

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Свириденко Юлия Александровна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
КОМПОНЕНТОВ ОКИСЛЕННОГО ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

1.4.12 – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
канд. хим. наук
Е. Б. Кривцов

Томск-2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	8
1.1 Общие представления о вакуумном газойле	9
1.2 Промышленная переработка вакуумного газойля. Гидрогенизационные процессы	15
1.2.1 Гидроочистка	16
1.2.2 Гидрокрекинг	19
1.3 Окислительное обессеривание	23
Используемые для обессеривания окислительные системы	24
Влияние условий окисления на глубину обессеривания	27
Катализаторы окислительного обессеривания	28
Новые подходы в окислительном обессеривании	30
Окислительное обессеривание реальных объектов	30
Применение окисления для предварительной химической модификации сырья	32
Заключение	33
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Характеристика объекта исследования	35
2.2 Окислительная обработка вакуумного газойля	36
2.2.1 Окисление вакуумного газойля	36
2.2.2 Адсорбционное удаление продуктов окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля	38
2.2.3 Нарботка полярных и неполярных компонентов окисленного вакуумного газойля	38
2.3 Крекинг вакуумного газойля	38
2.3.1 Крекинг исходного вакуумного газойля	39
2.3.2 Крекинг предварительно окисленного вакуумного газойля	39
2.3.3 Крекинг неполярных и полярных компонентов окисленного вакуумного газойля	40
2.4 Физико-химические методы исследования	40
ГЛАВА 3. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ	49
3.1 Окислительная модификация вакуумного газойля	49
3.1.1 Подбор оптимальных условий адсорбционного разделения компонентов вакуумного газойля	49
3.1.2 Подбор оптимальных условий окисления вакуумного газойля	49
3.1.3 Состав неполярных продуктов окисления вакуумного газойля	54
3.1.4 Изменение группового состава масел неполярных продуктов окисления вакуумного газойля	58

Заключение	64
3.2 Обессеривание вакуумного газойля, сочетающее окисление и последующую термическую обработку	64
3.2.1 Состав продуктов крекинга исходного вакуумного газойля	64
3.2.2 Состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля	67
3.2.3 Анализ жидких продуктов крекинга исходного и окисленного вакуумного газойля	70
3.2.2.1 Закономерности изменения состава сероароматических соединений	70
3.2.2.2 Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов	73
3.2.4 Состав газообразных продуктов крекинга исходного и окисленного вакуумного газойля	83
3.2.5 Анализ продуктов уплотнения крекинга окисленного вакуумного газойля	84
Заключение	85
3.3. Раздельный крекинг компонентов окисленного вакуумного газойля	86
3.3.1 Состав продуктов крекинга фракций ОВГ	87
3.3.2 Анализ жидких продуктов крекинга	90
3.3.2.1 Закономерности изменения состава сероароматических соединений	90
3.3.2.2 Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов продуктов крекинга полярных компонентов	91
3.3.3 Состав газообразных продуктов крекинга фракций ОВГ	95
3.3.4 Анализ продуктов уплотнения крекинга полярной фракции ОВГ	96
Заключение	97
3.4. Влияние предварительного окисления на кинетику термических превращений сероароматических соединений вакуумного газойля	98
3.4.1 Влияние условий окисления и термообработки на качество продуктов крекинга вакуумного газойля	98
3.4.2 Кинетика образования и расходования сероароматических соединений при крекинге вакуумного газойля до и после окисления.	101
Заключение	111
ВЫВОДЫ	112
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Из отчета по реализации целей и задач Минприроды России за первое полугодие 2021 года следует, что в результате геологоразведочных работ на государственный баланс полезных ископаемых за шесть месяцев было поставлено шесть месторождений, из которых пять относятся к «очень мелким» (Приволжский Федеральный округ) и одно к «мелким» (Ханты-Мансийский автономный округ). Общий прирост запасов жидких углеводородов составил всего 26,4 млн. т., при объеме добычи нефти и газового конденсата за тот же период 255,1 млн. т. [1]. Таким образом, истощение нефтяных запасов России за последние три года ускорилося практически вдвое. Складывающаяся ситуация определяет необходимость более рациональной переработки добываемого нефтяного сырья.

Средняя глубина переработки нефти в России по итогам 2020 года составила 84,4 %, против 83,1 % в 2019 году, тогда как предполагается достичь уровня в 90-91 %. Низкая глубина переработки свойственна в основном предприятиям с высоким объёмом производства топочного мазута и вакуумного газойля. Увеличение данного показателя возможно только при широком использовании вторичных процессов, развитие которых позволит получать дополнительные количества ценных для промышленности продуктов.

Кроме того, вызовом современной нефтеперерабатывающей промышленности является снижение негативного влияния всей отрасли на здоровье человека и окружающую среду в целом. Первоочередное решение данной проблемы заключается в строгом нормировании содержания серы в товарном топливе, в соответствии с которым на территории РФ с 2016 года действует экологический стандарт ЕВРО-5, регламентирующий этот показатель на уровне 10 ppm.

Вышеуказанное обуславливает интерес исследователей к разработке способов переработки тяжелого сырья (в частности, вакуумного газойля), сочетающих эффективное удаление серосодержащих соединений с получением ценных дистиллятных фракций.

