

## ДЕСУЛЬФИРОВАНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А.В. Гавриленко<sup>1</sup>, М.А. Монжаренко<sup>1</sup>, А.А. Степачёва<sup>1</sup>,  
М.Е. Маркова<sup>1</sup>, В.Г. Матвеева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Десульфирование соединений нефти является одной из актуальных задач современной нефтяной промышленности в связи с ужесточающимися требованиями по содержанию серы в топливе. Несмотря на успешное промышленное использование, процессы обессеривания требуют разработки новых эффективных подходов, одним из которых может стать использование сверхкритических растворителей. В данной работе приводятся результаты исследования процесса десульфирования модельного соединения нефти – дибензотиофена – в среде сверхкритического растворителя.

**Ключевые слова:** нефть, обессеривание, дибензотиофен, сверхкритический растворитель.

Одной из остро стоящих проблем современности является загрязнение окружающей среды выхлопными газами, главным образом содержащимися в них соединениями, содержащими в себе такой элемент как серы. Наличие сероводорода, а также различных оксидов серы, может привести к таким страшным последствиям как, например, образование смога, выпадение кислотных осадков, закисление почвы, что отражается не только на природе, но и на человеке в том числе. Воздействие сернистого ангидрида на человека в окружающем воздухе связано с повышенной заболеваемостью дыхательной системы, раздражением глаз, носа, горла и даже раком легких [1].

Принимая во внимание ухудшение состояния окружающей среды, вызванное высоким содержанием серы в транспортных топливах, в настоящее время во всем мире действуют жесткие экологические нормы, направленные на ограничение содержания серы в дизельном и бензиновом топливе.

Снижение содержания серы в конечных продуктах нефтепереработки является актуальной задачей. На сегодняшний день требованиями стандартов содержание серы в автомобильном топливе не должно превышать 0,1 % [2, 3]. Для снижения количества серосодержащих соединений наиболее часто используется процесс

гидрообессеривания, заключающийся в удалении гетероатома в виде сероводорода. Если из тиоловых или тиосульфоновых соединений сера извлекается достаточно просто, то обессеривание гетероциклических компонентов, в частности дибензотиофена, затруднено [4, 5].

Процессы обессеривания, несмотря на успешное промышленное использование, требуют разработки новых эффективных подходов, которые позволят не только проводить реакцию в более мягких условиях, но и удалять серу из соединений, плохо поддающихся гидродесульфированию. Одним из таких подходов может стать использование сверхкритических условий [6].

В данной работе приводятся результаты исследования процесса десульфирования дибензотиофена с использованием сверхкритических растворителей. Процесс десульфирования проводился с использованием реактора-автоклава (PARR – 5000, Parr Instrument, США) с объемом ячейки 50 мл. В экспериментах в реактор помещались 1,00 г дибензотиофена, 0,10 г катализатора, и 30 мл растворителя. Проведено исследование влияния растворителя, катализатора и температуры на конверсию дибензотиофена и выход продуктов десульфирования. В работе использовались катализаторы, синтезированные осаждением в субкритической воде, согласно методике, представленной в [7]. Анализ жидкой фазы осуществлялся с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Эксперименты по выбору растворителя проводились при следующих условиях: температура проведения процесса – 270°C; масса дибензотиофена – 1,00 г, масса катализатора – 0,10 г, начальное давление азота – 3,0 МПа, скорость перемешивания – 1200 оборотов в минуту. В качестве растворителей применялись: гексан, метанол, изопропиловый спирт, гексан – изопропиловый спирт (соотношение 1:1), метанол – гексан (соотношение 1:1). Результаты исследования влияния растворителя на конверсию дибензотиофена после 120 минут представлены на диаграмме (Рисунок 1а).

