

## ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОНОВ

© М. З. Зарифьянова, Г. Г. Исламова, З. З. Хайруллина, Х. Э. Харлампи

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68  
E-mail: zmuslimaz@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 8 декабря 2022 г.

Принята к публикации 8 декабря 2022 г.

*Приводятся результаты экспериментальных исследований по получению концентратов нефтяных сульфонов из дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти. Образцы нефтяных сульфонов были использованы в качестве эталонов и подвергнуты термическому разложению. При температуре выше 130°C происходят разрывы C—S-связей и скелетные перегруппировки с образованием SO<sub>2</sub> и соответствующих углеводородов с возвратом в очищенную дизельную фракцию. Установлен структурно-групповой состав продуктов разложения сульфонов в отходящих газах, содержащих парафиновые, олефиновые, алкилзамещенные моно- и бициклические ароматические углеводороды с числом углеродных атомов C<sub>10</sub>–C<sub>16</sub>. Гетероатомные соединения представлены производными фенолов, высокомолекулярных ароматических спиртов и кетонов, гомологов хинолина и индола, меркаптанов и бензотиофенов. Боковыми заместителями в молекулах продуктов разложения являются преимущественно метильные радикалы, а также радикалы изоостроения C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>.*

Ключевые слова: *высокосернистые нефти; окислительная десульфуризация; нефтяные сульфоны; термическое разложение; продукты распада*

DOI: 10.31857/S0044461822080114; EDN: NYCDZL

С каждым годом увеличиваются объемы мировой добычи высокосернистых нефтей с одновременным ужесточением экологических требований к содержанию серы в моторных топливах не более 10 мг·кг<sup>-1</sup>.\* Промышленным методом удаления серы из нефтяных дистиллятов является каталитическая гидроочистка, в процессе которой сераорганические соединения разрушаются до H<sub>2</sub>S и углеводородов. Одним из нетрадиционных способов удаления серы в процессе нефтепереработки является окислительная десульфуризация, позволяющая комбинировать процесс се-

лективного окисления сераорганических соединений дистиллятных фракций с последующим экстракционным извлечением полученных полярных продуктов — нефтяных сульфоксидов и сульфонов [1, 2].

Основными классами сераорганических соединений, входящих в состав дизельных фракций высокосернистых нефтей, являются алкил-, циклоалкил-, алкиларилсульфиды, а также полициклические серосодержащие соединения — производные бензотиофенов, дибензотиофенов и нафтоотиофенов [3]. Ввиду более низких окислительных потенциалов сульфиды окисляются до сульфоксидов и сульфонов быстрее тиофеновых и бензотиофеновых соединений [4]. Окисление сернистых соединений до сульфонов проходит через стадию окисления сульфоксидов

\* ГОСТ 32513–2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. ГОСТ 32511–2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.

[5]. Модификация сульфидной группы в сульфоксидную или сульфонную придает сераорганическим соединениям более выраженные функциональные особенности, которые позволяют оптимизировать условия их выделения из оксидатов дистиллятных фракций экстракцией с несмешивающимися полярными растворителями [6–8] или адсорбцией [9, 10]. В полученных концентратах окисленных сернистых соединений содержание сульфонов составляет 95 мас% [11].

Нефтяные сульфоны могут быть использованы в качестве селективных растворителей, пластификаторов полимерных материалов, ПАВ в нефтехимии, компонентов антиокислительных и противозадирных присадок к маслам, физиологически-активных веществ, десикантов и гербицидов в сельском хозяйстве [12]. После извлечения концентрата нефтяных сульфонов улучшаются эксплуатационные характеристики очищенной дизельной фракции: удаляются трудногидрируемые сераорганические соединения и полициклические ароматические углеводороды, повышается цетановое число, улучшается приемистость к присадкам, уменьшается нагарообразование [13, 14].

Одним из предложенных направлений использования выделенного концентрата сульфонов является последующее их термическое разложение с образованием дополнительного количества дистиллятных фракций [15–17]. Нефтяные сульфоны термически менее стабильны, чем исходные сераорганические соединения, при изменении степени окисления атома серы связь С—S становится менее прочной и разрушается с образованием SO<sub>2</sub> [18–20].

Цель работы — изучение термической стойкости нефтяных сульфонов, полученных в процессе окислительной десульфуризации дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти, и определение состава продуктов их разложения.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты образцы нефтяных сульфонов, полученные окислением сераорганических соединений дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти с содержанием общей серы 1.57 мас% и сульфидной серы 0.71 мас%.