В настоящее время вакуумный газойль является основным сырьем таких процессов как каталитический крекинг и гидрокрекинг. Как известно, серосодержащие соединения вакуумного газойля представлены, главным образом, дибензотиофеном, бензонафтодиофеном и их алкилпроизводными [2], которые, согласно [3], лучше всего подходят для изучения механизмов протекающих при переработке взаимодействий, а также отражают эффективность применяющихся каталитических систем. Добиться полного удаления данных соединений в ходе гидрокаталитического облагораживания не удастся ни при «жестких» рабочих условиях

(высоких температуре и давлении), ни за счет увеличения количества используемых катализаторов. Кроме того, такая переработка требует значительных капиталовложений.

Перспективным методом переработки тяжелого высокосернистого углеводородного сырья является окислительное обессеривание, в котором реакционная способность дибензо- и бензонафтотиофенов оказывается выше, чем в широко распространенных водородных процессах. При этом серосодержащие соединения окисляются до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, которые впоследствии можно легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно отличаются от свойств углеводородов, составляющих основу нефтяных топлив. Кроме того, при окислении атома серы связь C-S становится менее прочной и легче поддается деструкции при температурной обработке. Поэтому особый практический интерес представляет комбинирование предварительной окислительной модификации с термообработкой, поскольку позволит эффективно удалять полиароматические сернистые соединения вакуумного газойля и получать большие количества дистиллятных фракций.

Целью диссертационной работы являлось установление концентрационных и кинетических зависимостей образования и расходования сероароматических соединений ряда тиофена при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- подобрать оптимальные условия окисления серосодержащих соединений вакуумного газойля и адсорбционного разделения полученных продуктов на полярные и неполярные компоненты;
- изучить влияние предварительного окисления на состав продуктов крекинга и глубину обессеривания вакуумного газойля;
- установить закономерности изменения термической стабильности высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля после окислительной обработки,
- рассчитать константы скоростей образования и расходования тиофена, бензо- и дибензотиофена, а также их алкилпроизводных при крекинге вакуумного газойля до и после окисления.

Основные положения, выносимые на защиту:

- 1) Зависимость степени обессеривания вакуумного газойля от условий окисления;
- 2) Влияние условий крекинга на превращения высокомолекулярных серосодержащих компонентов предварительно окисленного вакуумного газойля;
- 3) Кинетические параметры реакций образования и расходования тиофена, бензо-, дибензотиофена и их производных в процессе крекинга предварительно окисленного вакуумного газойля.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- получены данные о закономерностях превращений серосодержащих компонентов вакуумных дистиллятов в комбинированных окислительных процессах переработки;
- установлены закономерности термических превращений продуктов окисления серосодержащих компонентов в отсутствие побочных взаимодействий с неполярными компонентами вакуумного газойля;
- получены данные о скоростях образования тиофенов, бензо- и дибензотиофенов из высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля и продуктов их окисления в процессе крекинга.

Практическая значимость работы. Полученные результаты о влиянии предварительного окисления смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты на термическую стабильность компонентов вакуумного газойля могут послужить научной основой для создания технологий переработки вакуумных дистиллятов, комбинирующих предварительное окисление с термической обработкой. Также предварительную окислительную модификацию сырья можно использовать в качестве дополнительного этапа к гидрокаталитическим процессам. Оптимизировать промышленные схемы переработки вакуумных дистиллятов позволят данные о распределении сероароматических соединений ряда тиофена в жидких продуктах крекинга окисленного вакуумного газойля, а также расчет кинетических параметров реакций их образования и расходования. Реализация подобных комбинированных процессов обеспечит более рациональный подход к переработке тяжелого углеводородного сырья.

Практическая значимость работы подтверждается патентом на изобретение № 2722103 от 15.11.2019 г. (заявка на патент РФ № 2019136845 от 15.11.2019 г.) «Способ переработки вакуумного газойля».

Достоверность сформулированных в диссертации положений и выводов подтверждается большим объемом непротиворечивых экспериментальных данных, полученных с использованием комплекса современных методов исследования (рентгенофлуоресцентный метод определения содержания серы, ИК-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия и др.) на поверенном сертифицированном оборудовании.

Апробация работы. Основные результаты и положения работы докладывались на научных форумах и конференциях: XXI, XXII и XXIV Международных научных симпозиумах студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2017 г., 2018 г., 2020 г.); X Международной конференции «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» (Томск, 2018 г.); VII Международной научно-

технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2018 г.); VIII Всероссийской конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2019 г.), VI Всероссийской научной молодёжной школе-конференции Химия под знаком СИГМА (Омск, 2020).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 15 работ, в том числе 1 патент, 3 статьи в российских журналах, включенных в перечень ВАК, 2 статьи в журналах, входящих в международные реферативные базы данных, материалы 9 докладов и тезисов в трудах международных и российских конференций.

Личный вклад автора. Автор принимала участие во всех этапах выполнения работы: провела анализ и систематизацию приведенных в отечественной и зарубежной литературе данных, участвовала в постановке цели и задач исследования, планировании и выполнении экспериментальной части работы, в интерпретации и обработке полученных результатов. Представляла материалы исследования в форме устных докладов на конференциях различного уровня, а также участвовала в подготовке статей по теме исследования для публикации в научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и обзора литературы по теме исследования, включающего 137 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 33 рисунка и 38 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

По данным Международного энергетического агентства, глобальные потребности в энергоресурсах к 2040 году увеличатся на 30%, что обусловлено в основном динамичным развитием Китая и Индии [4]. Несмотря на то, что основным трендом развития энергетической отрасли является применение возобновляемых источников энергии, ведущее место среди всех ресурсов по-прежнему занимают нефть и природный газ. Поэтому, снижение негативного влияния нефтяной промышленности на экологию и здоровье человека является одним из главных вызовов современности.

