

УДК 665.662.86, 665.642

DOI: 10.15372/ChUR2024549

EDN: YNJUVI

Термическая стабильность продуктов окисления вакуумного газойля

Ю. А. СВИРИДЕНКО¹, Е. Б. КРИВЦОВ^{1,2}, Н. Н. СВИРИДЕНКО¹¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: jiosephe@gmail.com

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Рассмотрен подход, включающий предварительное окисление вакуумного газойля, хроматографическое разделение продуктов окисления и термообработку. Представлен анализ продуктов крекинга полярных и неполярных компонентов окисленного смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты вакуумного газойля. Установлено, что термообработка неполярных компонентов позволяет получить до 85 мас. % дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С, с содержанием серы менее 0.3 мас. %. При термообработке полярных компонентов образуется около 50 мас. % дистиллятных фракций, степень сероудаления при этом достигает 50 %. Показано, что температурный режим крекинга полярных продуктов окисления определяет маршрут удаления серы: при температуре 450 °С серосодержащие фрагменты накапливаются в составе кокса, тогда как при 500 °С преимущественно подвергаются деструкции с образованием компонентов газа. Установлено, что газообразные продукты термообработки как полярных, так и неполярных компонентов окисленного вакуумного газойля в основном состоят из насыщенных углеводородов ряда C_1-C_3 , а также диоксида углерода. Преимуществом раздельного крекинга полярных и неполярных компонентов является устранение нежелательного влияния продуктов термического распада этих компонентов на маршрут протекающих в системе реакций. Полученные таким способом продукты характеризуются более высоким качеством. Кроме того, варьирование условий крекинга отдельных компонентов окисленного вакуумного газойля позволяет регулировать глубину деструкции и, соответственно, материальный баланс всего процесса.

Ключевые слова: вакуумный газойль, окислительное обессеривание, пероксид водорода, крекинг

ВВЕДЕНИЕ

Истощение запасов легких нефтей в России, сократившихся за последние три года практически вдвое, определяет необходимость более рациональной переработки добываемого углеводородного сырья [1]. Такой подход включает широкое использование вторичных процессов, развитие которых позволит получать дополнительный объем ценных для промышленности нефтепродуктов [2, 3]. Еще одним вызовом современной нефтяной промышленности являются

требования к минимизации негативного влияния отраслевой продукции на здоровье человека и окружающую среду [4, 5]. Первоочередное решение данной проблемы заключается в строгом нормировании содержания серы в товарных нефтепродуктах.

Вышеизложенные причины обуславливают интерес исследователей к разработке способов переработки тяжелого сырья, в частности вакуумного газойля (ВГ), сочетающих эффективное удаление серосодержащих соединений с получением дистиллятных фракций.

Перспективным методом переработки тяжелого сырья является окислительное обессеривание [6–10], в котором реакционная способность полиароматических сернистых соединений (СС) оказывается выше, чем в промышленных гидрокаталитических процессах [11, 12]. При этом СС окисляются до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, связь С–S в которых характеризуется меньшей прочностью и легче поддается деструкции при температурной обработке [13–17]. Следовательно, комбинирование процессов окислительной модификации и термообработки имеет особое прикладное значение, поскольку позволяет удалять СС вакуумного газойля и получать большие количества дистиллятных фракций [18, 19].

В работе [20] показано, что крекинг ВГ позволяет получать жидкие продукты с высоким содержанием дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С. Однако протекающие при этом термические превращения практически не затрагивают СС. Остаточное содержание серы после термообработки ВГ при 450 °С в течение 1 ч составляет 1.94 мас. %, при 500 °С и аналогичной продолжительности процесса – 1.89 мас. %, т. е. наибольшая степень сероудаления не превышает 6 % (относительно 2.02 мас. % в исходном ВГ). Полученные данные указывают на то, что основная доля серосодержащих компонентов исследуемого газойля представляет собой стабильные при рассматриваемых температурах структуры.

Эффективный способ увеличения глубины обессеривания ВГ заключается в предварительной окислительной обработке образца смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты [20–22]. Подобная модификация ВГ позволяет снизить остаточное содержание серы в жидких продуктах крекинга до 0.62 мас. % [20]. При этом потери образца, обусловленные газо- и коксообразованием, составляют около 20 мас. %

Известно, что термическая стабильность окисленных серосодержащих и ароматических соединений ниже, чем насыщенных углеводородов [15],

доля которых в исследуемом ВГ составляет около 50 мас. % [23]. Ранее было показано, что в окисленные формы преобразуется более 85 % серосодержащих компонентов ВГ [23]. Вышечисленное позволяет предположить, что разделение окисленного вакуумного газойля (ОВГ) на полярные и неполярные компоненты и последующая термообработка выделенных хроматографических фракций является рациональным способом исключения взаимного влияния СС и углеводородной части ВГ на их термический распад. Кроме того, фракционирование позволит глубже изучить закономерности термических превращений окисленных форм компонентов газойля.

