



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА”

инж. Весислава Бориславова Тотева

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ДЕСУЛФУРИРАНЕ И ДЕАРОМАТИЗАЦИЯ НА ДИЗЕЛОВИ ФРАКЦИИ С РАЗЛИЧЕН ХИМИЧЕН СЪСТАВ ЧРЕЗ АЛТЕРНАТИВНИ МЕТОДИ

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Технология на природните и синтетични горива ”

Научен консултант: доц. д-р инж. Лиляна Топалова-Йорданова

Научно жури: 1. Доц. д-р инж. Кирил Станулов – председател на журито,
рецензент

2. Доц. д-р инж. Дичо Стратиев - рецензент

3. Проф. д-р инж. Петко Петков

4. Доц. д-р инж. Тодор Паличев

5. Доц. д-р инж. Лиляна Топалова - Йорданова

София, 2011

Дисертационният труд е написан на 130 страници и съдържа 32 фигури и 33 таблици. Цитирани са 114 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Органичен синтез и горива”, състояло се на 14.12.2010 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 20.06.2011 год. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

ДГ – дизелови горива

КК – каталитичен крекинг

КГ – каталитичен газьол

ФКГ – фракция каталитичен газьол

4-МДБТ – 4-метилдибензотиофен

4,6-ДМДБТ – 4,6-диметилдибензотиофен

4,6,X-ТМДБТ - 4,6,X-триметилдибензотиофен

ХДС – хидродесулфуриране

ХО – хидроочистване

ПА – полициклични арени

ДМН - диметилнафтаген

ОДС – окислително десулфуриране

HPLC – високоефективна течна хроматография

ЯМР – ядрено магнитен резонанс

ФТ-ИЧ – фурие-трансформ инфрачервена спектроскопия

ГХ-МС – газова хроматография съчетана с масспектроскопия

ГХ-АЕД – газова хроматография съчетана с атомно-емисионен детектор

ДДФ – дестилатна дизелова фракция

АЦН- ацетонитрил

ДМФ – диметилформамид

ДЕГ – диетиленгликол

ЕКЛ – ε капролактам

Въведение, цел и задачи

В световен мащаб използването на природни горива непрекъснато нараства и представлява 79 % от световното енергийно потребление. В Европейската общност над 30 % от енергийните ресурси се изразходват в транспортния сектор.

В Бялата книга на Европейската комисия „Европейска транспортна политика 2010 г.: време за решения” са отразени прогнозите за нарастване на емисиите от въглероден диоксид от транспорта до 50 % през периода 1990 – 2010 г., което е около 1 113 млн тона. Основен източник на въглероден диоксид е автомобилния транспорт - 84 % от общите емисии на сектор Транспорт.

В настоящия момент в транспорта се използват 98 % нефтени горива, като се наблюдава тенденция за увеличаване потреблението на дизелови горива. В периода 2005 – 2020 средногодишното намаление в потреблението на бензини се очаква да бъде 2.2 %, докато на дизеловите горива ще нараства с 5.6 % годишно.

Дизеловите горива при изгаряне са основен източник на въглероден оксид, серни и азотни оксиди (NO_x), твърди частици (сажди) и редица други замърсители на околната среда. През 2003 г. Европейският парламент приема директива 2003/17/ЕС, която налага ограничение за съдържание на сяра в дизеловите горива до 10 ppm. В Р. България това изискване е в сила от 01.01.2010 г. и има важно значение за намаляване нивото на вредните емисии.

Съдържанието на висок процент арени (особено би- и полициклични) в дизеловите горива също е нежелателно поради ниското им цетаново число. Освен това при изгарянето на полицикличните арени

се получават продукти, които имат канцерогенно действие върху човешкия организъм.

За да се удовлетвори увеличеното търсене на дизелови горива, за производството им освен дизелови фракции от атмосферна дестилация се използват и среднодестилатни фракции, получени от вторичното преработване на нефта, каквито са газьоли от каталитичен крекинг и термични процеси. Тези нефтопродукти са с високо съдържание на хетероатомни съединения и полиарени, което усложнява модернизирането на технологиите за десулфуриране и деароматизация. Конвенционалното хидродесулфуриране на високосернисти суровини не може да достигне близки до нулата нива на сяра и същевременно да осигури останалите качествени показатели на горивата като съдържание на полиарени, цетаново число, плътност и др.

Намаляването на серните съединения и арени в дизеловите горива може да се постигне и чрез алтернативни и съпътстващи традиционното хидроочистване методи. Те включват екстракция със селективни разтворители, окислително и адсорбционно десулфуриране и деароматизация, както и комбинация на тези методи. Предимствата им са ниските експлоатационни разходи, работа при ниски температури и атмосферно налягане.

С конвенционалните и алтернативните процеси се цели отстраняването на сяросъдържащите компоненти: органични сулфиди, тиофени, бензо- и дибензотиофени. Видът и относителните количества на тези серни съединения и на арени се различават значително в дизеловите фракции в зависимост от техния фракционен и химичен състав, както и от произхода им - първичен или вторичен.

Основните цели на дисертационния труд са: изследване на химичния състав на дизелови фракции и изучаване влиянието на вида и количеството на серните съединения и арени в тях върху

десулфурирането и деароматизацията им при използване на алтернативни на ХДС методи.

Изследванията в настоящия дисертационен труд са принос в областта на рафинирането на дизелови горива и в разработването на алтернативни и съпътстващи хидродесулфурирането методи.

За постигане на основните цели е необходимо да се решат **следните задачи:**

1. Определяне на химичния състав на ароматно-серни концентрати от дизелови фракции.
2. Изследвания върху селективното очистване на дестилатни дизелови фракции и газьоли от КК с разтворители и влияние на факторите на процеса върху степента на обезсерването и деароматизацията им. Сравнителен анализ на ефективността на изследваните екстрагенти при селективното очистване на дизеловите фракции.
3. Моделиране и оптимизация на екстракционно очистване на каталитични газьоли и комплексна оценка на факторите.
4. Изследвания върху възможностите за окислително десулфуриране на каталитичен газьол. Определяне на подходящи условия за окислително десулфуриране и последваща екстракция на образуваните сулфони от моделна смес и каталитичен газьол.

I. Характеристика на изследваните дизелови фракции.

1. Физикохимична характеристика на дизеловите фракции.

В дисертационния труд са изследвани газьол от каталитичен крекинг (КГ), фракция каталитичен газьол (фракция КГ) и дестилатна дизелова фракция (ДДФ). Обект на изследване бяха и две промишлено хидроочистени проби: хидроочистен каталитичен газьол (ХОКГ) и хидроочистена дестилатна дизелова фракция (ХОДФ). Всички изследвани проби са от рафинерия „Лукойл-Нефтохим Бургас-АД”, отделени от преработката на нефт тип „Урал” през различни периоди. В табл. 1. са представени стойностите на някои от по-важните им физико-химични показатели.

Таблица 1. Физикохимична характеристика на изследваните проби.

ПОКАЗАТЕЛ		Фр. КГ 160-262 °C	КГ 185-330 °C	ДДФ	ХОКГ	ХОДФ
Плътност при 15° C, kg m ⁻³		887	981	855	935	848
Цетанов индекс		22	19	55	16	49
Дестилационна характеристика	- % _{v/v} дестилирали до 250 °C	97	28	12	82	25
	- % _{v/v} дестилирали до 350 °C	-	-	70	-	-
	95 % _{v/v} дестилирали до температура, °C	245	315	410	262	322
Съдържание на сяра, % (m/m)		0.22	0.63	2.0	0.032	0.006
Съдържание на арени, % (m/m)		66.7	80.8	30.0	38.0	25.0
Полициклични арени, % (m/m)		20.5	53.0	11.5	27.3	5.4
Коефициент на пречупване, n_D^{20}		1.5090	1.5610	1.4780	1.5496	1.4764
Пламна температура в закрит тигел, °C		56	102	110	88	73
Температура на течливост, °C		минус 18	минус 11	минус 3	< минус 27	минус 3
Температура на помътняване, °C		Минус 11	минус 8	5	минус 24	минус 1

Изследваните проби са подбрани в съответствие с целите на настоящата работа – изследване на възможностите за тяхното десулфуриране и деароматизация. Стойностите на физико-химичните им показатели силно се различават, което позволява да се изследва приложимостта на използваните методи за очистване. Ниските цетанови индекси на пробите каталитичен газьол и след хидриране налага ограничаване на количеството му в дизеловото гориво до 20 %.

2. Химичен състав на ароматно-серни концентрати от адсорбционно разделяне с алуминиев оксид на КГ, фракция КГ и дестилатна дизелова фракция (ДДФ) чрез газова хроматография, съчетана с масспектроскопия.

Трите проби бяха подложени на адсорбционно разделяне върху активиран $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в стъклена колона с височина 1630 mm и диаметър 23 mm. Съотношението на анализираната проба спрямо адсорбента е 1:10. Чрез адсорбционно разделяне върху $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, от изследваните проби бяха получени следните фракции: алкани-циклоалкани, елуирани с петролев етер; арени и хетероатомни съединения, елуирани с толуен, както и фракции, съдържащи кислородни и асфалто-смолни вещества, елуирани с метанол и ацетон. По литературни данни в концентратите, елуирани с толуен са включени не само аренови въглеводороди, но също така серни, кислородни и азотсъдържащи съединения.

Ароматно-серните концентрати, отделени от адсорбционното разделяне на фракцията КГ, КГ и ДДФ бяха анализирани чрез газова хроматография, съчетана с масспектроскопия за определяне на вида и количеството на арените и серните съединения съдържащи се в тях. Използвани бяха газов хроматограф на фирмата Хюлет-Пакард, модел 6890 и масселективен детектор Agilent 5973 MSD (“HP/Agilent 5973 GC/MSD System”). Газовият хроматограф HP е снабден с неполярна

колона DB5 MS (30 m x 0.2 mm), фаза на колоната метилсилоксан (дебелина на филма 0.5 μm)*.

Анализираната проба се инжектира в хроматографа в количество 0.2 μl . Условията на хроматографския анализ са: газ-носител – хелий; температура на инжектора: 280 °C; интерфейсна връзка между газовия хроматограф и масселективния детектор: 280 °C; начална температура на колоната: 35 °C (скорост 6 °C/min до 100 °C, 15 °C/min до 280 °C), крайна температура: 280 °C.

Идентификацията на съединенията в сложната многокомпонентна смес беше направена по масспектрите им с помощта на масспектрална библиотека Wiley7Nist05.L, при сканиране от 35 до 500 а.м.е. (атомни масови единици).

Данните от газ-масспектралния анализ на изследваните проби са посочени в табл. 2.

* Анализите бяха проведени в лабораторията на ГД „Митници”. Изказваме благодарност на колегите за помощта!

Таблица 2. Компонентен състав на изследваните проби – концентрати

Компоненти				
Групи съединения	Фр. КГ	КГ	ДДФ	
Алкилбензени	Толуен, диметил-, етил-метил-, три-метил-, диетил-, метил-пропил-, етил-диметил-, тетраметил-, изопропил-бензени	Толуен, етил- диметил-, етил-метил-, триметил-диетил-, метил-пропил-, етил-диметил-, тетраметил-, изопропил-, триметил-пропил-, бутенилбензени	Толуен; триметил-, етил-диметилбензен; триетил-метилбензен	
Алкилиндени, алкилиндани	2,3-хидро-5-метил-, 2-етил-2,3-дихидроинден	4-, 1-метилинден; 2-етил-, 4,7-диметил-, 2,4,6-триметилинден	-	
Нафталини	нафталинен	нафталинен	-	
C ₁ -алкилнафталинен	2-метилнафталинен; 1- метилнафталинен	2-метилнафталинен; 1- метилнафталинен	2-метилнафталинен; метилнафталинен	1-
Етилнафталини	1- етилнафталинен	1- етилнафталинен	1- етилнафталинен	
C ₂ -алкилнафталини	1,5-,1,6-,1,8-,2,7-,1,3-1,2-,2,3-диметилнафталини	1,6-, 2,6-, 1,8-, 1,3-, 1,2-диметилнафталини	1,6-, 2,6-, 2,3-, 1,8; 1,3-, 1,4-диметилнафталини	
Пропилнафталини	1-изопропилнафталинен	1-пропил-, 1-изопропилнафталини	1-пропилнафталинен	
C ₃ -алкилнафталини	1,4,6-, 1,6,7-, 2,3,6-триметилнафталини	1,4,6-, 1,6,7-, 2,3,5-, 2,3,6- триметилнафталинен	1,4,6-, 1,6,7-, 2,3,5-, 2,3,6-, 1,4,5-триметилнафталини	
C ₄ -алкилнафталини	1,4,5,8-, 1,2,3,4-тетраметилнафталини	1,4,5,8-, тетраметилнафталинен	1,4,6,8-тетраметилнафталинен	
Азулени	-	7-изопропил-, 7-етил-, 4-ДМазулен	Азулен; 4-метилазулен	
Бифенили	1,1`-бифенил,3-метил-, 4-метил-, 2-етил-, 2-метил, 2,4-, 2,3-диметил, 3,3`-бифенил,4,4-диметил	1,1`-бифенил,3-метил-, 4-метил-, 2-метил, 2,2-, 4,4-, 2,3-диметил, 2,2`-диметилбифенил	Бифенил; 1,1`-бифенил,3-метил; 2,2-, 3,3-диметилбифенил	
Флуорени	флуорен	флуорен	флуорен	
C ₁ алкилфлуорени	4-, 2-, 1-метилфлуорени	9-, 2-метилфлуорен	2-, 1-метилфлуорени	
C ₂ алкилфлуорени	9,9-, 2,3-диметилфлуорени	9,9-, 2,3-диметилфлуорени	4,5-, 2,3-, 3,6-, 2,5-ДМФл.	
Антрацени	антрацен	-	-	
Алкилпроизводни антрацена	1-, 9-метилантрацени	1-метил; 9, 10-, 1,4-диметил-, 9,10-дихидро-, 9-, 2-етил-, 9,10-диметилантрацени	9,10-диметилантрацен; 2,3,5-триметилантрацен	
Фенантрени	фенантрен	фенантрен	Фенантрен	
C ₁ алкилфенантрени	2-метилфенантрен	2-метилфенантрен	2-, 1-метилфенантрен	

C ₂ алкилфенантрени	2,5-; 2,7-; 3,6-; 1,7-; 4,5-диметилфенантрени	2,5-; 2,7-; 3,6-; 4,5-диметилфенантрени	2,5-; 2,3-; 3,6-; 4,5-диметилфенантрени
C ₃ алкилфенантрени	2,3,5-триметилфенантрени	2,3,5-триметилфенантрени	2,3,5-триметилфенантрени
C ₄ алкилфенантрени	-	3,4,5,6-тетраметил; 2,4,5,7-тетраметилфенантен	-
Пирени	пирен	пирен	-
C ₁ алкилпирени	1-; 3-метилпирени	1-метилпирен	-
C ₂ алкилпирени	-	1,3-диметилпирен	-
Тиол	-	-	Пропендифенилтиол
Бензотиофени			Бензотиофен
C ₁ алкилбензотиофен	2-; 3-метилБТ	2-; 3-метилБТ	-
C ₂ алкилбензотиофен	2,5-диметилБТ	2,5-диметилБТ	-
Етилбензотиофен	-	2-етил-5,7-диметилБТ	2-етил-5,7-диетилБТ
Дибензотиофен	-	ДБТ	ДБТ
C ₁ алкилдибензотиофен	4-метилДБТ	4-метилДБТ	4-; 3-метилДБТ
C ₂ алкилдибензотиофен	1,6-; 4,9-диметилДБТ	1,3-; 4,6-; 2,8-диметил-; 4,9-ДМ-нафтоДБТ	2,8-диметилДБТ; 4,9-диметил-нафтогиофен
Етилдибензотиофен	3-етилДБТ	3-етилДБТ	-
Бензотиопирани	6-метил-4-метиленБТП	-	Бензотиопиран
Азотсъдържащи	Пиперидин	пиридин, хинолин	Имидазол-амин; 2-флуорен-амин; пиридин, хинолин
Алкохоли	Стеариллов, флуорен-2-ол	Хексанол, инден-2-ол	-
Киселини	Бензоена	4-етил-4-бифенил карбонова к.	2-бифенил карбокси к.
Естери	-	Естер на карбонова к.	Моноетилов.естер на карб. к.
Алдехиди	Ацеталдехид	азуленалдехид	-
Кетони	-	циклохексанон	Аценафтенон
Фурани	Дибензофуран (ДБФ), 4-метилДБФ	4-метилДБФ; 1,2-диметилфуран	-

Количественото съдържание на идентифицираните в ароматно-серните концентрати полиарени и серни съединения по групи, е представено в табл. 3. Данните представляват сумата от площите на всички пикове от съответните групи съединения като процент от сумата от площите на всички пикове от хроматограмата.