Одними из самых эффективных растворителей для проведения реакции гидродесульфирования являются метанол, смеси ИПС – гексан (соотношение 1:1) и гексан – метанол (соотношение 1:1). Среди продуктов (Рисунок 1б) были отмечены углеводороды C<sub>6</sub>, которые, вероятно образуются при крекинге гетероароматической молекулы дибензотиофена. Интересно отметить, что при использовании сверхкритического растворителя образующиеся при десульфировании дибензотиофена продукты отличаются от классических продуктов гидродесульфирования. Это можно объяснить тем, что высокое давление, а также «псевдогомогенность» образующейся смеси способствует протеканию процессов разрыва не только C-S, но и C-C связей.

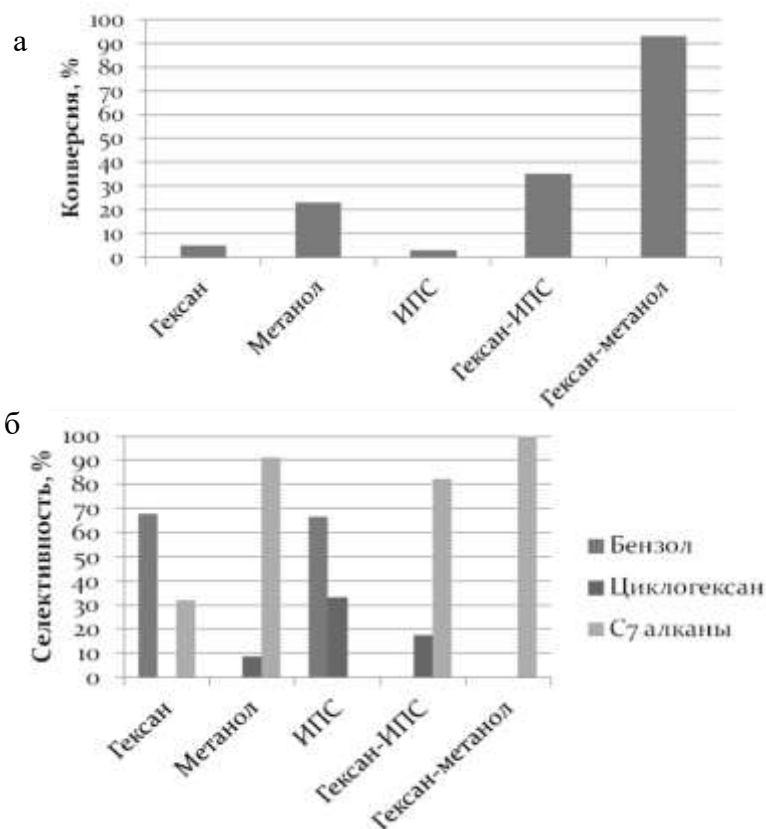


Рис. 1. Влияние растворителя на конверсию дибензотиофена (а) и селективность к продуктам десульфирования (б)

Выход углеводородов, не содержащих в своей структуре серу, увеличивается при использовании в качестве растворителя смеси гексана и метанола, взятых в соотношении 1:1, и составил более 92. Интересно отметить, что в случае использования смеси гексан-метанол не было получено ароматических или циклических продуктов, т.е. основным является процесс крекинга, а также гидрирование получаемых разветвленных алкенов за счет присутствия метанола.

Эксперименты по выбору катализатора проводились при следующих условиях: температура – 270°C; масса дибензотиофена – 1,00 г, масса катализатора – 0,10 г, начальное давление азота – 3.0 МПа, скорость перемешивания – 1200 оборотов в минуту. В качестве растворителя применялась смесь метанол – гексан (соотношение 1:1). Результаты исследования влияния катализатора на конверсию дибензотиофена в процессе десульфирования представлены на рисунке 2.