Необходимость удаления серы как наиболее распространенного в нефтепродуктах гетероэлемента обуславливается целым рядом факторов [5, 6]:

- при сжигании серосодержащего топлива образуется диоксид серы, что приводит к образованию сульфатного аэрозоля, который попадая в легкие вызывает множественные респираторные заболевания;
- взаимодействие продуктов горения серосодержащих соединений с влагой воздуха приводит к выпадению кислотных дождей;
- сераорганические соединения дезактивируют катализаторы нефтепереработки и каталитические нейтрализаторы (конвертеры) контроля выхлопных газов автомобилей;
- образующиеся при переработке сероводород и диоксид серы являются коррозионно-активными соединениями, что негативно влияет на оборудование (переработка низкосернистого сырья значительно меньше повреждает аппараты и снижает стоимость всего процесса переработки в целом).

Согласно литературным данным [7] содержание сераорганических соединений (СС) в нефтяных фракциях имеет следующее распределение:

- Бензиновая и керосиновая фракция: *меркаптаны, сульфиды или тиоэфирсы, дисульфиды, тиофен (Т) и его алкильные производные;*
- Тяжелая нефтя, средний дистиллят: *бензотиофен (БТ) и его алкильные производные;*
- Дизельная фракция, средний дистиллят: *алкильные производные бензо- и дибензотиофена, дибензотиофен (ДБТ);*
- Мазут и продукты его перегонки: *полициклические соединения серы – дибензотиофен, бензонафтотиофен (БНТ), фенантро[4,5-*b,c,d*]тиофен и их алкильные производные.*

Таким образом, по мере повышения температуры кипения нефтяных дистиллятов усложняется структура входящих в их состав серосодержащих соединений – увеличивается число ароматических колец и алкильных заместителей.

В литературе приводится несколько классификаций способов обессеривания сырья. В зависимости от преобразований, которые претерпевают сераорганические соединения (разложение, отделение без разложения, отделение и последующее разложение), все процессы переработки можно разделить на три группы. К первой относят традиционное гидрообессеривание – гидрокрекинг (ГК) и гидроочистку (ГО), при которых СС разлагаются с образованием сероводорода и соответствующих углеводородов. В методах второй группы селективное удаление СС достигается при помощи химической модификации. К третьей группе относятся комбинированные технологии, включающие селективное удаление серосодержащих соединений с последующим термическим или каталитическим разложением [8].

В зависимости от того, используется ли при обессеривании водород, выделяют водородные (гидрогенизационные) и безводородные процессы [5, 9, 10]. Подходы, в которых удаление серы достигается в отсутствие водорода, включают экстракцию, окисление, адсорбционную очистку, биодесульфуризацию и др. Среди перечисленных способов наиболее перспективным процессом видится окисление благодаря его высокой эффективности в удалении полиароматических серосодержащих соединений в мягких условиях.

1.1 Общие представления о вакуумном газойле

Вакуумный газойль (ВГ) – тяжелая фракция нефти, получаемая перегонкой мазута при давлении 10-15 кПа (0,09-0,15 атм) в количествах до 20-30 % мас. в пересчете на исходную нефть [11-13]. Имеет следующие физико-химические характеристики: плотность при 15 °С в пределах 873,4-953,3 кг/м³, при 20 °С – 860-950 кг/м³, температуру текучести 19 °С, температуру вспышки 100-150 °С, температуру самовоспламенения 350 °С и коксуемость около 0,4. Для вакуумного газойля, предназначенного для поставки на экспорт и в народное хозяйство, технической документацией [14] также нормируются такие показатели как массовая доля серы (не более 3% мас.), кинематическая вязкость (не более 60 мм²/с), концентрация ванадия (не более 5 мг/кг). По степени воздействия на организм человека ВГ относится к четвертому классу опасности, т.е. является малоопасным продуктом, оказывающим слабое токсическое и канцерогенное воздействие [15].

В общем случае вакуумный газойль представляет собой парафинистое, относительно смолистое и сернистое сырье темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком. Начало его кипения составляет около 360 °С, конец – 500 °С, что соответствует углеводородам C₁₆-C₅₀.

Качественная и количественная характеристика как индивидуальных, так и отдельных групп соединений тяжелых нефтяных фракций являются важной исследовательской задачей. Эта информация критически важна для решения ряда проблем, связанных с транспортировкой и хранением нефтепродуктов, разработкой устойчивых активных катализаторов и оптимизацией кинетики промышленных гидрогенизационных процессов переработки. Поскольку количество изомеров углеводородов увеличивается экспоненциально с числом атомов углерода, обычными аналитическими методами удовлетворительных необходимых данных получить не удастся. Например, анализу качественного состава нефтепродуктов методом масс-спектрометрии препятствует конкурентная ионизация [16]. Для решения данной проблемы требуется комплексный подход с привлечением методов, обладающих высокой разрешающей способностью [17].

В последнее время для анализа средних и тяжелых дистиллятов нефти все чаще используются такие методы как масс-спектрометрия высокого разрешения с ионно-циклотронным резонансом с преобразованием Фурье (FT-ICR-MS) [18-20] и двумерная газовая хроматография (GC-GC) [21-22]. Успехи последней стали прорывными в исследовании качественного состава тяжелых нефтепродуктов.

Авторами [23] проведена оптимизация двумерной газовой хроматографии для высокотемпературного применения – разработан метод HT-2D-GC. Подбор свойств колонки и рабочих условий позволил исследовать углеводороды (УВ) вакуумного газойля с числом атомов углерода до 60. В Таблице 1 представлены результаты определения группового состава ВГ, полученные при помощи жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и высокотемпературной двумерной газовой хроматографии. Данные HT-2D-GC хорошо согласуются с указанными стандартными методами.