Таблица 3. Групов състав на компонентите на изследваните проби - концентрати.

Компоненти	Количество, %		
	Фр.КГ	КГ	ДДФ
Нафталени	12.2	16.48	21.19
Азулени	-	0.04	0.54
Бифенили	3.72	3.14	1.57
Общо флуорени	4.9	17.9	6.07
Общо антрацени	5.26	10.02	1.08
Общо фенантрени	7.44	19.36	9.72
Общо пирени	0.27	0.61	-
С ₁ алкилбензотиофен	0.11	0.36	-
С ₂ алкилбензотиофен	0.02	0.15	2.14
С ₃ алкилбензотиофен	-	0.17	-
Етилбензотиофен	0.53	0.55	-
Диетилбензотиофен	-	0.88	1.21
С ₄ алкилбензотиофен	-	0.6	0.55
Дибензотиофен	1.31	1.24	1.99
С ₁ алкилдибензотиофен	3.65	2.97	2.8
Етилдибензотиофен	0.27	-	-
С ₂ алкилдибензотиофен	0.23	3.23	3.37
Общо серни съединения	6.12	10.15	12.06

От данните за физикохимичните показатели на трите проби и от газхроматографския анализ бе установено, че в пробата КГ съдържанието на полиарени е най-високо, а най-голямо количество серни съединения – предимно С₂ алкилбензотиофени, дибензотиофен и С₁- и С₂ алкилдибензотиофени се съдържат в ДДФ. Тези факти са важни за очакваните добиви на рафинати от екстракционното почистване на пробите.

II. Екстракционно почистване на дизелови фракции със селективни разтворители.

1. Характеристика на изследваните разтворители за екстракция на дизеловите фракции.

За екстракция на дизеловите компоненти в нашите изследвания за разтворители бяха използвани: ацетонитрил, морфолин, диметилформамид, диетиленгликол (ДЕГ) и смес на ДЕГ с ϵ -капролактam или морфолин. Те бяха подбрани на база литературни данни и физико-химичните им свойства (табл. 4).

Таблица 4. Физико-химични свойства на разтворителите за екстракция

Разтворител	Формула	Температура на кипене, °C	Плътност при 20 °C, g/cm ³
ацетонитрил	CH ₃ CN	81.6	0.782
морфолин	HN(CH ₂ CH ₂) ₂ O	128 – 130	1.118
пентан	C ₅ H ₁₂	36.2	0.626
ϵ -капролактam	NH(CH ₂) ₅ CO	262	1.010
диетиленгликол	H-(O—CH ₂ —CH ₂) ₂ -OH	244	1.117
диметилформамид	HCON(CH ₃) ₂	153	0.944

2. Екстракция на серни съединения и аренови въглеводороди от фракцията КГ, каталитичен газьол и дестилатната дизелова фракция.

Лабораторните екстракции на изследваните проби със селективните разтворители бяха проведени в стъклен екстрактор, в който посредством термостат и контактен термометър и при интензивно разбъркване бе поддържана температура по-ниска с около 10 °C от съответната критична температура на разтваряне (КТР) на изследваната смес.

Разтворителите от получените рафинати и екстракти бяха отделени чрез атмосферна и вакуум дестилация. Съдържанието на сяра в рафинатите бе определено чрез рентгено-флуоресцентен анализ (БДС EN ISO 20846), а степента на извличане на арените беше следена по показателя на пречупване n_D^{20} , чрез ¹H и ¹³C ЯМР спектрален анализ.

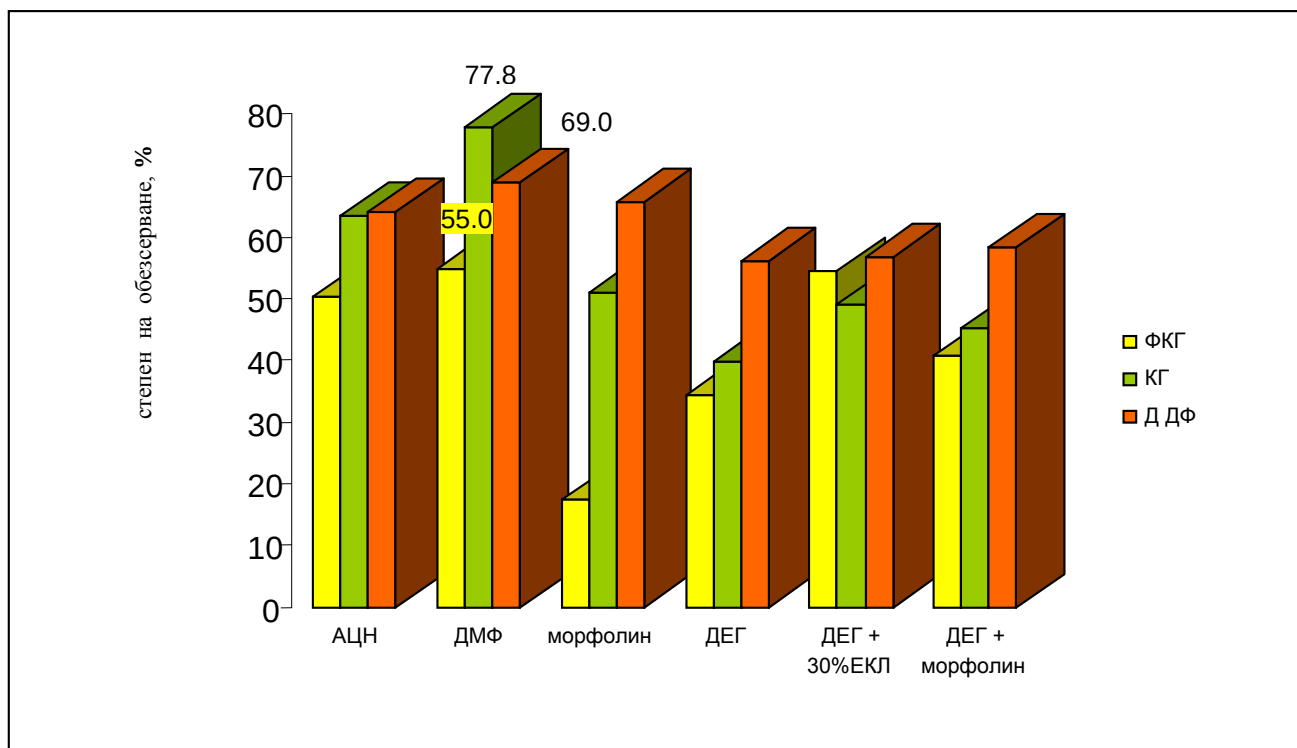
За повишаване селективността на процеса към някои от екстрагентите бе добавяна вода. Бяха проведени екстракции със смесените разтворители, съдържащи вода и п-пентан, АЦН или ДМФ. Добавянето на вода към АЦН и ДМФ е за повишаване селективността на разтворителите и ускоряване на разслояването на системата, вследствие увеличаване на разликата в плътностите на екстрактната и рафинатната фази. Чрез добавянето на п-пентан се цели получаване на по-висок добив на рафинат и по-висока концентрация на арени в екстракта.

В табл. 5 са представени резултатите от екстракцията на фракция КГ, КГ и ДДФ с изследваните чисти и смесени разтворители.

Таблица 5. Характеристика на рафинати от екстракция на фракция КГ, КГ и ДДФ с различни разтворители.

Параметри		Фракция КГ S=0.22 %, n_D^{20} =1.5090		КГ S=0.63 %, n_D^{20} =1.5610		ДДФ S=2.0 %, n_D^{20} =1.4780	
Съотношение сурина / разтворител	Температура, °C	Коефициент на пречупване, n_D^{20}	Съдържание на сяра, % (m/m)	Коефициент на пречупване, n_D^{20}	Съдържание на сяра, % (m/m)	Коефициент на пречупване, n_D^{20}	Съдържание на сяра, % (m/m)
Ацетонитрил							
1:1	30	1.5025	0.188	1.5580	0.542	1.4760	1.640
1:2		1.4888	0.130	1.5400	0.340	1.4748	1.200
1:3		1.4851	0.123	1.5240	0.300	1.4721	0.835
1:4		1.4820	0.118	1.5070	0.250	1.4600	0.810
1:5		1.4752	0.109	1.5030	0.230	1.4580	0.720
Диметилформамид							
1:1	30	1.4970	0.180	1.5510	0.369	1.4755	1.430
1:2		1.4890	0.129	1.5333	0.350	1.4750	1.050
1:3		1.4880	0.109	1.5222	0.210	1.4640	0.700
1:4		1.4878	0.110	1.5100	0.205	1.4600	0.680
1:5		1.4865	0.098	1.4900	0.140	1.4540	0.620
Морфолин							
1:1	45	1.5050	0.210	1.5530	0.420	1.4762	1.450
1:2		1.5040	0.191	1.5420	0.390	1.4755	1.100
1:3		1.4850	0.182	1.5127	0.308	1.4708	0.731
1:4		1.4830	0.165	1.5020	0.300	1.4620	0.710
1:5		1.4800	0.135	1.4995	0.290	1.4590	0.688
ДЕГ							
1:1	100	1.5070	0.215	1.5590	0.500	1.4772	1.830
1:2		1.5070	0.210	1.5575	0.485	1.4770	1.110
1:3		1.5025	0.190	1.5520	0.452	1.4765	0.950
1:4	90	1.4960	0.175	1.5450	0.410	1.4762	0.930
1:5		1.4956	0.144	1.5320	0.380	1.4760	0.880
ДЕГ и 30 % ЕКЛ							
1:3	90	1.4825	0.130	1.5480	0.410	1.4720	0.900
1:5		1.4820	0.100	1.5180	0.321	1.4695	0.865
ДЕГ и 30% морфолин							
1:3	90	1.4840	0.165	1.5495	0.430	1.4750	0.870
1:5		1.4892	0.130	1.5270	0.344	1.4722	0.834

На фиг. 1 са сравнени степента на обезсерване (процент на екстрахирана сяра) на най-добре очистените рафинати от екстракциите на изследваните дизелови фракции.



Фиг. 1. Степен на обезсерване на рафинати от екстракцията на фракция КГ, каталитичен газьол, и дестилатна дизелова фракция..

Чрез екстракция с всички използвани разтворители, в най-голяма степен серните компоненти и арените се извличат от дизеловата фракция, ако се съди по степента на обезсерване и относителното намаляване на показателя на пречупване (табл. 5). За по-голямата част от разтворителите се наблюдава намаляване на степента на обезсерване в реда КГ, следван от фракцията КГ. Изключение има само при екстракциите на фракцията КГ със смесен разтворител ДЕГ + 30 % ЕКЛ и на КГ с ДМФ.

Получените резултати от екстракцията на ФКГ, КГ и ДДФ с индивидуални и смесени разтворители показват, че степента на обезсерване вероятно зависи главно от количественото съдържание на сяра, и в по-малка степен от вида на серните съединения в изследваните

проби, тъй като то е най-високо в ДДФ, съдържаща 2.0 % сяра, по-ниско в КГ – 0.63 % и най-ниско във ФКГ – 0.22 %. Видовете серни съединения не се различават значително, поради това, че и трите изследвани фракции са получени от един и същ вид нефт.

Селективността на разтворителите по отношение на арените в трите фракции е различна, но няма връзка между количеството на арените като цяло и ефективността на екстракциите, каквато беше установена между степента на обезсерване и съдържанието на сяра във фракциите. Вероятно определящо значение има не количеството, а видът на арените в очишваните суровини, а именно повишеното съдържание на бициклични арени в ДДФ (21 %), при която се наблюдава най-висока степен на деароматизация. ДМФ в присъствие на неполярен разтворител (в нашия случай n-пентан) е особено подходящ за извличане на нафтален и неговите производни.

2.4. Екстракционно очистване на хидроочистени суровини за производство на дизелови горива.

По литературни данни в дизеловите фракции след ХДС се съдържат трудноотстраними серни съединения (алкилзаместени ДБТ). Ето защо на екстракционно очистване със селективните разтворители АЦН и ДМФ бяха подложени хидроочистена дизелова фракция (ХОДФ) и хидроочистен каталитичен газьол (ХОКГ) - физикохимичните им показатели са дадени в табл. 1, и две смеси от тях. Смес 1 е със състав (%_m) 80 ХОДФ / 20 ХОКГ, а втората (смес 2) - 75 ХОДФ / 25 ХОКГ. Екстракциите бяха проведени при аналогични условия за очишването на ФКГ, КГ и ДДФ с АЦН и с ДМФ, при кратност 1:5. Резултатите са представени в табл. 6.

Таблица 6. Характеристика на рафинати от екстракция на смеси от ХОКГ ($S=320$ ppm, $n_D^{20}=1.5496$) и ХОДФ ($S=60$ ppm, $n_D^{20}=1.4764$)

Проба	Характеристика на рафинат			Характеристика на екстракт	
	Добив, %	Съдържание на сяра, ppm	Коефициент на пречупване, n_D^{20}	Добив, %	Коефициент на пречупване, n_D^{20}
ацетонитрил					
ХОКГ	85.1	109	1.4870	14.9	1.5808
ХОДФ	71.5	15	1.4630	28.5	1.5448
Смес 1	75.4	19	1.4642	24.6	1.5450
Смес 2	79.5	26	1.4673	21.5	1.5420
диметилформамид					
ХОКГ	83.0	91	1.4830	27.0	1.5790
ХОДФ	70.9	8	1.4608	29.1	1.5420
Смес 1	72.9	10	1.4610	27.1	1.5555
Смес 2	74.0	21	1.4665	26.0	1.5510

При дадените условия дизелово гориво с ултраниско съдържание сяра не може да се получи чрез екстракция на газьол от каталитичен крекинг, дори предварително да бъде очистен чрез ХДС до съдържание на сяра 320 ppm. Това може да бъде постигнато при екстракция на негова смес с ХОДФ и то при съдържание на ХОКГ до 20 %. За всички изследвани смеси ДМФ е по-добрия екстрагент.

3. Изследване влиянието на съотношението между суровините и екстрагентите АЦН и ДМФ, и добавянето на вода към тях върху обезсерването и деароматизацията на КГ.

3.1. Приложение на ЯМР спектроскопията при оценка степента на деароматизация.

