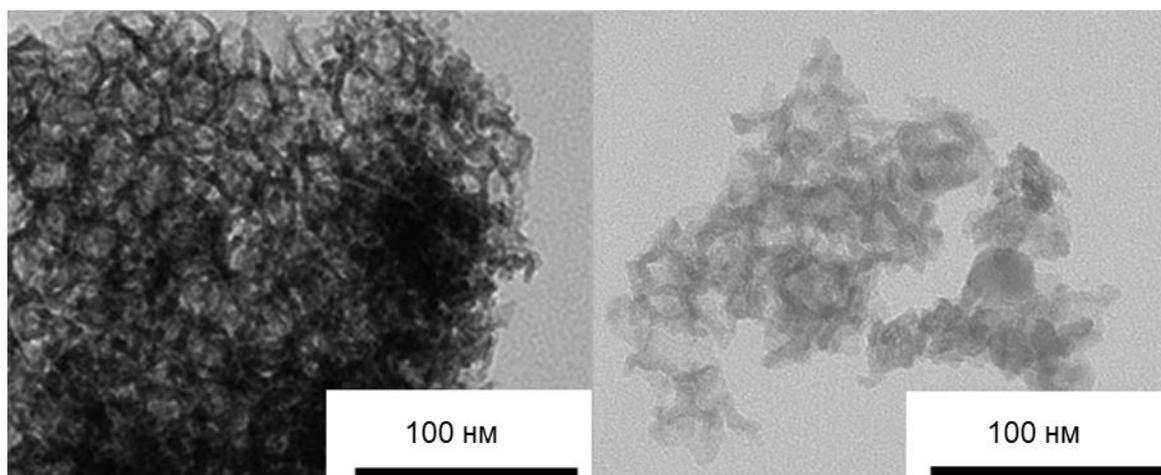


Рисунок 73. Микрофотографии образца Ni-Mo/MCF-Al₂O₃

4.4.2. Удаление мышьяка из модельных смесей с использованием синтезированных адсорбционно-каталитических систем

В качестве модельного сырья для реакции гидродеарсинирования использовали раствор трифениларсина в толуоле (100 мг/кг элементного As). Эксперимент проводили в замкнутой системе (в стальном автоклаве) в течение 3 часов при температуре 360°C и давлении водорода 5 МПа. Выгруженные катализаторы анализировали методом рентгенофлуоресцентного анализа и определяли содержание хемосорбированного мышьяка. Исходя из концентрации As на катализаторе и исходной смеси, определяли степень хемосорбции мышьяка из раствора. Методом хромато-масс-спектрометрии определяли остаточное содержание трифениларсина в продуктах реакции. Для определения концентрации As, использовали метод градуировочного графика. Предварительно готовили стандартные растворы трифениларсина в толуоле с концентрацией 500 мг/кг, 100 мг/кг, 50 мг/кг, 10 мг/кг, 1 мг/кг. Результаты анализа представлены в табл. 33.

Таблица 33. Анализ содержания As в отработанных катализаторах и продуктах реакции.
Условия реакции: $T = 360^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 5 \text{ МПа}$, содержание As в сырье 100 мг/кг

| Образец | Содержание As в продуктах реакции, мг/кг | Конверсия трифениларсина в модельной смеси, % | Степень хемосорбции As на катализаторе, % |
|---|--|---|---|
| Ni-Mo/Al ₂ O ₃ | 15.4 | 85.0 | 69.8 |
| Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ | 0.2 | 99.8 | 99.2 |
| Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ | 0.4 | 99.6 | 98.8 |

Введение мезопористого компонента в состав носителя существенно повышает эффективность деарсинирования модельной смеси. При использовании оксида алюминия без мезопористой добавки в качестве носителя, снижается как степень удаления мышьяка из раствора, так и количество мышьяка, поглощенного катализатором. Высокая эффективность мезопористых материалов в качестве компонентов носителей в деарсинировании может объясняться размером пор, в которые проникает молекула трифениларсина (рис. 74).

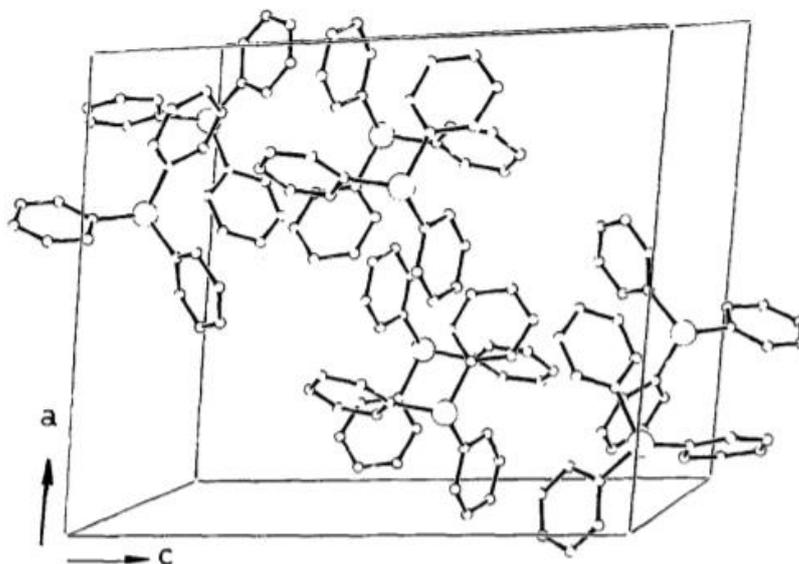


Рисунок 74. Трехмерное схематичное представление молекул трифениларсина

Согласно данным [198], линейные размеры молекулы составляют от 11.2 Å до 17.8 Å в зависимости от плоскости. Исходя из этого, структурированные мезопористые материалы с размером пор более 20 Å являются подходящими модификаторами для носителя катализатора удаления мышьяка.

4.4.3. Каталитические эксперименты на модельном сырье с предварительным сульфидированием катализатора

Поскольку в промышленности катализаторы удаления As используются в качестве защитного слоя в процессе гидроочистки (сверху слоя катализатора гидроочистки), в сырье содержится достаточно большое количество серы. Соответственно, в процессе реакции гидродеарсинирования реального сырья будет параллельно происходить сульфидирование никель-молибденовых катализаторов защитного слоя. Для установления влияния состава фазы NiMo (сульфидной или оксидной) в катализаторах защитного слоя на степень удаления As, провели серию экспериментов с использованием модельного сырья. Образцы катализаторов предварительно сульфидировали с использованием различных сульфидирующих агентов: диметилдисульфида (ДМДС) и элементарной серы. Сульфидированные катализаторы испытывали в реакции удаления мышьяка из модельной смеси – трифениларсина в толуоле (100 мг/кг As). Степень удаления As из модельного сырья определяли хромато-масс-спектрометрически по остаточному содержанию трифениларсина в продуктах реакции. Также определяли концентрацию мышьяка в отработанных катализаторах. Из полученных данных (табл. 34) следует, что при сульфидировании катализаторов, степень удаления мышьяка и степень хемосорбции увеличивается. При этом различий при использовании разных способов сульфидирования не выявлено. Это означает, что при проведении реакции деарсинирования с использованием реального топлива, сульфидная фаза, образующаяся при высокотемпературном взаимодействии оксидов Ni и Mo с сераорганическими соединениями в среде водорода, не является дезактивирующей в реакции удаления As.

Таблица 34. Анализ содержания As в отработанных катализаторах и продуктах реакции.

Условия реакции: $T = 360^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 5 \text{ МПа}$, содержание As в сырье 100 мг/кг (S – образец сульфидирован элементарной серой, ДМДС – образец сульфидирован диметилдисульфидом)

| Образец | Содержание As в продуктах реакции, мг/кг | Конверсия трифениларсина, % | Степень хемосорбции As на катализаторе, % |
|--|--|-----------------------------|---|
| Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ (сульф. S) | 0.02 | 99.98 | 99.7 |
| Ni-Mo/SBA-15-Al ₂ O ₃ (сульф. ДМДС) | 0.03 | 99.97 | 99.6 |
| Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ (сульф. S) | 0.06 | 99.9 | 99.5 |
| Ni-Mo/MCF-Al ₂ O ₃ (сульф. ДМДС) | 0.18 | 99.8 | 99.2 |

4.4.4. Исследование гидродеарсинирования реальной фракции с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем

Удаление мышьяка из реального сырья (легкой дизельной фракции 170–240°C с добавлением трифениларсина) проводили с использованием катализатора Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃, как образца, показавшего наилучшие результаты в реакциях на модельном сырье. Процесс гидродеарсинирования проводили в проточной установке со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали дизельную фракцию с добавлением трифениларсина (содержание As в сырье составляло 5 мг/кг). В процессе удаления мышьяка из фракции варьировали параметры реакции: температуру, давление и объемную скорость подачи сырья (рис. 75).