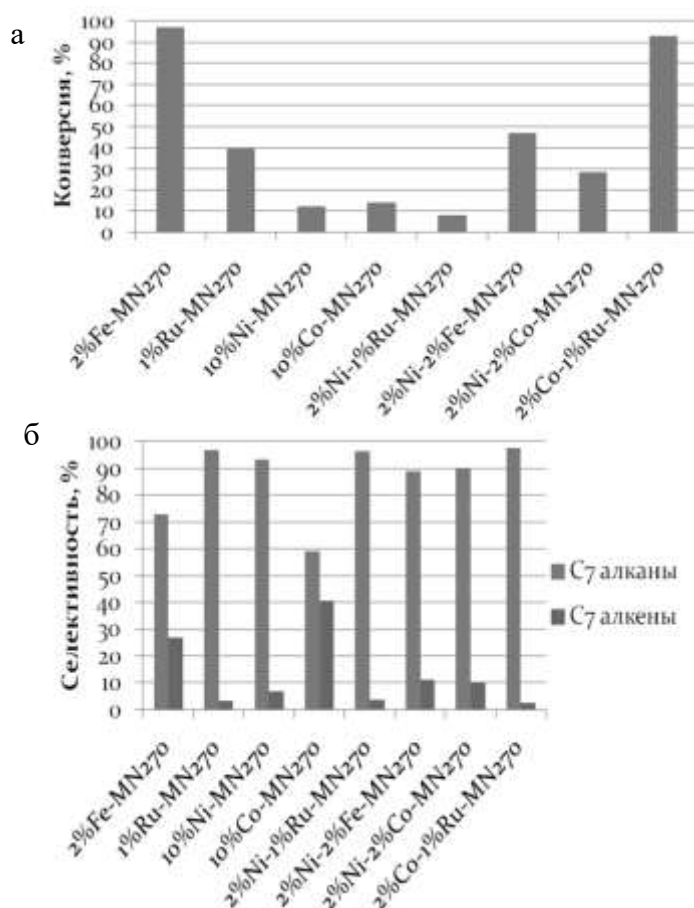


Рис. 2. Влияние катализатора на конверсию дибензотиофена (а) и селективность к продуктам десульфирования (б)

Наиболее эффективными оказались 2%Fe-MN270, 2%Co-1%Ru-MN270. На остальных катализаторах степень превращения дибензотиофена в конечные продукты не превышала 50%. Конверсия дибензотиофена в присутствии катализатора Fe 2% составила 97,5 % при проведении процесса 120 минут.

В присутствии железосодержащего катализатора наблюдается широкий спектр продуктов – линейных и разветвленных алканов с числом атомов углерода 6-8. При этом довольно высокое содержание алкенов (около 30%) указывает на то, что железо не обладает высокой гидрирующей способностью.

Для кобальт-рутениевого катализатора в составе продуктов были отмечены 2- и 3-метилпентаны, а также 2,2-диметилпентан, и в небольших количествах (2,4 %) 2-метилпентен-1. В данном катализаторе присутствие рутения приводит к большей гидрирующей активности по сравнению с железом, однако спектр продуктов более узок.

Для увеличения конверсии дибензотиофена в процессе десульфирования, необходимо подобрать наиболее подходящую температуру процесса. Эксперименты проводились в диапазоне температур от 240 до 300 °С. Результаты исследования влияния температуры на конверсию дибензотиофена в процессе десульфирования представлены на рисунке 3.