Беше изследвана възможността за оценка на деароматизацията на изследваните фракции с помощта на ^1H и ^{13}C ЯМР спектрален анализ за някои от изходните проби и рафинати, получени след екстракция с АЦН и ДМФ.

Спектрите бяха снети в разтворител CDCl_3 , в кювета с диаметър 5 mm, на ЯМР спектрометър BRUKER DRX250, с работна честота за ^1H спектри- 250.13 MHz и за ^{13}C ЯМР спектри - 62.89 MHz. За количественото определяне на ^{13}C атоми в ЯМР спектъра беше използвана техниката Inverse Gated Decoupling (инвертирано клапанно декуплиране), при дължина на импулса 5.6 μs (90°) и период на изчакване за релаксация 3 s.

Въз основа на данните от ^1H ЯМР-спектрален анализ на ДДФ, КГ и на рафинатите беше изчислено процентното съдържание на протоните при ареновите ядра от общото съдържание на протоните в анализираните проби N (% Ar-H), както и някои структурни характеристики.

Отношението на интегралните интензивности на сигналите на протоните при ареновите пръстени към сумата от интегралните интензивности на сигналите на протоните при ареновите пръстени и в алифатните вериги N се изчислява по формулата:

$$N = 100 N_{\text{ар}} / (N_{\text{ал}} + N_{\text{ар}}) \dots\dots\dots (1),$$

където $N_{\text{ар}}$ – интегрални интензивности (протони от ареновите пръстени);

$N_{\text{ал}}$ - интегрални интензивности (протони от алифатни вериги)

Въз основа на данните от ^{13}C ЯМР-спектрален анализ, факторът на ароматност F_a е изчислен по формулата:

$$F_a = I_{\text{ар}} / (I_{\text{ар}} + I_{\text{ал}}) \dots\dots\dots (2),$$

където $I_{\text{ар}}$ - интегрална интензивност на въглеродните атоми в аренови структури; $I_{\text{ал}}$ - интегрална интензивност на въглеродните атоми в алифатните структури.

Резултатите са представени в табл. 7.

Таблица 7. Структурни характеристики, изчислени на базата на ^1H и ^{13}C ЯМР-спектрален анализ на дизелови фракции и рафинаги

Структурни характеристики	Дизелова фракция	Рафинат 1	КТ	Рафинат 2	Рафинат 3
% Ar-H (N от ф-ла (1) - ароматни протони % Al-H – алифатни протони % Ar-H / Al-H	4.7 95.3 1/20.3	0.9 99.1 1/110	26.6 73.4 1/2.8	16.0 84.0 1/5.3	11.0 89.0 1/8.1
% α -H – протони при C атоми на α място % β -H - протони при C атоми на β място % H от CH_3 -групи в крайно положение % Ar-C – аренови C атоми % Al-C – алифатни C атоми Ar-C/Al-C (mol % от общ брой въглеродни атоми)	4.9 90.4 32.9 14.5 85.5 1/5.9	1.1 97.9 32.3 2.7 97.3 1/36.0	34.6 35.0 11.5 62.0 38.0 1/5.4	42.5 57.3 1/1.04	32.7 67.3 1/2.06
Ar-H/Ar-C Al-H/Al-C	1/3.1 1.11/1	1/3.0 1.02/1	1/2.3 1.93/1	1/2.7 1.5/1	1/3 1.3/1
Фактор на ароматност, Fa	0.14	0.03	0.62	0.43	0.33
Ar-H изх. пр. / Ar-H раф.		5.22		1.6	2.4
Ar-C изх. пр. / Ar-C раф.		5.37		1.5	1.9

Резултатите от направените изчисления с данните от ^1H и ^{13}C ЯМР анализите на изследваните проби са много близки.

Приложена е полуемпирична зависимост между ароматността, измерена чрез ^1H спектри и ароматността, измерена чрез ^{13}C ЯМР спектри по формула:

$$C_{\text{ar}} = [k((H_{\text{ar}})^{-1} - 0.01) + 0.01]^{-1} \dots \dots \dots (3),$$

Където C_{ar} – въглеродни атоми при ароматни структури (ароматност), %

H_{ar} – водородни атоми при ароматни структури, %

Резултатите са сравнени със стойностите на C_{ar} , получени чрез ^{13}C ЯМР спектрите и са представени в табл. 8.

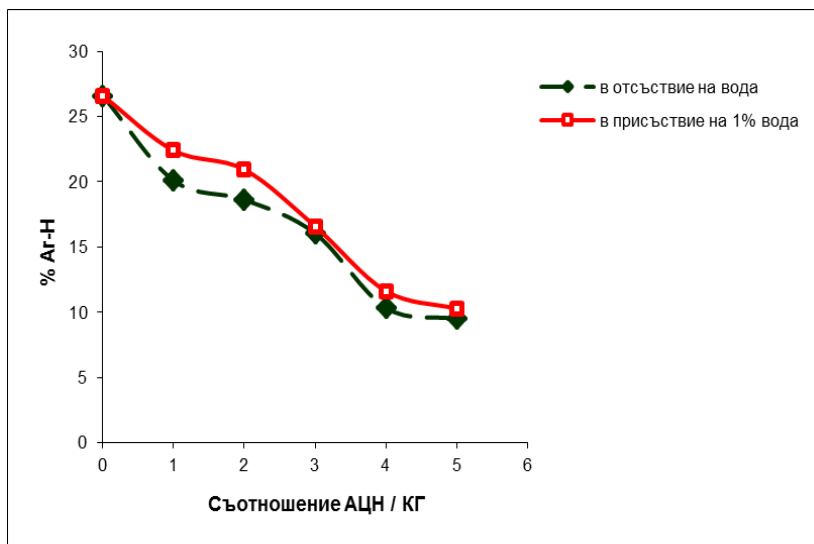
Таблица 8. Ароматност (C_{ar}) на ДДФ, КГ и рафинати

C_{ar}	Дизелова фракция	Рафинат 1	КГ	Рафинат 2	Рафинат 3
Изчислено от ^1H спектри (формула 3)	14.9	3.1	56.2	40.3	30.5
Измерено с ^{13}C ЯМР (% Ar-C)	14.5	2.7	62.0	42.5	32.7

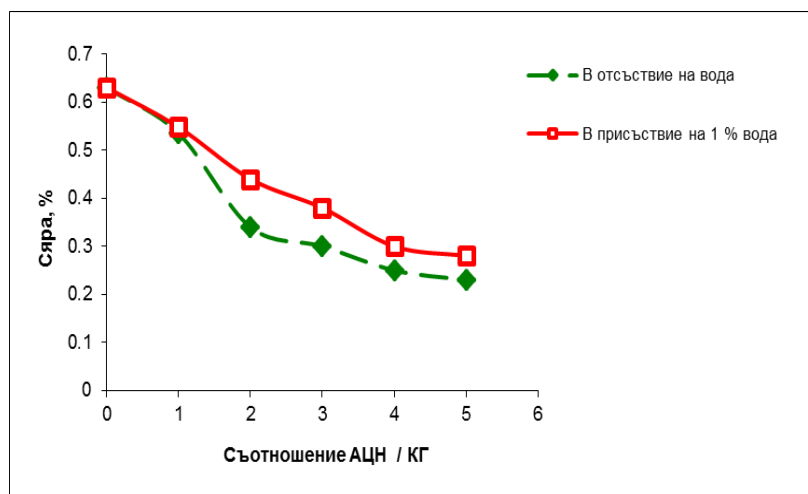
От табл. 8 се вижда, че изчислените стойности за ароматност (C_{ar}) са много близки до определените чрез ^{13}C ЯМР спектри. По-голямо е отклонението за пробите, съдържащи повече арени - КГ и рафинатите 2 и 3. Тези резултати ни дадоха основание по нататък да използваме само протонния ЯМР спектрален анализ за оценка степента на деароматизация при екстракционното почистване на изследваните от нас дизелови фракции.

3.2. Изследване влиянието на съотношението между КГ и АЦН и добавянето на вода върху обезсерването и деароматизацията на КГ.

На фиг. 2 и 3 е показана зависимостта между процентното съдържание на протоните при ареновите ядра и на сярата от общото съдържание на протоните в рафинати от екстракция на КГ с АЦН (Н-Аг, %) и съотношението между КГ и ацетонитрила в присъствие и отсъствие на вода.



Фиг. 2. Съдържание на протони при ароматни структури в рафинатите от екстракция на КГ с АЦН в присъствие и без вода

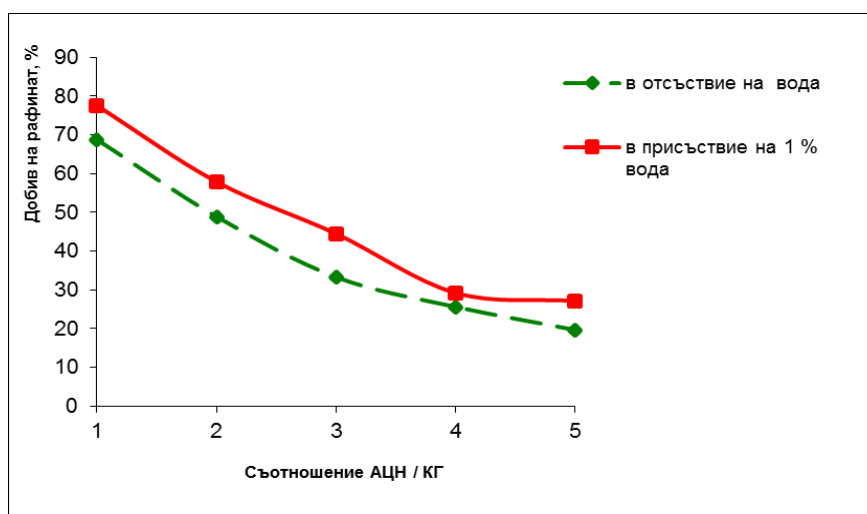


Фиг. 3. Съдържание на сяра в рафинатите от екстракцията на КГ с АЦН с и без вода

От фиг. 2 и 3 се вижда, че с увеличаване съотношението между разтворителя и суровината от 1:1 до 1:5, съдържанието на сяра и на

протоните при ароматни структури в рафинатите намаляват, а добавянето на 1 % вода към ацетонитрила води до получаване на по-високи стойности на тези показатели.

Добавянето на вода към основния разтворител за екстракция на каталитичен газбол оказва положително влияние върху добивите на рафинати (фиг. 4), които са съответно 80 % при добавяне на вода и около 70 % без вода (при съотношение суровина/разтворител 1:1).



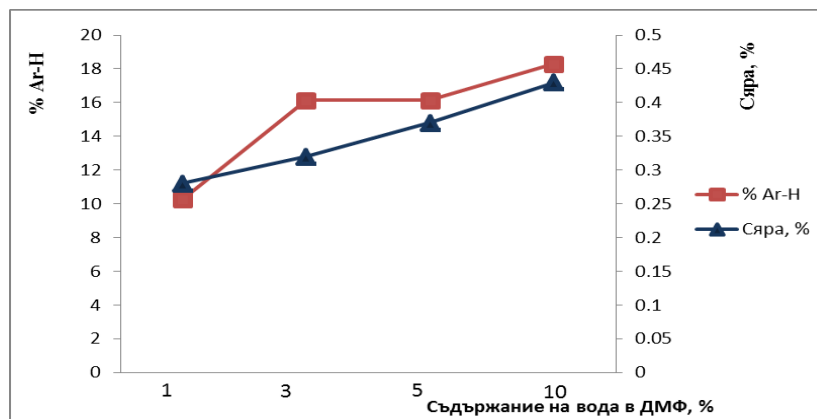
Фиг. 4. Добив на рафинати от екстракция на КГ с АЦН в присъствие и без вода

За да се получи рафинат от екстракцията на КГ с ацетонитрил в присъствие на вода и пентан с висок добив и степен на очистване, е необходимо да се оптимизират едновременно всички параметри на екстракционното очистване. Ето защо в т. 4 на дисертационния труд са изследвани възможностите за оптимизация на екстракционно очистване на КГ.

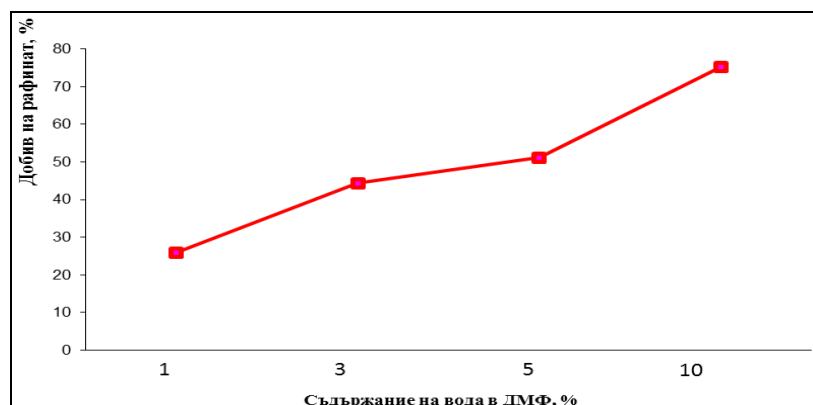
3.3. Изследване влиянието на съотношението между КГ и ДМФ и добавянето на вода върху добива, обезсерването и деароматизацията на КГ.

По аналогичен начин, както при екстракцията на КГ с АЦН, влияе прибавянето на вода към диметилформамида. Беше изследвано влиянието

на добавената вода от 1 до 10 % към ДМФ. Не беше проведена екстракция без добавяне на вода, тъй като сместа от разтворител и КГ при стайна температура не се разслюява. Резултатите са представени на фиг. 5 и 6.



Фиг. 5. Съдържание на сяра и на протони при ароматни структури в рафинатите от екстракция на КГ с ДМФ (съотношение 1:2) при различно съдържание на вода.



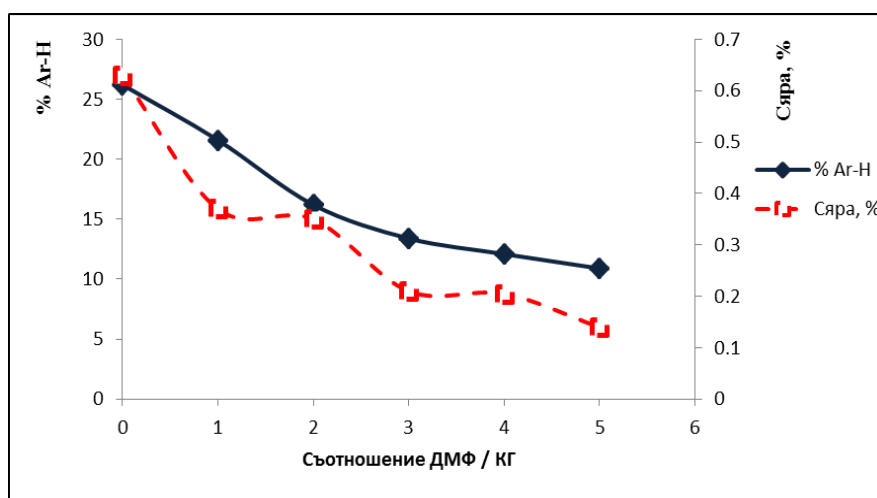
Фиг. 6. Добиви на рафинати от екстракцията на КГ с ДМФ при добавяне на 1 до 10 % вода към разтворителя.

От фиг. 5 и 6 се вижда, че съдържанието на сяра и на протони при ароматни структури в рафинатите расте с увеличаване съдържанието на вода в ДМФ, т.е. степента на почистване намалява. Добавянето на вода към ДМФ също оказва положително влияние върху добивите на рафинати.