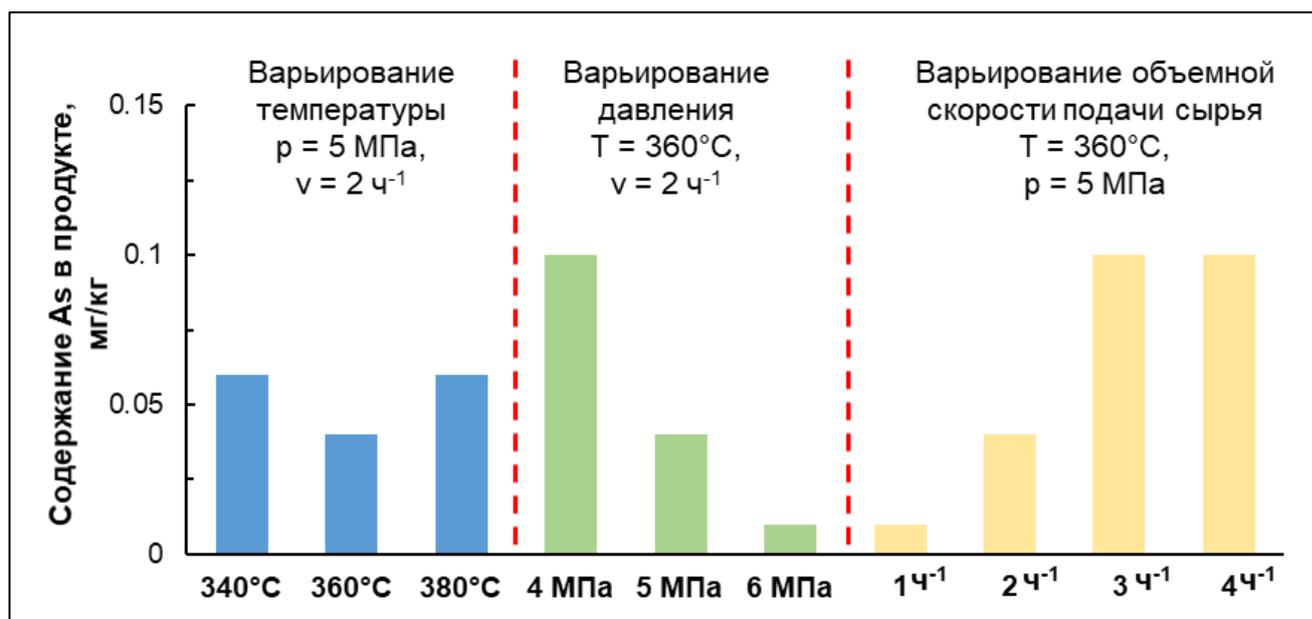


Рисунок 75. Исследования активности гидродеарсинирования катализатора Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃ при различных условиях процесса. Исходное содержание мышьяка в сырье – 5 мг/кг

Как следует из данных анализа продуктов реакции, при температуре 340°C содержание мышьяка в пробе снижается до значения 0.06 мг/кг, что соответствует конверсии трифениларсина 98.8%. При повышении давления, как и при снижении объемной скорости (следовательно, увеличении времени контакта сырья с катализатором), наблюдается снижение содержания мышьяка в продукте до значения 0.01 мг/кг (конверсия трифениларсина 99.8%). Напротив, при повышении объемной скорости до 3–4 ч⁻¹ и понижении давления до 4 МПа конверсия незначительно снижается (до 98.0%). Таким образом, оптимальными условиями удаления мышьяка из дизельной фракции являются: температура 360°C, давление 5 МПа и объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹. При данных параметрах степень удаления As составляет 99.2%.

4.4.5. Исследование гидродехлорирования с использованием мезопористых адсорбционно-каталитических систем

Для исследования реакции адсорбционно-каталитического удаления хлора в среде водорода (гидродехлорирования) использовали материалы SBA-15 и MCF. Для получения гранулированного катализатора, носители SBA-15-Al₂O₃ и MCF-Al₂O₃ пропитывали раствором, содержащим соединения никеля и магния. Полученные катализаторы были охарактеризованы физико-химическими методами анализа (табл. 35).

Таблица 35. Структурные характеристики и содержание активных компонентов в синтезированных адсорбционно-каталитических системах

| Образец | Механическая прочность, кгс/ гранула | Структурные характеристики | | | Содержание оксидов, мас. % | |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------------|------|
| | | S _{уд} , м ² /Г | V _{пор} , см ³ /Г | d _{пор} , нм | NiO | MgO |
| Ni-Mg/SBA-15-Al ₂ O ₃ | 2.1 | 240 | 0.4 | 2.1 | 3.92 | 8.85 |
| Ni-Mg/MCF-Al ₂ O ₃ | 4.0 | 294 | 0.6 | 4.0 | 4.49 | 9.85 |

Образец на основе материала MCF обладал наиболее оптимальными как механическими характеристиками, так и структурными. В сравнении с образцом, содержащим материал SBA-15 в составе носителя, образец на основе MCF/Al₂O₃ характеризуется увеличенной прочностью (4.0 кгс/гранулу против 2.1 кгс/гранулу). Более того, степень нанесения активных компонентов в катализаторе Ni-Mg/MCF-Al₂O₃ является наиболее высокой из всех представленных образцов. В связи с этим, каталитические испытания по гидродехлорированию проводили на катализаторе Ni-Mg/MCF-Al₂O₃.

В качестве сырья для реакции гидродехлорирования использовали легкую дизельную фракцию (170–240°C), в которой растворяли о-дихлорбензол в качестве источника хлора (17 мг/кг Cl). Каталитические эксперименты проводили в интервале температур 340–380°C. При этом давление H₂ составляло 5.0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹. Аналогично процессу гидродеарсинирования реальной фракции, варьировали параметры процесса: температуру, давление и объемную скорость подачи сырья. Согласно результатам проведенной реакции, при температуре 340°C происходит снижение уровня хлора в продукте до величины менее 1 мг/кг. При температуре 360°C и объемной скорости 2 ч⁻¹ варьировали давление в системе. При этом наблюдали снижение содержания хлора в продукте до значения менее 1 мг/кг. Так, при давлении 6 МПа, температуре 360°C и объемной скорости 2 ч⁻¹, содержание хлора уменьшается до 0.09 мг/кг, что сравнимо со значением, полученном при температуре 380°C (5 МПа, 2 ч⁻¹).

Наивысшего значения степени удаления хлора удается достичь при объемной скорости подачи сырья равной 1 ч^{-1} .

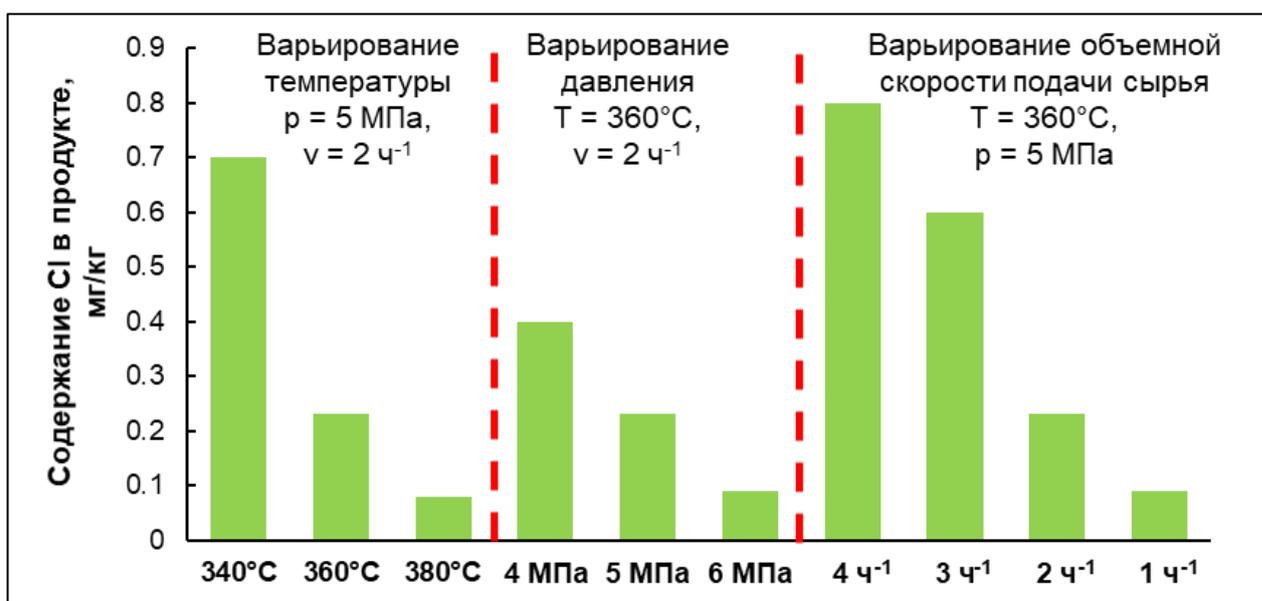


Рисунок 76. Исследование активности гидродехлорирования катализатора Ni-Mg/MCF-Al₂O₃ при различных условиях процесса. Исходное содержание хлора в сырье – 17 мг/кг

Как видно на рис. 76, в продуктах реакции остаточное содержание хлора не превышает 1 мг/кг при всех исследованных параметрах. При увеличении давления, температуры, а также снижении объемной скорости подачи сырья происходит снижение уровня хлора в продукте до 0.08 – 0.09 мг/кг, что соответствует конверсии о-дихлорбензола 99.5%. Таким образом, внесение мезопористых материалов в состав катализаторов защитного слоя позволяет практически полностью удалить органический хлор в средних дистиллятах. При использовании мезопористого компонента MCF, достигается улучшение механических и структурных характеристик в адсорбционно-каталитических системах.