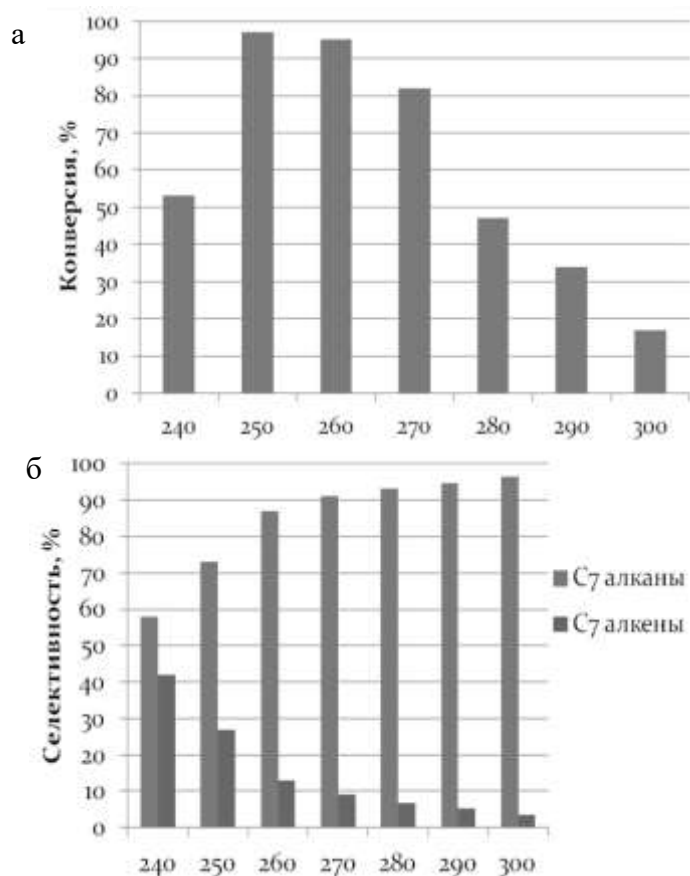


Рис. 3. Влияние температуры на конверсию дибензотиофена (а) и селективность к продуктам десульфирования (б)

Наиболее эффективным для конверсии дибензотиофена оказался диапазон температур 250-270 °С. При 240 °С, вероятно, система не переходит в псевдогомогенную область и скорость десульфирования достаточно мала. При температурах выше 270 °С конверсия также снижается. Это может быть связано с тем, что образующийся сероводород активно взаимодействует с оксидной фазой катализатора, превращая ее в сульфид железа, не обладающий активностью в десульфировании. При 250 °С в составе продуктов наблюдается менее широкий спектр углеводородов, чем при 270 °С (см. рисунок 3б), однако конверсия дибензотиофена на 15 % выше, что является

критичным для процессов десульфирования. Кроме того при 250 °С выход изоалканов был выше, чем при 270 °С (82,5 и 53,1 % соответственно).

Увеличению конверсии дибензотиофена в процессе десульфирования, будет способствовать правильно подобранное давление. Эксперименты проводились при начальном давлении 2,0, 3,0 и 4,0 МПа. Результаты исследования влияния начального давления на конверсию дибензотиофена в процессе десульфирования представлены на рисунке 4.

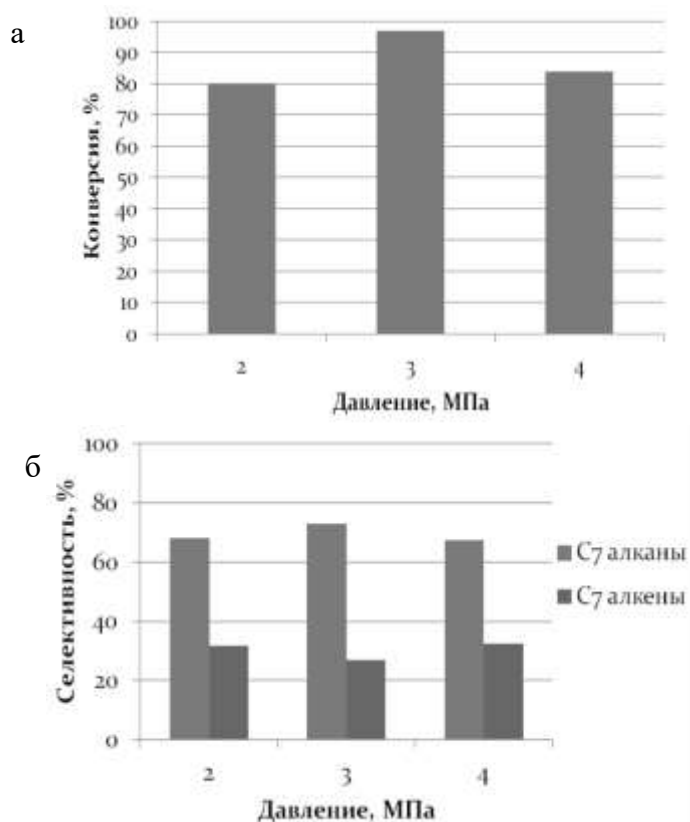


Рис. 4. Влияние начального давления на конверсию дибензотиофена (а) и селективность к продуктам десульфирования (б)

При увеличении давления до 3,0 МПа наблюдается увеличение конверсии дибензотиофена. При дальнейшем увеличении давления конверсия падает за счет снижения скорости дегидрирования метанола, являющегося источником водорода. Аналогично конверсии, максимум селективности по С<sub>7</sub> алканам был отмечен при начальном давлении 3,0 МПа.