За да проследим влиянието на съотношението между КГ и ДМФ варирано от 1:1 до 1:5 върху обезсерването и деароматизацията на

очистваната суровина, отново бе определено съдържанието на сяра и бяха снети протонни ЯМР спектри на получените рафинати. Експериментите бяха проведени при добавяне на 5 % вода към ДМФ, тъй като при добавяне на такова количество антиразтворител се получават сравнително по-ниско съдържание на сяра и арени и по-високи добиви на рафинати (фиг. 5 и 6).

Резултатите са представени на фиг. 7.



Фиг. 7. Съдържание на протони при ароматни структури и на сяра в рафинатите от екстракцията на КГ с ДМФ в зависимост от съотношението между суровина и разтворител.

От фиг. 7. се вижда, че с увеличаване съотношението между суровината и разтворителя от 1:1 до 1:5, съдържанието на протоните при ароматни структури в рафинатите намалява с около 59 %, т.е. степента на деароматизация е по-ниска в сравнение с екстракцията на КГ с АЦН. Това показва по-добра селективност на ДМФ по отношение на сяросъдържащите компоненти в КГ в сравнение с избирателността на разтворителя към арените, т.к. степента на обезсерване при същите условия е 77.8 %.

4. Моделиране и оптимизация на екстракционно почистване на каталитични газьоли.

4.1. Планиране на експерименти

Целта на настоящото изследване беше да се изведат регресионни математични модели на базата на планиран експеримент и чрез тях да бъдат определени оптимални стойности на входящите параметри за екстракционно очистване с ацетонитрил на проби каталитичен газьол (КГ) и фракция от КГ.

Лабораторната екстракция на каталитичния газьол и фракцията КГ с АЦН беше проведена в присъствие на вода и n-пентан, по съображения, изложени в главата по екстракция.

За двете изследвания бяха съставени *Оптимални композиционни планове за експерименти*, построени на базата на 3 фактора ($m = 3$) и общ брой на експериментите $N = 2^m + 2m + 1 = 15$.

Изследвано бе влиянието на следните 3 фактора:

x_1 – време на разбъркване на изследваните суровини и разтворителя, min;

x_2 – съотношение между суровината и ацетонитрила (обемно);

x_3 – количество вода, % об.

Исходните целеви параметри са следните:

y_1 – съдържание на сяра в рафинатите, % (m/m);

y_2 – показател на пречупване на рафинатите, n_D^{20} ;

y_3 – добиви на рафинатите, % об.

Границите и нивата на вариране на факторите на процеса в настоящото изследване, бяха подбрани на базата на предходни експерименти: времето на разбъркване (x_1) бе 30, 60 и 90 min; съотношението между КГ и АЦН (x_2) е 1:1, 1:3 и 1:5, а съдържанието на вода (x_3) е 0 %, 1 % и 2 %_v.

Направена е проверка на адекватността на модела чрез повторни опити т.е. 15-ти опит е повторен 5 пъти.

За обработка на експерименталните данни, получени за y_1 , y_2 и y_3 , беше използван методът на регресионен анализ и програмния продукт QSTATLAB.

Резултатите от проверката на адекватността на модела чрез повторни опити за каталитичния газьол и ФКГ показаха, че грешката на експеримента е съизмерима с тази на изведеното уравнение.

Резултатите от екстракциите и на двете проби потвърждават основните закономерности при селективното очистване на нефтопродукти със селективни разтворители. При повишаване времето на разбъркване, съотношението между суровината и разтворителя и намаляване съдържанието на антиразтворител вода се увеличава степента на очистване от нежелателните компоненти. Тъй като съдържанието на арени и серни съединения (ДБТ) с повече от един бензенов пръстен в каталитичния газьол е по-голямо, затова и влиянието на кратността на разтворителя и съдържанието на вода в него е по-значително.

4.2. Извеждане на регресионни математични модели.

След обработка на експерименталните данни, получени за y_1 , y_2 и y_3 , чрез метода на регресионния анализ и програмния продукт QSTATLAB бяха изведени представените по-долу регресионни уравнения. Всички модели според статистическите критерии описват адекватно целевите параметри y_1 , y_2 и y_3 в зависимост от изследваните входящи фактори x_1 , x_2 и x_3 .

Таблица 9. Извеждане на регресионни математични модели за каталитичен газьол и фракция каталитичен газьол.

Регресионни математични модели за каталитичен газьол
$y_1 = 0.725 - 0.0031x_1 - 0.107x_2 - 0.037x_3 + 0.000023x_1x_1 + 0.0041x_2x_2 + 0.0058x_3x_3 + 0.000015x_1x_2 + 0.011x_2x_3 + 0.00019x_1x_3, R^2 = 0.996$
$y_2 = 1.586 - 0.00041x_1 - 0.017x_2 - 0.0052x_3 + 0.000003x_1x_1 + 0.0006x_2x_2 + 0.00032x_3x_3 - 0.000004x_1x_2 + 0.0018x_2x_3 + 0.000034x_1x_3, R^2 = 0.996$
$y_3 = 123.840 - 0.458x_1 - 33.520x_2 - 0.307x_3 + 0.003 x_1x_1 + 2.983 x_2x_2 - 0.017 x_3x_3 + 0.008 x_1x_2 + 1.200x_2x_3 + 0.016x_1x_3, R^2 = 0.995$
Регресионни математични модели за фракция каталитичен газьол
$y_1 = 0.240 - 0.001x_1 - 0.038x_2 + 0.012x_3 + 0.000004x_1x_1 + 0.003x_2x_2 - 0.003x_3x_3 - 0.000021x_1x_2 - 0.003x_2x_3 + 0.0001x_1x_3, R^2 = 0.994.$
$y_2 = 1.515 - 0.0003x_1 - 0.008x_2 + 0.004x_3 + 0.000002x_1x_1 + 0.0001x_2x_2 - 0.001 x_3x_3 + 0.000004x_1x_2 - 0.0003x_2x_3 - 0.000002x_1x_3, R^2 = 0.989.$
$y_3 = 97.835 + 0.288x_1 - 22.554x_2 - 0.992x_3 - 0.003 x_1x_1 + 1.252 x_2x_2 - 1.243 x_3x_3 - 0.022x_1x_2 + 1.811x_2x_3 + 0.077x_1x_3, R^2 = 0.993.$

В резултат от нашите изследвания установихме, че най-голямо влияние едновременно върху трите целеви параметъра има съотношението между суровината и разтворителя.

Направена е проверка за адекватност на изведените регресионни модели по F - критерия на Фишер и по коефициента на множествена корелация R^2 . Математичните модели са адекватни, тъй като $F > F_T$ и коефициентите на множествена корелация R^2 за всички уравнения са високи и близки до единица.

4.3. Оптимизация на целевите параметри

Получените регресионни модели са използвани за намиране стойности на входящите фактори x_1 – времето на разбъркване на пробите и разтворителя; x_2 – кратността между суровината и ацетонитрила и x_3 – количеството вода - $x_{ionm} \equiv (x_1^*, x_2^*, x_3^*)$, при които се получава: y_{1min} - минимално съдържание на сяра, % (m/m); y_{2min} - минимален показател на пречупване, n_D^{20} ; y_{3max} - възможният най-висок добив на рафинатите, % об.

За целта е използван *генетичен алгоритъм* за оптимизация. Получените оптимални стойности за каталитичните газьоли са дадени в табл. 10.

Таблица 10. Оптимални стойности за целевите параметри за каталитичен газьол и за ФКГ

	x_1^* , мин	x_2^* , -	x_3^* , %	y_{jmin}
КГ				
1.	66.01	5.0	0.0	$y_{1min} = 0.1912$, %
2.	75.86	5.0	0.0	$y_{2min} = 1.4958$, n_D^{20}
3.	30.0	1.0	2.0	$y_{3max} = 84.9483$, %
ФКГ				
1.	90.0	5.0	0.0	$y_{1min} = 0.0876$, %
2.	62.46	5.0	0.0	$y_{2min} = 1.4722$, n_D^{20}
3.	73.27	1.0	2.0	$y_{3max} = 88.8441$, %

4.4. Оптимизация на качествения показател y_1 “съдържание на сяра в рафинатите” при ограничения за коефициента на рефракция и добива.

Намерените оптимални стойности на факторите x_2 (съотношение между разтворител и суровина) и x_3 (количество вода) за получаване на максимални добиви на рафинати y_3 и при двете изследвани проби са в противоположния край на интервала им на изменение в сравнение със стойностите им за получаване на минимални съдържание на сяра y_1 и показател на пречупване y_2 .

Очевидно бе, че поради горните причини не може да се намери решение, при което да се достигнат едновременно оптималните стойности за y_1 , y_2 и y_3 . Това наложи търсенето на компромисни решения. По-долу са представени няколко опита за намиране на такива решения

4.4.1. Минимум на съдържанието на сяра в рафинатите при ограничения за коефициента на рефракция и добив за каталитичен газьол.

За намиране на минимума на съдържанието на сяра в рафинатите (y_1), при ограничения за коефициент на рефракция на рафинатите (y_2) и добива на рафинатите (y_3) беше решена три критериална задача. Беше използван генетичен метод за оптимизация с 2500 итерации. Оптимизационната задача с поставените ограничения се формулира като „търсене на минимум на $y_1 = f(x_1, x_2, x_3)$ при $y_2 \leq 1.52 \cdot n_D^{20}$ и $y_3 \geq 30.0 \%$ в границите на управляващите фактори: $30 \leq x_1 \leq 90$, $1 \leq x_2 \leq 5$ и $0 \leq x_3 \leq 2$. Беше експериментирано с различни ограничителни стойности за y_2 и y_3 и бе установено, че оптимално решение се получава именно при тези стойности на наложените ограничения. Резултатите са дадени в табл. 11.

Таблица 11. Координати на минимума на съдържанието на сяра в рафинатите и стойности на ограниченията за y_2 и y_3

Гранични условия			$y_1, \% = \min$	$y_2 \leq 1.52$	$y_3 \geq 30.0 \%$
Оптимално решение за КГ					
$x_1^*, \min$	$x_2^*, -$	$x_3^*, \%$	$y_{1\min} \%$	y_2	$y_3, \%$
32.38	5.0	1.6825	0.274	1.5108	30.5
Гранични условия			$y_1, \% = \min$	$y_2 \leq 1.50$	$y_3 \geq 75$
Оптимално решение за ФКГ					
$x_1^*, \min$	$x_2^*, -$	$x_3^*, \%$	$y_{1\min} \%$	y_2	$y_3, \%$
69.22	1.76	1.74	0.172	1.497	75.01

4.4.2. Намиране на множество Парето – оптимални решения за едновременно оптимизиране на всички целеви показатели.

По получените адекватни регресионни модели, за целевите показатели е направено търсене на компромисни решения: Парето – оптимално решение, за което е характерно, че всяко отклонение от него с цел подобряване на един или няколко критерия води до влошаване на поне един или няколко от останалите критерии. За тази цел са намерени с QStatLab по 50 Парето-оптимални (компромисни) решения за каталитичен газьол и за фракция каталитичен газьол (търсене едновременно $y_1 \rightarrow \min$,

$y_2 \rightarrow \min$ и $y_3 \rightarrow \max$), които са дадени съответно в табл. 1 и табл. 2. (Приложение 1).

Съобразно определените в Приложение 2 на дисертацията приоритети и тегловни коефициенти, могат да се препоръчат компромисните решения, посочени в табл. 12.

Таблица 12. Компромисните решения за каталитичен газбол и фракция КГ

Каталитичен газбол						
26	43.3730	5.0000	1.1120	0.2391	1.5054	24.8594
45	52.6875	5.0000	1.1036	0.2330	1.5042	23.5230
Фракция каталитичен газбол						
1	69.7414	5.0000	2.0000	0.0924	1.4742	36.9578
4	54.9917	4.8425	2.0000	0.0957	1.4754	38.4839
34	66.4892	4.5775	2.0000	0.0995	1.4771	40.6808
44	64.8977	4.8981	2.0000	0.0941	1.4749	38.0020

За конкретни практически случаи и поставени приоритети за целевите показатели, от табл. 1 и 2 в Приложение 1 на дисертацията, могат да се изберат и други компромисни решения.

III. Окислително десулфуриране на моделна смес и на каталитичен газбол.

Окислителното десулфуриране е перспективен метод за намаляване на сярното съдържание в среднодестилатните нефтени фракции. Ето защо, за целите на настоящия дисертационен труд беше проведено окислително десулфуриране в две степени на моделна смес и на каталитичен газбол. В първата степен бяха окислени серните съединения до съответните сулфоксиди и сулфони, а във втората – последните бяха отделени от очистваната суровина като бе използвана по-голямата им полярност при екстракция със селективни разтворители.

1. Окисление на серни съединения в моделна смес и в каталитичен газбол.

За окисление на серните съединения от моделната смес и каталитичния газьол беше използван 30 %-ен водороден пероксид (H_2O_2) като окислител, а като катализатор - смес от 98 %-на оцетна киселина (CH_3COOH) и 96 %-на сярна киселина (H_2SO_4).

Окислението беше извършено с въздух в лабораторна апаратура, която се състои от тригърлена облодънна колба, два последователно свързани обратни хладника, термометър, водна баня с терморегулатор, помпа за подаване на въздух и ротаметър за регулиране на дебита на подавания въздух. При интензивно разбъркване, въздухът беше подаван през емулгираната смес от продукт, окислител и катализатор с дебит от 22 l.h^{-1} .

1.1. Окислително десулфуриране на моделна смес.

На окисление беше подложена моделна смес, в която състава на компонентите и процентното съдържание на серни съединения съответстват на тези в състава на изследвания преди това каталитичен газьол.

Видът на серните съединения в моделната смес на газьол от каталитичен крекинг (КГ) беше подбран на база литературни данни и анализа на изследваната от нас проба. Съставът на моделната смес е представен в табл. 13.