4.4.6. Совместное удаление соединений As и Cl на мезопористых адсорбционно-каталитических системах

Каталитически-сорбционный процесс совместного удаления As и Cl проводили с использованием систем, содержащих мезопористые материалы SBA-15 и MCF. Образцы помещали в проточный реактор методом послойной загрузки. Поверх помещали катализатор гидродехлорирования – Ni-Mg/MCF-Al₂O₃, снизу располагался катализатор удаления As – Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃. Реакцию проводили в течение 48 часов при одних условиях: температуре 360°C, давлении 5 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} (рис. 77).

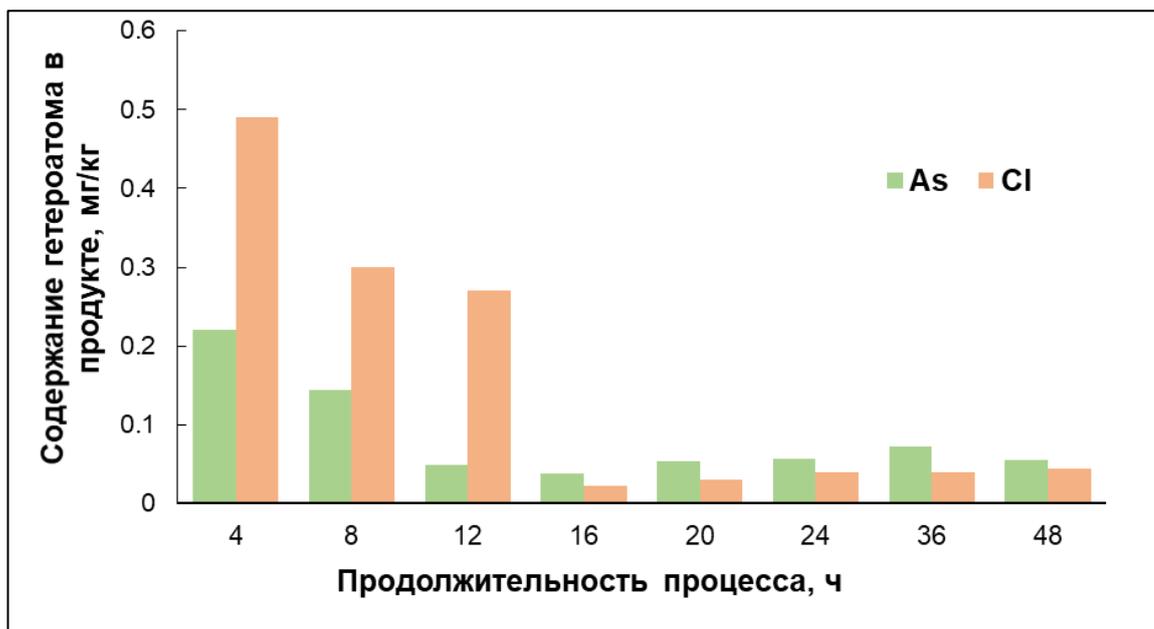


Рисунок 77. Снижение концентрации гетероатомов Cl и As в легкой дизельной фракции. Условия проведения процесса: $T = 360^{\circ}\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 5 \text{ МПа}$, $\text{ОСПС} = 2 \text{ ч}^{-1}$

Из полученных результатов следует, что максимальная активность в удалении гетероатомов достигается через 16 часов после начала процесса, и далее остается практически неизменной в течение всего эксперимента. Данное наблюдение подтверждает стабильность катализаторов Ni-Mg/MCF- Al_2O_3 и Ni-Mo/SBA-15- Al_2O_3 в реакции удаления As и Cl из дизельной фракции. В процессе удаления As из дизельной фракции, NiMo-катализатор претерпевает процесс сульфидирования соединениями серы, содержащимися в дизельной фракции. Катализатор после реакции охарактеризовали просвечивающей электронной микроскопией (рис. 78).

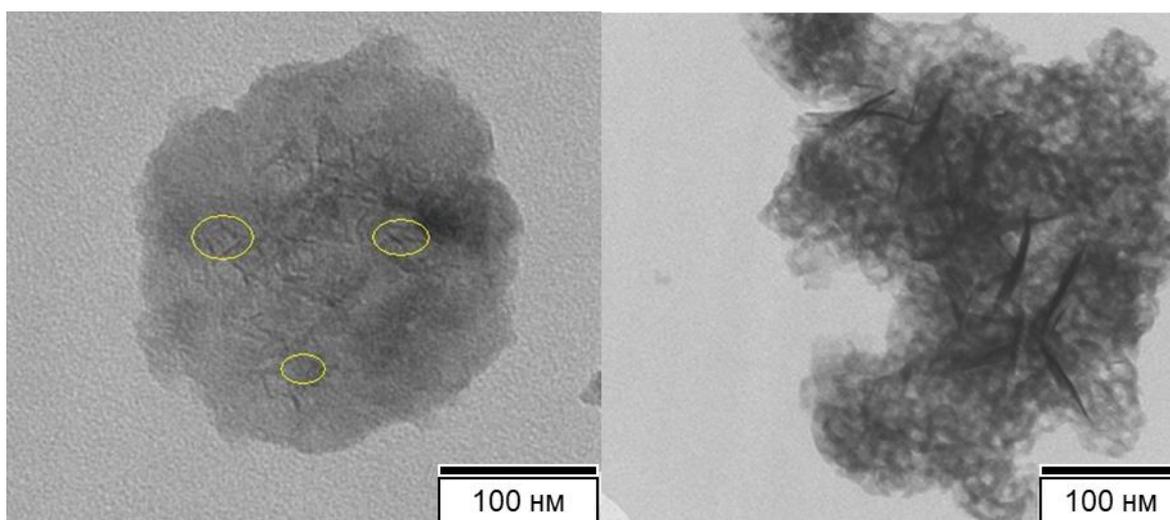


Рисунок 78. Микрофотография отработанного катализатора Ni-Mo/SBA-15- Al_2O_3

Параллельные линии на микрофотографии соответствуют слоистым структурам MoS_2 . В результате обработки микрофотографий, установлены средняя длина сульфидного слоя $\bar{L} = 4.6 \text{ нм}$ и среднее количество слоев в кристаллите, близкое к 5. Размер сульфидных частиц

коррелирует с пористой структурой носителя. Средний размер пор материала SBA-15 составляет приблизительно 6 нм, что является достаточным для расположения крупных кристаллитов. Отработанные образцы были охарактеризованы методом РФА для установления фаз в составе катализаторов после реакции (рис. 79).

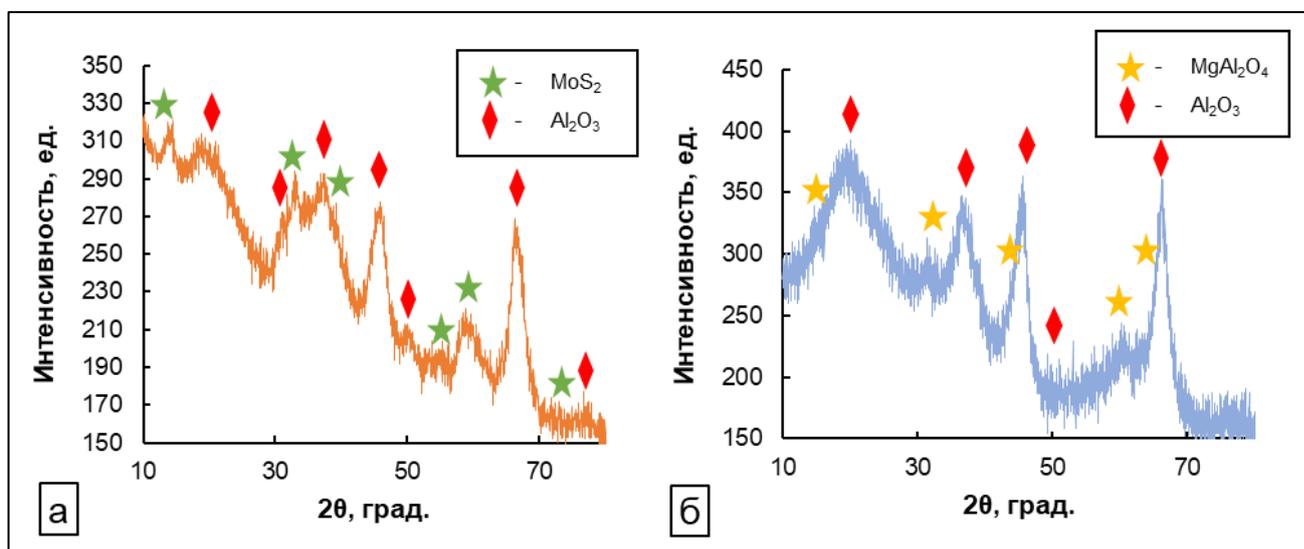


Рисунок 79. Рентгенограммы отработанных катализаторов: (а) Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃, (б) Ni-Mg/MCF-Al₂O₃

Присутствие фазы MoS₂ подтверждается наличием широких рефлексов (рис. 79, а), фаза сульфида Ni не обнаружена. На рентгенограмме отработанного катализатора Ni-Mg/MCF-Al₂O₃ не обнаружены фазы хлоридов, что может быть связано с малым количеством хлора, поглощенным образцом. Анализ методом АЭС-ИСП подтвердил присутствие As и Cl в отработанных образцах (табл. 36).

