

## **N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН – СЕЛЕКТИВНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СЕРООЧИСТКИ ЛЕГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ**

**Д.А. Бурмистрова, В.В. Кузьмин, И.В. Смолянинов, Н.Т. Берберова**

Дарья Александровна Бурмистрова\*, Владимир Вячеславович Кузьмин, Надежда Титовна Берберова  
Кафедра химии, Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, Астрахань,  
Российская Федерация, 414056  
E-mail: burmistrova.da@gmail.com

Иван Владимирович Смолянинов

Кафедра химии, Астраханский государственный технический университет, ул. Татищева, 16, Астрахань,  
Российская Федерация, 414056  
Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, ул. Чехова, 41, Ростов-на-Дону,  
Российская Федерация, 344006

*В работе изучена экстракция различных серосодержащих соединений, встречающихся в нефтяном и конденсатном сырье, с использованием растворов на основе N-метилпирролидона. Полученные экстракты в дальнейшем можно будет использовать в органическом/электрохимическом синтезе ценных сераорганических соединений. На примере модельной смеси показана селективность растворителя по отношению к различным классам органических соединений серы: тиолам, моно-, ди- и трисульфидам. Установлено, что наибольшее сродство растворитель проявляет по отношению к ароматическим сернистым соединениям. Степень извлечения увеличивается при переходе от моно- к ди- и трисульфидам. В случае алифатических тиолов наблюдается уменьшение степени извлечения при увеличении длины углеводородной группы. Для легких бензиновых фракций НК-90 °С и НК-120 °С установлены оптимальные параметры проведения экстракции смесями на основе N-метилпирролидона: температура – 35 °С, кратность растворитель – сырье 1 : 1. В ряду рассмотренных сочетаний растворителей наибольшую эффективность по отношению к сернистым соединениям показала смесь, содержащая 5% масс. диметилкарбоната. В то же время наибольший выход рафината при умеренном содержании общей серы наблюдается для обводненного растворителя (5% масс.). Проведение многоступенчатой экстракции сернистых компонентов из бензиновых фракций с использованием обводненного селективного растворителя позволило снизить содержание органических соединений серы в 7-10 раз. В работе предложен комбинированный процесс, основанный на экстракции тиолов из модельных смесей и их окислении о-бензохинонами. В отличие от более агрессивных окислителей о-бензохиноны в зависимости от строения обеспечивают утилизацию тиолов до тиоэфиров или дисульфидов.*

**Ключевые слова:** тиолы, дисульфиды, окислительная экстракция, N-метилпирролидон, тиолы, о-бензохиноны

## **N-METHYLPYRROLIDONE – SELECTIVE SOLVENT FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF LIGHT GASOLINE FRACTIONS**

**D.A. Burmistrova, V.V. Kuzmin, I.V. Smolyaninov, N.T. Berberova**

Daria A. Burmistrova\*, Vladimir V. Kuzmin, Nadezhda T. Berberova  
Department of Chemistry, Astrakhan State Technical University, Tatischev st., 16, Astrakhan, 414056, Russia  
E-mail: burmistrova.da@gmail.com\*

Ivan V. Smolyaninov

Department of Chemistry, Astrakhan State Technical University, Tatischev str., 16, Astrakhan, 414056, Russia  
Southern Scientific Center of RAS, Chekhova st., 41, Rostov-on-Don, 344006, Russia

*The extraction of various sulfur-containing compounds occurring in the oil and condensate fractions using solutions based on N-methylpyrrolidone was studied. The extracts can later be used in the organic/electrochemical synthesis of valuable organosulfur compounds. By the example of a model mixture, the solvent is shown to be selective to various classes of organic sulfur compounds: thiols, mono-, di-, and trisulfides. It is established that the solvent exhibits the greatest affinity to aromatic sulfur compounds. The extraction degree increases from mono- to di- and trisulfide. In the case of aliphatic thiols, a decrease in the degree of extraction is observed with an increase in the length of the hydrocarbon group. The optimal parameters of extraction with mixtures based on N-methylpyrrolidone for light gasoline fractions BPT-90 °C and BPT-120 °C were set: the temperature – 35 °C, the ratio solvent - feedstock is 1 to 1. In the series of different mixtures of solvents, a selective solvent based on dimethyl carbonate (5% by weight) showed the highest efficiency. At the same time, the highest raffinate yield with a moderate total sulfur content is observed for the solvent with H<sub>2</sub>O (5% by weight). A multi-stage extraction of sulfur components from gasoline fractions using the mixture N-methylpyrrolidone with H<sub>2</sub>O allowed reducing the content of organic sulfur compounds by 7-10 times. A combined process based on the extraction of thiols from model mixtures and its oxidation by o-benzoquinones is proposed. Unlike the more aggressive oxidizing agents o-benzoquinones depending on the structure ensure the utilization of thiols to thioethers or disulfides.*