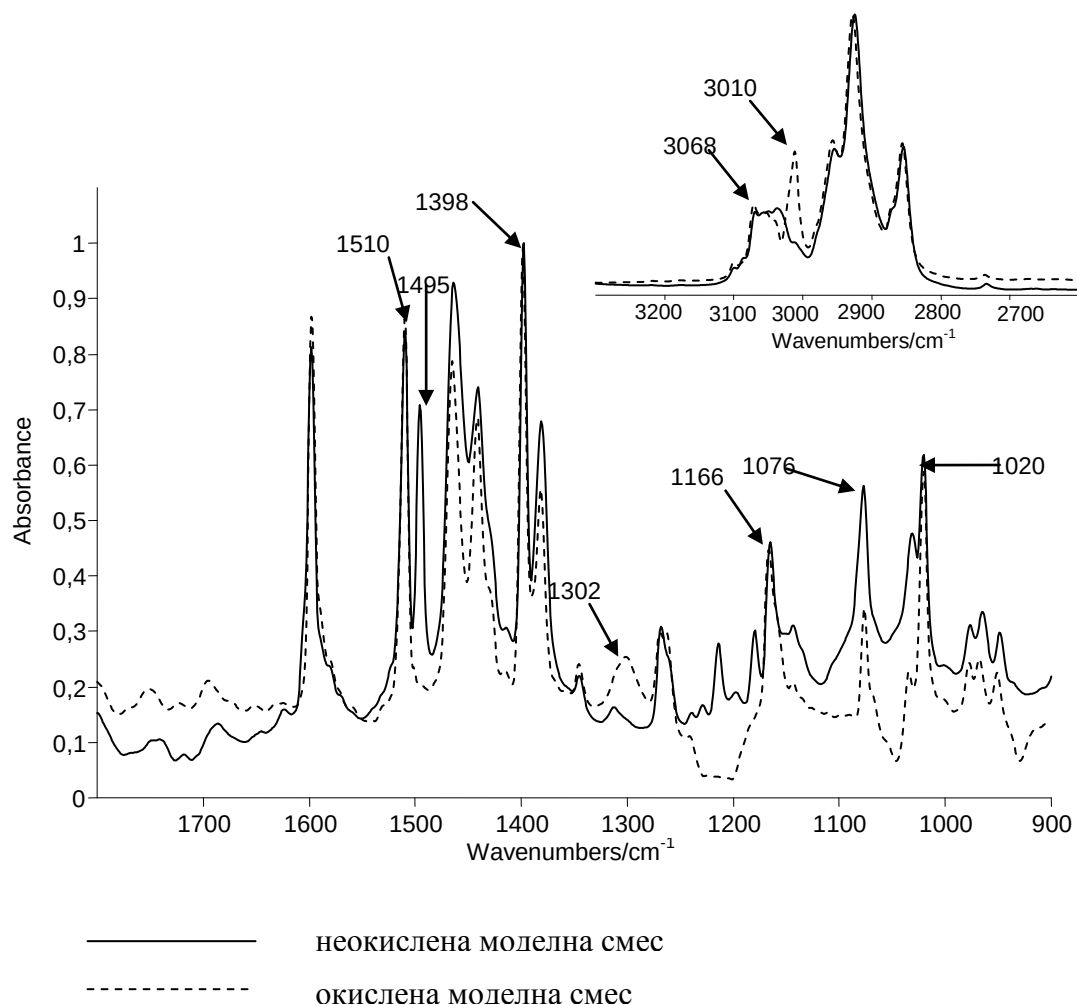
Таблица 13. Състав на моделната смес

Състав на моделната смес	
Наименование на компонентите	%
Додекан	11.3
Метилциклохексан	6.8
Толуен	26.8
α -метилнафтален	51.8
Бензотиофен	1.0
Дибензотиофен	1.6
4,6-Диметилдибензотиофен	0.7

Условията на окисление на моделната смес бяха установени експериментално от окислението на реална проба КГ. Количествата на окислителя и катализаторната смес, изчислени спрямо общото съдържание на сяра в изходните проби, бяха следните: окислител водороден пероксид - 3 g-mole за 1 g-atom обща сяра, катализаторна смес от оцетна и сярна киселини (съответно 2 g-mole и 1 g-mole за 1 g-atom обща сяра. Температурата на окисление беше 50 °C, а продължителността - 120 мин.

За оценяване степента на окисление на серните съединения в моделната смес и КГ и за идентификация на образуваните сулфони бе използван ФТ–ИЧ спектрален анализ. Спектрите бяха снети с „FT-IR 1600 Perkin Elmer” интерферометър в областта 4000 - 650 cm^{-1} в тънък слой между стъкла от KBr (0,1 mm дебелина на пробата между стъклата). Всички проби бяха сканирани в абсорбция 256 пъти с разделителна способност 2 cm^{-1} . Математическата обработка на спектрите беше направена с две специализирани софтуерни програми – GRAMS и SpekWin32.

На фиг. 8 е представен ИЧ спектър на моделната смес преди и след окисление.



Фигура. 8. ИЧ-спектър на неокислена и окислена моделна смес (окислител H_2O_2 и катализатор смес от оцетна и сярна киселини).

В спектъра на неокислената моделна смес се наблюдава широка и не добре диференцирана ивица в интервала $3300 - 3068 \text{ cm}^{-1}$, която характеризира С-Н валентните трептения на ароматните ядра. След окисление се вижда поява на нова ивица при 3010 cm^{-1} .

Ивиците при 1600 , 1510 и 1495 cm^{-1} в спектъра на неокислената проба характеризират С-С деформационните трептения на ароматните ядра. След окисление пикът при 1495 cm^{-1} изчезва, което вероятно се дължи на окислителни процеси при сярата в кондензираното тιοфеново ядро и разрушаване на ароматната му структура.

Сулфоните в IR спектрите се характеризират със специфична абсорбция при $1350 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ и при $1160 - 1120 \text{ cm}^{-1}$. Наличието на сулфони в окислената проба се потвърждава от слабо интензивната ивица при 1302 cm^{-1} , при която честота в изходната смес се наблюдава минимум.

Ивиците при 1166, 1076 и 1020 cm^{-1} се отнасят за молекулните трептения на C-S връзки и при тях очаквано се вижда промяна във формата и интензитета след окисление.

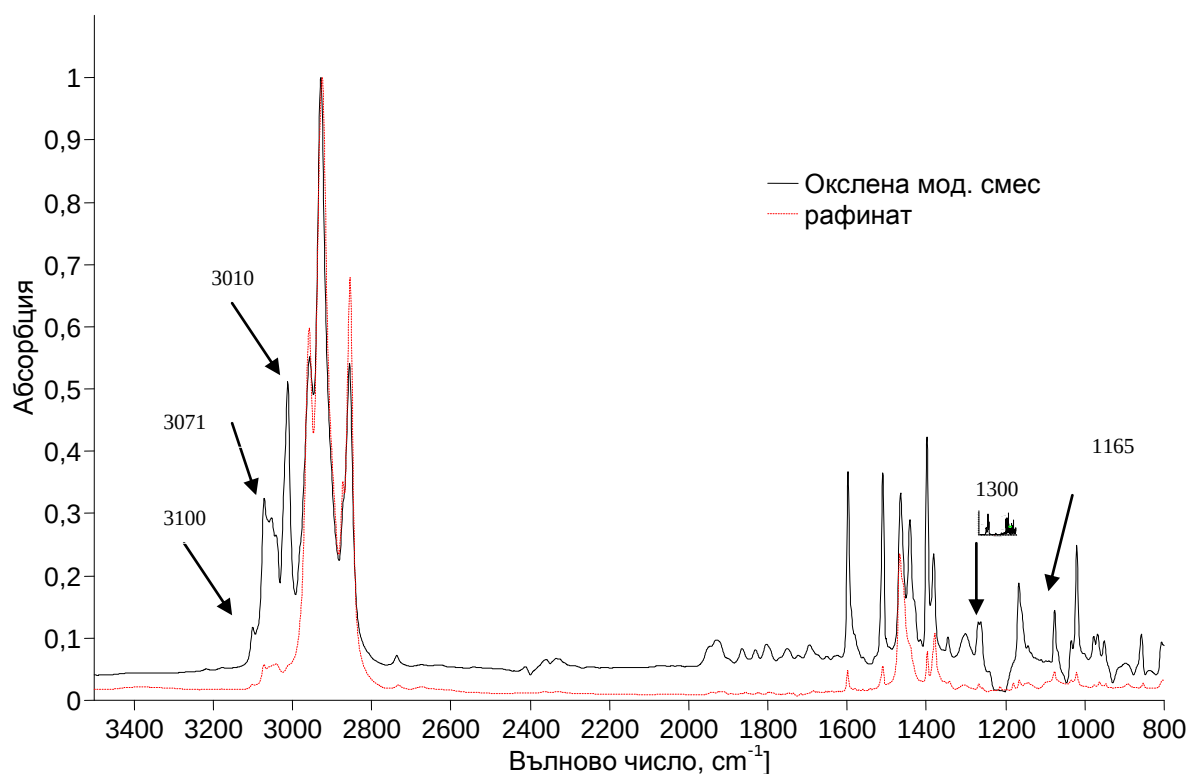
В спектъра на окислената моделна смес липсват ивици в областта 1680 – 1700 cm^{-1} , характеризиращи карбонилните производни на въглеводородите, което показва, че са се окислили само серните съединения, но не и α -метилнафталена.

1.2. Екстракция на сулфоните от окислената моделна смес с ДМФ.

Изходната и окислената моделни смеси бяха екстрахирани в лабораторен екстрактор, при температура 30 °C, в продължение на 30 min с екстрагент диметилформамид (ДМФ), при кратност 1:5 спрямо оксидата и 5 % вода, изчислени спрямо количеството на ДМФ.

Условията на екстракцията и разтворителя са подбрани на базата на предварителни наши изследвания, от които е установено, че ДМФ в сравнение с ацетонитрила, извлича по-пълно сулфоните от окислените продукти.

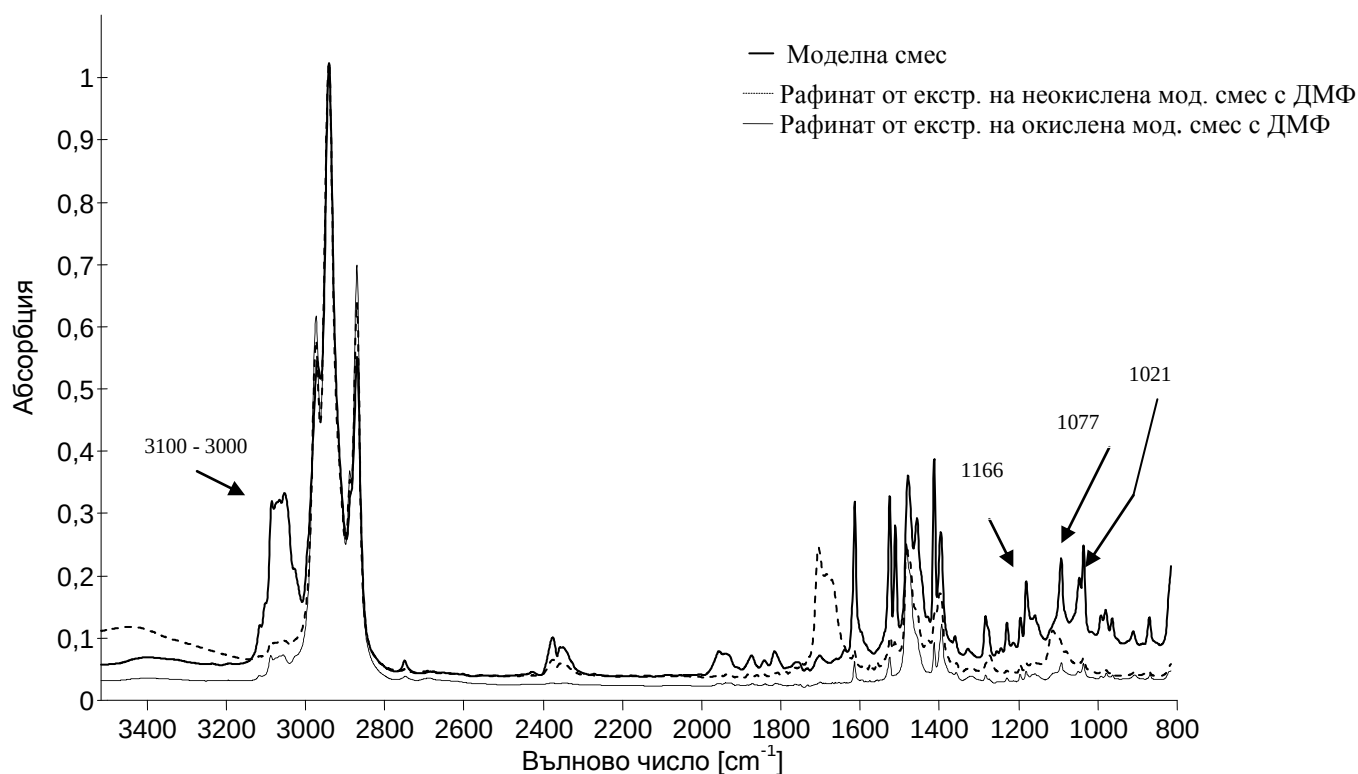
На фиг. 9. са сравнени ИЧ-спектрите на окислената моделна смес и на рафината от екстракцията ѝ с ДМФ.



Фигура. 9. ИЧ-спектри на изходната окислена смес и на нейния рафинат след екстракцията ѝ с ДМФ.

В ИЧ-спектъра на окислената смес се вижда наличие на характерните за арените ивици при $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, $1600\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$, $900\text{--}700\text{ cm}^{-1}$. В ИЧ-спектрите на рафинатите посочените ивици са намалели до минимум. Пиковите, характерни за сулфоните при $1300\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ отсъстват, а интензитетът на ивицата при 1165 cm^{-1} , също характерна за сулфоните, е намаляла след екстракцията в сравнение с окислената моделна смес.

На фиг. 10. са представени спектри на моделната смес и на рафинатите от екстракцията с ДМФ на окислена и неокислена моделна смес.



Фиг. 10. ИЧ-спектри на моделната смес и на рафинатите от екстракцията на окислена и неокислена моделни смеси.

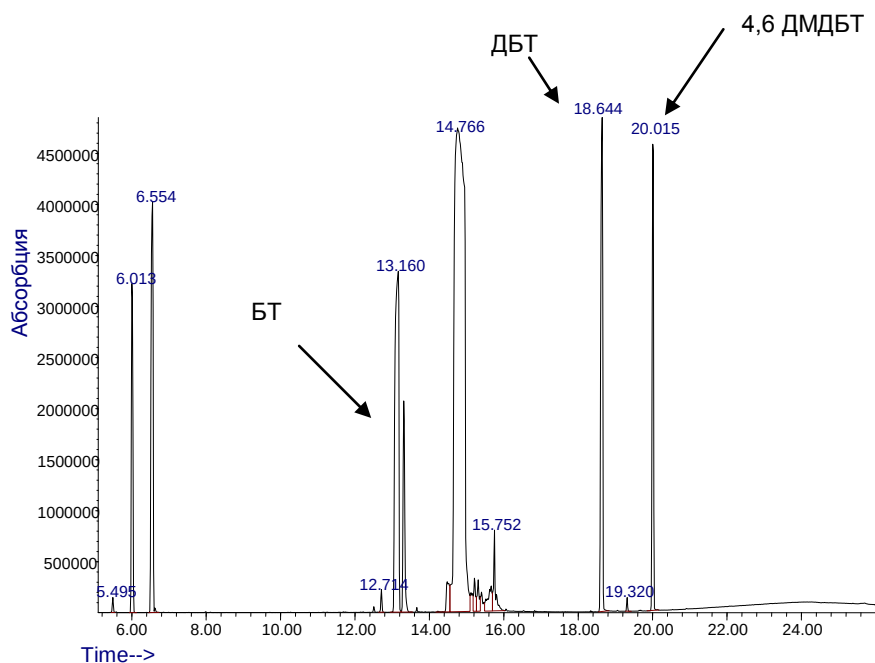
В спектрите на двата рафината характерните за арениите ивици ($3100-3000\text{ cm}^{-1}$, $1600-1510\text{ cm}^{-1}$, $900-700\text{ cm}^{-1}$) са със значително по-слаба интензивност, като в рафината получен от екстракцията на окислената моделна смес те почти отсъстват. В интервала $1200 - 1050\text{ cm}^{-1}$ на спектъра на изходната моделна смес се наблюдават абсорбционни ивици, съответстващи на вибрационни трептения от връзката $\text{C}=\text{S}$. В спектрите на рафинатите те липсват. За по-детайлна информация по отношение на отстранените при екстракциите серни съединения, е проведен газ-маспектрален анализ на рафинатите от екстракцията на моделните смеси.

2. Газхроматографски-маспектрален анализ на моделна смес и рафинат от екстракцията ѝ с ДМФ.