Таблица 36. Массовый баланс As и Cl в процессе совместного гидродеарсинирования и гидродехлорирования

| | Содержание элементов, мг | | |
|----|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| | As и Cl в поданном сырье | As и Cl в продукте реакции | As и Cl в отработанных катализаторах |
| As | 5.0 | <0.01 | 5.0 |
| Cl | 17.0 | <0.01 | 16.0 |

Таким образом, при использовании мезопористых систем, достигается практически полное удаление гетероатомов (мышьяка и хлора) из сырья при типичных условиях для гидроочистки дизельной фракции. При этом степень сорбции элементов на катализаторе достигает 94% для хлора и 100% для мышьяка. Следует отметить, что введение мезопористых материалов типа SBA-15 и MCF повышает конверсию объемных гетероатомных молекул и приводит к повышению качества сырья для переработки.

5. Заключение

Результаты, полученные в ходе данной работы, свидетельствуют о высокой степени эффективности мезопористых адсорбционно-каталитических систем в различных процессах удаления гетероатомных соединений из модельных смесей и реальных нефтяных фракций.

Термокаталитическая деструкция сульфонов с использованием предложенных адсорбционно-каталитических систем является развитием метода окислительного обессеривания – альтернативного способа очистки нефтяных фракций от серы. Данный способ перспективен для промышленного применения с учетом некоторых особенностей, например, при полном окислении сернистых соединений до соответствующих сульфонов.

Полученные в работе адсорбционно-каталитические системы для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации показали высокую эффективность в удалении дибензотиофена из модельного сырья, что может получить развитие в разработке и внедрении схожих систем для промышленного процесса. В настоящей работе показано, что адсорбционно-каталитические системы на основе мезопористых материалов превосходят образцы на основе оксида алюминия по адсорбционной емкости – важной характеристике, влияющей на частоту регенерации адсорбента.

Высокую степень практической применимости результатов работы также можно отметить и для процесса гидродехлорирования-гидродеарсинирования дизельной фракции с использованием полученных адсорбционно-каталитических систем. Практически полная очистка дизельной фракции от примесей хлора и мышьяка достигается в присутствии использованных систем при их высокой стабильности в указанном процессе.

Дальнейшее направление работы может быть связано с исследованием вышеупомянутых процессов применительно к другим фракциям нефти, а также с оптимизацией состава адсорбционно-каталитических систем. Интересным представляется разработка схожих адсорбционно-каталитических систем, характеризующихся более низкой стоимостью, и при этом обладающих аналогичной эффективностью в удалении гетероатомных соединений.

Основные результаты и выводы

1. Предложены новые адсорбционно-каталитические системы на основе мезопористых материалов MCM-41, SBA-15, MCF для реакций деструкции сульфонов, реактивной адсорбционной десульфуризации сернистых соединений и удаления мышьяка и хлора из дизельной фракции. Установлено, что при введении активных компонентов в полученные материалы, при сохранении мезопористой структуры наблюдается частичное блокирование мезопор и снижение удельной площади поверхности.
2. Установлено, что адсорбционно-каталитические системы деструкции сульфонов на основе мезопористых материалов позволяют снизить содержание серы в модельном сырье и окисленной дизельной фракции на 75%. Показано, что при деструкции сульфона дибензотиофена в присутствии предложенных систем, образуется бифенил в качестве целевого продукта реакции, что соответствует литературным данным. Выявлено, что введение оксида цинка в качестве активного компонента приводит к преимущественному восстановлению сульфона дибензотиофена до исходного дибензотиофена.
3. Для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации установлено, что введение мезопористых материалов MCM-41 и MCF в качестве компонентов адсорбционно-каталитических систем способствует повышению активности и адсорбционной емкости (145 мг(S)/г) по сравнению с системами на основе оксида алюминия (60 мг(S)/г). Количественное удаление серы из сырья с использованием мезопористых систем происходит уже при температуре 200°C, давлении 2 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹. Показано, что при увеличении количества оксида цинка, нанесенного на мезопористый носитель, происходит укрупнение кристаллитов Ni, что может приводить к снижению адсорбционной емкости при использовании материала MCM-41 в качестве носителя.
4. Впервые показано, что при введении мезопористого материала типа SBA-15 и MCF в никельмолибденовые адсорбционно-каталитические системы удаления мышьяка, происходит увеличение конверсии трифениларсина (до значения близкому к количественному) по сравнению с катализатором без добавления мезопористого материала (85%) в идентичных условиях. Определено, что наличие сернистых соединений, характерных для соответствующих нефтяных фракций, не влияет на степень удаления мышьяка из модельных и реальных смесей.
5. Установлено, что практически полная очистка дизельной фракции от примесей мышьяка и хлора возможна при совместном использовании мезопористых катализаторов Ni-Mo/SBA-15-Al₂O₃ и Ni-Mg/MCF-Al₂O₃, причем указанные системы стабильны в течение минимум 48 часов при проведении реакции при температуре 360°C, давлении 5 МПа и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

Список сокращений

- АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой
- БФ – бифенил
- ГД – гидрирование
- ГХ – газовая хроматография
- ДБТ – дибензотиофен
- ДМДС – диметилдисульфид
- ОСПС – объемная скорость подачи сырья
- РАДС – реактивная адсорбционная десульфуризация
- ТГДБТ – тетрагидродибензотиофен
- ТФП – теория функционала плотности
- ЦГБ – циклогексилбензол
- ЦТМАБ – цетилтриметиламмония бромид
- EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure, спектроскопия протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения
- MCM-41 – Mobil Composition of Matter (мезопористый материал)
- MCF – Mesoporous Cellular Foam (мезопористый материал)
- SBA-15 – Santa Barbara Amorphous (мезопористый материал)

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность заведующему кафедрой химии нефти и органического катализа, д.х.н., проф. Караханову Э.А., а также к.х.н., доц. Акопяну А.В. за ценные указания и помощь в работе. Особую признательность автор выражает всему коллективу кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку при работе над диссертацией.

Список литературы

1. Roussel J., Boulet R. Fractionation and Elemental Analysis of Crude Oil and Petroleum Fractions. In: Crude Oil Petroleum Products Process Flowsheets. France: TECHNIP, 1995. – 504 p.
2. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. О связи содержания серы и других характеристик нефти. Абиогенный вклад в нефтегазообразование // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – № 4. – С. 3–6.
3. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б. Органические полимеры на основе элементной серы и ее простейших соединений // Рос. Хим. Ж. – 2005. № 6. – С. 3–10.
4. Selley R.C., Cocks L.R.M., Plimer I.R., Clayton C. Encyclopedia of geology. UK:Elsevier, 2005. – 3345 p.
5. Orr W.L., White C.M. Geochemistry of sulfur in fossil fuels. United States: American Chemical Society, 1990. – 708 p.
6. Сыркин А.М., Мовсумадзе Э.М. Основы химии нефти и газа: учебное пособие. – Уфа: из. УГНТУ, 2002. – 109 с.
7. Решение Комиссии Таможенного союза от 18.10.2011 N 826 (ред. от 19.12.2019) Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
8. Stout S.A., Wang Z. Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics (Second Edition) / Stout S. A., Wang Z. – Academic Press, 2016. – 1142 p.
9. Smith S. J., van Aardenne J., Klimont Z., Andres R.J., Volke A., Delgado Arias S. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005 // Atmos. Chem. Phys. – 2011. – V. 11. – P. 1101–1116.
10. Chen T.-M., Kuschner W. G., Gokhale J., Shofer S. Outdoor Air Pollution: Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide, and Carbon Monoxide Health Effects // Am. J. Med. Sci. – 2007. – V. 333. – P. 249–256.
11. Varshney C.K., Garg J.K., Lauenroth W.K., Heitschmidt R.K. Plant responses to sulfur dioxide pollution // Crit. Rev. Env. Contr. – 1979. – V. 9. – № 1. – P. 27–49.
12. Speight J.G. Handbook of petroleum product analysis. United States: Wiley, 2015. – 368 p.
13. Souza M.O., Ribeiro M.A., Carneiro M. T.W.D., Brandão G. P., Castro E.V.R., Fonseca da Silva F. L., Matos W. O., Ferreira R.Q. Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract // Fuel. – 2015. – V. 154. – P. 181–187.
14. Maguire-Boylea S.J., Barron A.R. Organic compounds in produced waters from shale gas wells // Environ. Sci.: Processes Impacts. – 2014. – V. 16. – P. 2237–2248.
15. Bradley H.B. Petroleum Engineering Handbook. United States: Society of Petroleum Engineers, 1987. – 1823 p.