Таблица 1 – Групповой состав вакуумного газойля

	1	2	3
Насыщенные УВ	50.3 ± 0.6	50.0 ± 1.1	47.8 ± 1.5
Моноароматические УВ	49.7 ± 0.5	11.4 ± 0.5	15.1 ± 0.8
Биароматические УВ		13.9 ± 0.5	14.8 ± 0.3
Триароматические УВ		11.2 ± 0.5	10.6 ± 0.2
Тетраароматические УВ		13.5 ± 0.5	11.7 ± 0.5

1 – жидкостная хроматография, 2 – масс-спектрометрия, 3 – высокотемпературная двумерная газовая хроматография

Высокотемпературная двумерная газовая хроматография предлагается для элюирования линейных алканов до C₆₈ и высокоароматических углеводородов. Оказывается возможным

определение, например, коронена – симметричного ароматического полициклического углеводорода состава $C_{24}H_{12}$, содержащего шесть ароматических колец [24].

Исследования указывают, что для получения удовлетворительной информации о составе нефтепродуктов важно фракционирование образцов [25]. Благодаря предшествующему применению HT-2D-GC разделению жидкостно-адсорбционной хроматографией (LC) удалось провести количественную оценку содержания тяжелых насыщенных соединений вакуумного газойля, в том числе изопарафинов и нафтенов [26]. Предварительное хроматографическое разделение позволило снизить соэлюирование полинафтеновых и моноароматических углеводородов. Применимость данной методики была подтверждена для более чем десяти образцов вакуумного газойля различного происхождения.

Высокую эффективность продемонстрировало сочетание с двумерной газовой хроматографией методов сверхкритической флюидной хроматографии – SFC-GC-GC [27]. Применение такой комбинации для анализа вакуумного газойля описывается в [17]. Благодаря SFC-разделению была решена характерная проблема обычной высокотемпературной двумерной газовой хроматографии – низкая селективность разделения соединений по типу группы. Сравнение результатов методов HT-2D-GC и SFC-GC-GC представлено в Таблице 2. Для насыщенных соединений такое фракционирование обеспечивает селективность и по количеству атомов углерода, и по количеству нафтеновых колец – установлено количественное содержание н- и изо-алканов, нафтенов с числом колец от одного до пяти. Лучшее разделение по числу ароматических колец достигнуто и для ненасыщенных соединений. Также удалось выделить в отдельную фракцию полярные компоненты вакуумного газойля, что невозможно при применении метода GC-GC. Таким образом, была выполнена полная количественная оценка содержания насыщенных и ненасыщенных соединений ВГ. При этом гетероатомные соединения, включая серосодержащие, обнаружены в составе полярной фракции.

Таблица 2 – Групповой состав вакуумного газойля

Тип соединений	1	2
Парафины	$47,8 \pm 2,2$	$22,4 \pm 2,6$
Мононафтеновые УВ		$16,6 \pm 2,2$
Би- и триннафтеновые УВ		$8,3 \pm 0,8$
Тетранафтеновые УВ		$2,9 \pm 0,5$
Пентанафтеновые УВ		$1,7 \pm 0,5$
Моноароматические УВ	$15,1 \pm 1,1$	$11,3 \pm 0,2$
Биароматические УВ	$14,8 \pm 0,6$	$10,9 \pm 1,0$
Триароматические УВ	$10,6 \pm 0,5$	$12,3 \pm 0,6$
Тетраароматические УВ	$11,7 \pm 0,7$	$8,1 \pm 1,3$
Смоли/полярные соединения	0,0	$5,4 \pm 1,6$

1 – HT-2D-GC, высокотемпературная двумерная газовая хроматография; 2 – SFC-GC-GC, сверхкритическая флюидная хроматография с двумерной газовой хроматографией

Современные работы направлены на дальнейшее совершенствование аппаратного оформления высокотемпературной двумерной газовой хроматографии с целью более точного определения количественного содержания каждой группы углеводородов [28].

Подробное полуколичественное описание полиароматических углеводородов (ПАУ) вакуумного газойля получено с помощью трехмерного автономного аналитического подхода, основанного на комбинировании центробежной распределительной хроматографии (СРС), сверхкритической флюидной хроматографии (SFC) и масс-спектрометрии высокого разрешения (HR-MS) [29, 30]. Эта специальная методология позволила провести определение ПАУ, содержащих более 12 двойных связей.

Для модернизации промышленных процессов гидрообессеривания необходимо знать распределение и кинетику взаимодействий серосодержащих соединений. Подробную информацию о составе СС светлых дистиллятов легко можно получить при помощи газовой хроматографии с применением сероселективного детектора и жидкостной либо газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией. Применение данных методов для идентификации и количественного определения серосодержащих соединений высококипящих дистиллятов осложнено по ряду причин [31]:

- структура серосодержащих соединений усложняется с увеличением температуры кипения фракции;
- полициклические ароматические соединения серы очень похожи по своим физико-химическим свойствам и структуре (размеру колец, структуре заместителей) на полициклические ароматические углеводороды, присутствующие в тяжелых фракциях в гораздо больших концентрациях;
- алкильные группы ароматических серосодержащих соединений чаще всего имеют разветвленную структуру, что создает стерические затруднения.