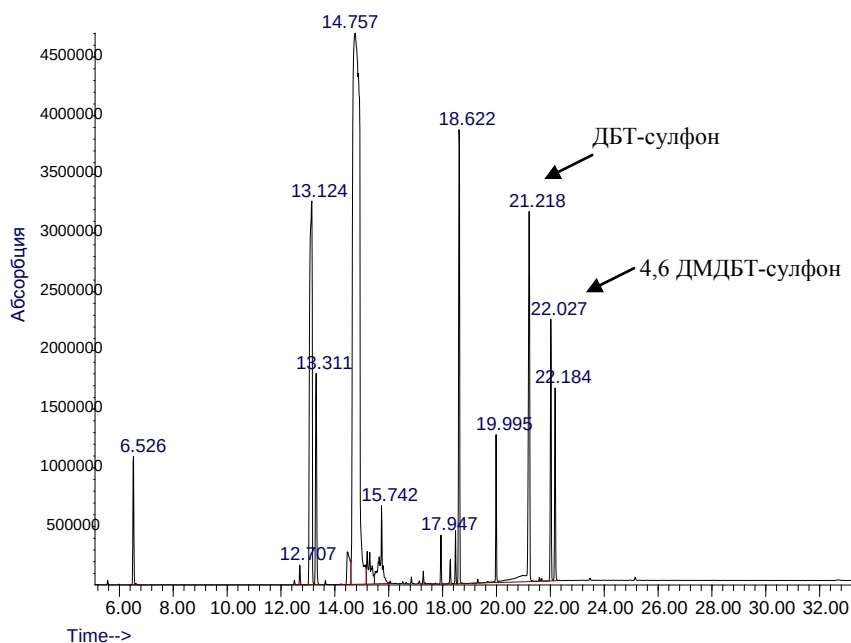
Газхроматографски анализ, съчетан с масспектрална детекция, на моделната смес и на рафинатите от екстракцията на неокислена и окислена моделни смеси с ДМФ се налага поради това, че изследването на химичния състав на нефтените продукти е сложна задача. Резултатите от анализа могат да бъдат полезни за установяване степента на окисление на серните съединения в реалните горива.

Идентифицирането на сярсодържащите компоненти и съответстващите им сулфони, образувани по време на окислителния процес, беше направено с газов хроматограф на фирмата Hewlett Packard, модел HP6890, оборудван с мас-детектор HP 5973 (GC-MSD). Анализите са проведени в „Лаборатория по инструментална хроматография и масспектрометрия” на ИОХ-БАН.

На фиг. 11 и 12 са представени хроматограмите по пълен йонен ток (TIC) на моделната смес, преди и след окисление.



Фиг. 11. Хроматограма на неокислена моделна смес.

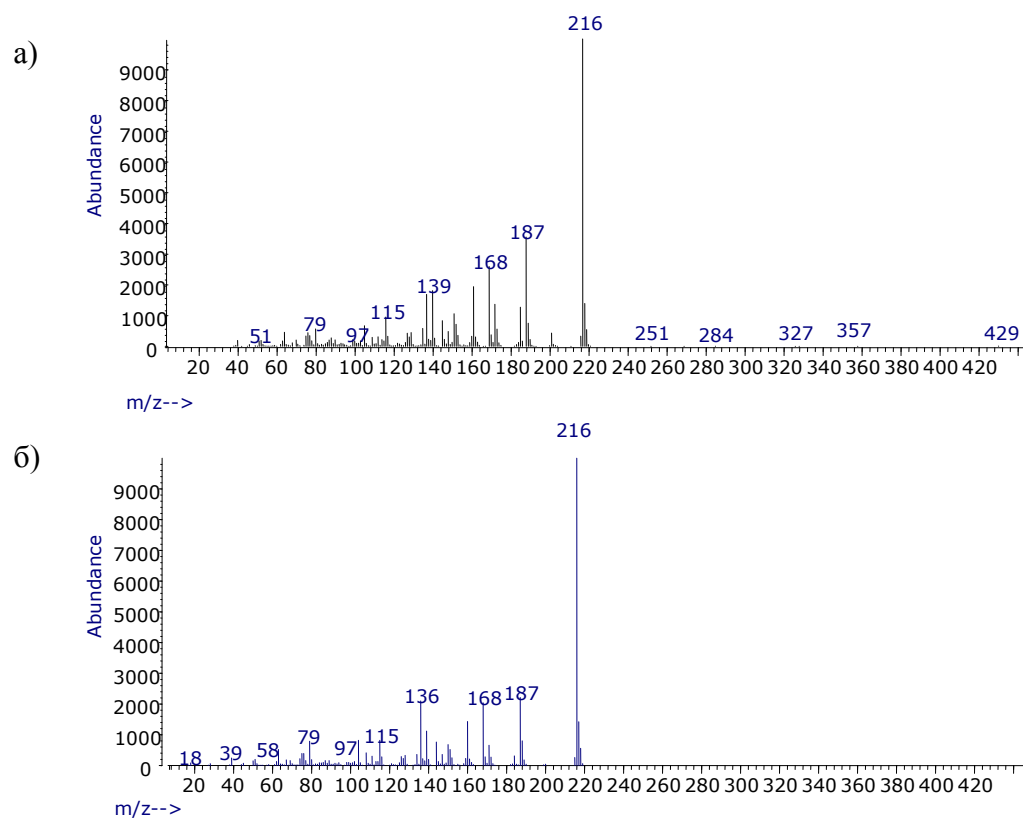


Фиг. 12. Хроматограма на окислена моделна смес.

По литературни данни склонността към окисление на серните съединения нараства с увеличаване електронната плътност на серния атом в следния ред: тиофен < БТ < ДБТ < МДБТ < 4,6- ДМДБТ, като при алкилзамесените ДБТ метиловите групи влияят като донори на електрони. Получените резултати съответстват на този ред: БТ не беше окислен при използваните от нас условия на окисление.

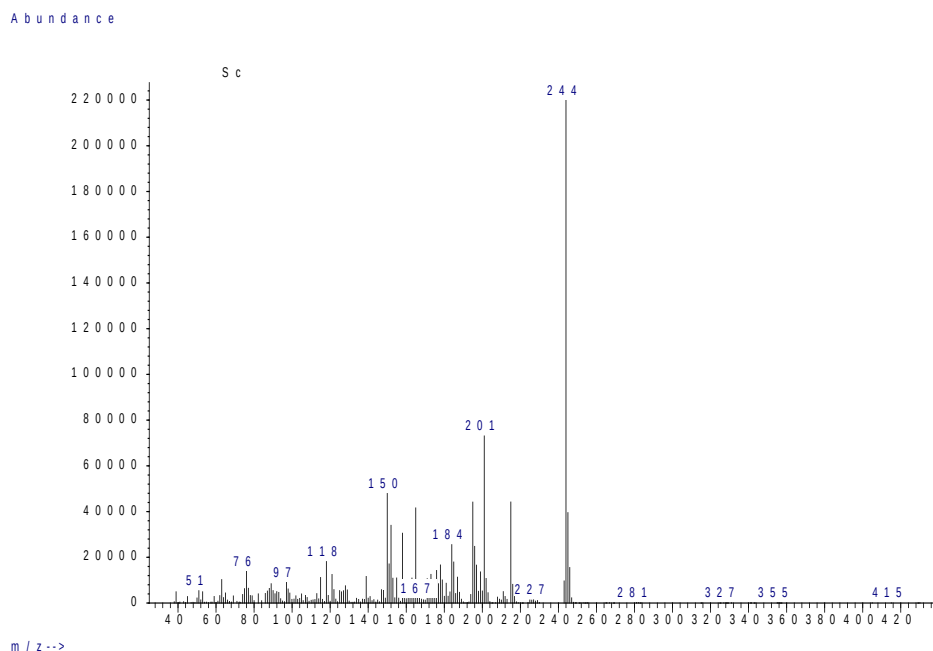
В хроматограмата на окислената моделна смес се вижда появата на пикове за ДБТ- и 4,6-ДМДБТ-сулфоните.

Пиковите на образуваните сулфони бяха идентифицирани по маспектрите им, като за ДБТ-сулфона беше направено сравнение с библиотечни данни (NIST05a и Wiley 275) - фиг. 13.



Фиг. 13. а) Масспектър на компонент, идентифициран като ДБТ сулфон
 б) Библиотечен спектър (NIST05)

На фиг. 14 е представен масспектър на компонент, идентифициран като 4,6-ДМДБТ-сулфон (4,6-ДМДБТ-5,5-диоксид). Не беше открит библиотечен спектър за сравнение.



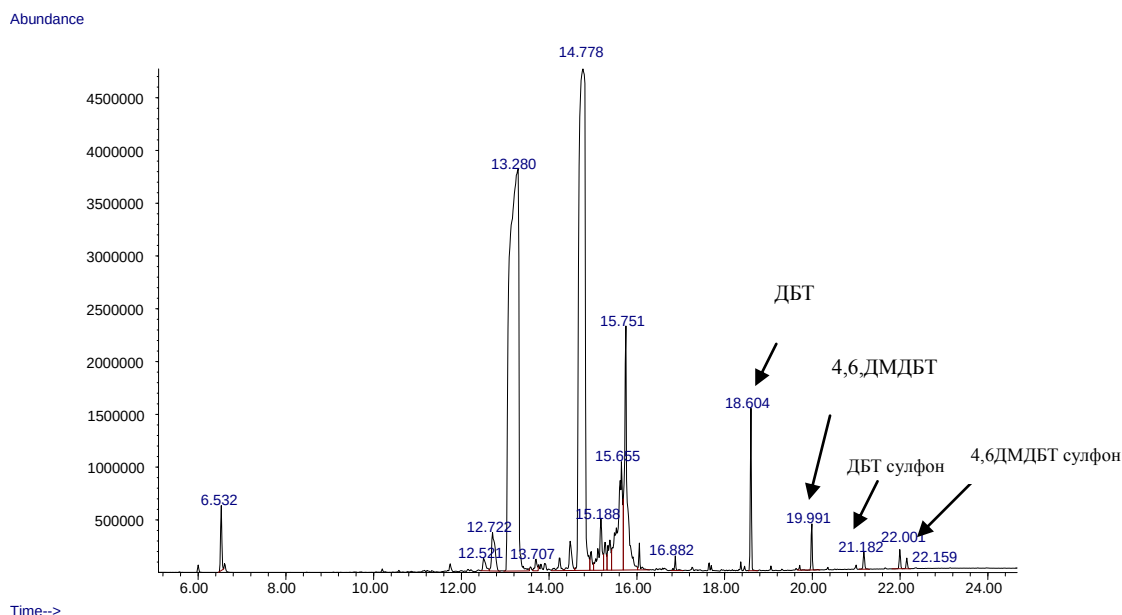
Фиг. 14. Масспектър на компонент, идентифициран като 4,6-ДМДБТ сулфон

Молекулната маса на 4,6-ДМДБТ-5,5-диоксид е 244. На масспектъра молекулният йон-радикал отговаря на очакваното $m/z = 244$ и пикът е най-интензивен. Разликата между ДБТ сулфона и 4,6-ДМДБТ сулфона са двете метилови групи (28) и действително в спектъра на ДБТ сулфон се наблюдава пик с $m/z = 139$ ($C_6H_4O_2S..$), а в спектъра на ДБТ сулфона и с $m/z = 154$, съответстващ на фрагмент с една метилна група повече ($C_7H_6O_2S..$).

При анализа на литературните данни по темата на дисертационната работа не беше открит библиотечен спектър на 4,6-ДМДБТ сулфона. При следващи наши изследвания, установения експериментално от нас масспектър на съединението може да бъде използван при идентифицирането на окисления продукт в други проби нефтопродукти.

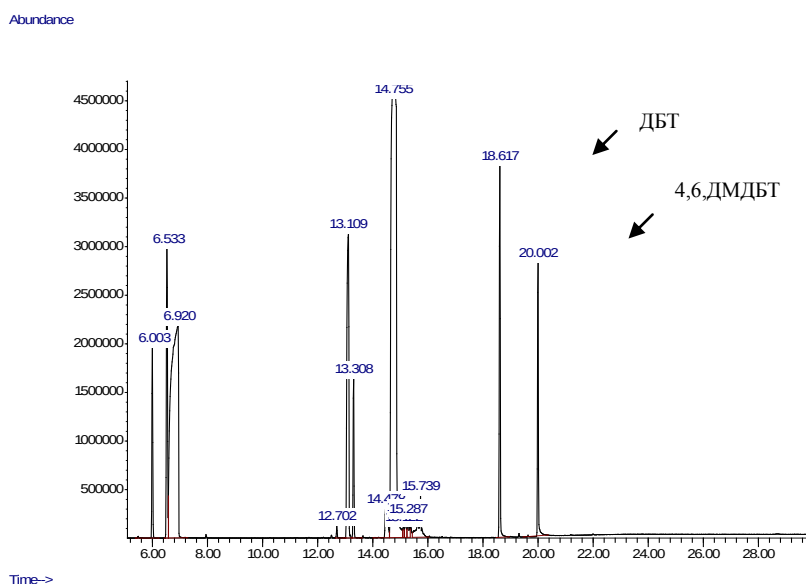
Получените рафинати от екстракцията на моделните смеси – окислена и неокислена също бяха анализирани чрез ГХ-МС. Образуваните при окислението на сяросъдържащите компоненти сулфони са по-полярни и по-пълно се извличат от очиствания чрез екстракция продукт.

Това ясно се вижда и от резултатите от проведените газхроматографски и масспектрални анализи (фиг. 15 и 16).



Фиг. 15. Хроматограма на рафинат от окислена моделна смес с ДМФ.

От фиг. 15 се вижда, че в рафината на окислената смес пиковите на 4,6.-ДМДБТ- и ДБТ – сулфоните са с много малка интензивност, почти отсъстват.



Фиг. 16. Хроматограма на рафинат от неокислена моделна смес с ДМФ.

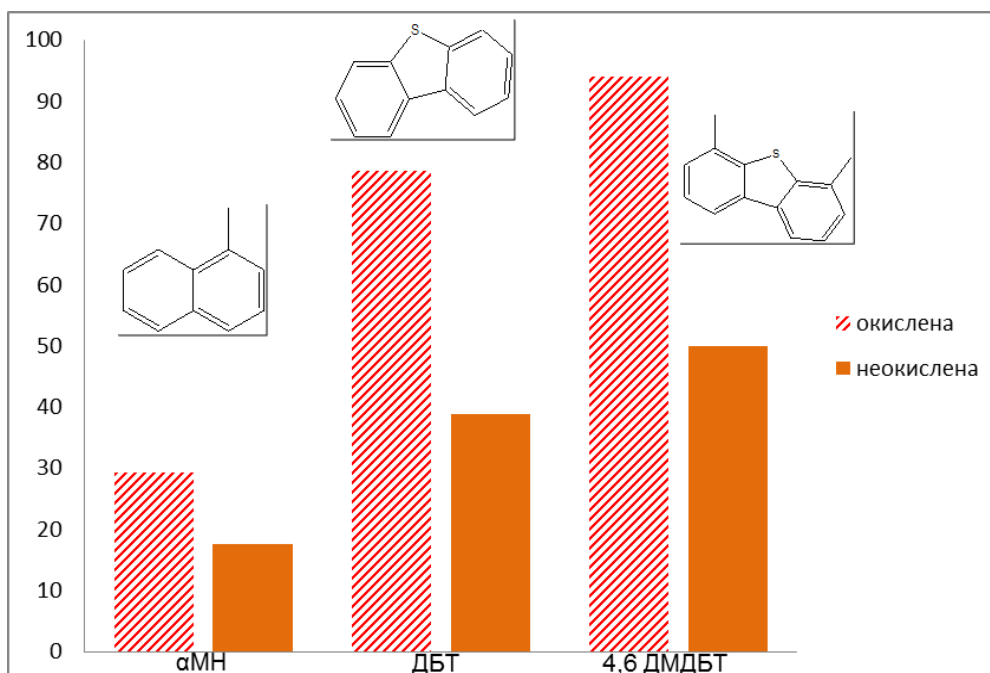
В рафината от неоокислената смес пиковите на серните компоненти са почти непроменени.