-
16. Pessoa H.M., Davis R.A.H., Campos R.C., Castro E.V.R., Carneiro M.T.W.D., Brandão G.P. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 2012. – V. 27. – P. 1568–1573.
 17. Doyle A., Saavedra A., Tristão M.L.B., Mendes L.A.N., Aucélio R.Q. Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2013. – V. 86. – P. 102–107.
 18. Morigaki M.K., Chimin R.Q.F., Sad C.M.S., Filgueiras P.R., de Castro E.V.R., Dias J.C.M. Salinity of crude oil: optimization of methodology and new method for extraction of salt in petroleum // *Quím. Nova.* – 2010. – V. 33. – P. 607–612.
 19. Yao T.C., Porsche F.W. Determination of sulfur and chlorine in petroleum liquids by X-ray fluorescence // *Anal. Chem.* – 1959. – V.31. – P. 2010–2012.
 20. Fan X. J., Zhu J. H., Song H. F., Wu B. C. H. The Identification and Quantitation of Organochlorine in Naphtha by Gas Chromatography with ECD // *Pet. Sci. Technol.* – 2011. – V. 29. – P. 867–872.
 21. Wu B., Li Y., Li X., Zhu J. Distribution and Identification of Chlorides in Distillates from YS Crude Oil // *Energy Fuels.* – 2015. – V. 29. – P. 1391–1396.
 22. Ma R., Zhu J., Wu B., Hu J., Li X. Distribution and Qualitative and Quantitative Analyses of Chlorides in Distillates of Shengli Crude Oil // *Energy Fuels.* – 2017. – V. 31. – P. 374–378.
 23. Pagliano E., Gajdosechova Z., Lopez-Linares F., Mester Z. Conversion of Inorganic Chlorides into Organochlorine Compounds during Crude Oil Distillation: Myth or Reality? // *Energy Fuels.* – 2021. – V. 35. – P. 894–897.
 24. Wu B., Li Y., Li X., Zhu J., Ma R., Hu S. Organochlorine compounds with a low boiling point in desalted crude oil: Identification and conversion // *Energy Fuels.* – 2018. – V. 32. – P. 6475–6481.
 25. Tanaka T. Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soils // *Appl. Organomet. Chem.* – 1988. – V. 2. – P. 283–295.
 26. Morgan A. Arsenic, Chapter 3. United States: US National Academy of Sciences.1977.
 27. Valkovic, V. Trace Elements in Petroleum. United States: The Petroleum Publishing Co, 1978. – 269 p.
 28. Schreiber M.E., Cozzarelli I.M. Arsenic release to the environment from hydrocarbon production, storage, transportation, use and waste management // *J. Hazard. Mater.* – 2021. – V. 411. – ID. 125013.
 29. Olsen C. AT734G: A Combined Silicon and Arsenic Guard Catalyst // *ART Catalogram.* – 2010. – V. 108. – P. 9–13.
 30. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки – М. : Наука, 2012. – 222 с.

-
31. Tang W.T., Gumulka J., Sun P.Y. Source Control and Treatment of Contaminants Found in Petroleum Tank Bottoms / API Publication No. 4606. American Petroleum Institute. Washington, D.C. – 1994.
 32. Stigter J.B., Haan H.P.M, Guicherit R., Dekkers C.P.A, Daane M.L. Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes // *Environ. Pollut.* – 2000. – V. 107. – P. 451–464.
 33. Reboucas M.V., Ferreir S.L.C., Neto B.B. Arsenic determination in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2003. – V. 18. – P. 1267–1273.
 34. Puri B.K., Irgolic K.J. Determination of arsenic in crude petroleum and liquid hydrocarbons // *Environ. Geochem. Health.* – 1989. – V. 11. – P. 95–99.
 35. Shah K.R., Filby R.H., Haller W.A. Determination of trace elements in petroleum by neutron activation analysis. II. Determination of Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Sb, Eu, Au, Hg and U // *J. Radioanal. Chem.* – 1970. – V. 6. – P. 413–422.
 36. Chifang C., Zhuguo D., Jiamo F., Guoying S. Determination of trace elements in crude oils and organic materials extracted from oil-forming source rocks in China by INAA // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1991. – V. 151. – P. 177–184.
 37. Olsen S.D., Filby R.H., Brekke T., Isaksen G.H. Determination of trace elements in petroleum exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis // *Analyst.* – 1995. – V. 120. – P. 1379–1390.
 38. Becker E.M., Dessuy M.B., Boschetti W., Vale M.G.R., Ferreira S.L.C., Welz B. Development of an analytical method for the determination of arsenic in gasoline samples by hydride generation–graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2012. – V. 71–72. – P. 102–106.
 39. Trindade J.M., Marques A.L., Lopes G.S., Marques E.P., Zhang J. Arsenic determination in gasoline by hydride generation atomic absorption spectroscopy combined with a factorial experimental design approach // *Fuel.* – 2006. – V. 85. – P. 2155–2161.
 40. Kitto M.E. Trace-element patterns in fuel oils and gasolines for use in source apportionment // *Air Waste.* – 1993. – V. 43. – P. 1381–1388.
 41. Olsen C. The ART of Trapping Silicon and Arsenic // *ART Catalogram.* – 2012. – V. 112. – P. 4–8.
 42. Nielsen B., Villadsen J. Poisoning of nickel catalysts by arsenic // *Appl. Catal.* – 1984. – V. 11. – P. 123–138.
 - 43 Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts.* Elsevier, 2017. – 452 p.
 - 44 Gripka P., Torrissi S. Regenerated Catalyst Performance // *Hydrocarbon Engineering.* – 1999. – V. 12. – P. 39–42.

-
45. Dufresne P. Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // *Appl. Catal., A.* – 2007. – V. 322. – P. 67–75.
46. Berrebi G., Dufresne P., Jacquier Y.. Recycling of spent hydroprocessing catalysts: EURECAT technology // *Resour. Conserv. Recycl.* – 1994. – V. 10. – P. 1–9.
47. Ryndin Y.A., Candy J.P., Didillon B., Savary L., Basset J.M. Surface Organometallic Chemistry on Metals Applied to the Environment: Hydrogenolysis of AsPh₃ with Nickel Supported on Alumina // *J. Catal.* – 2001. – V. 198. – P. 103–108.
48. Puig-Molina A., Nielsen L.P., Molenbroek A.M., Herbst K. In situ EXAFS study on the chemical state of arsenic deposited on a NiMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalyst // *Catal. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 29–34.
49. Rodriguez M., Pinto-Castilla S., Morgado-Vargas M., Betancourt P. Influence of arsenic on light cycle oil hydrodesulfurization over a CoMo catalyst // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2020. – V. 131. – P. 199–211.
50. Maurice V., Ryndin Y.A., Bergeret G., Savary L., Candy J. P., Basset J. M. Influence of the Dispersion of Metallic Particles on the Reaction of Triphenylarsine with Alumina-Supported Nickel // *J. Catal.* – 2001. – V. 204. – P. 192–199.
51. Yang S., Adjaye J., McCaffrey W.C., Nelson A.E. Density-functional theory (DFT) study of arsenic poisoning of NiMoS // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – V. 321. – P. 83–91.
52. Yumoto M., Usui K., Watanabe K., Idei K., Yamazaki H. Development of a Cosmo deep HDS catalyst for diesel fuel // *Catal. Today.* – 1997. – V. 35. – P. 45–50.
53. Dasgupta S., Gupta P., Nanoti A., Goswami A.N., Garg M.O., Tangstad E., Vistad Ø.B., Karlsson A., Stöcker M. Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents // *Fuel.* – 2013. – V. 108. – P. 184–189.
54. Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel // *Catal. Today.* – 2003. – V. 86. – P. 211–263.
55. Kim J.H., Ma X., Zhou A., Song C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism // *Catal. Today.* – 2006. – V. 111. – P. 74–83.
56. Safa M.A., Bouresli R., Al-Majren R., Al-Shamary T., Ma X. Oxidative desulfurization kinetics of refractory sulfur compounds in hydrotreated middle distillates // *Fuel.* – 2019. – V. 239. – P. 24–31.
57. Zhang J., Wang A., Li X., Ma X. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀ // *J. Catal.* – 2011. – V. 279. – P. 269–275.
58. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez M.D.C., Perez-Presas P., Fierro J.L.G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2010. – V. 85. – P. 879–890.

-
59. Dehkordi A.M., Sobati M.A., Nazem M.A. Oxidative Desulfurization of Non-hydrotreated Kerosene Using Hydrogen Peroxide and Acetic Acid // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2009. – V. 17. – P. 869–874.
60. Lanju C., Shaohui G., Dishun Z. Oxidation of Thiophenes over Silica Gel in Hydrogen Peroxide/Formic Acid System // *Chin. J. Chem. Eng.* – 2006. – V. 14. – P. 835–838.
61. Eseva E., Akopyan A., Schepina A., Anisimov A., Maximov A. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by anderson-type polyoxometalate catalysts // *Catal. Commun.* – 2021. – V. 149. – ID. 106256.
62. Wang L., Li Z.Z., Li C. H., Feng L.J. A Oxidative Desulfurization System for Model Oil with Hydrogen Peroxide in the Presence of Solid Acid Catalyst // *Adv. Mat. Res.* – 2013. – V. 699. – P. 68–71.
63. Vallés-García C., Santiago-Portillo A., Álvaro M., Navalón S., García H. MIL-101 (Cr)-NO₂ as efficient catalyst for the aerobic oxidation of thiophenols and the oxidative desulfurization of dibenzothiophenes // *Appl. Catal., A.* – 2020. – V. 590. – ID. 117340.
64. Wang W., Lee G.J., Wang P., Qiao Z., Liu N., Wu J.J. Microwave synthesis of metal-doped ZnS photocatalysts and applications on degrading 4-chlorophenol using heterogeneous photocatalytic ozonation process // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – V. 237. – ID. 116469.
65. Guo W., Wang C., Lin P., Lu X. Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system // *Appl. Energy.* – 2011. – V. 88. – P. 175–179.
66. Bernal H.G., Caero L.C., Finocchio E., Busca G. An FT-IR study of the adsorption and reactivity of tert-butyl hydroperoxide over oxide catalysts // *Appl. Catal., A.* – 2009. – V. 369. – P. 27–35.
67. Sampanthar J. T., Xiao H., Dou J., Nah T.Y., Rong X. Kwan W.P. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel // *Appl. Phys. B.* – 2006. – V. 63. – P. 85–93.
68. Bhutto. A.W., Abro R., Gao S., Abbas T., Chen X. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2016. – V. 62. – P. 84–97.
69. Pat. US 4493765A. Selective separation of heavy oil using a mixture of polar and nonpolar solvents / Long R.B., Caruso F.A. Published 15.01.1985.
70. Gates B., Topsøe H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4, 6- dimethyldibenzothiophene // *Polyhedron.* – 1997. – V. 16. – P. 3213–3217.
71. Busfield W.K., Ivin K.J. The thermochemistry of some sulphones. Part 1.—The kinetics of decomposition of dimethyl sulphone, benzyl methyl sulphone and allyl methyl sulphone. The dissociation energies of the bonds R—SO₂CH₃ // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1961. – V. 57. – P. 1044–1053.