Цель данной работы – исследование влияния условий термической обработки компонентов предварительно окисленного вакуумного газойля на состав и характеристики получаемых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

В качестве объекта исследования выбран вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода, характеристика которого представлена в табл. 1.

Окислительная модификация вакуумного газойля

Окисление ВГ смесью пероксида водорода (H_2O_2) и муравьиной кислоты ($HCOOH$) проводили в установленных ранее оптимальных условиях: комнатная температура, продолжительность окисления – 90 мин, скорость перемешивания смеси газойля и окислительной системы – 2500 об/мин, молярное соотношение $H_2O_2/HCOOH = 3 : 4$, $S_0/H_2O_2 = 1 : 5$, где S_0 – содержание серы в ВГ [20, 23]. Образовавшуюся водную фазу с остатками окислителя удаляли декантацией.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского нефтеперерабатывающего завода

Содержание компонентов, мас. %							НК, °С
Элементный состав			Вещественный состав			Фракционный состав	
С	Н	S	Масла	Смолы	Асфальтены	Продукты, выкипающие в интервале 200–360 °С	Продукты, выкипающие выше 360 °С
82.62	11.80	2.02	91.3	8.6	0.1	18.5	81.5
							201.0

Примечание. НК – начало кипения.

Жидкостно-адсорбционная хроматография

Адсорбция полярных компонентов ОВГ проводилась в стеклянной колонке высотой 400 мм и диаметром 11 мм. В качестве адсорбента использовали силикагель марки АСК. Колонку набивали сухим способом. Температура адсорбции – комнатная. Силикагель предварительно высушивали при 200 °С в течение 4 ч. Отношение массы сорбента к массе образца – 1 : 1. Неполярные продукты (НП) окисления смывали с силикагеля гексаном, полярные продукты (ПП) – этанол-бензольной (в объемном соотношении 1 : 1) смесью, затем растворители отгоняли на вакуумном испарителе. Образцы высушивали до постоянной массы, после чего рассчитывали материальный баланс адсорбционного разделения.

Крекинг

Крекинг продуктов окисления ВГ осуществляли в реакторах-автоклавах в среде воздуха. Термообработку ПП проводили при 450 и 500 °С в течение 10, 20 и 30 мин; НП – при 450 °С в течение 10, 30, 60 и 90 мин, при 500 °С в течение 10–40 мин с интервалом 10 мин.

Материальный баланс рассчитывали следующим образом: фиксировали массу пустого реактора и заполненного образцом, подготовленным к крекингу. Выход газообразных продуктов соответствует потере массы реактора с образцом после дегазирования. Для удаления остатков жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Масса кокса соответствует разности между массой реактора до и после проведения эксперимента с обратным знаком.

Физико-химические методы исследования

Вещественный состав продуктов устанавливали по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли в соответствии с ASTM D2887-08.

Содержание серы в жидких продуктах крекинга определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью прибора “Спектроскан SL” (НПО “Спектрон”, Россия) согласно ГОСТ Р 51947-2002. Элементный анализ кокса проводили с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube (Германия).

ИК-спектры исходного ВГ и полярных продуктов ОВГ снимали в тонком слое с применением ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 5700 (Thermo

Fisher Scientific, США) в области 400–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Образующиеся при крекинге газообразные углеводороды анализировали газохроматографическим методом с помощью хроматографа “Хроматэк-Кристалл-5000” (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия) согласно ГОСТ 31371.3-2008.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полярные и неполярные продукты окисления

Характеристика полярных и неполярных продуктов окисления представлена в табл. 2. Результаты вещественного анализа свидетельствуют, что жидкостно-адсорбционное разделение проведено достаточно полно: в составе НП определяется 95.5 мас. % масел, тогда как ПП на 95.2 мас. % представлены смолоподобными компонентами, в которых сосредоточено около 86 % серы от общего ее содержания в ВГ (1.75 из 2.02 мас. %). По данным ИК-спектроскопии образцов ОВГ и его компонентов (рис. 1), полосы поглощения (п. п.) функциональных групп образующихся сульфонов (1300, 1151 и 570 см⁻¹) и карбоновых кислот (3390 и 1728 см⁻¹) присутствуют только на спектре ПП. Полученные данные подтверждают, что образующиеся при окислении СС компонентов производные удается успешно сконцентрировать в составе ПП методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ).