В табл. 14 са посочени времената на задържане и площите на пиковите на серните компоненти и на α -метилнафталена от моделната смес и от рафинатите, получени при екстракцията с ДМФ на окислена и неоокислена моделна смес.

Таблица 14. Серни и аренови компоненти на моделната смес и рафинати

Време на задържане	Компоненти на моделната смес	Изходна моделна смес	Окислена моделна смес	Рафинат от окислена моделна смес	Рафинат от неоокислена моделна смес
		Площ на пика, %			
13.3	БТ	3.5	3.4	3.1	2.3
14.8	α -метилнафтален	48.2	51.9	34.1	39.7
18.64	ДБТ	9.66	7.2	2.07	5.9
20.02	4,6-ДМДБТ	6.64	1.5	0.67	3.84
21.17	ДБТ сулфон	-	7.8	0.28	-
22.0	4,6-ДМДБТ сулфон	-	3.5	0.26	-

Степента на извличане на α -метилнафтален, ДБТ и 4,6-ДМДБТ (%) от моделната смес – окислена и неоокислена е сравнена на фиг. 17. Тя е изчислена по намалението на площите на пиковите на съответните съединения в рафинатите от екстракцията с ДМФ, спрямо изходната смес.



Фиг. 17. Сравняване степента на извличане (в %) на ДБТ, 4,6-ДМДБТ и α -метилнафтален от моделната смес – окислена и неокислена.

Резултатите показват, че при екстракцията на окислената моделна смес ДБТ се извлича 78.6 %, 4,6-ДМДБТ – 94 %, а α -метилнафталена намалява с около 30 %. От табл. 20 се вижда, че количеството на бензотиофена намалява едва с 10 %, поради това, че по-трудно се окислява.

При екстракцията на неокислената моделна смес с ДМФ, от бензотиофена се извличат около 34 %, от дибензотиофенът - 38.9 %, от 4,6-ДМДБТ - 50 %, а α -метилнафталена намалява със 17.6 %.

На двата рафината е определена общата сяра. Степента на почистване на рафината от окислената проба е около 60 %, докато в рафината от екстракция на неокислената проба е 37 %, т.е комбинирането на процесите окисление и екстракция с цел десулфуриране дава по-добри резултати от почистване само с разтворител.

Резултатите от газ-хроматографския анализ на моделната смес и рафинатите също показват, че комбинирането на окисление на моделната смес с екстракция с ДМФ води до по-висока степен на почистването им от серни съединения и арени в сравнение с екстракция с ДМФ.

3. Определяне на параметрите на окисление на КГ – температура, продължителност и количество на окислителя чрез FT - IR спектроскопия.

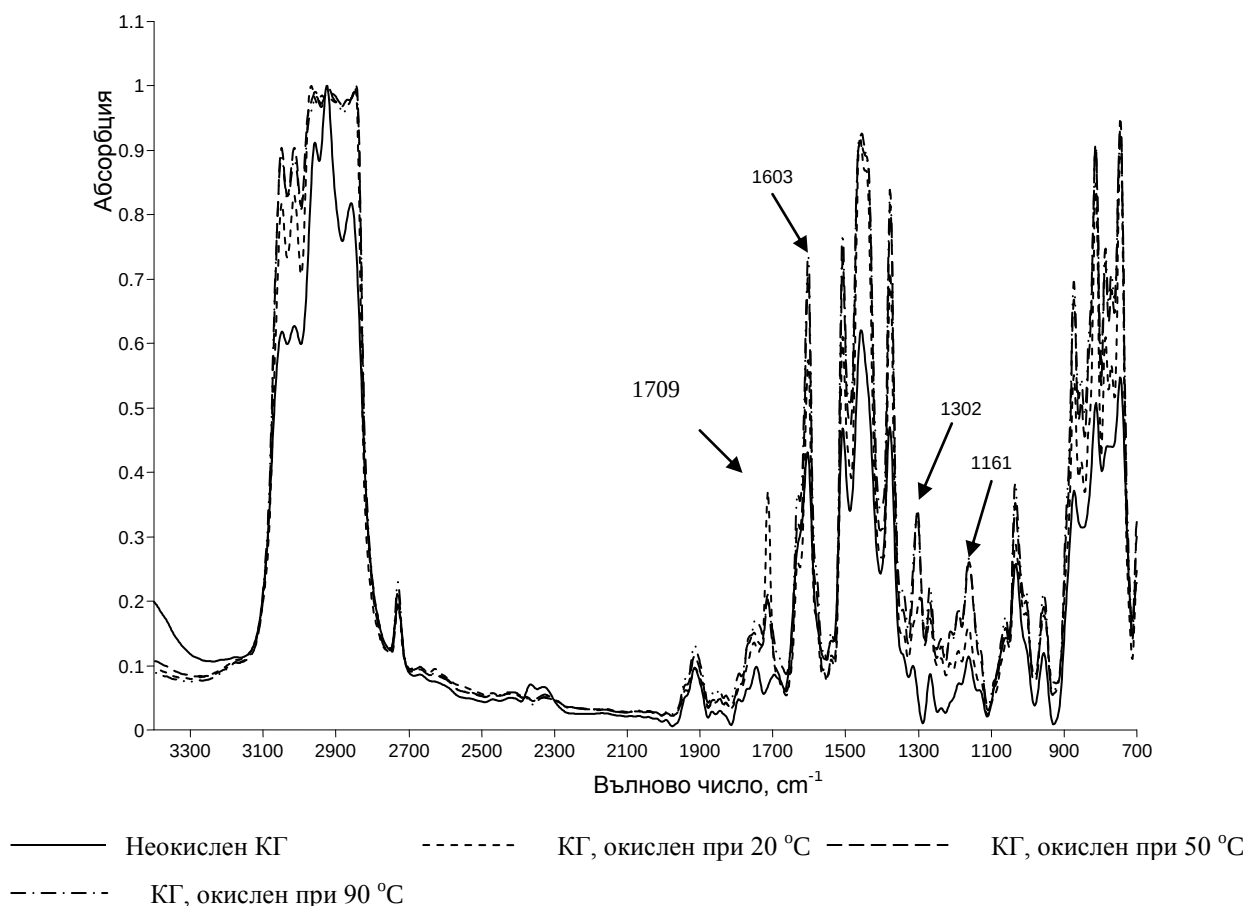
За определяне на най-подходящите условия на окисление на проба КГ, чиито показатели са посочени в табл. 1, беше изследвана зависимостта на съдържанието на сулфони в оксидата от температурата, продължителността на окисление и количество на водородния пероксид, използван като окислител.

Съдържанието на сулфони в окислената проба беше анализирано чрез FT - IR спектроскопия.

3.1. Определяне на температурата на окисление.

Зависимостта на добива на сулфони от температурата на окисление в интервала 20 – 90 °C бе изследвана при следните условия: реакционно време 120 min и окислител в количество 3 g-mole за 1 g-atom обща сяра, в присъствие на катализатори оцетна и сярна киселини (съответно 2 g-mole и 1 g-mole за 1 g-atom обща сяра).

Получените ксидати бяха анализирани чрез FT-IR спектроскопия. На фиг. 19 са представени FTIR спектрите на изходната и на окислените проби при температури 20, 50 и 90 °C.



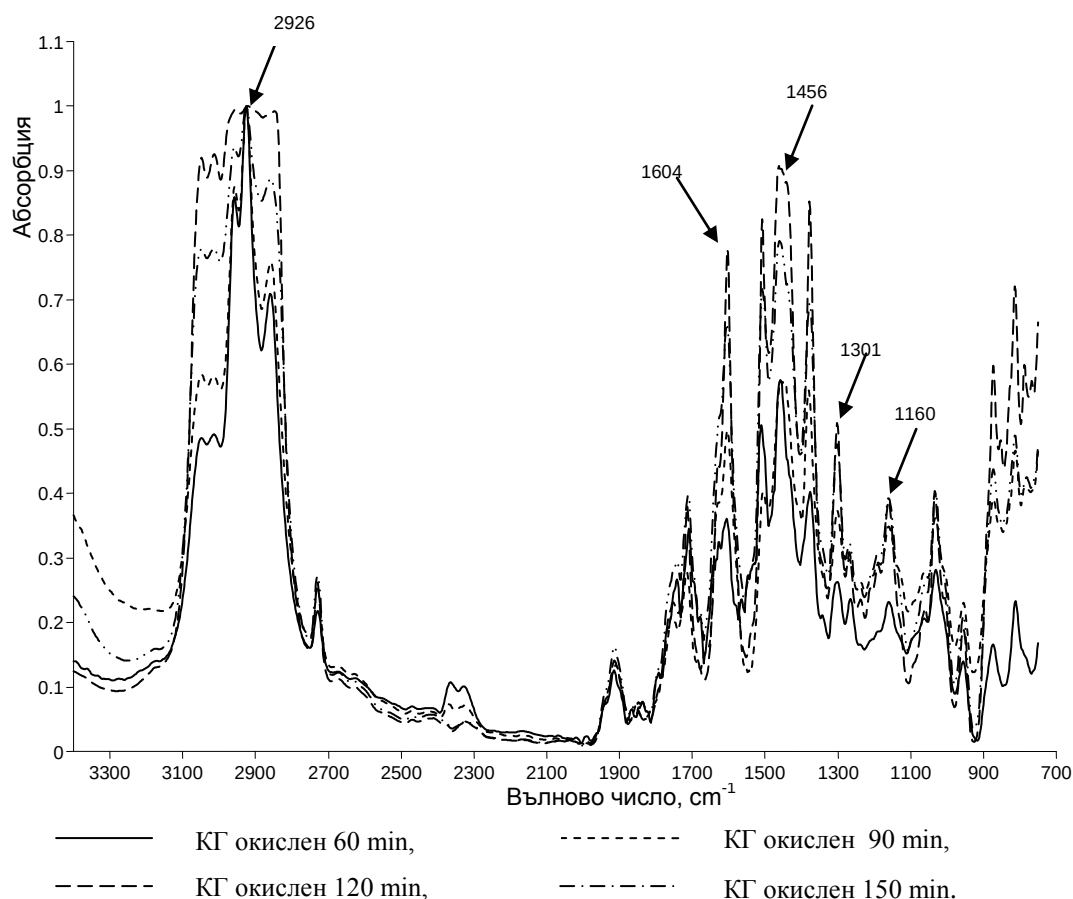
Фиг. 18. ИЧ спектри на окислени проби КГ при различни температури

От спектрите на оксидатите (фиг. 18) се вижда, че при окислението са образувани сулфони, тъй като се увеличава интензитетът на характерните за сулфоните пикове при $1350 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ и $1160 - 1120 \text{ cm}^{-1}$. Нарастването на абсорбцията на ивиците и в двете области с увеличаване на температура е индикатор за увеличаване на продуктите на окисление т.е. увеличаване се добива на сулфони. Максималната абсорбция е при 50 °C. Резултатите показват също, че температура на окисление над 80°C не е подходяща, тъй като би протекло окисление на други компоненти на газьола, което е нежелателно.

3.2. Определяне на продължителността на окисление.

За определяне на продължителността на окисление бяха проведени експерименти при 60, 90, 120 и 150 min, еднакво количество окислител и катализатори, и при температура 50 °C.

Получените резултати от FT-IR спектралния анализ на оксидатите са дадени на фиг. 19.



Фиг. 19. ИЧ спектри на окислени проби от КГ при различна продължителност на окислението

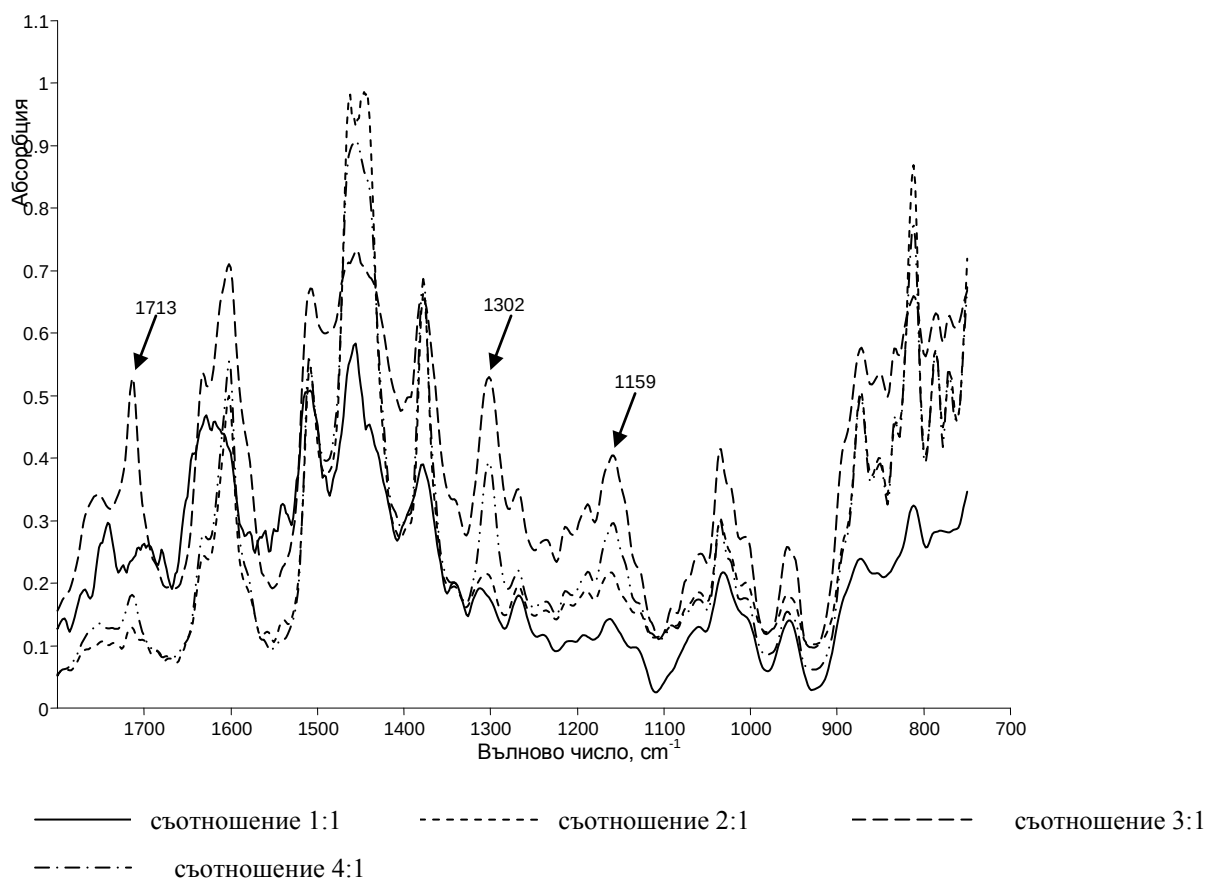
Фиг. 19 показва, че абсорбциите при 1302 cm^{-1} и 1161 cm^{-1} нарастват по време на окислението и достигат своя максимум след 120 min, след което количеството на сулфоните намалява. Вероятно това се дължи на образуването на сулфати, чиито пикове при FTIR - спектрите се припокриват с тези на деформационните C-H и C-S трептения на алифатните въглеводороди.