**Key words:** organosulfur compounds, thiols, disulfides, oxidative desulfurization, N-methylpyrrolidone, o-benzoquinones

**Для цитирования:**

Бурмистрова Д.А., Кузьмин В.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т. N-метилпирролидон – селективный растворитель окислительной сероочистки легких бензиновых фракций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 57–64

**For citation:**

Burmistrova D.A., Kuzmin V.V., Smolyaninov I.V., Berberova N.T. N-methylpyrrolidone – selective solvent for oxidative desulfurization of light gasoline fractions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 12. P. 57–64

## ВВЕДЕНИЕ

Удаление сернистых соединений из нефти является одним из основных требований на большинстве нефтеперерабатывающих заводов. Содержание серы оказывает значительное влияние на показатели качества топлива и его соответствие регламентным требованиям. В настоящее время известны различные методы концентрирования и извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья: гидрообессеривание [1, 2], адсорбционная [3, 4], окислительная и экстракционная десульфуризация [5-7], в том числе и сероочистка ионными жидкостями [8, 9].

Экстракция серосодержащих компонентов полярными растворителями относится к альтернативным методам очистки нефтяных фракций. Растворители, используемые для проведения экстрактивной сероочистки и извлечения ароматических углеводородов, различаются строением и абсорбционной емкостью по отношению к гетероатомным соединениям [10]. Экстрагентами могут выступать как весьма агрессивные вещества (серная, хлорная кислоты, фенол), так и менее токсичные, например, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, диметилформамид, фурфурол, фурфуроловый

спирт, ацетонитрил, 1,3-диметиламинамин, N-формилморфалин, ДМФА, N-метилпирролидон [11-13].

Актуальной является проблема не только очистки нефтяных и газоконденсатных фракций от сернистых соединений, но и последующая утилизация серосодержащих отходов. Использование различных методов активации сернистых компонентов, в т.ч. окислительных, позволяет вовлекать их в органический синтез для получения веществ, обладающих ценными свойствами [14, 15]. Для окислительной активации низкомолекулярных тиолов могут применяться одноэлектронные окислители - o-бензохиноны, которые способствуют образованию соответствующих дисульфидов [16]. Необходимо отметить, что в настоящее время востребованным является синтез несимметричных дисульфидов, полученных путем окислительного сочетания различных тиолов. Известны синтезы R<sup>1</sup>SSR<sup>2</sup> с использованием следующих окислительных агентов – нитрата аммония, хлорхромата пиридиния, ферроцианида калия, ацетата марганца (II) и др. [17]. Широко изучены радикальные превращения тиолов в присутствии 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ) [18], однако DDQ может также вступать в реакции нуклеофильного замещения с тиолами.

В данной работе мы продолжаем исследование процесса экстракции тиолов *N*-метилпирролидоном (*N*-МП), сопровождающегося их окислительным превращением в дисульфиды в присутствии пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов [19]. Цель работы – установление селективности *N*-метилпирролидона по отношению к различным классам серосодержащих соединений, встречающихся в нефтяном и газоконденсатном сырье, определение оптимальных условий экстракции, а также проведение комбинированного процесса окислительной экстракции серосодержащих примесей.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали коммерчески доступные реактивы –  $C_6H_5SH$ ,  $C_6H_{11}SH$ ,  $C_4H_4S$  (99%, «Sigma-Aldrich»),  $C_6H_5CH_2SH$ ,  $C_5H_9SH$  (99%, «Alfa Aesar»), *n*-Bu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub> (99%, «Acros»), алкантиолы (C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>), 3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (3,5Q) (98%, «Alfa Aesar»), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub> (97%, «Sigma-Aldrich»), (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>S (95%, «Sigma-Aldrich») – без дополнительной очистки. 3,6-Ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинон (3,6Q) предоставлен институтом металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород. Трисульфиды R<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-) получали по ранее опубликованной методике [20]. Растворители: *N*-МП (99%, «Alfa Aesar»), фенол (99%, «Sigma-Aldrich»), глицерин («Sigma-Aldrich»), диметилкарбонат (ДМК) (99%, «Acros») очищали известными способами [21].

Одно- и многоступенчатую (в т.ч. окислительную) экстракцию модельной смеси, а также бензиновых фракций НК-120 °С (НК-90 °С) Черной нефть астраханского месторождения различными системами растворителей проводили при кратности растворитель – сырье равной 1 : 1, времени контакта  $\tau = 30$  мин и температуре  $t = 35$  °С. Навески растворителя и сырья смешивались в экстракторе, оснащенный мешалкой. Температура поддерживалась за счет циркулирующей в рубашке экстрактора воды, нагреваемой в термостате. По окончании экстракции смесь отстаивалась, рафинат и экстракт разделяли и измеряли их массу. Эффективность процесса экстракции оценивалась по степени извлечения органических соединений серы  $\alpha$ , выраженной в % масс., в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 [22].