Авторами работы [31] исследована неполярная фракция вакуумного газойля (S_o – 2,45 % мас.), в которой удалось сконцентрировать 73 % общей серы. Определение серосодержащих соединений проводилось при помощи сероселективной лигандообменной хроматографии в сочетании с разделением компонентов по числу ароматических колец методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Далее проводилась идентификация соединений методом капиллярной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. В результате было определено более ста серосодержащих соединений различной структуры. Основными формами СС рассматриваемой фракции являются алкилбензо[b]тиофен с 2÷16 алкильными атомами углерода, а также замещенные дибензо[b,d]тиофены, бензонафтотиофены и фенантро[4,5-b,c,d]тиофены. Соединения полярной фракции не рассматривались (Рисунок 1).

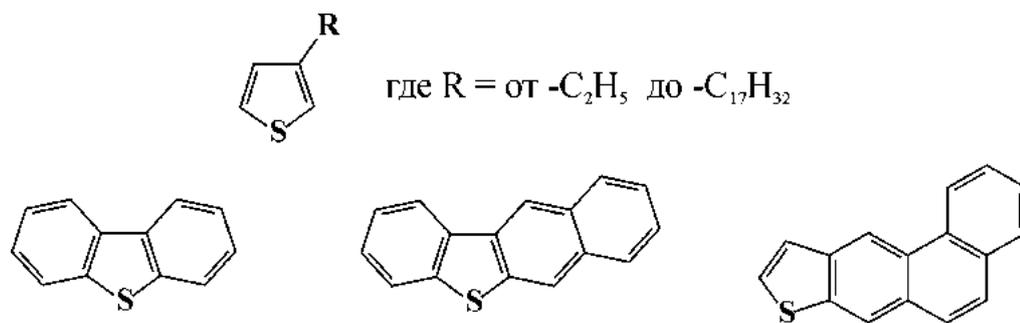


Рисунок 1 – Основные типы серосодержащих соединений вакуумного газойля [31]

Применение метода газожидкостной хроматографии с использованием хемилюминесцентного сероселективного детектора (GC-FID-SCD) позволило идентифицировать в составе вакуумного газойля дибензотиофен, бензонафтотиофен и их алкильные производные [32], что согласуется с приведенными выше результатами. Авторы добились хорошего разрешения метил-, диметил- и триметилдибензотиофенов, бензонафтотиофена и его метильных и диметильных производных (Рисунок 2). Определение индивидуальных триметилбензонафтотиофенов и их высших производных выполнить не удалось, поскольку для этого требуется увеличить рабочую температуру хроматографической колонки приблизительно на $25\text{ }^\circ\text{C}$.

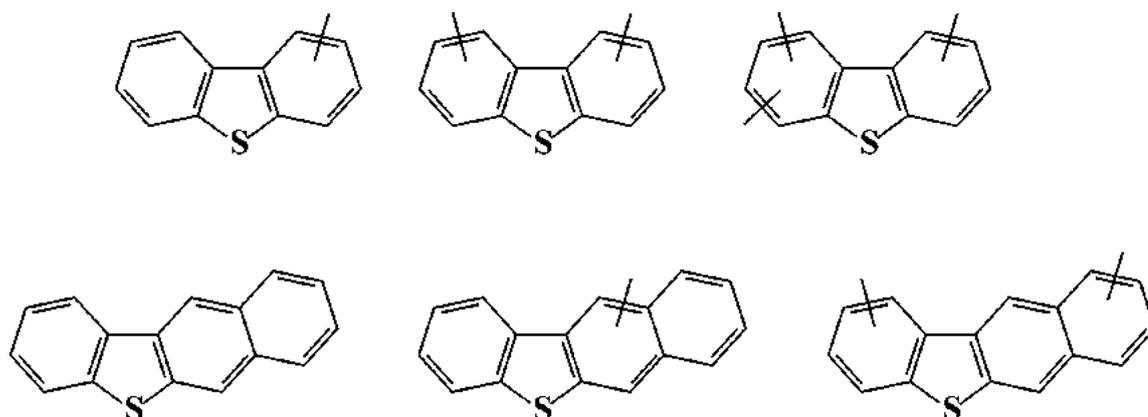


Рисунок 2 – Основные типы серосодержащих соединений вакуумного газойля [32]

Инновационным методом характеристики вакуумного газойля является масс-спектрометрия высокого разрешения с ионно-циклотронным резонансом с преобразованием Фурье, позволяющая получить информацию об ароматичности и числе атомов углерода химически малоактивных в условиях гидропроцессов серосодержащих молекул [18, 33]. Сверхвысокое разрешение и точность определения молекулярной массы иона позволяют интерпретировать практически каждый пик масс-спектра нефтепродукта. Для характеристики сложных нефтяных объектов без фрагментации возможно сочетание FT-ICR-MS с такими методами ионизации, как, низковольтная ионизация электронным ударом, ионизация электрораспылением, химическая ионизация при атмосферном давлении [34] и др.

Использование метода FT-ICR-MS в работе [35] позволило идентифицировать 778 индивидуальных соединений вакуумного газойля, содержащих один атом серы и от 17 (например, $C_{17}H_{19}S_1$) до 48 (например, $C_{48}H_{74}S_1$) атомов углерода. Количество двойных связей в каждой молекуле при этом варьируется от 2 до 24. Предположительно, таким структурным параметрам соответствует тиофен с семью ароматическими кольцами, где остальные атомы углерода находятся в алкильных заместителях колец. Также идентифицировано 494 индивидуальных соединений с двумя атомами серы, содержащих от 14 (например, $C_{14}H_{23}S_2$) до 43 (например, $C_{43}H_{64}S_2$) атомов углерода. Двойных связей в указанных соединениях определяется от 7 до 24. Одним из возможных соединений с восьмью двойными связями может быть структура, содержащая два тиофеновых кольца и одно бензольное кольцо. Авторы отмечают, что ароматичность соединений с двумя атомами серы выше, чем у структур, включающих один такой атом. Кроме того, было обнаружено 59 соединений, содержащих три атома серы и атомов углерода от 20 (например, $C_{20}H_{19}S_3$) до 41 (например, $C_{41}H_{61}S_3$).