Крекинг полярных и неполярных продуктов окисленного вакуумного газойля

Ввиду разной термической стабильности компонентов крекинг полярных и неполярных продуктов окисления ВГ проводился в различных условиях. Сконцентрированные в ПП окисленные производные серосодержащих и ароматических соединений обладают более низкой термической стабильностью по сравнению с соответствующими исходными соединениями. Термообработка таких компонентов проводилась при 450 и 500 °С. Для снижения потерь, обусловленных газо- и коксообразованием, продолжительность процесса была снижена до 10, 20 и 30 мин. Крекинг НП, представляющих собой концентрат высококипящих насыщенных соединений, выполнялся при 450 °С в течение 10, 30, 60 и 90 мин и при 500 °С в течение 10–40 мин с интервалом 10 мин.

Материальный баланс крекинга НП (см. табл. 2) свидетельствует о том, что при 450 °С смолы в

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс крекинга неполярных и полярных продуктов окисления вакуумного газойля

Продолжительность крекинга, мин	Содержание компонентов, мас. %							
	Г	Ж/S _{жп}	К	М	С	А	Продукты с началом кипения 200 °С	Продукты, выкипающие в интервале 200–360 °С
Неполярные продукты								
0	–	–/0.36 (0.27*)	–	95.5	4.5	–	Отс.	25.7
Температура крекинга 450 °С								
10	0.22	99.76/0.32	0.0	94.22	5.49	0.05	1.9	26.1
30	0.28	99.72/0.28	0.0	92.56	7.11	0.05	4.6	33.9
60	1.73	98.27/0.25	0.0	94.53	3.72	0.02	13.6	36.9
90	2.16	97.33/0.22	0.51	91.04	6.23	0.06	41.0	40.9
Температура крекинга 500 °С								
10	0.28	99.72/0.31	0.0	94.44	5.09	0.19	10.9	38.0
20	0.28	99.72/0.30	0.0	95.02	4.57	0.13	43.6	39.6
30	5.56	94.32/0.24	0.12	92.60	1.69	0.03	33.7	43.3
40	7.52	91.05/0.14	1.43	84.82	6.07	0.16	25.6	42.2
Полярные продукты								
0	–	–/6.81 (1.75*)	–	2.9	95.2	1.9	Отс.	Отс.
Температура крекинга 450 °С								
10	3.6	95.7/5.39	0.7	32.8	52.7	10.2	Отс.	Отс.
20	10.6	88.6/3.21	0.8	36.2	38.7	13.7	22.2	12.8
30	11.4	82.0/2.97	6.6	53.3	20.0	8.7	32.6	16.5
Температура крекинга 500 °С								
10	11.1	84.6/3.04	4.3	44.9	26.6	13.1	28.3	13.4
20	14.6	72.9/2.06	12.5	50.4	16.8	5.7	13.7	21.6
30	20.5	62.6/1.99	16.9	45.7	13.2	3.7	12.5	22.0

Примечание. Г – газообразные продукты; Ж – жидкие продукты; S_{жп} – содержание серы в жидких продуктах; К – кокс; М – масла; С – смолы; А – асфальтены; отс. – отсутствуют.

* Содержание серы, нормированное на выход компонента после жидкостно-адсорбционной хроматографии (74.3 и 25.7 мас. % в неполярных и полярных продуктах соответственно).

составе жидких продуктов накапливаются в течение 30 мин. Увеличение продолжительности термообработки до 60 мин приводит к снижению их содержания практически вдвое (с 7.1 до 3.7 мас. %). Асфальтены и продукты уплотнения при этом образуются в количествах менее 0.05 мас. %. Такой результат позволяет сделать вывод о том, что в указанных условиях смолы подвергаются деструкции с образованием компонентов меньшей молекулярной массы. После 90 мин крекинга смолы вновь начинают накапливаться в составе жидких продуктов. Кокса при этом образуется около 0.5 мас. %, что в совокупности с предыдущим фактом указывает на ускорение реакций конденсации. Так же в данных условиях улучшается фракционный состав получаемых продуктов – суммарно удается получить порядка 82 мас. % дистиллятов, выкипающих до 360 °С. Стоит отметить, что

суммарный выход газа и кокса не превышает 2.7 мас. %.