В работе использовали реагенты класса х.ч.: н-гексан (АО «ЭКОС-1»), дихлорметан (ООО «ЦентрХимСервис»), бензол (АО «ЭКОС-1»), спирт этиловый технический гидролизный ректифицированный (АО «Аминосиб»), кислоту уксусную

ледяную (АО «ЭКОС-1»), кислоту серную (ООО «ЛабХимСнаб»), силикагель АСКГ зернистостью 70–200 меш (АО «ЛенРеактив»). Перекись водорода 37 мас% техн. (ООО «СтартТрэйд») разбавляли дистиллированной водой до 30 мас%. Концентрацию раствора перекиси водорода определяли по показателю преломления.\* Дистиллированную воду получали путем перегонки в дистилляторе ДЭ-10-«СПб», модель 789 (ЗАО «Завод «ЭМО»).

Окисление сераорганических соединений дизельной фракции проводили в термостатированной колбе с механическим перемешиванием 30 мас%ным раствором пероксида водорода в присутствии необходимого количества уксусной и серной кислот при мольном соотношении реагентов [S]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]:[CH<sub>3</sub>COOH]:[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1:3:0.25:0.2 [21]. Смесь перемешивали в течение 60 мин при температуре 100°C.

После охлаждения реакционной смеси верхняя органическая фаза分离илась на светлую часть — легкий сульфонный оксидат и темную часть — тяжелый сульфонный оксидат, представляющий собой смолообразный осадок. Выход тяжелого сульфонного оксидата составил 4.5 мас% на исходную дизельную фракцию.

Нижний водно-кислотный слой сливали. Сульфонные оксидаты дважды промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции (10 об% к оксидату), сушили и анализировали на содержание общей, сульфидной и сульфоксидной серы.

Содержание общей серы определяли в соответствии с ГОСТ Р 51947–2002\*\* методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на анализаторе «Спектроскан SL» (ООО «НПО «Спектрон»). Диапазон измерений массовой доли серы составляет 0.0002–5 мас%. Содержание сульфидной серы определяли иодатометрическим потенциометрическим титрованием с использованием рН-метра марки рН-150 МИ (ООО «Измерительная техника») и системы электродов: платиновый индикаторный электрод ЭРП-101 и хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1М3.1.\*\*\*

\* Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода / Пер. с англ. под ред. А. И. Горбанева. М.: ИЛ, 1958. С. 229.

\*\* ГОСТ Р 51947–2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. М.: Госстандарт России, 2006.

\*\*\* Гальперн Г. Д., Гирина Г. П., Лукьяница В. Г. Иодатометрическое потенциометрическое определение сульфидной серы. В 2 т. / Под ред. Г. Д. Гальперна. Т. 1.

Содержание сульфоксидной серы определяли методом, основанным на неводном титровании анализируемого продукта раствором хлорной кислоты в диоксане.\*

Количественное содержание различных групп углеводов, входящих в состав легкого и тяжелого сульфонных оксидатов, определяли элюентно-хроматографическим методом.\*\* Градиентное элюирование образцов проводили последовательной подачей на слой активированного силикагеля увеличивающихся по полярности растворителей: *n*-гексан, дихлорметан, бензол, этиловый спирт. Этиловый спирт подавали до полного вымывания окрашенной зоны образцов, полноту вытеснения продуктов контролировали по показателю преломления. По окончании хроматографирования из спиртовых элюатов отгоняли растворитель до постоянной массы остатков.

Содержание нефтяных сульфонов в легком сульфонном оксидате (Сульфоны 1) составляет 19.86 мас%, в тяжелом сульфонном оксидате (Сульфоны 2) — 73.74 мас% (табл. 1). Остатки, представляющие собой Сульфоны 1 и Сульфоны 2, были использованы в качестве эталонов и подвергнуты термическому разложению.

Содержание отдельных структурных групп в образцах сульфонов определяли по ИК-спектрам, полученным на ИК-Фурье-спектрометре Frontier (Perkin Elmer) в интервале волновых чисел 2000–400 см<sup>-1</sup> (рис. 1).

ИК-спектры образцов сульфонов характеризуются интенсивными полосами поглощения сульфонной группы при 1289, 1115 см<sup>-1</sup>, а также в области 560–490 см<sup>-1</sup>\*\*\* Валентные колебания сульфоксидной группы проявляются в области 1050–1040 см<sup>-1</sup>. Деформационные колебания метильных и метиленовых групп наблюдаются в диапазоне 1460–1380 см<sup>-1</sup>. Отчетливый максимум в области 727 см<sup>-1</sup> вызван

присутствием метиленовых цепочек (CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> при *n* ≥ 4. Наличие тиофеновых и бензотиофеновых соединений с алкильными заместителями в различных положениях кольца подтверждается менее интенсивными полосами поглощения в интервале 820–780 см<sup>-1</sup>. Группа полос поглощения с волновыми числами 1726, 1213 и 1170–1160 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии ароматических карбоновых кислот, фенолов и циклических азотсодержащих соединений.

Термическая стойкость нефтяных сульфонов изучалась на синхронном термоанализаторе STA 6000 (Perkin Elmer). Кривые зависимости изменения массы образцов сульфонов (термогравиметрическая кривая ТГ) и скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая ДТГ) регистрировали в инертной среде азота в закрытых корундовых тиглях с нагревом в интервале 30–400°C со скоростью 10 град·мин<sup>-1</sup>. Точность воспроизводимости температуры ±0.5°C.