Количественное определение содержания отдельных типов серы играет важную роль в оценке рентабельности переработки сырья. В работе [36] освещен подход к разработке метода количественной и качественной оценки серосодержащих соединений вакуумного газойля, сочетающий эксперименты одномерной и двумерной газовой хроматографии с хемилюминесцентным сероселективным детектором и времяпролетной масс-спектрометрии. Совокупные данные позволили установить массовую концентрацию всех типов ароматических серосодержащих соединений – тиофенов, нафтенотиофенов (НТ), бензотиофенов, нафтенобензотиофенов (НБТ), дибензотиофенов, нафтенодибензотиофенов (НДБТ) и бензонафтенотиофенов и динафтенотиофенов (ДНТ) – вакуумного газойля с содержанием серы 2,41 % мас. (Рисунок 3).

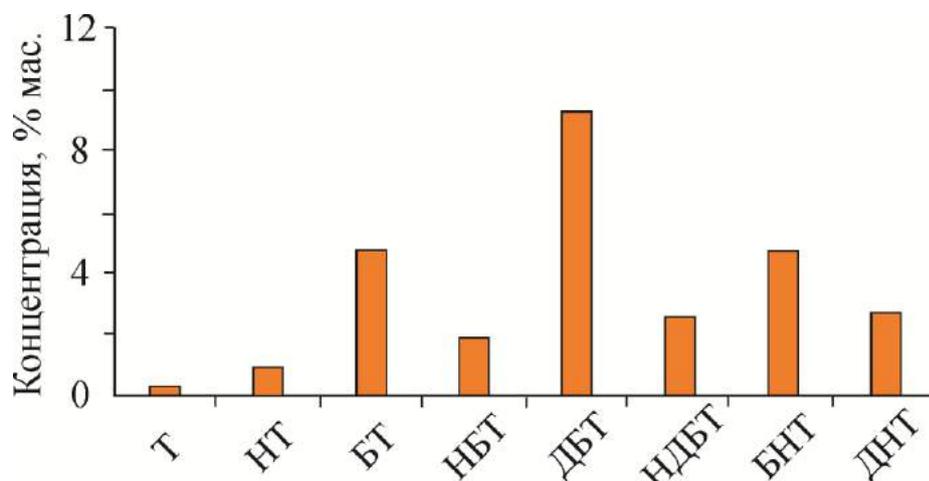


Рисунок 3 – Концентрация серосодержащих соединений вакуумного газойля [36]

Для оптимизации способов переработки тяжелого нефтяного сырья также необходима всесторонняя характеристика азотсодержащих соединений, являющихся ядами катализаторов.

Согласно [37], азотсодержащие соединения вакуумного газойля представлены высокомолекулярными производными пиридина, хинолина, бензохинолина, амидами, индолами. Также в литературе представлено, что азотсодержащие соединения нефтяных фракций с началом кипения (НК) выше 350 °С состоят из замещенных полиароматических структур: нейтральных карбазолов, бензокарбазолов, дибензокарбазолов и основных акридинов, бензоакридинов и дибензоакридинов [38].

В статье [39] выделенные за счет комплексообразования азотсодержащие соединения вакуумного газойля были охарактеризованы при помощи масс-спектрометрии с ионным циклотронным резонансом с преобразованием Фурье и комплексной двумерной газовой хроматографии в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией высокого разрешения (GC-GC-TOFMS). Установлено, что основные соединения азота ВГ представлены трициклическими и тетрациклическими ароматическими соединениями – бензохинолинами и бензакридинами.

Таким образом, за последние два десятилетия накоплен огромный массив данных о качественном составе углеводородов и гетероатомных соединений вакуумного газойля. В настоящее время фокус исследовательских работ направлен на разработку методов, позволяющих проводить количественный анализ как отдельных групп, так и индивидуальных соединений.

1.2 Промышленная переработка вакуумного газойля. Гидрогенизационные процессы

Ухудшение качества поступающего на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) сырья в сочетании с ужесточением экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов обуславливает стремительное развитие вторичных процессов переработки вакуумных дистиллятов и остатков нефтепереработки, целью которых является углубление деструкции компонентов и их облагораживание.

В настоящее время наибольшее промышленное распространение получили гидрогенизационные процессы, а именно, гидроочистка и гидрокрекинг. Их применение позволяет удалить из нефтепродуктов основные нежелательные компоненты (гетероорганические соединения), а также увеличить выход бензинов и их октановое число. Главный недостаток таких процессов состоит в том, что они требуют значительных капиталовложений, что ухудшает технико-экономические показатели нефтеперерабатывающих заводов. Затраты оказываются тем больше, чем более тяжелое и сернистое сырье

перерабатывается и чем, соответственно, выше расход водорода и нагнетаемое в процессе давление.