Групповой состав бензиновых фракций определяли в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007 [23] на газовом хроматографе «Кристаллюкс 4000м», капиллярная колонка Agilent 19091Z-530

100 м×0,25мм×0,5мкм, газ-носитель – гелий. Содержание элементной серы определяли на рентгенофлуоресцентном анализаторе АСЭ-1.

Измерение потенциалов окисления проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата «VersaSTAT 3». Electrodes: рабочий Pt-электрод ( $d = 3$  мм); вспомогательный Pt-электрод – 32 мм<sup>2</sup>; электрод сравнения – Ag/AgCl/KCl с водонепроницаемой диафрагмой. Скорость развертки потенциала 0,2 В·с<sup>-1</sup>. Фоновый электролит – 0,15 М *n*-Bu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>, дважды перекристаллизованный из водного EtOH и высушенный в вакууме (48 ч) при 50 °С.

Определение содержания и состава сернистых компонентов экстрактов и продуктов окислительной экстракции с участием *o*-бензохинонов проводили методом хроматомасс-спектрометрии на приборе «Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra» с масс-спектрометрическим детектором (метод ионизации – электронный удар, 70 эВ). Капиллярная колонка SPB-SULFUR (30 м×0,32 мм),  $t_{max} = 320$  °С, газ-носитель – гелий. Температурный режим колонки программировали от 30 до 280 °С. Результаты масс-спектрометрического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты масс-спектрометрического анализа продуктов окислительной экстракции

Table 1. The results of mass-spectrometric analysis of oxidative extraction products

Соединение	m/z (I, %)
I	310 [M] <sup>+</sup> (2), 294 (50), 279 (100), 251 (57), 207 (26), 77 (8), 57 (93)
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	178 [M] <sup>+</sup> (31), 122 (31), 87 (5), 57 (100), 41 (55)
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> S) <sub>2</sub>	150 [M] <sup>+</sup> (26), 108 (23), 74 (8), 66 (11), 47 (12)
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )SS(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	164 [M] <sup>+</sup> (30), 122 (18), 108 (15), 76 (10), 57 (100)

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение селективности *N*-метилпирролидона к сераорганическим соединениям проводили на модельной смеси углеводородов, содержащей *изо*-октан (90% об.) и *n*-гептан (10% об.). Концентрация органических соединений серы составляла 0,2% масс. Результаты одноступенчатой экстракции органических соединений серы из модельной смеси представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень извлечения органических соединений серы при одноступенчатой экстракции из модельной смеси  
**Table 2. The extraction degree of sulfur-contained compounds by a single-stage extraction from the model mixture**

Соединение	$\alpha$ , % масс.	Соединение	$\alpha$ , % масс.
$(C_6H_5)_2S_3$	98,0	$C_5H_{11}SH$	71,6
$C_4H_4S$	83,5	$C_6H_{11}SH$	70,3
$C_6H_5SH$	81,0	$C_5H_9SH$	69,6
$C_3H_7SH$	76,9	$C_6H_{13}SH$	68,7
$(C_6H_{11})_2S_3$	75,9	$(C_4H_9S)_2$	60,2
$C_6H_5CH_2SH$	75,5	$C_7H_{15}SH$	66,2
$C_4H_9SH$	73,4	$(C_4H_9)_2S$	48,6

Максимальная степень извлечения достигается при экстракции сернистых соединений ароматического ряда. Меньшим сродством по отношению к селективному растворителю обладают дибутилсульфид и дибутилдисульфид. В то же время *N*-метилпирролидон проявляет высокую селективность по отношению к трисульфидам. В зависимости от числа атомов серы, можно составить следующий ряд в порядке увеличения значения  $\alpha$ : моносульфид < дисульфид < трисульфид. Для соединений одного гомологического ряда наблюдается уменьшение степени извлечения при увеличении молекулярной массы. На примере экстракции *n*-алкантиолов установлено, что удлинение углеродной цепи на одну метиленовую группу при переходе от  $C_3H_7SH$  до  $C_7H_{15}SH$  приводит к уменьшению степени извлечения на  $\approx 2,5\%$  масс. Выход рафината варьируется в интервале 75-80% масс.