Продукты разложения нефтяных сульфонов анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на газовом хроматографе Clarus 580 (Perkin Elmer) с масс-спектрометрическим детектором Clarus SQ 8 S [капиллярная колонка Elite5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, фаза колонки — 1,4-бис(диметилсилокси)фенилен диметилполисилоксан, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий; режим работы: температура инжектора 280°C, начальная температура термостата колонки 30°C, выдержка при начальной температуре 5 мин, нагрев до температуры 280°C со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup> с выдержкой 5 мин] в режиме электронной ионизации. Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST.

### Обсуждение результатов

В процессе окисления сераорганических соединений дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти пероксидом водорода с применением в качестве катализатора смеси уксусной и серной кислот образуется пероксоуксусная кислота CH<sub>3</sub>C(O)OON, скорость разложения которой зависит от температуры и кислотности среды. Разрыв связи O—O происходит в кислой среде при высоких температурах, что позволяет окислять тиофеновые и бензотиофеновые соединения дистиллятов. Пероксоуксусная кислота выступает как сильный электрофильный агент, завершающий атаку сульфоксидной группы пероксидным кислородом [22]. Происходит окисление высококонденсированных сераорганических соединений дистиллята с образо-

Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: АН СССР, 1960. С. 58–73.

\* Караулова Е. Н., Гальперн Г. Д. Выделение сульфидов из сернисто-ароматических концентратов средних фракций нефти в виде сульфоксидов. В 2 т. / Под ред. Г. Д. Гальперна. Т. 1. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. М.: АН СССР, 1960. С. 101–106.

\*\* Добров В. С., Закупра В. А. Исследование группового состава продуктов хлорирования парафинов методом микрохроматографического разделения на силикагеле // Химия, технология и применение смазочных материалов: сб. науч. трудов. Киев: Наук. думка, 1979. С. 131–134.

\*\*\* Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. под ред. А. А. Мальцева. М.: Мир, 1965. С. 23–67.

Таблица 1

Физико-химические показатели сульфонных оксидатов дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти

Показатель	Сульфонный оксидат	
	легкий	тяжелый
Плотность при 15°C, кг·м <sup>-3</sup>	864	992
Показатель преломления $n_D^{20}$	1.4737	1.5328
Содержание серы, мас%:		
общей	1.23	7.79
сульфидной	Отсутствует	Отсутствует
сульфоксидной	0.11	0.85
Структурно-групповой состав, мас%:		
парафино-нафтеновые углеводороды	54.68	11.79
ароматические углеводороды и неокисленные сераорганические соединения	25.46	14.47
нефтяные сульфоны	19.86	73.74

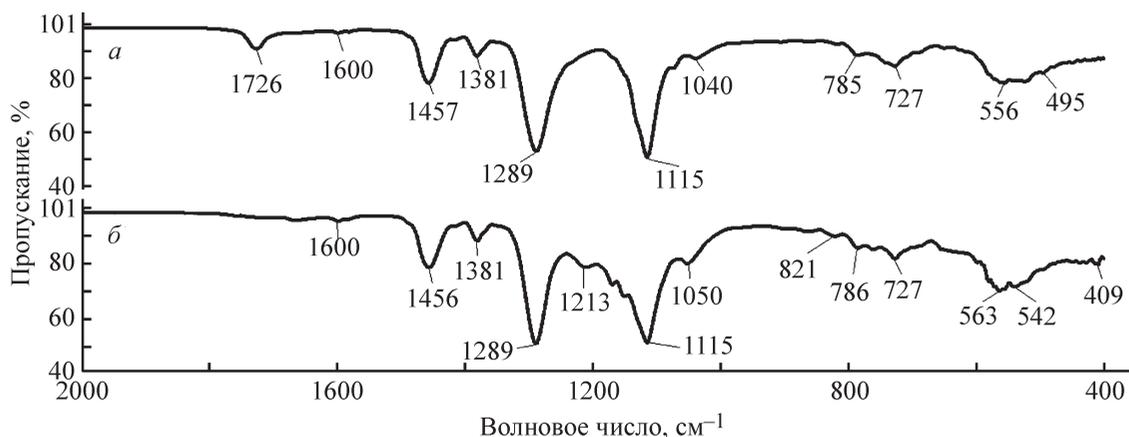


Рис. 1. ИК-спектры эталонных образцов нефтяных сульфонов.

а) Сульфоны, выделенные из легкого сульфонного оксидата (Сульфоны 1); б) сульфоны, выделенные из тяжелого сульфонного оксидата (Сульфоны 2).