-
72. La Combe E.M., Stewart B. A new reaction of allylic Sulfones // *J. Am. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83. – P. 3457–3461.
73. Fields. E.K., Meyerson S. Pyrolysis and Mass Spectrum of Dibenzothiophene 5,5-Dioxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88. – P. 2836–2837.
74. Weh R., Klerk A. Thermochemistry of Sulfones Relevant to Oxidative Desulfurization // *Energy Fuels.* – 2017. – V. 31. – P. 6607–6614.
75. Jenks. W. S., Taylor L. M., Guo Y., Wan Z. Photochemistry of dibenzothiophene-S,S-dioxide: Reactions of a highly constrained biradical // *Tetrahedron Lett.* – 1994. – V. 35. – P. 7155–7158.
76. Shiraishi Y., Tachibana K., Hirai T., Komasaawa I. Photochemical Production of Biphenyls from Oxidized Sulfur Compounds Obtained by Oxidative Desulfurization of Light Oils // *Energy Fuels.* – 2003. – V. 17. – P. 95–100.
77. Kevan. L., Hall P. L., Kaiser E. T. Sulfur Dioxide Elimination in the Radiolytic Decomposition of Solid Diaryl Sulfones // *J. Phys. Chem.* – 1966. – V. 70. – P. 853–855.
78. Wallace T. J., Heimlich B. N. The decomposition of dibenzothiophene dioxide and related compounds in the presence of molten alkali // *Tetrahedron.* – 1968. – V. 24. – P. 1311–1322.
79. LaCount R. B., Friedman S. Oxidation of dibenzothiophene and reaction of dibenzothiophene 5,5-dioxide with aqueous alkali // *J. Org. Chem.* – 1977. – V. 42. – P. 2751–2754.
80. Sundararaman R., Song. C. Oxidative Desulfurization of Crude Oil Incorporating Sulfone Decomposition by Alkaline Earth Metal Oxides // *Energy Fuels.* – 2013. – V.27. – P. 6372–6376.
81. Oviedo A., Torres-Nieto J., Arevalo A., Garcia J. J. Deoxydesulfurization of sulfones derived from dibenzothiophene using nickel compounds // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – V. 293. – P. 65–68.
82. Sundararaman R., Song. C. Catalytic decomposition of benzothiophenic and dibenzothiophenic sulfones over MgO-based catalysts // *Appl. Catal., B.* – 2014. – V. 148. – P. 80–90.
83. Лядов А.С., Кочубеев А.А., Паренаго О.П., Хаджиев С.Н. Разложение окисленных серосодержащих компонентов нефти и нефтепродуктов в условиях наногетерогенного катализа // *Наногетерогенный катализ.* – 2018. – № 3. – С. 31–35.
84. Kim M. J., Kim. H., Jeong K., Jeong S., Jeon J. Catalytic decomposition of dibenzothiophene sulfones over layered double hydroxide catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2010. – V. 16. – P. 539–545.
85. Williams G. R., O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry // *J. Mater. Chem.* – 2006. – V. 16. – P. 3065–3074.
86. Pat. US US6368495B1. Removal of sulfur-containing compounds from liquid hydrocarbon streams / Kocal J. A., Brandvold T. A. Published 09.04.2002.
87. Kim M. J., Kim. H., Jeong K., Jeong S., Jeon J. Utilization of a By-Product Produced from Oxidative Desulfurization Process Over Cs-Mesoporous Silica Catalysts // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2011. – V. 11. – P. 1706–1709.

-
88. Saha B., Sundaramurthy V., Ajay S., Dalai A.K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization // *Fuel Process. Technol.* – 2021. – V. 214. – ID. 106685.
89. Ganiyu S.A., Lateef S.A. Review of adsorptive desulfurization process: Overview of the non-carbonaceous materials, mechanism and synthesis strategies // *Fuel.* – 2021. – V. 294. – ID. 120273.
90. Subhan F., Liu B., Zhang Q., Wang W.S. Production of ultra-low-sulfur gasoline: An equilibrium and kinetic analysis on adsorption of sulfur compounds over Ni/MMS sorbents // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 239. – P. 370–380.
91. Lee K.X., Valla J.A. Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a comprehensive review // *React. Chem. Eng.* – 2019. – V.4. – P. 1357–1386.
92. Liao J., Wang Y., Changa L., Bao W. Preparation of M/ γ -Al₂O₃ sorbents and their desulfurization performance in hydrocarbons // *RSC Adv.* – 2015. – V. 77. – P. 62763–62771.
93. Zhang H., Shan G., Liu H., Xing J. Preparation of (Ni/W)- γ -Al₂O₃ microspheres and their application in adsorption desulfurization for model gasoline. // *Chem. Eng. Commun.* – 2007. – V. 194. – P. 938–945.
94. Dehghan R., Anbia M. Zeolites for adsorptive desulfurization from fuels: a review // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 167. – P. 99–116.
95. Zu Y., Guo Z., Zheng J., Hui Y., Wang S., Qin Y., Zhang L., Liu H., Gao X., Song L. Investigation of Cu(I)-Y zeolites with different Cu/Al ratios towards the ultra-deep adsorption desulfurization: discrimination and role of the specific adsorption active site // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 380. – ID. 122319.
96. H. Song, X. Wan, X. Sun. Preparation of Agy zeolites using microwave irradiation and study on their adsorptive desulphurisation performance // *Can. J. Chem. Eng.* – 2013. – V. 91. – P. 915–923.
97. Alvarado-Perea L., Colín-Luna J.A., L'opez-Gaona A., Wolff T., Pacheco-Sosa J.G., García-Martínez J.C. Simultaneous adsorption of quinoline and dibenzothiophene over Ni-based mesoporous materials at different Si/Al ratio // *Catal. Today.* – 2020. – V. 353. – P. 26–38.
98. Subhan F., Aslam S., Yan Z., Zhen L., Ikram M., Ullah R., Etim U.J., Ahmad A. Ammonia assisted functionalization of cuprous oxide within confined spaces of SBA-15 for adsorptive desulfurization // *Chem. Eng. J.* – 2018. – V. 339. – P. 557–565.
99. Yin Y., Wen Z.-H., Liu X.-Q., Yuan A.-H., Shi L. Functionalization of SBA-15 with CeO₂ nanoparticles for adsorptive desulfurization: matters of template P123 // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2018. – V. 36. – P. 953–966.
100. Subhan F., Aslam S., Yan Z., Ahmad A., Etim U.J., Naeem M., Zhen L., Ikram M., Yaseen M. Highly dispersive lanthanum oxide fabricated in confined space of SBA-15 for adsorptive desulfurization // *Chem. Eng. J.* – 2020. – V. 384. – ID. 123271.

-
101. Ye F., Miao G., Wu L., Wu Y., Li Z., Song C., Xiao J. [O]-induced reactive adsorptive desulfurization of liquid fuel over AgXO@SBA-15 under ambient conditions // *Chem. Eng. Sci.* – 2017. – V. 168. – P. 225–234.
102. Duan J., Pan Y., Liu G., Jin W. Metal-organic framework adsorbents and membranes for separation applications // *Curr. Opin. Chem. Eng.* – 2018. – V. 20. P. 122–131.
103. Ahmed I., Jung S.H. Adsorptive desulfurization and denitrogenation using metal-organic frameworks // *Hazard. Mater.* – 2016. – V. 301. – P. 259–276.
104. Shah S. S., Ahmad I., Ahmad W., Ishaq M., Gul K., Khan R., Khan H. Study on adsorptive capability of acid activated charcoal for desulfurization of model and commercial fuel oil samples // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – V. 6. – P. 4037–4043.
105. Ganiyu S.A., Alhooshani K., Sulaiman K.O., Qamaruddin M., Bakare I.A., Tanimu A., Saleh T. A. Influence of aluminium impregnation on activated carbon for enhanced desulfurization of DBT at ambient temperature: Role of surface acidity and textural properties // *Chem. Eng. J.* – 2016. – V. 303. – P. 489–500.
106. Babich I., Moulijn J. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review // *Fuel.* – 2003. – V. 82. – P. 607–631.
107. Novochinskii I.I., Song C., Ma X., Liu X., Shore L., Lampert J., Farrauto R.J. Low-Temperature H₂S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 2. Wash-Coated Monolith // *Energy Fuels.* – 2004. – V. 18. – P. 584–589.
108. Bezverkhy I., Ryzhikov A., Gadacz G., Bellat J.-P. Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO₂ and Ni/ZnO // *Catal. Today.* – 2008. – V. 130. – P. 199–205.
109. Huang L., Wang G., Qin Z., Du M., Dong M., Ge H., Wu Z., Zhao Y., Ma C., Hu T., Wang J. A sulfur K-edge XANES study on the transfer of sulfur species in the reactive adsorption desulfurization of diesel oil over Ni/ZnO // *Catal. Commun.* – 2010. – V. 11. – P. 592–596.
110. Huang L., Wang G., Qin Z., Dong M., Du M., Ge H., Li X., Zhao Y., Zhang J., Hu T., Wang J. In situ XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO // *Appl. Catal., B.* – 2011. – V. 106. – P. 26–38.
111. Zhang S., Zhang Y., Huang S., Wang P., Tian H. Mechanistic investigations on the adsorption of thiophene over Zn₃NiO₄ bimetallic oxide cluster. *Appl. Surf. Sci.* – 2012. – V. 258. – P. 10148–10153.
112. Zhang J., Liu Y., Tian S., Chai Y., Liu C. Reactive adsorption of thiophene on Ni/ZnO adsorbent: Effect of ZnO textural structure on the desulfurization activity // *J. Nat. Gas Chem.* – 2010. – V. 19. – P. 327–332.
113. Pat. US5914292A. Transport desulfurization process utilizing a sulfur sorbent that is both fluidizable and circulatable and a method of making such sulfur sorbent / Khare G.P., Engelbert D.R., Cass B.W. Published 22.06.1999.