Для выбора оптимального состава экстрагента, позволяющего эффективно удалять сернистые компоненты при высоком выходе рафината, исследованы различные смеси *N*-метилпирролидона с рядом растворителей. На примере прямогонной бензиновой фракции НК-120 °С проведена экстракция с применением смесей на основе *N*-МП (табл. 3).

При экстракции *N*-МП степень извлечения серосодержащих компонентов из бензиновой фракции невысока (60-62% масс.), выход рафината при этом составляет 83% масс. Обводнение растворителя приводит к увеличению выхода рафината до 95% масс. и к снижению  $\alpha$  на 10-11% масс. Введение добавки 3,5Q или водного раствора фенола в *N*-МП снижает степень извлечения до 50-55% масс. Наличие глицерина в смеси практически не сказывается на содержании серы в рафинате, при незначительном повышении выхода рафината. Однако повышенная вязкость глицерина затрудняет ведение экстракционного процесса. Добавление в *N*-

МП 5% масс. ДМК, являющегося «зеленым» растворителем [24], приводит к увеличению  $\alpha$  на 10-12%, снижая выход рафината на 1-2% масс. С повышением концентрации ДМК остаточное содержание серы в рафинате увеличивается, выход рафината при этом не превышает 80% масс. Таким образом, наибольшую эффективность экстракции сероорганических соединений показала система *N*-МП+ДМК (5% масс.). Сочетание высокого выхода рафината с умеренной степенью очистки от сернистых компонентов делает обоснованным выбор системой экстрагентов на основе обводненного (5% масс.) *N*-метилпирролидона. Для данной смеси повышение кратности растворитель: сырье (бензиновая фракция НК-120°С) до 2 : 1 негативно сказывается на выходе рафината, который уменьшается на 10% масс. Остаточная концентрация серосодержащих соединений в рафинате снижается на 15% масс.

Таблица 3

Результаты экстракции органических соединений серы из бензиновой фракции НК-120 °С различными системами экстрагентов

**Table 3. The results of the extraction of organic sulfur compounds from the gasoline fraction BPT-120°C by various systems of extractants**

Система	Содержание серы в рафинате, % масс. от исходного	Выход рафината, % масс.
<i>N</i> -МП	38,2	83
<i>N</i> -МП + H <sub>2</sub> O (5% масс.)	49,5	95
<i>N</i> -МП + 5% масс. 10%-ного водн. р-ра фенола	50,2	85
<i>N</i> -МП + глицерин (10% масс.)	46,7	86
<i>N</i> -МП + глицерин (20% масс.)	47,5	88
<i>N</i> -МП + глицерин (30% масс.)	48,0	90
<i>N</i> -МП + ДМК (5% масс.)	26,3	82
<i>N</i> -МП + ДМК (10% масс.)	29,5	81
<i>N</i> -МП + ДМК (20% масс.)	33,1	80

Исследовано влияние температуры на процесс экстракции сернистых компонентов из бензиновой фракции НК-120 °С. Для *N*-МП оптимальной температурой проведения процесса является 40 °С (выход рафината 84% масс.). Дальнейшее повышение температуры не приводит к улучшению качества рафината и его выхода. Применение *N*-МП+H<sub>2</sub>O (5% масс.) наиболее эффективно при температуре 35-45 °С (выход рафината 93-95% масс.). Оптимальной является температура 35 °С для проведения процесса.

Важной характеристикой экстракционной сероочистки является емкость экстрагента по отношению к серосодержащим соединениям. Растворитель, обладающий большой емкостью, можно возвращать в экстрактор повторно или смешивать со свежей порцией экстрагента. Для определения емкостных показателей смеси  $N\text{-MP} + \text{H}_2\text{O}$  (5% масс.) проведена многоступенчатая экстракция на фракции НК-120 °С. Экстракт, полученный после первой ступени экстракции, смешивали со свежей порцией сырья, смесь разделяли, и к отделенному экстракту повторно добавляли свежую порцию сырья. Степень извлечения сернистых соединений из фракции при повторном использовании растворителя уменьшилась более чем в 2 раза – с 50,5% до 22,6% масс. В рафинате, полученном при обработке растворителем, уже отработавшим три ступени экстракции, концентрация общей серы уменьшалась только на 1,3% масс. Таким образом, возможность повторного использования обводнённого растворителя ограничена.

Проведение многоступенчатой экстракции сернистых компонентов из бензиновых фракций НК-120 °С и НК-90 °С смесью  $N\text{-MP} + \text{H}_2\text{O}$  (5% масс.) показало, что извлечение серосодержащих соединений для обеих фракций протекает практически идентично: на I ступени содержание общей серы снижается на 50%, на II ступени происходит доочистка на 30-31% (табл. 4). Для более высококипящей фракции III ступень экстракции приводит к снижению концентрации сернистых соединений до 86,3%, а в случае фракции НК-90 °С до 90,4% соответственно. Содержание ароматических углеводородов в ходе трехступенчатой экстракции уменьшилось в 8-10 раз для обеих фракций. При переходе от первой к третьей ступени экстракции для фракции НК-120 °С характерно постепенное уменьшение выхода рафината. Подобное различие объясняется высоким сродством  $N\text{-MP}$  к ароматическим соединениям, в частности к толуолу, содержащемуся во фракции НК-120 °С, что способствует снижению выхода рафината [25].