Содержание смол в составе жидких компонентов крекинга НП, выполненного при 500 °С, изменяется нелинейно. В первые десять минут оно увеличивается до 5.1 мас. %, при дальнейшем изменении продолжительности с 10 до 30 мин снижается до 1.7 мас. %. После 40 мин термообработки возрастает количество смол (6 мас. %) и кокса (1.4 мас. %), что обусловлено ускорением реакций конденсации. Согласно данным анализа фракционного состава, крекинг в течение 20 мин приводит к образованию более 83 мас. % выкипающих до 360 °С фракций. Увеличение продолжительности процесса до 30 мин приводит к снижению выхода дистиллята НК–200 °С (где НК – начало кипения) на 10 мас. %: в больших количествах образуются как низкомолекулярные соединения, входящие в состав газообразных про-

дуктов, так и компоненты фракции с интервалами кипения 200–360 °С.

Образование малых количеств асфальтенов и кокса (суммарно около 0.6 мас. % при 450 °С и 1.6 мас. % при 500 °С) свидетельствует о том, что реакции конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс протекают крайне медленно.

Установлено, что крекинг ПП окисления ВГ, в составе которых сконцентрированы окисленные производные серосодержащих и ароматических соединений (см. табл. 2), приводит к глубокой деструкции компонентов ПП с образованием газообразных продуктов и практически отсутствующих в исходном образце масел. Выход газа возрастает в 2–3 раза с увеличением как продолжительности, так и температуры процесса. В составе образовавшихся масел определяются дистиллятные фракции (суммарно от 35 до 49 мас. %). Однако если при 450 °С данные компоненты накапливаются в составе жидких продуктов при увеличении продолжительности крекинга с 10 до 30 мин, то при 500 °С, наоборот, их содержание в указанном интервале снижается, что в первую очередь обусловлено образованием большого количества низкомолекулярных газообразных компонентов.

Реакции конденсации по маршруту смолы → асфальтены → кокс из-за привнесенного в систему кислорода значительно ускоряются при увеличении как температуры, так и продолжительности процесса. Накопление асфальтенов вследствие конденсации смол при 450 °С наблюдается в течение 20 мин крекинга, тогда как при 500 °С – только в первые 10 мин. Дальнейшее изменение продолжительности процесса приводит к скачкообразному снижению содержания данных веществ и, соответственно, повышению выхода продуктов уплотнения. Всего на образование асфальтенов и кокса при температуре крекинга 450 °С и продолжительности 30 мин расходуется около 15 мас. % образца. Подъем температуры на 50 °С приводит к росту их суммарного содержания до 21 мас. %.

Выбор оптимальных условий крекинга неполярных и полярных продуктов ОВГ осуществлялся на основании материального баланса процесса (см. табл. 2), а также содержания дистиллятных фракций в жидких продуктах и степени их обессеривания.

Оптимальными условиями крекинга НП, при которых достигается глубокая деструкция компонентов масел без существенных потерь, обусловленных газо- и коксообразованием, являются температура 500 °С и продолжительность