На основании результатов проведенных экспериментов были выбраны следующие условия десульфирования дибензотиофена в

сверхкритических условиях, позволяющие достичь степень удаления серы 98%:

- растворитель – смесь метанол-гексан (1:1);
- катализатор – 2%Fe-MN-270;
- температура – 250 °С;
- начальное давление азота – 3,0 МПа;
- концентрация субстрата – 33,3 г/л;
- масса катализатора – 0,1 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-00080).

### Список литературы

- 1 Smith S.J., van Aardenne J., Klimont Z., Andres R.J., Volke A., Delgado Arias S. // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 1101–1116.
- 2 Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Startsev A.N., Boronin A.I., Stadnichenko A.I., Kriventsov V.V., Kasztelan S., Guillaume D. // *Catal. Today.* 2009. V. 144. P. 235-250.
- 3 Ismagilov Z., Yashnik S., Kerzhentsev M., Parmon V., Bourane A., Al-Shahrani F.M., Hajji A.A., Koseoglu O.R. // *Catalysis Reviews: Science and Engineering.* 2011. V. 53. P.199-255.
- 4 Fontaine C., Romero Y., Daudin A., Devers E., Bouchy C., Brunet S. // *Appl. Catal., A.* 2010. V. 388. P. 188–195.
- 5 Афанасьев Ю.И., Кривцова Н.И., Иванчина Э.Д., Занин И.К., Татаурщиков А.А. // *Известия Томского политехнического университета.* 2012. №3. С.121–125.
- 6 Yeletsky P.M., Reina T.R., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Zaikina O.O., Bermúdez J.M., Arcelus-Arillaga P., Yakovlev V.A., Millan M. // *Catalysis Today.* 2019. V. 253. P. 329-341.
- 7 Stepacheva A.A., Markova M.E., Bykov A.V., Sidorov A.I., Sulman M.G., Matveeva V.G., Sulman E.M. // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2018. V. 125. P. 213–226.

Об авторах:

ГАВРИЛЕНКО Александра Васильевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [schurik-al@yandex.ru](mailto:schurik-al@yandex.ru)

МОНЖАРЕНКО Маргарита Александровна – аспирант 2 года обучения, кафедра биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [monzharenko.rita@yandex.ru](mailto:monzharenko.rita@yandex.ru)

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

МАРКОВА Мария Евгеньевна – преподаватель кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: [mashulikmarkova@gmail.com](mailto:mashulikmarkova@gmail.com)

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22); научный сотрудник Регионального технологического центра, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [matveeva@science.tver.ru](mailto:matveeva@science.tver.ru)

## **DIBENZOTHIOPHENE DESULFURIZATION IN SUPERCRITICAL CONDITIONS**

**A.V. Gavrilenko<sup>1</sup>, M.A. Monzharenko<sup>1</sup>, A.A. Stepacheva<sup>1</sup>,  
M.E. Markova<sup>1</sup>, V.G. Matveeva<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Tver State Technical University, Tver

<sup>2</sup>Tver State University, Tver

Desulfurization of oil compounds is one of the urgent tasks of the modern oil industry because of the tightening requirements for the sulfur content in fuel. Despite the successful industrial use, desulfurization processes require the development of new effective approaches, one of which may be the use of supercritical solvents. This paper presents the results of a study of the desulfurization process of a model compound of petroleum – dibenzothiophene – in a supercritical solvent medium.

**Keywords:** *oil, desulfurization, dibenzothiophene, supercritical solvent.*