3.3. Определяне количеството на окислителя.

За определяне количеството на водородния пероксид бе проведено окисление при молни съотношения $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S}$ от 1 до 5 g-mole за g-atom обща сяра в присъствие на катализаторите оцетна и сярна киселини в количество описано по-горе.

Окислението бе проведено в продължение на 120 min и температура 50°C , които бяха установени като най-подходящи параметри, при изложените в т. 3.1. и т. 3.2 изследвания.

Получените оксидати бяха разработени по аналогичен начин и подложени на FT-IR спектрален анализ.



Фиг. 20. ИЧ спектри на окислени проби КГ при различно количество на окислителя

На фиг. 20 са представени FTIR спектрите на анализиранияте проби, окислени при различно молно съотношение на окислителя спрямо общата сяра в пробата. Максимална абсорбция, която съответства на най-високо съдържание на сулфони се наблюдава при молно съотношение 3:1.

4. Екстракция на окислен КГ със селективни разтворители – ацетонитрил и диметилформамид.

Беше получен оксидат при установените най-подходящите условия за окисление на КГ. С цел отделяне на сулфоните от него, бяха проведени екстракции с разтворители ацетонитрил и диметилформамид. Те бяха подбрани на база литературни данни и на нашите резултати от екстракция на серните съединения и арените в КГ.

Резултатите от екстракцията на оксидата с АЦН и ДМФ са дадени в табл. 15 и показват, че по-пълно се отстраняват серните съединения от оксидата в сравнение с неокисления КГ.

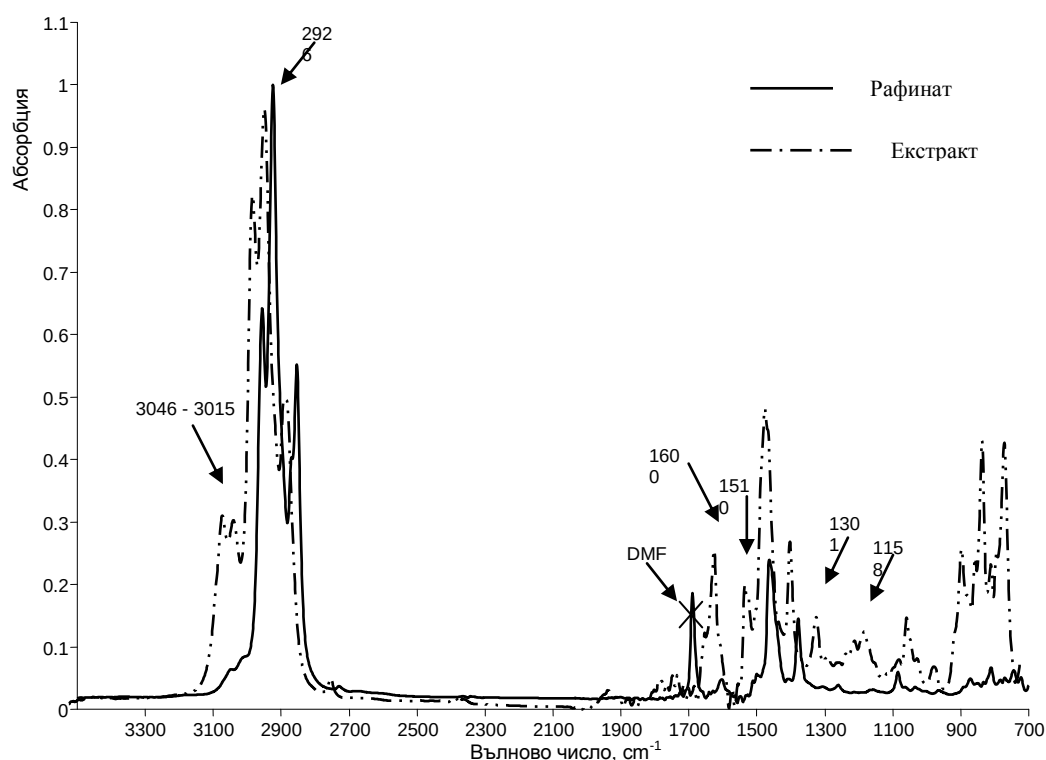
Таблица 15. Екстракция на окислен и неокислен КГ с ацетонитрил и диметилформамид.

Съотношение КГ / разтворител	Коефициент на рефракция, n_D^{20}		Сяра в рафината, %	
	Рафинат	Екстракт	Обща сяра, %	Степен на обезсерване, %
Неокислен КГ				
АЦН				
1:2	1.5400	1.5835	0.450	28.6
1:5	1.5030	1.5850	0.230	63.5
ДМФ				
1:2	1.5305	1.6000	0.350	44.4
1:5	1.4900	1.5955	0.140	77.8
Окислен КГ				
АЦН				
1:2	1.5350	1.5670	0.238	62.2
1:5	1.4940	1.5672	0.100	84.1
ДМФ				
1:2	1.5120	1.5675	0.108	82.9
1:5	1.4890	1.5678	0.071	88.7

От табл. 15 се вижда, че ацетонитрила извлича в по-малка степен серните съединения както от КГ, така и от оксидата.

За по-детайлен анализ на екстракционното почистване на оксидата с ДМФ, беше проведен ИЧ спектрален анализ на получените рафинат и

екстракт (съотношение оксидат/разтворител - 1:5). Спектрите са представени на фиг. 21.



Фиг. 21.

ИЧ-спектри на екстракт и рафинат от екстракция на окислен КГ с ДМФ, при съотношение 1:5

От спектъра на рафината на фиг. 22 се вижда, че пиковите при 1302 и 1161 cm^{-1} , характерни за сулфоните отсъстват. При екстракцията от оксидата са извлечени и аренови въглеводороди, което се потвърждава от ивиците при 3046 – 3015; 1600 cm^{-1} , 1510 cm^{-1} и в интервала 900 - 700 cm^{-1} . Тези абсорбционни пикове, характерни за арените, са подчертано интензивни в спектъра на екстракта, а на рафината почти липсват. Това показва, че ДМФ отстранява заедно със сулфоните голяма част от арените, нежелателни за състава на дизеловите горива, както по отношение на екологичните изисквания спрямо тях, така и за цетановото им число. Резултатите се потвърждават от ниския коефициент на рефракция ($n_D^{20}=1.4890$) и много по-ниското сярно съдържание в рафината - 0.07 %, спрямо изходната суровина с 0.63 % сяра.

ИЗВОДИ

1. Изследван е химичния състав на ароматно-серни концентрати от адсорбционно разделяне с γ -алуминиев оксид на среднодестилатни дизелови фракции: каталитичен газьол, фракция каталитичен газьол и дестилатна дизелова фракция. Чрез газова хроматография, съчетана с масспектроскопия е установен сходен качествен състав на арениите и сяросъдържащите съединения в газьолите от каталитичен крекинг с интервали на кипене 185-330°C и 160-262 °C. В дестилатната дизелова фракция са установени значително по-малък брой производни на бензена: толуен, C₃-алкилбензени и етилметилбензени, докато в каталитичните газьоли освен тях присъстват C₁-, C₂-, C₃- и C₄-алкилбензени. Във всички изследвани проби е идентифициран трудният за отстраняване чрез хидродесулфуриране 4-метилбензотиофен, а в КГ - 4,6-диметилдibenзотиофен.

2. Изследвана е възможността чрез екстракционно десулфуриране и деароматизация да се редуцира съдържанието на серни съединения и арени в газьоли от каталитичен крекинг, хидроочистена и нехидроочистена дизелови фракции.

2.1. Чрез моделиране и оптимизация на екстракционното почистване на каталитични газьоли с ацетонитрил е направена комплексна оценка на факторите на процеса, която показва, че най-съществено влияние върху трите качествени показатели оказва съотношението между суровината и разтворителя. Определени са условията, при които могат да се получат рафинати с минимално съдържание на сяра.

2.2. От използваните за селективно почистване разтворители ацетонитрил, диметилформамид, морфолин, диетиленгликол и смесите му с ϵ -капролактam и морфолин най-ефективен по отношение на обезсерване за всички дизелови фракции е диметилформамида.

2.3. Чрез очистване на фракция катлитичен газьол, каталитичен газьол и дестилатна дизелова фракция с изследваните селективни разтворители се постига намаляване на сярното съдържание до 78 %. Рафинатите, получени при определени условия, в които сярата е под 0.1 % могат да се използват като газьол за битови и комунални цели.

Ддизелово гориво, отговарящо на изискваното от спецификациите съдържание на сяра 10 ppm, може да се получи чрез екстракция с ДМФ на смес от хидроочистена дизелова фракция с 20 % хидроочистен каталитичен газьол.

Екстракционното очистване на дизелови фракции с високо съдържание на сяра и арени не може да замени методите на хидроочистване, но би могло да се прилага след хидродесулфуриране и хидродеароматизация за очистване на трудноотстранимите серни съединения като алкилзаместените бензотиофени.

2.4. Установено е, че добавянето на вода към разтворителите ацетонитрил и диметилформаид повишава добивите на рафинатите от екстракционното очистване, но влошава степента на извличане на сярата и арените.

2.5. Отстраняването на арените е потвърдено с резултатите от протонния ЯМР спектрален анализ. Чрез сравняване на данните от протонните и от ^{13}C ЯМР анализи е установено, че ^1H ЯМР спектрален анализ, който е много по-бърз в сравнение с ^{13}C ЯМР и стандартния метод за определяне съдържанието на арени, може да се използва за оценка на степента на деароматизация при екстракционното очистване.

2.6. Установена е връзка между съдържанието на сяра в дизеловите фракции и степента им на обезсерване, като тя е най-висока за дестилатната дизелова фракция, съдържаща най-голямо количество сяра – 2.0 %.

3. Изследвано е окислително десуфуриране на моделна смес и каталитичен газьол. Условията на окисление на каталитичен газьол с водороден пероксид в присъствие на катализатори сярна и оцетна киселини са установени експериментално - молно съотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{S} = 3:1$ и оцетна и сярна киселини към обща сяра съответно в молно съотношение 2:1 и 1:1; температурата на окисление 50°C , продължителност - 120 мин.

3.1. С помощта на инструментални методи е проследена промяната в химичния състав на моделната смес при екстракция и при окисление и екстракция.

Установено е, че при комбиниране на окисление и екстракция с диметилформамид на моделната смес на каталитичния газьол се извлича 94 % от трудноотстранимия чрез хидроочистване 4,6-диметилдибензотиофен.

3.2. Чрез комбиниране на окисление и екстракция на каталитичен газьол с ацетонитрил и диметилформамид се постига по-висока степен на очистване от серни съединения (84.1 % за АЦН и 88.7 % за ДМФ), в сравнение само с екстракция (съответно 63.5 % и 77.8 %).

3.3. В рафината от екстракция на окислена проба каталитичен газьол с ДМФ, съдържанието на сяра в него - 0.07 % отговаря на изискванията на стандарта за газьоли за промишлени и комунални цели.

Окислително-екстракционното, както и екстракционното очистване на дизелови фракции биха могли да се използват като съпътстващи конвенционалното хидроочистване методи.

ПРИНОСИ

1. За пръв път е изследван химичния състав на ароматно-серни концентрати от газьоли от каталитичен крекинг и високосерниста дестилатна дизелова фракция от Уралски нефт. С помощта на ГХ-МС анализ, в тях са идентифицирани 474 съединения, обобщени в 41 групи.
2. Резултатите от изследванията по екстракционно десулфуриране и деароматизация на газьоли от каталитичен крекинг с високо съдържание на сяра допринасят за изясняване на възможността за използването им като компоненти на автомобилни дизелови горива и газьоли за промишлени и комунални цели. Те са принос в разработването на алтернативни и съпътстващи хидроочистването методи.
3. От конкретните изследвания в настоящата дисертация е установено, че за оценка на степента на деароматизация при екстракционното очистване със селективни разтворители може да се използва протонния ЯМР спектрален анализ, който в сравнение с ^{13}C ЯМР анализа е много по-бърз.
4. Изследвана е възможността за окислително десулфуриране на средно- и високосернисти газьоли от КК от нефт от Урал, съдържащи алкизаместени ДМДБТ и е установено, че въпреки отстраняването на тези трудни за хидроочистване серни съединения, рафинираните продукти не могат да се използват като екологично чисти дизелови горива. Възможна е употребата им като газьол за битови и комунални цели.
5. Нашите изследвания показаха, че получаването на автомобилни дизелови горива със съдържание на сяра под 10 ppm, чрез екстракционно и окислително-екстракционно очистване, от дизелови фракции със съдържание на сяра над 0.22 %, не е възможно. За такива суровини тези методи могат да се използват като етап, следващ хидроочистването.

Публикации

По темата на дисертационния труд.

Статии в пълен текст

1. Списания без импакт фактор.

1.1. L. Topalova, V. Toteva, P. Manolova, Extractive dearomatization and desulphurization of a distillate gasoil cut with dimethylformamide, *Journal of UCTM*, 42, 1, 2007, 423 - 426

2. Списания с импакт фактор.

2.1. V. Toteva, A. Georgiev, L. Topalova, Oxidative Desulphurization of Light Cycle Oil. Monitoring by FTIR Spectroscopy, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 965 - 970

2.2. V. Toteva, L. Topalova, Extractive Dearomatization and Desulfurization of Light Cycle Oil, *Oxid. Commun.*, 1, vol. 33 (2010), 147-155

Доклади с публикувани резюмета

1. Л. Топалова, В. Тотева, В. Кьосева, Екстракционна деороматизация на лек каталитичен газбол с ацетонитрил, Пета национална конференция по химия, 29.09.- 01.10. 2004 г., София

2. V. Toteva, L. Topalova, Extractive dearomatization and desulphurization of a light cycle oil, ХТМУ – Международна научна конференция 60-години катедра “Физикохимия”, 23.11.2007 г.

Постери

1. В. Тотева, Л. Топалова, Д. Симеонова, Екстракционна деароматизация и десулфуриране на дестилатна дизелова фракция, Научна постерна сесия, ХТМУ, 19.05.2006 г.

2. В. Тотева, Л. Топалова, Екстракционна деароматизация и десулфуриране на лек каталитичен газьол, Научна постерна сесия ХТМУ, 16.05.2007 г.
3. В. Тотева, Л. Топалова, Оптимизиране на десулфурирането на лек каталитичен газьол чрез екстракция с ацетонитрил, Научна постерна сесия ХТМУ, Май, 2008
4. Vesislava Toteva, Liliana Topalova and Anton Georgiev, "Oxidation desulphurization of cracking cycle oil", ICOSECS-6, 10 – 14. Sept., Sofia, 2008.
5. В. Тотева, Л. Топалова, В. Кирилова, Д. Видулова, Г. Ценев, Окислително десулфуриране на моделни смеси на лек каталитичен газьол, VI Научна постерна сесия за студенти, докторанти, млади преподаватели и учени. ХТМУ, Май, 2009
6. В. Тотева, Л. Топалова, Л. Маринска, Р. Андреев, Изследване на окислително десулфуриране на моделни смеси на лек каталитичен газьол чрез ГХ-МС, Научна постерна сесия на ХТМУ, май 2010 г.
7. В. Тотева, Л. Топалова, Д. Йочева, Окислително десулфуриране на моделни смеси на компоненти на дизелови горива, Научна конференция, 26 април 2010 г., гр. Плевен