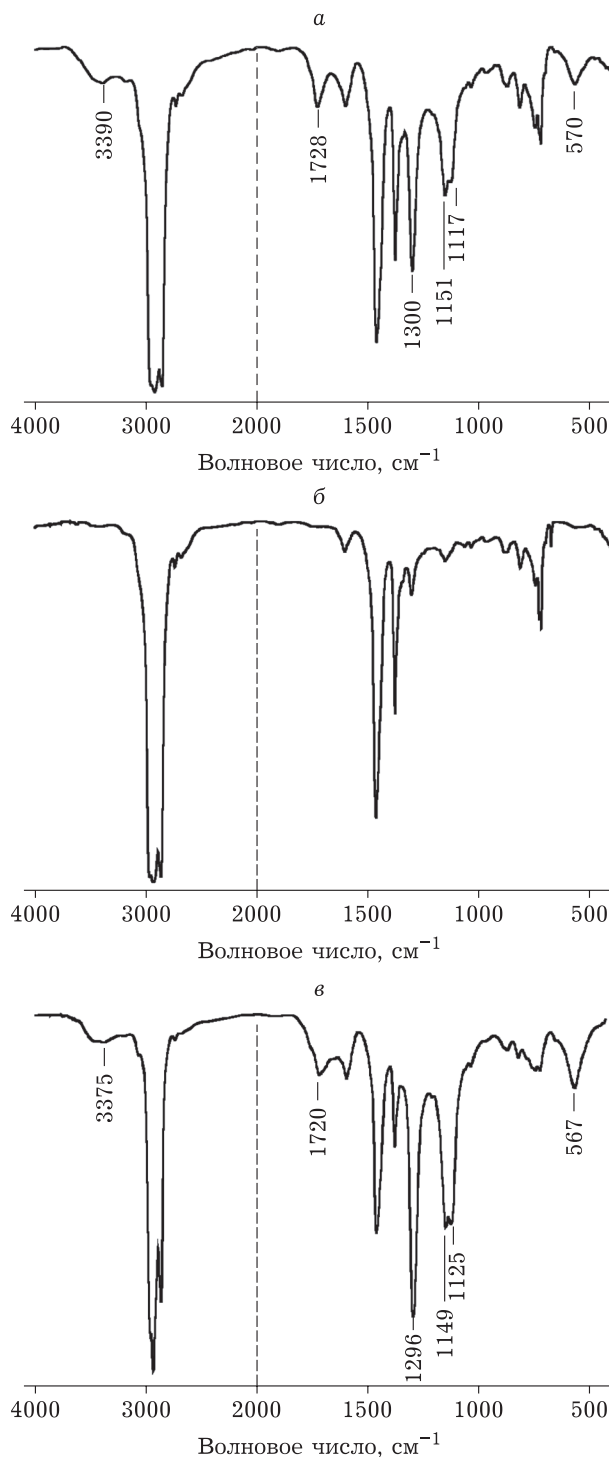


Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов: окисленного вакуумного газойля (ОВГ) (а); неполярных продуктов ОВГ (б); полярных продуктов ОВГ (в).

20 мин. При этом остаточное содержание серы в полученных образцах составляет 0.3 мас. %, что после нормирования на выход НП после ЖАХ соответствует значению 0.22 мас. %. Оптимальные условия термообработки ПП – температура процесса 450 °С и продолжительность

ТАБЛИЦА 3

Содержание серы в коксе, образовавшемся при крекинге полярных продуктов окисленного вакуумного газойля

Условия крекинга		S_K/S_K^* , мас. %
450 °С	30 мин	6.25/0.41
500 °С	30 мин	3.49/0.59

Примечание. S_K – содержание серы в коксе; S_K^* – содержание серы в коксе, нормированное на выход кокса.

ность 30 мин, при которых удается разрушить 3/4 содержащихся смол и смолоподобных продуктов окисления, получив около 50 мас. % отсутствующих в исходном образце дистиллятных фракций. Остаточное содержание серы в жидких продуктах крекинга не превышает 2.97 мас. % (0.76 мас. % после нормирования на выход ПП после ЖАХ).

Анализ продуктов уплотнения, образовавшихся при крекинге полярных компонентов окисленного вакуумного газойля

Одним из маршрутов удаления СС является их участие в реакциях конденсации с образова-

ТАБЛИЦА 4

Состав газообразных продуктов крекинга компонентов окисленного вакуумного газойля

Состав	Полярные продукты		Неполярные продукты
	Условия крекинга		
	450 °С, 30 мин	500 °С, 30 мин	500 °С, 40 мин
Содержание газа, отн. %			
H ₂	1.43	0.63	0.03
CO	0.94	0.00	0.08
CO ₂	36.38	28.42	5.27
CH ₄	29.85	38.26	45.85
C ₂ H ₆	16.75	16.98	24.86
C ₂ H ₄	0.04	0.04	0.13
C ₃ H ₈	8.63	9.46	15.71
C ₃ H ₆	0.15	0.15	0.37
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	2.61	2.82	4.16
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	1.73	1.68	1.85
C ₄ H ₈	0.10	0.00	0.00
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.69	0.77	0.86
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0.70	0.79	0.84
Содержание серы, мас. %			
S _r	0.58	0.65	н/о*

Примечание. S_r – содержание серы в газообразных продуктах (определяли по разности между ее содержанием в исходном образце и суммарным ее содержанием в коксе и жидком продукте: $S_r = S_0 - (S_{жп} + S_K)$).

* Не определяли.

нием продуктов уплотнения. Результаты определения содержания серы в коксе, образующемся при крекинге полярных компонентов ОВГ, для экспериментов с максимальным выходом кокса представлены в табл. 3.

Согласно полученным данным, при температуре процесса 450 °С в состав кокса попадает около 23 % от всей серы, сконцентрированной в составе ПП (0.41 из 1.75 мас. %), тогда как при 500 °С – 33 % (0.59 из 1.75 мас. %). Стоит подчеркнуть, что образующиеся в первом случае продукты уплотнения содержат в себе вдвое больше серы, чем после крекинга при 500 °С, при их меньшем выходе – 6.6 и 16.9 мас. % соответственно (см. табл. 2). Принимая во внимание этот факт, можно сделать вывод о том, что температуры 450 °С оказывается недостаточно для глубокой деструкции окисленных серосодержащих фрагментов компонентов ПП. В результате они в первую очередь вступают в реакции конденсации с образованием кокса. При 500 °С указанные структурные фрагменты преимущественно разрушаются с образованием газообразных продуктов.