На примере фракции НК-120 °С проанализирован групповой состав углеводородов, выделенных в результате перегонки из экстракта, и показано, что в растворитель переходит значительное количество соединений ароматического (толуол – 22,2% масс., бензол – 20,3% масс.) и нафтенового (26,6% масс.) рядов. Положительным моментом является удаление из фракции НК-90 °С бензола (с 2,5% до 0,3%), содержание которого нормируется в бензинах.

Электрохимический анализ выделенной из экстракта смеси сернистых компонентов с использованием метода ЦВА зафиксировал присутствие дисульфидов, пики окисления которых наблюдаются при потенциалах 1,40-1,65 В [26]. Смещение потенциалов пиков окисления серосодержащих соединений, присутствующих в отгоне, по сравнению с исходной фракцией (1,65-1,80 В) указывает на превращение тиолов в соответствующие дисульфиды в процессе концентрирования.

**Таблица 4**  
Результаты многоступенчатой экстракции фракции НК-120 °С/НК-90 °С смесью  $N\text{-MP} + \text{H}_2\text{O}$  (5 % масс.)  
**Table 4. The results of the multi-stage extraction of the BPT-120 °С/BPT-90 °С fraction by a mixture of  $N\text{-MP} + \text{H}_2\text{O}$  (5% by weight)**

Параметр	Сырье	I	II	III
Общая сера, % масс.	0,1366/ 0,0626	0,0679/ 0,0313	0,0403/ 0,0116	0,0187/ 0,006
Степень извлечения $\alpha$ , % масс.	-	50,2/49,8	38,6/62,9	35,2/74,3
Выход рафината, % масс.	-	95,0/96,9	88,0/91,7	86,0/91,4
Групповой состав, % масс.				
<i>n</i> -алканы	20,0/19,1	19,0/19,0	23,0/19,1	21,0/19,8
<i>изо</i> -алканы	36,9/59,8	43,0/53,8	39,0/53,4	46,0/58,9
цикло-алканы	24,0/14,4	24,0/21,8	31,0/22,4	24,0/17,2
ароматические УВ	7,1/2,5	4,4/1,6	2,9/1,0	1,4/0,3
алкены	6,5/4,1	9,6/3,7	4,2/3,9	6,4/3,5

Методом хроматомасс-спектрометрии исследован состав экстракта, который подтвердил наличие дисульфидов (0,16% масс.), содержащие в основном пропиловые (57%) и бутильные (64%) углеводородные группы:  $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SS}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SS}(\text{C}_4\text{H}_9)$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SS}(\text{C}_2\text{H}_5)$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2$ . Для проведения модельных реакций окислительного обессеривания были рассмотрены модельные смеси именно на основе двух часто встречающихся алифатических тиолов:  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  и  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ .

Проведение процесса экстракции, совмещенного с окислительными превращениями тиолов в присутствии одноэлектронных окислителей – пространственно-затрудненных *o*-бензохинонов (3,5-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (3,5Q) и 3,6-ди-*трет*-бутил-*o*-бензохинона (3,6Q)), показало, что рассматриваемые соединения проявляют различную активность. Содержание тиолов в модель-

ной смеси составило 0,2-0,5% масс. В качестве экстрагента использовали смесь *N*-МП+H<sub>2</sub>O (5% масс.), мольное соотношение Q : RSH варьировалось от 1 : 6 до 1 : 1. Введение добавок 3,5Q (3,6Q) в смесь экстрагента в соотношении Q : RSH = 1 : 6, приводит к повышению степени извлечения тиолов на 2%. Повышение содержания хинона в системе до Q : RSH = 1 : 3 (1 : 1) увеличивает показатель  $\alpha$  до 69% (73%), что позволяет использовать 3,5Q (3,6Q) для уменьшения количества остаточной серы в рафинате.

Хроматомасс-спектрометрический анализ продуктов окислительной экстракции C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH из модельной смеси в присутствии 3,5Q показал образование продукта функционализации I (выход 97%) и незначительного количества (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>2</sub> и соответствующего пирокатехина (3,5QH<sub>2</sub>) (рис. а).