1.2.1 Гидроочистка

Гидроочистка осуществляется в среде водорода при температурах 325-455 °С, давлении 3-7 МПа, кратности циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) 200-600 м³/м³, как в жидкой, так и в паровой фазе, массовый расход сырья при этом составляет 1,0-4,0 ч⁻¹ [40]. Молярное соотношение «водород:сырье» варьируется от 5:1 до 10:1. Согласно [41], в «классической» гидроочистке катализаторы имеют следующий состав, % мас.: Со и/или Ni 2,5-5,5; Мо и/или W 8,0-20,0; остальное носитель – пористый неорганический тугоплавкий оксид (чаще всего γ -Al₂O₃). Широкое применение нашли катализаторы на основе гетерополисоединений, а также нанесенные сульфидные катализаторы с элементами Мо (W) и атомами Со (Ni) и триметаллические СоNiМо системы [42-44].

Конечный продукт гидроочистки представляет собой смесь жидких углеводородов и газообразного сероводорода. Предполагается, что удаление тиофена и его гомологов протекает либо по пути гидрогенолиза, либо по пути гидрирования (Рисунок 4).

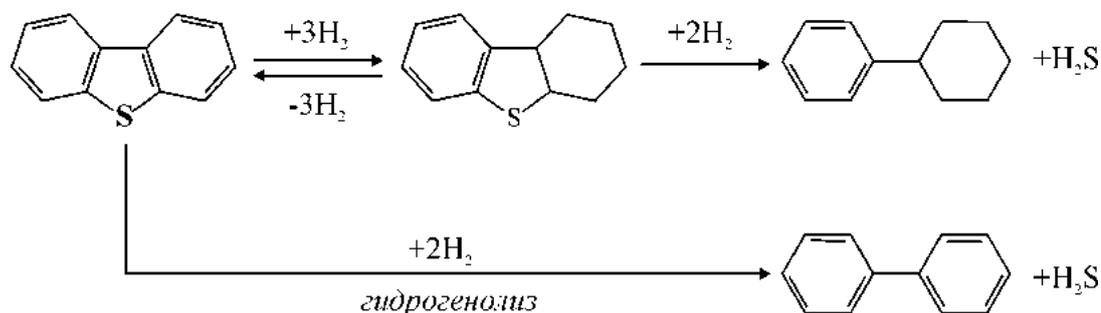


Рисунок 4 – Маршруты гидроочистки серосодержащих соединений

В первом случае структура ароматического кольца не затрагивается и в результате прямого отщепления атома серы из крупной молекулы образуется несколько более простых. Во втором – атом серы удаляется после насыщения ароматического кольца. Оба типа реакций протекают параллельно, но на разных активных центрах катализатора. Отмечается, что основными ингибиторами гидрирования являются полиароматические углеводороды [7, 8]. Реакции гидрогенолиза основных типов серосодержащих соединений нефтепродуктов, расположенные в соответствии с уменьшением реакционной способности СС, представлены на Рисунке 5.

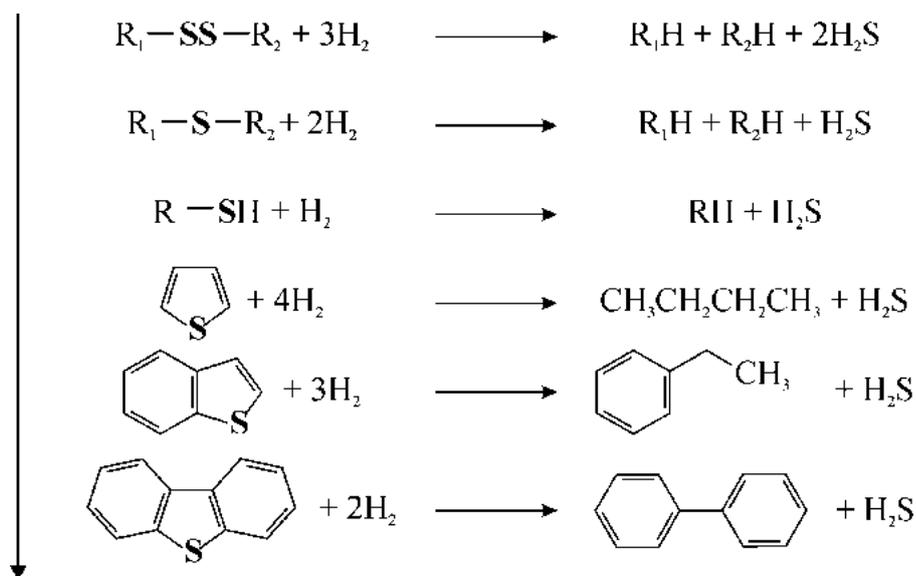


Рисунок 5 – Реакции гидрогенолиза серосодержащих соединений

Применение гидроочистки позволяет удалить из сырья до 97 % серосодержащих соединений (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и некоторых производных тиофена), но демонстрирует низкую эффективность в переработке бензо- и дибензотиофена [45]. На основании литературных данных авторами работы [7] была предложена следующая классификация серосодержащих соединений: в соответствии с реакционной способностью в гидрогенизационных процессах СС подразделяются на четыре группы. Первая группа включает алкилзамещенные бензотиофены, вторая – дибензотиофен и его производные без алкильных заместителей в 4-м и 6-м положениях. К третьей группе относятся производные ДБТ с одним алкильным заместителем в 4-м либо 6-м положении, к четвертой – ДБТ, содержащие алкильные заместители в положениях 4 и 6. Установлено, что серосодержащие компоненты гидроочищенной нефти, с остаточным содержанием серы 500 ppm, представлены соединениями третьей и четвертой групп. При дальнейшем снижении содержания серы до 30 ppm в продуктах остаются только наименее реакционноспособные соединения, относящиеся к четвертой группе.