Состав газообразных продуктов крекинга полярных и неполярных компонентов окисленного вакуумного газойля

В табл. 4 приведен состав газообразных продуктов крекинга НП и ПП окисленного ВГ в условиях, при которых получены максимальные их выходы. Представленные результаты позволяют провести оценку влияния температуры процесса и состава продуктов окисления (НП или ПП) на состав образующихся газов.

Основным компонентом газообразных продуктов крекинга НП, практически полностью состоящих из компонентов масел, является метан. Его содержание составляет около 46 отн. %. На долю этана и пропана суммарно приходится еще около 40 отн. % газа. Поскольку реакции дегидрирования в системе, состоящей преимущественно из насыщенных соединений, практически не протекают в отсутствие катализаторов, свободный водород в системе присутствует в следовых количествах (менее 0.03 отн. %). В следовых количествах обнаруживаются непредельные углеводороды – этилен и пропилен (суммарно менее 0.5 отн. %). Следует отметить, что выход диоксида углерода (CO₂) относительно высок. Такой результат, предположительно, обусловливается деструкцией выделенных в составе данной хроматографической фракции карбо-

нильных соединений, образовавшихся на стадии окисления.

Газообразные продукты термообработки ПП также преимущественно состоят из насыщенных углеводородов ряда C_1-C_3 . В составе газообразных компонентов преобладает CO_2 , который является продуктом деструкции окисленных углеводородных фрагментов. Повышение температуры процесса сопровождается увеличением содержания углеводородов, в частности метана. Доля CO_2 при этом снижается. Такое распределение наряду с общим возрастанием выхода газа (см. табл. 2) может быть обусловлено повышением глубины деструкции всех компонентов ПП и сопутствующим этому “разбавлением” газообразной смеси вследствие образования все больших количеств серосодержащих газов (содержание серы в газах увеличивается с 0.58 до 0.65 мас. %).

Влияние условий окисления и термообработки на качество продуктов крекинга вакуумного газойля

На основании представленных в настоящей работе результатов и опубликованных ранее исследований [20, 23] было проведено сравнение качества получаемых при различных вариантах крекинга продуктов. Сопоставлялись данные по материальному балансу крекинга каждого образца (исходный и окисленный ВГ, его полярные и неполярные компоненты – экспе-

рименты 1, 2 и 3 соответственно) в установленных опытным путем оптимальных условиях, по фракционному составу полученных жидких продуктов и содержанию серы в них. Материальный баланс отдельного крекинга НП и ПП был нормирован на их выходы после ЖАХ (см. табл. 2).

Продукты крекинга исходного ВГ в оптимальных условиях (500 °С, 60 мин) характеризуются высоким содержанием дистиллятных фракций – около 75 мас. % (рис. 2, а и б, эксперимент 1). Суммарный выход газа и продуктов уплотнения при этом составляет около 9 мас. % [20]. Остаточное содержание серы 1.89 мас. % соответствует степени сероудаления всего 6.4 отн. %.

После предварительной обработки избытком окислителя (см. рис. 2, а и б, эксперимент 2) термическая стабильность серосодержащих фрагментов компонентов ВГ существенно снижается. При аналогичной эксперименту 1 температуре процесса содержание серы в жидких продуктах крекинга уменьшается втрое уже после 30 мин термообработки, что соответствует степени удаления серы 66.8 %. Снижение выхода выкипающих до 360 °С фракций не превышает 1.5 мас. % [20].

Сравнение общего нормализованного материального баланса отдельного крекинга полярных и неполярных продуктов окисления ВГ, с учетом выходов НП и ПП после ЖАХ (см. рис. 2, а, эксперимент 3), с крекингом ОВГ без разделения компонентов (эксперимент 2) пока-