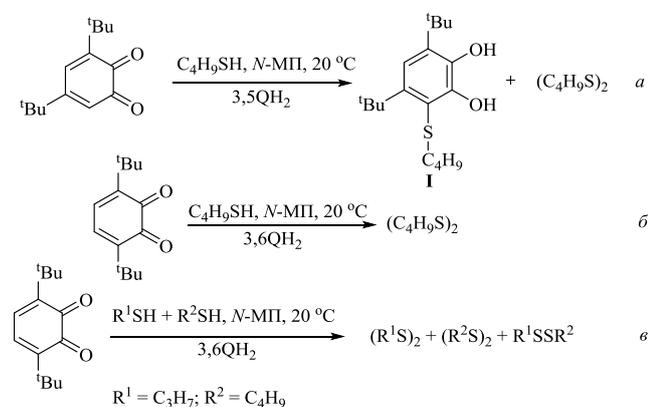


Рис. Схема окислительной экстракции тиолов из модельной смеси в присутствии 3,5Q и 3,6Q

Fig. The scheme of the thiols oxidative extraction from the model mixture in the presence of 3.5Q and 3.6Q

Ранее было показано, что функционализированные пирокатехины подобного типа обладают антиоксидантными свойствами [27, 28]. Полученные нами результаты позволяют рассматривать экстракционную окислительную сероочистку в качестве эффективного способа утилизации токсичных низкомолекулярных тиолов в малотоксичные

производные пирокатехина, обладающие полезными свойствами. Применение 3,6Q приводит к преимущественному образованию соответствующего дисульфида (95%) и пирокатехина (3,6QH<sub>2</sub>) (рис. б). Добавление 3,6Q к раствору, содержащему C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH в соотношении 1,2 : 0,8 экв., позволило получить смесь симметричных (49,7%) и несимметричных дисульфидов (42,8%) (рис. в), что подтверждено методом хроматомасс-спектрометрии. Таким образом, в зависимости от строения *o*-бензохинонов, используемых в процессе окислительного обессеривания, могут быть получены как модифицированные пирокатехин тиоэфиры, так и дисульфиды различного строения.

## ВЫВОДЫ

В работе установлена высокая селективность *N*-метилпирролидона по отношению к различным классам серосодержащих соединений, встречающихся в нефтяных фракциях, и подтверждено его высокое сродство к ароматическим компонентам. Определены оптимальные условия проведения экстракции сернистых компонентов из рассмотренных модельных смесей и углеводородных фракций: температура 35 °С, кратность растворитель : сырье = 1 : 1, система растворителей – *N*-метилпирролидон+H<sub>2</sub>O (5% масс.). Проведение многоступенчатой экстракции сернистых компонентов из бензиновых фракций позволило снизить содержание органических соединений серы в 7-10 раз. Применение *o*-бензохинонов в качестве одноэлектронных окислителей незначительно повышает степень извлечения серосодержащих соединений, при этом происходит превращение токсичных и коррозионно-активных тиолов в дисульфиды или замещенные пирокатехины, обладающие антиоксидантными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-24001).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nabgan W., Rashidzadeh M., Nabgan B. The catalytic naphtha reforming process: hydrodesulfurization, catalysts and zeoforming. *Environmen. Chem. Lett.* 2018. V.16 (2). P. 507–522. DOI: 10.1007/s10311-018-0707-x.
2. Saleh T.A., Abdullahi, I.M. *Nanotechnology in Oil and Gas Industries: Principles and Applications (Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering)*. Springer. 2018. P. 338. DOI: 10.1007/978-3-319-60630-9\_3.
3. Ullaha L., Zhao G., Hedina N., Ding X., Zhang S., Yao X., Nie Y., Zhang Y. Highly efficient adsorption of benzothiophene from model fuel on a metalorganic framework modified with dodeca-

## REFERENCES

1. Nabgan W., Rashidzadeh M., Nabgan B. The catalytic naphtha reforming process: hydrodesulfurization, catalysts and zeoforming. *Environmen. Chem. Lett.* 2018. V.16 (2). P. 507–522. DOI: 10.1007/s10311-018-0707-x.
2. Saleh T.A., Abdullahi, I.M. *Nanotechnology in Oil and Gas Industries: Principles and Applications (Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering)*. Springer. 2018. P. 338. DOI: 10.1007/978-3-319-60630-9\_3.
3. Ullaha L., Zhao G., Hedina N., Ding X., Zhang S., Yao X., Nie Y., Zhang Y. Highly efficient adsorption of benzothiophene from model fuel on a metalorganic framework modified with dodeca-