ванием темноокрашенного смолообразного осадка (Сульфоны 2). Сульфоны 2 представляют собой производные ароматических сульфидов, цикланотиофенов, бензотиофенов, дибензотиофенов, циклобензотиофенов, фенилтиофенов с алкильными заместителями значительной величины [23]. Основным отличием Сульфонов 2 от Сульфонов 1 является более высокая ароматичность, что и определяет большую способность их к самоассоциации и осаждению в виде отдельной фазы [24]. Установлено, что содержание сульфонов в оксидате дизельной фракции с применением смеси уксусной и серной кислот на 7–8% превышает максимальный выход, полученный при окислении в присутствии каждой из кислот в отдельности [21].

Термическая стойкость нефтяных сульфонов изучалась с применением метода комплексного диф-

ференциального термического анализа, основанного на регистрации скорости изменения массы образцов в интервале температур 30–400°C. При термической деструкции образцов Сульфонов 1 и Сульфонов 2 регистрируется один эндотермический эффект в интервале 140–285°C с основным интервалом потери массы 92.24–93.11 мас% (табл. 2). Данный интервал характеризуется одноступенчатой потерей массы образца Сульфонов 1 и двухступенчатой потерей массы образца Сульфонов 2 (рис. 2). При температуре 130–140°C начинает выделяться SO<sub>2</sub>, полный крекинг сульфонов происходит при 280–300°C. С увеличением температуры до 400°C явных термических эффектов не наблюдается. В результате изменения взаимного расположения атомов в структуре молекулы сераорганического соединения образуются соот-

**Таблица 2**  
Термоаналитические параметры разложения нефтяных сульфонов

Образец сульфонов	Интервал температур (максимальный эффект), °С			Общая потеря массы, мас%
	потеря массы, мас%			
Сульфоны, выделенные из легкого сульфонного оксида (Сульфоны 1)	$\frac{30-140 (-)}{1.35}$	$\frac{140-280 (245)}{92.24}$	$\frac{280-400 (-)}{2.63}$	96.22
Сульфоны, выделенные из тяжелого сульфонного оксида (Сульфоны 2)	$\frac{30-150 (-)}{1.82}$	$\frac{150-285 (244, 260)}{93.11}$	$\frac{285-400 (-)}{2.37}$	97.30

Примечание. «—» — выраженный максимум термического эффекта отсутствует.

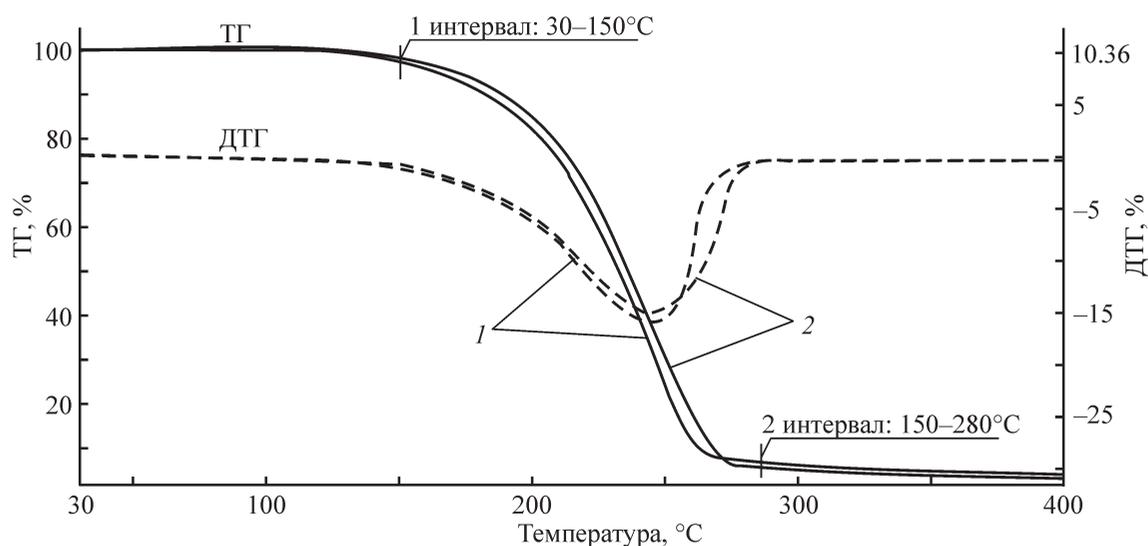


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая ТГ и дифференциальная термогравиметрическая кривая ДТГ эталонных образцов нефтяных сульфонов.

1 — сульфоны, выделенные из легкого сульфонного оксида (Сульфоны 1); 2 — сульфоны, выделенные из тяжелого сульфонного оксида (Сульфоны 2).

ветствующие углеводороды, которые возвращаются в очищенную дизельную фракцию.