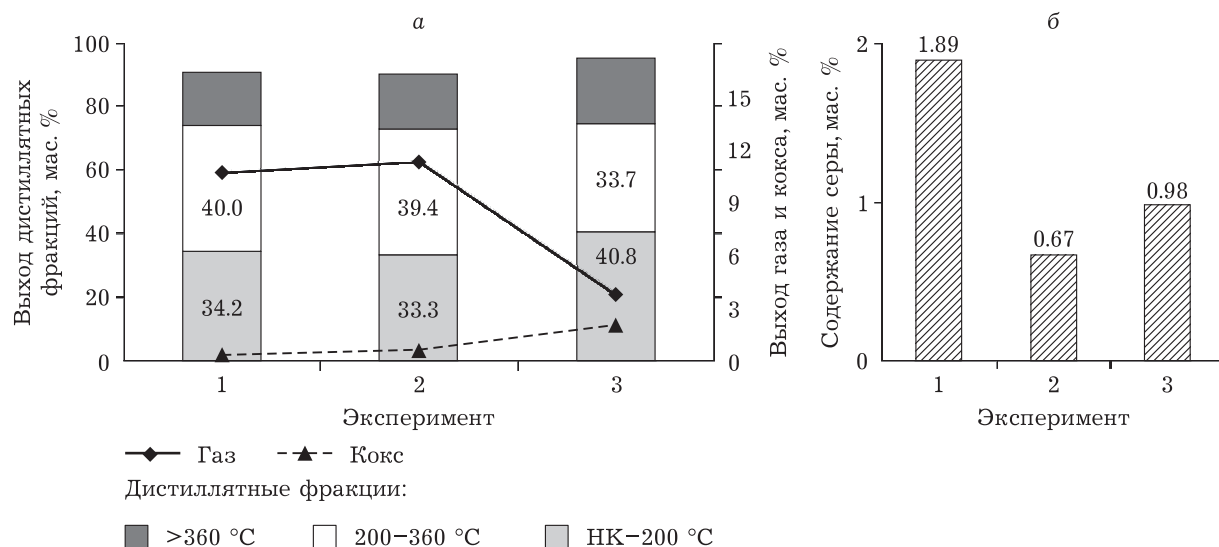


Рис. 2. а – Материальный баланс крекинга вакуумного газойля (ВГ) по продуктам (дистиллятные фракции, газ, кокс); б – содержание серы в полученных жидких продуктах. Условия экспериментов: 1 – крекинг исходного ВГ (500 °С, 60 мин); 2 – крекинг окисленного ВГ (500 °С, 30 мин); 3 – отдельный крекинг компонентов окисленного ВГ: неполярных продуктов (500 °С, 20 мин) и полярных продуктов (450 °С, 30 мин). НК – начало кипения.

зало, что главное преимущество отдельного крекинга заключается в изменении соотношения получаемых дистиллятов. Если в эксперименте 2 основным продуктом является фракция с интервалами кипения 200–360 °С (около 40 мас. %), то в эксперименте 3 в тех же количествах образуется фракция, выкипающая до 200 °С (см. рис. 2, а). Таким образом, предлагаемый подход позволяет исключить побочные взаимодействия между продуктами крекинга полярных и неполярных компонентов ОВГ и тем самым минимизировать потери образца.

Полученные данные позволяют выявить следующую закономерность: чем ниже выход образующихся при крекинге газообразных продуктов, тем ниже и степень обессеривания образцов.

Общее остаточное содержание серы в жидких продуктах из эксперимента 3 (см. рис. 2, б) при отдельном крекинге превышает соответствующие показатели для продуктов термообработки ОВГ (эксперимент 2) в полтора раза (0.98 и 0.67 мас. % соответственно). Подобный результат указывает на то, что большая глубина деструкции высокомолекулярных СС достигается при крекинге ОВГ.

Таким образом, представленные выше результаты подтверждают эффективность сочетания окислительной обработки с последующим термическим воздействием как самостоятельного метода получения из ВГ дистиллятов, подходящих для дальнейшего облагораживания, так и дополнительного процесса к распространенным в промышленности способам облагораживания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в выделенных при помощи жидкостно-адсорбционной хроматографии ПП окисления ВГ удается сконцентрировать окисленные производные, в частности, серосодержащих соединений.

Установлено, что термообработка фракции НП в оптимальных условиях позволяет получить жидкий продукт с содержанием серы менее 0.3 мас. % и достичь выхода 85 мас. % для фракций, выкипающих до 360 °С. При крекинге ПП окисления глубина обессеривания составляет 50 %, а доля выкипающих до 360 °С дистиллятов, отсутствующих в исходном образце, – около 50 мас. %.

Температурный режим крекинга ПП окисления определяет маршрут удаления серы: при температуре 450 °С серосодержащие фрагмен-

ты накапливаются в составе кокса, тогда как при 500 °С преимущественно подвергаются деструкции с образованием компонентов газа.