- tungstophosphoric acid. *Chem. Engineering J.* 2019. V. 362. P. 30–40. DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.141.
4. **Misra P., Badoga S., Dalai A.K., Adjaye J.** Enhancement of sulfur and nitrogen removal from heavy gas oil by using polymeric adsorbent followed by hydrotreatment. *Fuel.* 2018. V. 226. P. 127–136. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.04.014.
  5. **Javaldi R., de Klerk A.** Desulfurization of heavy oil. *Appl. Petrochem. Res.* 2012. V. 1. P. 3–19. DOI 10.1007/s13203-012-0006-6.
  6. **Betiha M.A., Rabie A.M., Ahmed H.S., Abdelrahman A.A., El-Shahat M.F.** Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. *Egypt. J. Petrol.* 2018. V. 27. P. 715–730. DOI: 10.1016/j.ejpe.2017.10.006.
  7. **Chandran D., Khalida M., Walvekar R., Mubarak N.M., Dharaskar S., Wong W.Y., Sekhara Manikyam Gupta T.S.** Deep eutectic solvents for extraction-desulphurization: A review. *J. Mol. Liq.* 2019. V. 275. P. 312–322. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.11.051.
  8. **Elwan H.A., Zaky M.T., Farag A.S., Soliman F.S., Dean Hassan M.E.** A coupled extractive-oxidative process for desulfurization of gasoline and diesel fuels using a bifunctional ionic liquid. *J. Mol. Liq.* 2017. V. 248. P. 549–555. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.10.077.
  9. **Okhlobystina A.V., Okhlobystin A.O., Letichevskaya N.N., Abdulaeva V.F., Berberova N.T., Movchan N.O.** An alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels. *Mend. Comm.* 2017. V. 27 (1). P. 104–105. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.01.035.
  10. **Muzic M., Sertic-Bionda K.** Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compounds from Petroleum Fractions. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2013. V. 27 (1). P. 101–108.
  11. **Gaile A.A., Saifidinov B.M., Kolesov V.V., Koldobskaya L.L.** Extractive Refining of High-Sulfur Diesel Fraction to Remove Organic Sulfur Compounds and Aromatic Hydrocarbons. *Russ. J. App. Chem.* 2010. V. 83 (3). P. 464–472. DOI: 10.1134/S1070427210030171.
  12. **Гайле А.А., Костенко А.В., Семенов Л.В., Колдобская Л.Л.** Экстракция 1-метилнафталина, бензотиофена и индола из смесей с алканами N-метилпирролидоном. *Журн. прикл. химии.* 2005. Т. 78. № 9. С. 1428–1432.
  13. **Гайле А.А., Сомов В.Е., Залищевский Г.Д., Кайфаджян Е.А., Колдовская Л.Л.** Экстракционная очистка атмосферного газойля N-метилпирролидоном. *Журн. прикл. химии.* 2006. Т. 79. № 4. С. 599–604.
  14. **Shinkar' E.V., Kudryavtsev D.A., Pashchenko K.P., Berberova N.T., Okhlobystina A.V.** Thiolation of cycloalkenes C5, C6 by redox-activation of hydrogen sulfide. *Mend. Comm.* 2017. V. 27 (2). P. 180–182. DOI: 10.1016/j.mencom.2017.03.025.
  15. **Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Колдаева Ю.Ю., Васильева Е.А., Петрова Н.В., Смолянинов И.В., Берберова Н.Т.** Методы "зеленой химии" в утилизации серосодержащих компонентов углеводородного сырья. *Защита окр. среды в нефтегаз. компл.* 2011. № 10. С. 67–71.
  16. **Yang J., Martien A. Cohen Stuart, Kamperman M.** Jack of all trades: versatile catechol crosslinking mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 8271–8298. DOI: 10.1039/C4CS00185K.
  17. **Vandavasi J.K., Hu W.P., Chen C.Y., Wang J.J.** Efficient synthesis of unsymmetrical disulfides. *Tetrahedron.* 2011. V. 67. P. 8895–8901. DOI: 10.1016/j.tet.2011.09.071.