Наиболее вероятным направлением первичного распада алифатического или циклического сульфона является разрыв обеих связей С—S и скелетные перегруппировки. Наличие в молекуле сульфона частично семиполярной связи S—O понижает электронную плотность на атоме серы и приводит к ослаблению связи С—S. Энергия разрыва первой связи С—S в сульфонах составляет 251–272 кДж·моль<sup>-1</sup>, второй — 84–105 кДж·моль<sup>-1</sup>. \* Связь S=O в сульфонах прочная, энергия разрыва равна 838 кДж·моль<sup>-1</sup>. При

нагревании в инертной атмосфере до 150–250°C термолитиз сульфонов происходит по радикально-цепному механизму с гомолитическим разрывом С—S-связей и образованием SO<sub>2</sub>.

Сульфоны, содержащие кратные двойные связи, термически менее устойчивы, чем соответствующие насыщенные соединения. В структуре молекул Сульфонов 2 конденсация с бензольным циклом тиофенового кольца, а также присутствие алкильных заместителей значительной величины снижает их термическую стабильность, чем и объясняется более высокая потеря массы образца.

Состав отходящих газов разложения Сульфонов 1 и Сульфонов 2 практически одинаков. Анализ полученных хроматограмм позволил произвести расшиф-

\* Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. Новосибирск: Наука, 1977. С. 24.

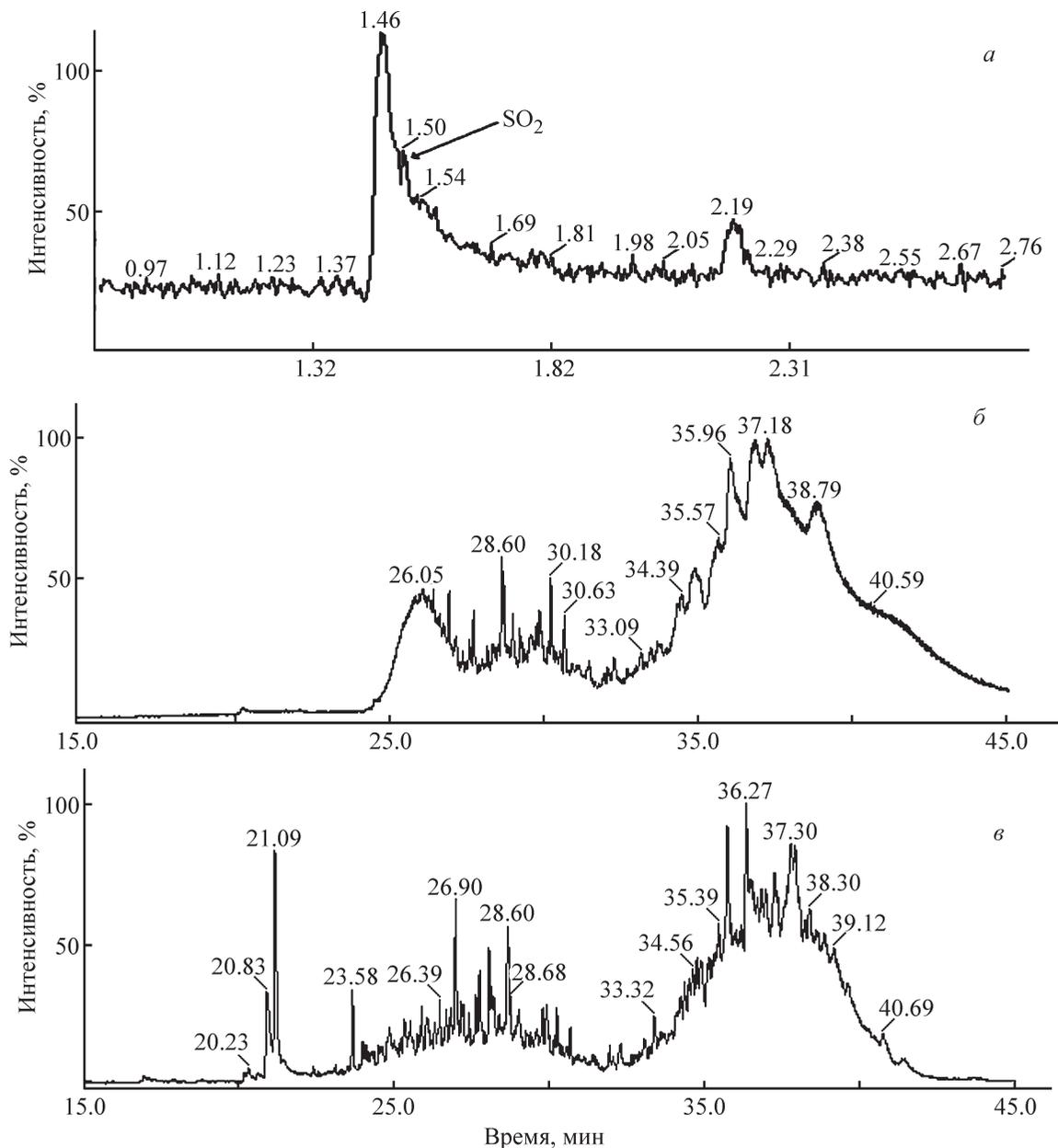


Рис. 3. Хроматограммы отходящих газов термического разложения нефтяных сульфонов при температуре максимума деструкции.