Отдельная термообработка неполярных и полярных продуктов ОВГ позволяет минимизировать потери, обусловленные газообразованием, благодаря исключению побочных взаимодействий между компонентами. Кроме того, варьирование условий крекинга позволяет регулировать глубину деструкции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWRN-2021-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Отчет по реализации целей и задач Минприроды России за первое полугодие 2021 года [Электронный ресурс]. URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/2021_god/otchet_po_realizatsii_tseley_i_zadach_minprirody_rossii_za_pervoe_polugodie_2021_goda/ (дата обращения: 31.10.2023).
- 2 Kaminski T., Husein M. M. Thermal cracking of atmospheric residue versus vacuum residue // *Fuel Process. Technol.* 2018. Vol. 181. P. 331–339.
- 3 Rana M. S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J. A. I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua // *Fuel*. 2007. Vol. 86, No. 9. P. 1216–1231.
- 4 Guillemant J., Berlioz-Barbier A., Chainet F., Oliveira L. P. de, Lacoue-Nègre M., Joly J.-F., Duponchel L. Sulfur compounds characterization using FT-ICR MS: towards a better comprehension of vacuum gas oils hydrodesulfurization process // *Fuel Process. Technol.* 2020. Vol. 210. Art. 106529.
- 5 Ahmadian M., Anbia M. Oxidative desulfurization of liquid fuels using polyoxometalate-based catalysts: a review // *Energy Fuels*. 2021. Vol. 35, No. 13. P. 10347–10373.
- 6 Li J., Yang Z., Li S., Jin Q., Zhao J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid catalysts // *J. Ind. Eng. Chem.* 2020. Vol. 82. P. 1–16.
- 7 Taghizadeh M., Mehrvarz E., Taghipour A. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review // *Rev. Chem. Eng.* 2020. Vol. 36, No. 7. P. 831–858.
- 8 Vedachalam S., Dalai A. K. Hydrotreating and oxidative desulfurization of heavy fuel oil into low sulfur marine fuel over dual function NiMo/γ-Al₂O₃ catalyst // *Catal. Today*. 2023. Vol. 407. P. 165–171.
- 9 Fan J., Saxena S., Xiao C., Mei J., Wang G., Chen A., Zhang W., Li H., Duan A., Roberts W. L. Molecular characteristics of sulfur compounds in oxidative desulfurization for heavy fuel oil based on APPI FT-ICR MS analysis // *Catal. Today*. 2022. Vol. 404. P. 262–268.
- 10 Adhami M., Movahedirad S., Sobati M. A. Oxidative desulfurization of fuels using gaseous oxidants: a review // *J. Sulfur Chem.* 2022. Vol. 43, No. 6. P. 685–712.
- 11 Mirshafiee F., Movahedirad S., Sobati M. A., Alaei R., Zarei S., Sargazi H. Current status and future prospects of oxidative desulfurization of naphtha: a review // *Process Saf. Environ. Prot.* 2023. Vol. 170. P. 54–75.

- 12 Yang W., Guo G., Mei Z., Yu Y. Deep oxidative desulfurization of model fuels catalysed by immobilized ionic liquid on MIL-100(Fe) // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, No. 38. P. 21804–21809.
- 13 Поликарпова П. Д. Окислительные превращения сернистых соединений нефтяных фракций в присутствии жидко- и твердофазных каталитических систем, содержащих молибден, вольфрам и ванадий : дис. ... канд. хим. наук. М., 2019. 122 с.
- 14 Zannikos F., Lois E., Stournas S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction // *Fuel Process. Technol.* 1995. Vol. 42, No. 1. P. 35–45.
- 15 Rajendran A., Cui T.-Y., Fan H.-X., Yang Z.-F., Feng J., Li W.-Y. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment // *J. Mater. Chem. A.* 2020. Vol. 8. P. 2246–2285.
- 16 Javadli R., Klerk A. de. Desulfurization of heavy oil // *Appl. Petrochem. Res.* 2012. Vol. 1. P. 3–19.
- 17 Block E. *Reactions of Organosulfur Compounds*. New York: Academic Press, 1978. 336 p.
- 18 Akopyan A. V., Domashkin A. A., Polikarpova P. D., Tarakanova A. V., Anisimov A. V., Karakhanov E. A. Peroxide-assisted oxidative desulfurization of nonhydrotreated vacuum gas oil // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2018. Vol. 52, No. 5. P. 894–897.
- 19 Weh R., Klerk A. de. Thermochemistry of sulfones relevant to oxidative desulfurization // *Energy Fuels.* 2017. Vol. 31, No. 6. P. 6607–6614.
- 20 Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60, № 3. С. 377–383.
- 21 Акопян А. В., Плотников Д. А., Поликарпова П. Д., Кедало А. А., Егазьянц С. В., Анисимов А. В., Караханов Э. А. Глубокая очистка вакуумного газойля методом окислительного обессеривания // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59, № 5. С. 524–528.
- 22 Jalali M. R., Sobati M. A. Intensification of oxidative desulfurization of gas oil by ultrasound irradiation: optimization using Box-Behnken design (BBD) // *Appl. Therm. Eng.* 2017. Vol. 111. P. 1158–1170.
- 23 Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б., Головкин А. К. Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2018. Т. 329, № 11. С. 52–60.