-
114. Qiu L., Zou K., Xu G. Investigation on the sulfur state and phase transformation of spent and regenerated S Zorb sorbents using XPS and XRD // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – V. 266. – P. 230–234.
115. Fan J., Wang G., Sun Y., Xu C., Zhou H., Zhou G., Gao J. Research on Reactive Adsorption Desulfurization over Ni/ZnO-SiO₂-Al₂O₃ Adsorbent in a Fixed-Fluidized Bed Reactor // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – V. 49. – P. 8450–8460.
116. Lyu Y., Sun Z., Xin Y., Liu Y., Wang C., Liu X. Reactivation of spent S-Zorb adsorbents for gasoline desulfurization // *Chem. Eng. J.* – 2019. – V. 374. – P. 1109–1117.
117. Ullah R., Bai P., Wu P., Etim U.J., Zhang Z., Han D., Subhan F., Ullah S., Rood M.J., Yan Z. Superior performance of freeze-dried Ni/ZnO-Al₂O₃ adsorbent in the ultra-deep desulfurization of high sulfur model gasoline // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 156. – P. 505–514.
118. Ullah R., Bai P., Wu P., Liu B., Subhan F., Yan Z. Cation–anion double hydrolysis derived mesoporous mixed oxides for reactive adsorption desulfurization // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2017. – V. 238. – P. 36–45.
119. Liu Y., Pan Y., Wang H., Liu Y., Liu C. Ordered mesoporous Cu-ZnO-Al₂O₃ adsorbents for reactive adsorption desulfurization with enhanced sulfur saturation capacity // *Chinese J. Catal.* – 2018. – V. 39. – P. 1543–1551.
120. Liu Y., Wang H., Zhao J., Liu Y., Liu C. Ultra-deep desulfurization by reactive adsorption desulfurization on copper-based catalysts // *J. Energy Chem.* – 2019. – V. 29. – P. 8–16.
121. Park J.G., Ko C.H., Yi K.B., Park J.-H., Han S.-S., Cho S.-H., Kim J.-N. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica // *Appl. Catal., B.* – 2008. – V. 81. – P. 244–250.
122. Chew T.-L., Ahmad A.L., Bhatia S. Ordered mesoporous silica (OMS) as an adsorbent and membrane for separation of carbon dioxide (CO₂) // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 153. – P. 43–57.
123. Huan H., Nour S.M., Dezhi Y., Xuan M., Li S. Study on reactive adsorption desulfurization of model gasoline on Ni/ZnO-HY adsorbent // *China Pet. Process. Petrochem. Technol.* – 2013. – V. 15. – P. 57–64.
124. Zhang K., Liu Y., Tian S., Zhao E., Zhang J., Liu C. Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process // *Fuel.* – 2013. – V. 104. – P. 201–207.
125. Tawara K., Nishimura T., Iwanami H., Nishimoto T., Hasuike T. New hydrodesulfurization catalyst for petroleum-fed fuel cell vehicles and cogenerations // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2001. – V. 40. – P. 2367–2370.

-
126. Tang M., Si J., Xia L., Wang J., Li X., Han W., Zhou L., Li X. Thermodynamic evaluation and experimental validation of candidate sulfur acceptors for reactive adsorption desulfurization adsorbent // *Fuel*. – 2019. – V. 257. – ID. 115968.
127. Ju F., Liu C., Li K., Meng C., Gao S., Ling H. Reactive Adsorption Desulfurization of Fluidized Catalytically Cracked (FCC) Gasoline over a Ca-Doped Ni-ZnO/Al₂O₃-SiO₂ Adsorbent // *Energy Fuels*. – 2016. – V. 30. – P. 6688–6697.
128. Tang M., Zhou L., Du M., Lyu Z., Wen X.-D., Li X., Ge H. A novel reactive adsorption desulfurization Ni/MnO adsorbent and its hydrodesulfurization ability compared with Ni/ZnO // *Catal. Commun.* – 2015. – V. 61. – P. 37–40.
129. Zhang Y., Yang Y., Lin F., Yang M., Liu T., Jiang Z., Li C. Improvement of adsorptive desulfurization performance of Ni/ZnO adsorbent by doping with Mn additive // *Chinese J. Catal.* – 2013. – V. 34. – P. 140–145.
130. Huang L., Ge H., Yan L. Desulfurization of Diesel over Ni/ZnO Adsorbent Prepared by Coprecipitation // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2018. – V. 91. – P. 833–838.
131. Pat. US 4721824A. Guard bed catalyst for organic chloride removal from hydrocarbon feed / McWilliams J. P., Nemet-Mavrodin M.I., Sigal C.T., Wilson R.C. Published 26.01.1988.
132. Murena F., Schioppa E., Gioia F. Catalytic hydrodechlorination of a PCB dielectric oil // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – V. 34. – P. 4382–4385.
133. Ning X., Sun Y., Fu H., Qu X., Xu Z., Zheng S. N-doped porous carbon supported Ni catalysts derived from modified Ni-MOF-74 for highly effective and selective catalytic hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane to ethylene // *Chemosphere*. – 2020. – V. 241. – ID. 124978.
134. Baran R., Kamińska I.I., A. Śrębowata, Dzwigaj S. Selective hydrodechlorination of 1,2-dichloroethane on NiSiBEA zeolite catalyst: Influence of the preparation procedure on a high dispersion of Ni centers // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 169. – P. 120–127.
135. Ordóñez S., Sastre H., Díez F.V. Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts // *Appl. Catal., B*. – 2000. – V. 25. – P. 49–58.
136. Pat. US 2014171720A1. Process for reducing chloride in hydrocarbon products using an ionic liquid catalyst / Zhan B.-Z., Timken H.K.C., Driver M.C. Published 19.06.2014.
137. Pat. US 2481300A. Process for purifying hydrocarbons / Willem F. E. Published 06.09.1949.
138. Pat. CN 106554802B. Preparation and application method of oil antichlor / L. Ying. Published 04.05.2017.
139. Šabata S., Friesová A., Řeřicha R., Hetflejš J. Limits to the use of KOH/PEG method for destruction of PCB liquids of Czechoslovak production // *Chemosphere*. – 1993. – V. 27. – P. 1201–1210.
140. Pat. CN 102127464. Method for removing organochlorine from hydrocarbon oil / Z. Wang. Published 20.07.2011.

-
141. Татьяна О.С., Губайдулин Ф.Р., Судыкин С.Н., Абдрахманова Л.М. Особенности очистки нефти от хлорорганических соединений // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 8. – С. 103–105.
142. Пат. 2672263С1 Российская Федерация. Способ снижения содержания органических хлоридов в нефти. / Абдрахманова Л.М., Татьяна О.С., Судыкин С.Н. Опубл. 13.11.2018.
143. Pat. JP2003034794A. Method of simultaneous removal of chlorine and nitrogen present in oil / Masamichi A. Published 07.02.2003.
144. Pat. CN 101899321. Removal transfer agent for chlorine element in crude oil and preparation method / Li F. Published 12.01.2010.
145. Pat. US 5928500A. Removal of halogenated organic compounds from hydrocarbon streams / Richard M. A., Gurevich V., Faz C.E. Published 27.07.1999.
146. Pat. US 5107061A. Removal of organochlorides from hydrocarbon feed streams / Ou J.D.Y., Rosenfeld D.D. Published 21.04.1992.
147. Pat. US 2012190906A1. Organic chloride adsorbent / Maglio A., McCaffrey R.T. Published 26.07.2012.
148. Ma R., Zhu J.H., Wu B.C., Li X.H. Adsorptive removal of organic chloride from model jet fuel by Na-LSX zeolite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies // Chem. Eng. Res. Des. – 2016. – V. 114. – P. 321–330.
149. Li R.L., Zhang P., Lü B.Z. Removal of Chloride in Straight-Run Naphtha by Adsorption // Petrochem. Technol. – 2015. – V. 44. – P. 477–482.
150. Ge X., Shi L., Wang X. Dechlorination of Reformate via Chemical Adsorption Reactions by Ce-Y Zeolite // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – V. 53. – P. 6351–6357.
151. Zhang N., Li R., Zhang G., Dong L., Zhang D., Wang G., Li T. Zn-Modified H β Zeolites Used in the Adsorptive Removal of Organic Chloride from Model Naphtha // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – P. 11987–11997.
152. Pat. US 2951804A. Purification of reformat charge stocks using activated alumina impregnated with alkali or alkaline earth metal hydroxides / Juliard A.L. Published 06.09.1960.
153. Pat. US 2967819A. Protection of platinum-containing reforming catalysts against halogens / Connor J.E., Leum L.N. Published 10.01.1961.
154. Pat. US 3278266A. Vapor phase separation of hydrogen halides from hydrocarbons / Johnson H. B., Lester M.W., Taylor W.H. Published 10.11.1963.
155. Unicat, production program catalyst brochure [Электронный ресурс]. URL: <http://www.unicatcatalyst.ru/Unicat%20,%20production%20program%20catalysts%20brochure.pdf> (дата обращения: 12.07.2021)