а) Сульфоны, выделенные из легкого и тяжелого сульфонных оксидатов (Сульфоны 1, Сульфоны 2), 140°C; б) сульфоны, выделенные из тяжелого сульфонного оксидата (Сульфоны 2), 244°C; в) сульфоны, выделенные из легкого сульфонного оксидата (Сульфоны 1), 245°C.

ровку 32 пиков, соответствующих индивидуальным соединениям, остальные единичные пики отражают смесь углеводородов (рис. 3).

Основную долю насыщенных ациклических углеводородов в газах термоллиза составляют соединения C<sub>14</sub>–C<sub>18</sub> нормального и изостроения с двумя-тремя метильными заместителями: *n*-октадекан, 4,6-диметилдодекан, 2,6,11-триметилдодекан. В результате глубокой деструкции сульфонов образуются алкены

и алкадиены: *цис*-2-тридецен, 7-тетрадецен, 1,12-тридекадиен.

В отходящих газах ароматические углеводороды представлены алкилпроизводными бензола, тетралина и нафталина. Боковыми заместителями являются преимущественно метильные радикалы, а также радикалы изостроения C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>. Были идентифицированы замещенные аналоги бензола: 1-метил-3,5-диизопропилбензол, 1-этил-3,5-диизопропилбензол, 1-изо-

бутил-2,4-диметилбензол, 1-изопентил-2,4,5-триметилбензол, 2-изопентил-1,3,6-триметилбензол, 4-изопропил- $\alpha$ -метилстирол.

Гомологи нафталина и тетралина представлены соединениями с взаимно удаленными радикалами, расположенными в разных кольцах: 1,4-диметилтетралин, 1,5,7-триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин, 1,6,8-триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин, 2,5,8-триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин.

Азот- и кислородсодержащие гетероциклические соединения представляют собой производные хинолина, алкилдигидробензофурана, фенолов, кетонов с числом углеродных атомов  $C_{11}$ – $C_{16}$ . Идентифицирован следующий ряд веществ: 2,7-диметилхинолин, 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолин, 2,2,4,6-тетраметил-2,3-дигидро-1-бензофуран, 2,6-дитретбутил-4-метилфенол, 2,5-дитретбутилфенол, 3,3,5,6-тетраметил-1-инданон. В продуктах разложения Сульфонов 2 присутствуют также высокомолекулярные ароматические спирты: 3-метил-1,2,3,4-тетрагидро-1-нафтенол, 3-метил-1-(2,4,5-триметилфенил)-1-бутанол, 2-гексилдеканол.

При термическом разложении высококонденсированных сульфонов помимо  $SO_2$  образуются также более простые серосодержащие соединения, такие как меркаптаны с числом углеродных атомов  $C_{16}$  (1,1-диметилтетрадецилгидросульфид) и производные бензотиофена со степенью замещения не более трех: 3,5-диметил-1-бензотиофен, 3,6-диметил-1-бензотиофен, 2,5,7-триметил-1-бензотиофен, 7-этил-2-метил-1-бензотиофен.

Газы термолиза после охлаждения разделяют на углеводородный конденсат, направляемый на компаундирование с очищенной дизельной фракцией, и  $SO_2$ , подаваемый в узел сероочистки.\* Эксплуатационные характеристики смешанной дизельной фракции, как компонента дизельного топлива, ухудшаются. Изоалкановые и ароматические углеводороды, входящие в состав возвратного конденсата, являются более стойкими к самовоспламенению и обладают низкими цетановыми числами [25]. Кроме того, ароматическая группа соединений ухудшает процесс сгорания дизельного топлива, увеличивает уровень дымности и токсичности выхлопных газов [26]. Наличие в дизельном топливе непредельных углеводородов, высокомолекулярных азот- и кислородсодержащих соединений приводит к его осмолению и повышенному нагарообразованию. Серосодержащие соединения снижают антиокис-

лительную стабильность топлива, вызывают коррозию аппаратуры, увеличивают содержание общей серы. Дизельную фракцию после смешения с возвратным углеводородным конденсатом необходимо подвергать гидроочистке, в процессе которой происходит насыщение алкенов и алкадиенов, разрушение ароматических гетероатомных соединений, но практически не изменяется углеводородный состав фракции.

Следует отметить, что ухудшение эксплуатационных характеристик дизельной фракции при использовании продуктов термического разложения сульфонов будет зависеть от выбранного исходного сырья. Состав отходящих газов, определенный в данной работе, характерен при разложении нефтяных сульфонов, полученных при окислении сераорганических соединений прямогонной дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти. Нефть Ашальчинского месторождения является тяжелым углеводородным сырьем и относится к битуминозному типу. Тяжелые нефти и природные битумы характеризуются высоким содержанием сернистых соединений, ароматических углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, высокой концентрацией металлов. Ашальчинская сверхвязкая нефть обладает низким значением отношения Н/С (1.52 отн. ед.), высокой степенью водородонасыщенности, что свидетельствует о значительном содержании циклических и ароматических структур [27].