18. **Huang Z., Zhang D., Qi X., Yan Z., Wang M., Yan H., Lei A.** Radical–Radical Cross-Coupling for C–S Bond Formation. *Org. Lett.* 2016. V. 18 (10). P. 2351–2354. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00764.
19. **Кузьмин В.В., Джувалякова Н.С., Смолянинов И.В.** Экстракция органических соединений серы из модельной углеводородной смеси с применением N-метилпирролидона. *Геология, географ. и глоб. энерг.* 2014. № 3 (54). С. 126–129.
20. **Vineyard B.D.** Mercaptan-sulfur reaction. Alkyl trisulfides. *J. Org. Chem.* 1966. V. 31 (2). P. 601. DOI: 10.1021/jo01340a511.
21. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 437 с.
22. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии: ГОСТ Р 51947-2002. Введ. 2003-07-01. М.: Изд-во стандартов. 2002. 7 с.
23. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии: ГОСТ Р 52714-2007. Введ. 2008-01-01. М.: Изд-во стандартов. 2007. 24 с.
24. **Арико Ф., Тундо П.** Диметилкарбонат – современный «зелёный» реагент и растворитель. *Усп. химии.* 2010. № 79 (6). С. 532–543.
25. **Гайле А.А., Залищевский Г.Д., Ерженков А.С., Колдобская Л.Л.** Выделение бензола из бензольной фракции риформата экстрактивной ректификации со смесями N-метилпирролидон-сульфолан. *Журн. прикл. химии.* 2008. Т. 81. № 8. С. 1296–1302.
26. **Berberova N.T., Smolyaninov I.V., Shinkar E.V., Kuzmin V.V., Sediki D.B., Shvetsova A.V.** Electrosynthesis of biologically active dicycloalkyl di- and trisulfides involving an H<sub>2</sub>S-S<sub>8</sub> redox system. *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67 (1). P. 108. DOI: 10.1007/s11172-018-2044-4.
27. **Smolyaninov I., Pitikova O., Korchagina E., Berberova N., Poddel'sky A., Luzhnova S.** Electrochemical behavior and anti/prooxidant activity of thioethers with redox-active catechol moiety. *Monatshefte für Chemie.* 2018. V. 149 (10). P. 1813–1826. DOI: 10.1007/s00706-018-2264-1.
28. **Смолянинов И.В., Питикова О.В., Поддельский А.И., Берберова Н.Т.** Электрохимические превращения и антирадикальная активность асимметричных RS-замещенных пирокатехинов. *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 10. С. 1857–1867.
18. **Huang Z., Zhang D., Qi X., Yan Z., Wang M., Yan H., Lei A.** Radical–Radical Cross-Coupling for C–S Bond Formation. *Org. Lett.* 2016. V. 18 (10). P. 2351–2354. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b00764.
19. **Kuzmin V.V., Dzhuvalyakova N.S., Smolyaninov I.V.** Extraction of organic sulfur compounds from the model hydrocarbon mixture by using N-methylpyrrolidone. *Geologia, Geograf. Glob. Energ.* 2014. N 3 (54). P. 126–129 (in Russian).
20. **Vineyard B.D.** Mercaptan-sulfur reaction. Alkyl trisulfides. *J. Org. Chem.* 1966. V. 31 (2). P. 601. DOI: 10.1021/jo01340a511.
21. **Gordon A.J., Ford R.A.** The chemist's companion. New York-London-Sidney-Toronto: Wiley Intersci. 1976. 437 p.
22. Oil and petroleum products. Determination of sulfur by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry: GOST R 51947-2002. Vved. 2003-07-01. M.: Izd. standartov. 2002. 7 p. (in Russian).
23. Gasolines for cars. Determination of individual and group hydrocarbon composition by capillary gas chromatography: GOST R 52714-2007. Vved. 2008-01-01. M.: Izd. standartov. 2007. 24 p. (in Russian).
24. **Ariko F., Tundo P.** Dimethyl carbonate - a modern "green" reagent and solvent. *Usp. Khim.* 2010. N 79 (6). P. 532–543 (in Russian).
25. **Gaile A.A., Zalishchevskii G.D., Erzhenkov A.S., Kol-dobskaya L.L.** Benzene separation from the benzene fraction of reformer naphtha by extractive rectification with n-methylpyrrolidone-sulfolane mixtures. *Russ. J. App. Chem.* 2008. V. 81 (8). P. 1375–1381. DOI: 10.1134/S1070427208080119.
26. **Berberova N.T., Smolyaninov I.V., Shinkar E.V., Kuzmin V.V., Sediki D.B., Shvetsova A.V.** Electrosynthesis of biologically active dicycloalkyl di- and trisulfides involving an H<sub>2</sub>S-S<sub>8</sub> redox system. *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67 (1). P. 108. DOI: 10.1007/s11172-018-2044-4.
27. **Smolyaninov I., Pitikova O., Korchagina E., Berberova N., Poddel'sky A., Luzhnova S.** Electrochemical behavior and anti/prooxidant activity of thioethers with redox-active catechol moiety. *Monatshefte für Chemie.* 2018. V. 149 (10). P. 1813–1826. DOI: 10.1007/s00706-018-2264-1.
28. **Smolyaninov I., Pitikova O., Poddel'sky A., Berberova N.** Electrochemical transformations and antiradical activity of asymmetric RS-substituted pyrocatechols. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2018. N 10. P. 1857–1867 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.03.2019  
Принята к опубликованию 21.10.2019

Received 22.03.2019  
Accepted 21.10.2019