-
156. BASF. Products Data Sheet. [Электронный ресурс]. URL: https://catalysts.basf.com/files/literature-library/BASF_CL-760_Datasheet_A4.pdf (дата обращения: 12.07.2021)
157. HTG-2. Catalysts. Products. Haldor Topsoe [Электронный ресурс]. URL: <https://www.topsoe.com/products/catalysts/htg-2> (дата обращения: 12.07.2021)
158. Jallais A., Thomas M., Hugon A., Bezverkhy I. Trapping AsPh₃ via reaction with NiS/γ-Al₂O₃ in the presence of H₂: Reaction mechanism and kinetics // *Appl. Catal., A.* – 2021. – V. 610. – ID. 117958.
159. Candy J.P., Ryndin Y.A., Bergeret G., Savary L., Uzio D., Basset J.M. Removal of arsenic and mercury from crude oil by surface organometallic chemistry on metals; mechanism of AsPh₃ and HgPh₂ interaction With Ni/Al₂O₃ and NiS/Al₂O₃ // *Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Konferencje.* – 2002. – V. 57. – P. 101–108.
160. Pat. CN 107011939. A kind of method of distillate hydrogenation dearsenification / Xiangsheng L., Xia Z., Feng L., Yun L. Published 04.08.2017.
161. Pat. CN 106994351A. Hydrogenation and arsenic removal catalyst for fraction oil and preparation method / Chao H., Luo X. Published 01.08.2017.
162. Pat. CN 106833731B. Hydrogenating and arsenic removing method of naphtha / Chao H., Wang A., Shi H. Published 20.04.2018.
163. Pat. US 6759364B2. Arsenic removal catalyst and method for making same / Bhan O.K. Published 19.06.2003.
164. Pat. CN 1101456C. Hydro-dearsenic catalyst using titanium dioxide as carrier and its preparation method / S. Binglong. Published 12.02.2003.
165. Pat. US 20140323778A1. Catalytic adsorbent for the capture of arsenic and the selective hydrodesulfurization of gasolines / Leflaive P., Marion M.-C., Daudin A. Published 30.10.2014.
166. Pat. CN 106660018B. Hydroprocessing catalysts for treating hydrocarbon feeds having arsenic concentrations and methods of making and using the same / Marie-Rose G. J. Published 03.01.2020.
167. Pat. US 7901567B2. Process for selective capture of arsenic in gasolines rich in sulphur and olefins / Coupard V., Bouchy C., Picard F. Published 08.03.2011.
168. Pat. US 20140374321A1. Process for eliminating arsenic from a hydrocarbon feed / Marion M.-C., Leflaive P., Pucci A. Published 25.12.2014.
169. Pat. EP 2606969A1. Catalytic adsorber for arsenic collection and selective hydrodesulphurisation of catalytic cracked gasoline / Devers E., Gaeiro G., Dulot H., Marion M.-C., Daudin A. Published 26.06.2013.
170. Pat. US 4046674. Process for removing arsenic from hydrocarbons / Young D. A. Published 06.09.1977.

-
171. Pat. FR 2876113B1. Method of selectively capturing arsenic in essence rich in sulfur and olefins / Picard F., Coupard V., Bouchy C. Published 12.12.2008.
172. Pat. TW 200513320A. A process and catalyst for the selective hydrogenation of diolefins contained in an olefin containing stream and for the removal of arsenic therefrom and a method of making such catalyst / Kishan B.O., Himelfarb P.B. Published 16.04.2005.
173. Pat. EP 611182A1. Process for eliminating mercury from hydrocarbons by passing on presulphurized adsorbers / Cameron C., Cosyns J., Sarrazin P., Boitiaux J.-P., Courty P. Published 17.08.1994.
174. Pat. EP 611183A1. Process for eliminating mercury in hydrocarbons by passing on presulphurised catalyst / Cameron C., Cosyns J., Sarrazin P., Boitiaux J.-P., Courty P. Published 17.08.1994.
175. Pat. US 20070080099A1. Process and catalyst for removal arsenic and one or more other metal compounds from a hydrocarbon feedstock / Reid T., Mayo S. Published 12.04.2007.
176. Pat. US 2002139720A1. Process for capturing mercury and arsenic comprising evaporation then condensation of a hydrocarbon-containing cut / Didillon B., Petit-Clair C., Savary L. Published 03.10.2002.
177. Pat. US 2002139721A1. Process for capturing mercury and arsenic in a distilled hydrocarbon cut / Didillon B., Petit-Clair C., Savary L. Published 03.10.2002.
178. Pat. MY 116746A. Process and capture masses for eliminating mercury and arsenic from hydrocarbon-containing cuts / Didillon B., Kasztelan S., Harle V. Published 31.03.2004.
179. Pat. CN 103394324B. Load-type dearsenic agent and preparation method / Suyun Z. Published 20.11.2013.
180. Pat. CN 105562000A. Novel normal-temperature arsenic removal agent and preparation method and application thereof / Xiaolong L. Published 11.05.2016.
181. Pat. US 3093574A. Arsenic removal from hydrocarbons and conversion thereof / Bertolacini R. J. Powers G.W. Published 11.06.1980.
182. Pat. US 4446006A. Arsenic removal from hydrocarbons / W. Albertson. Published 01.05.1984.
183. Pat. US 4773988A. Arsenic removal from shale oil by addition of basic materials / Delaney D.D. Published 27.09.1988.
184. Удаление каталитического яда. Хальдор Топсе [Электронный ресурс]. URL: <https://www.topsoe.com/ru/tehnologii/udalenie-kataliticheskogo-yada> (дата обращения: 12.07.2021)
185. Purification/Unipure – Arsine & Phosphine removal – Unicat Catalyst [Электронный ресурс]. URL.: <http://www.unicatcatalyst.com/unipure/unipure-arsine-phosphine-removal/> (дата обращения: 12.07.2021)

-
186. Catalysts. Guard Bed. Albemarle. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.albemarle.com/businesses/catalysts/hydroprocessing-catalysts/guard-bed> (дата обращения: 12.07.2021)
187. BASF. Products Data Sheet. [Электронный ресурс]. URL: https://catalysts.basf.com/files/literature-library/BF-9220_PuriStar_R3-12_PDS_Rev.2020-12.pdf (дата обращения: 12.07.2021)
188. Поликарпова П.Д. Окислительные превращения сернистых соединений нефтяных фракций в присутствии жидко- и твердофазных каталитических систем, содержащих молибден, вольфрам и ванадий: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13. / Поликарпова Полина Димитровна М., 2019. – 122 с.
189. Максимов А.Л. Способ совместного извлечения мышьяка и хлора из нефтяных дистиллятов / А.Л. Максимов, А.Б. Куликов, Е.Р. Наранов, М.И. Князева, Н.Н. Петрухина, В.О. Самойлов, М.А. Голубева, Г.Ф. Заславская, Е.И. Могилева, П.А. Никульшин // Патент РФ №2691072С1. – Номер заявки 2018146846. – Дата регистрации 10.06.2019. – Дата публикации 10.06.2019.
190. Ролдугина Е.А. Гидрооблагораживание бионефти и ее компонентов на гетерогенных катализаторах, содержащих благородные металлы: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13. / Ролдугина Екатерина Алексеевна М., 2019. – 171 с.
191. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D2887 / D2887-16, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
192. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 10834–10843.
193. Hermida L., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. Synthesis and Characterization of Mesostructured Cellular Foam (MCF) Silica Loaded with Nickel Nanoparticles as a Novel Catalyst // Materials Sciences and Applications. – 2013. – V. 4. – P. 52–62.
194. Li Q., Wu Z., Eng D. F., Tu B., Zhao D.J. Hydrothermal Stability of Mesostructured Cellular Silica Foams // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V. 114. – P. 5012–5019.
195. Lettow J.S., Han Y.J., Schmidt-Winkel P., Yang P., Zhao D., Stucky G.D., Ying J.Y. Hexagonal to Mesocellular Foam Phase Transition in Polymer-Templated Mesoporous Silicas // Langmuir. – 2000. – V. 16. – P. 8291–8295.
196. Depauw G.A., Froment G.F. Molecular analysis of the sulphur components in a light cycle oil of a catalytic cracking unit by gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection. // J. Chromatogr. – 1997. – V. 761. – P. 231–247.

-
197. Tamura M., Shimizu K., Satsuma A. Comprehensive IR study on acid/base properties of metal oxides // *Appl. Catal., A.* – 2012. – V. 433–434. – P. 135–145.
198. Haque M., Tayim H.A., Ahmed J., Horne W. Crystal and molecular structure of triphenylarsine // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1985. – V. 15. – P. 561–571.