Если в качестве сырья использовать дизельную фракцию легкой традиционной нефти, проводить окисление сераорганических соединений в более мягких условиях с применением неагрессивных селективных катализаторов [28], можно минимизировать образование побочных продуктов и снизить негативное воздействие оборотных углеводородов на свойства дизельной фракции.

## Выводы

Методом дифференциального термического анализа изучена термическая стойкость нефтяных сульфонов, полученных окислением сераорганических соединений дизельной фракции 240–350°C ашальчинской сверхвязкой нефти. Установлено, что при термической деструкции концентрата нефтяных сульфонов при температуре 130–140°C начинает выделяться  $SO_2$ , полный крекинг сульфонов происходит при 280–300°C с основным интервалом потери массы образцов 92.24–93.11 мас%. В результате скелетных перегруппировок образуются соответствующие углеводороды, которые возвращаются в очищенную дизельную фракцию.

\* <http://www.niiht.com/page/Okislitelnoye-obesseri-vaniye-47>.

Хроматомасс-спектрометрическим методом идентифицированы продукты термолитического разложения нефтяных сульфонов состава: алкилпроизводные моно- и бициклических ароматических углеводородов, фенолов, высокомолекулярных спиртов и кетонов, гомологов хинолина и индола, меркаптанов и бензотиофенов. Основными продуктами разложения являются алкилзамещенные моно- и бициклические ароматические углеводороды с числом углеродных атомов в молекуле C<sub>12</sub>–C<sub>14</sub>. Боковыми заместителями в молекулах продуктов разложения являются преимущественно метильные радикалы, а также радикалы изостроения C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub>.

### Финансирование работы

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Зарифьянова Муслима Зиннетзяновна*, д.т.н., доцент, профессор кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0830-8419>.

*Исламова Галия Газизовна*, к.т.н., зав. комплексной лабораторией «НаноАналитика» структурного подразделения ФГБОУ ВО «КНИТУ»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0785-0943>.

*Хайруллина Зульфия Зуфаровна*, инженер-исследователь комплексной лаборатории «НаноАналитика» структурного подразделения ФГБОУ ВО «КНИТУ»

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8231-5425>.

*Харламиди Харламтий Эвклидович*, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3157-873X>.

### Список литературы

- [1] *Акопян А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 457–471 [*Акопян А. В., Федоров Р. А., Андреев Б. В., Тараканова А. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 529–542. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040018>].
- [2] *Катасонова О. Н., Савонина Е. Ю., Марютина Т. А.* Экстракционные методы выделения серы и ее соединений из нефти и нефтепродуктов // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 4. С. 411–439. <https://doi.org/10.31857/S0044461821040010> [*Katasonova O. N., Savonina E. Yu., Maryutina T. A.* Extraction methods for removing sulfur and its compounds from crude oil and petroleum products // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 4. P. 411–436. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040017>].
- [3] *Сираева И. И., Ляпина Н. К.* Сернистые соединения нефтей различного типа // Башкир. хим. журн. 2011. Т. 18. № 1. С. 135–139.
- [4] *Караулова Е. Н.* Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. С. 56.
- [5] *Шарипов А. Х.* Получение сераорганических соединений из природного углеводородного сырья // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 3–10.
- [6] *Мукталы Д., Акопян А. В., Мылтыкбаева Ж. К., Федоров Р. А., Тараканова А. В., Анисимов А. В.* Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 290–294. <https://doi.org/10.7868/S002824211803005X> [*Muktaly D., Akopyan A. V., Myltykbaeva Z. K., Fedorov R. A., Tarakanova A. V., Anisimov A. V.* Oxidative desulfurization of straight-run diesel fraction // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 5. P. 395–399. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050110>].
- [7] *Коботаева Н. С., Скороходова Т. С.* Ионные жидкости как экстрагенты серосодержащих соединений дизельного топлива // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 4. С. 476–482. <https://doi.org/10.31857/S0028242120040061> [*Kobotaeva N. S., Skorokhodova T. S.* Ionic liquids as extractants of diesel sulfur compounds // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 7. P. 762–767. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070063>].
- [8] Пат. РФ 2711550 (опубл. 2020). Способ получения концентрата сульфоксидов и сульфонов нефтяного происхождения.
- [9] *Choi A. E. S., Roces S., Dugos N., Wan M. W.* Adsorption of benzothiophene sulfone over clay mineral adsorbents in the frame of oxidative desulfurization // Fuel. 2017. N 205. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.070>
- [10] *Safa M. A., Al-Majren R., Al-Shamary T., Park J. I., Ma X.* Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate // Fuel. 2017. N 194. P. 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.003>

- [11] Пат. РФ 2446203 (опубл. 2012). Способ извлечения сульфоксидов и сульфонов из смеси с углеводородами и сернистыми соединениями.
- [12] Шарипов А. Х. Получение концентратов сульфоксидов и сульфонов из нефтяного сырья (обзор) // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 6. С. 723–735 [Sharipov A. Kh. Production of concentrates of sulphoxides and sulphones from petroleum crude oil (review) // Petrol. Chem. USSR. 1988. V. 28. N 4. P. 213–227. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(88\)90047-0](https://doi.org/10.1016/0031-6458(88)90047-0)].
- [13] Дезорцев С. В., Кондратьева Я. Ю., Колбин В. А. Окислительно-экстракционное обессеривание компонента дизельного топлива // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 6. С. 354–359.
- [14] Гайле А. А., Камешков А. В., Клементьев В. Н., Долгов С. А. Экстракционное облагораживание среднестиллятных нефтяных фракций, легких газойлей вторичных процессов нефтепереработки и вакуумных газойлей // Хим. пром-сть. 2017. Т. 94. № 1. С. 17–26.
- [15] Sundararaman R., Song C. Catalytic decomposition of benzothiophenic and dibenzothiophenic sulfones over MgO-based catalysts // Appl. Catal. B: Environmental. 2014. N 148–149. P. 80–90. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.033>
- [16] Karakhanov E., Akopyan A., Golubev O., Anisimov A., Glotov A., Vutolkina A., Maximov A. Alkali earth catalysts based on mesoporous MCM-41 and Al-SBA-15 for sulfone removal from middle distillates // ACS Omega. 2019. N 4. P. 12736–12744. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01819>
- [17] Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 377–383. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030089> [Iovik Y. A., Krivtsov E. B. Thermal transformations of sulfur-containing components of oxidized vacuum gas oil // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 3. P. 341–347 <https://doi.org/10.1134/S0965544120030081>].
- [18] Javadli R., Klerk A. Desulfurization of heavy oil // Appl. Petrochem. Res. 2012. N 1. P. 3–19. <https://doi.org/10.1007/s13203-012-0006-6>
- [19] Weh R., Klerk A. Thermochemistry of sulfones relevant to oxidative desulfurization // Energy & Fuels. 2017. V. 31. N 6. P. 6607–6614. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00585>
- [20] Рахманов Э. В., Акоюн А. В., Тараканова А. В., Лесин С. В., Винокуров В. А., Глотов А. П., Мовсесян А. К., Анисимов А. В. Двухстадийное окислительное обессеривание нефтешламсодержащего сырья // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 11. С. 503–508.
- [21] Шарипов А. Х., Сулейманова З. А., Файзрахманов И. С. Окисление сернистых соединений нефти до сульфонов в пенно-эмульсионном режиме // Нефтехимия. 1994. Т. 34. № 5. С. 459–466.
- [22] Шарипов А. Х., Нигматуллин В. Р. Окислительное обессеривание дизельного топлива // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 403–410.
- [23] Игламова Н. А., Мазитова Ф. Н., Бродский Е. С. Масс-спектрометрическое исследование нефтяных сульфонов // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 3. С. 407–411 [Iglamova N. A., Mazitova F. N., Brodskii Y. S. Mass-spectrometric study of petroleum sulphones // Petrol. Chem. USSR. 1982. V. 22. N 2. P. 109–114. [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(82\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0031-6458(82)90019-3)].
- [24] Козин В. Г., Зарибянова М. З., Петрова Л. М., Дияров И. Н. Среднестиллятные фракции ашальчинской нефти — перспективный источник получения сульфоксидов и сульфонов // ЖПХ. 1993. Т. 66. № 2. С. 423–428.
- [25] Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, КолосС, 2004. С. 81–87.
- [26] Кузнецов А. В. Топливо и смазочные материалы. М.: КолосС, 2005. С. 54–62.
- [27] Кривцов Е. Б., Свириденко Н. Н. Расчет кинетических параметров реакций образования и деструкции производных тиофена в процессе крекинга высокосернистых природных битумов // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 926–934. <https://doi.org/10.31857/S0028242121060174> [Krivtsov E. B., Sviridenko N. N. Calculation of the kinetic parameters of the reactions of formation and decomposition of thiophene derivatives in during the process of high-sulfur natural bitumens cracking // Petrol. Chem. 2021. V. 61. N 11. P. 1319–1325. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110049>].
- [28] Кривцов Е. Б., Головки А. К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции со смесью перекиси водорода и муравьиной кислоты // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 51–57 [Krivtsov E. V., Golovko A. K. The kinetics of oxidative desulfurization of disel fraction with a hydrogen peroxide – formic acid mixture // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 1. P. 51–57. <https://doi.org/10.1134/S0965544114010083>].