В исследованиях [46, 47] показано, что обессеривание малоактивных соединений серы, включая 4,6-диметилдибензотиофен (ДМДБТ), в условиях гидроочистки протекает преимущественно по пути гидрирования, поскольку заместители в положении 4 и/или 6 препятствуют прямому удалению атома серы, т.е. гидрогенолизу.

Стоит отметить, что помимо деструкции сераорганических соединений, так же частично разрушаются кислород- и азотсодержащие компоненты, при этом продукты разложения, насыщаясь водородом, образуют воду и аммиак, соответственно.

Реакционная способность СС зависит от термодинамических (прочность связи С–S) и кинетических факторов (изменение скорости реакций в присутствии других соединений). Согласно [48, 49], реакционная способность производных дибензотиофена хорошо коррелирует со

стерическими затруднениями, создаваемыми алкильными группами вблизи атома серы. Исследователями были синтезированы различные алкилдибензотиофены, содержащие объемные заместители в положении 4 и 6 (метильные, этильные, изобутильные и изопропильные), после чего проводилось сравнение их химической активности по отношению к гидроочистке с промышленным катализатором NiMo/Al₂O₃. Процесс проводился в реакторе периодического действия при температуре 573 К и давлении водорода 5 МПа. Изучение кинетики процесса и протекающих конкурентных реакций показало, что адсорбция компонентов на поверхности катализатора не является определяющей стадией превращений, а реакционная способность производных ДБТ снижается с усилением стерического эффекта. Так, например, 4,6-диизопропилдибензотиофен в рассматриваемых условиях в реакции обессеривания не вступает из-за присутствия в структуре двух объемных заместителей.

Переработку ароматических соединений серы осложняют не только стерические затруднения, но и резонансная устойчивость, обусловленная делокализацией π -электронов молекул с ароматическими кольцами. Хотя энергия резонансной стабилизации данных соединений относительно мала (120-130 кДж/моль), этого оказывается достаточно для того чтобы применение гидропроцессов оказалось неэффективным [50]. Кроме того, резонанс π -электронов делает энергию связей C-S и C-C практически идентичными, что снижает селективность гидропереработки и приводит к частичному гидрированию связей C-C [51].

Полное удаление малоактивных в условиях гидроочистки серосодержащих соединений возможно при увеличении начальной температуры процесса на 40 °С, количества используемого катализатора – в три раза, газообразного водорода – в полтора-два раза [52]. Реализация таких условий практически невозможна, поскольку требует полной модернизации действующих реакторов, и, соответственно, внушительных капиталозатрат. Поэтому интерес представляет разработка альтернативных или дополнительных процессов сверхглубокого обессеривания.

Эффективность гидроочистки вакуумного газойля в большей степени зависит от качества исходного сырья [15] и требований к качеству продуктов последующих процессов. Одним из способов повышения качества получаемого при гидроочистке продукта, помимо ужесточения рабочих условий процесса и компаундирования различных потоков, является разработка высокоэффективных катализаторов [53]. Особый интерес представляет создание компьютерных моделирующих систем, прогнозирующих величину остаточного содержания серы в получаемых продуктах на основании свойств различных типов катализаторов [54]. Применение такого подхода, предположительно, углубит понимание механизма протекающих при этом взаимодействий.

Гидроочистка снижает коррозионную активность топлив и их склонность к образованию осадка, уменьшает количество выбросов в окружающую среду токсичных газов. Кроме того, в результате улучшается цвет и запах получаемых нефтепродуктов, увеличивается высота некоптящего пламени керосиновой фракции, повышается цетановое число дизельной фракции, а также снижается коксуемость, кислотность и содержание серы в нефтяных маслах.

1.2.2 Гидрокрекинг

Гидрокрекинг в отличие от гидроочистки проходит со значительной деструкцией молекул сырья, что позволяет получать из более тяжелых углеводородов более легкие [40]. На практике оказывается, что между гидроочисткой и гидрокрекингом нет четкой границы, и условно принимается, что при деструкции менее 10 % сырья проводится гидроочистка, сверх – имеет место гидрокрекинг [41].

Полученные при гидрокрекинге керосин и дизельные фракции характеризуются высоким цетановым числом и низким содержанием серы, что делает их основными целевыми продуктами данного процесса [55].

В общем случае, ГК – одно- или двухступенчатый процесс, протекающий в среде водорода при давлении 3-15 МПа, температуре на первой ступени до 420 °С и на второй до 450 °С, объемной скорости подачи сырья до 1,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции ВСГ до 2000 м³/м³ [40, 56]. В зависимости от режима расход водорода на исходное сырье составляет около 4 %.

Согласно [57], в ходе гидрокрекинга протекают как параллельные, так и последовательные реакции расщепления высокомолекулярных соединений, гидрирования, изомеризации и dealкилирования углеводородов, а также гидрогенолиза сераорганических и азотсодержащих компонентов.

Одноступенчатые установки, совмещающие гидроочистку, гидрирование и гидрокрекинг, применяются для получения из относительно легкого сырья средних дистиллятов, сжиженного нефтяного газа или бензина. При необходимости глубокой конверсии тяжелого сырья с высоким содержанием отравляющих катализаторы соединений (например, вакуумного газойля) используют двухблочные установки, с рециркуляцией или без нее, где гидроочистка и гидрирование проводятся отдельно от гидрокрекинга. В конфигурации установки включающей рециркуляцию, вакуумный газойль проходит через реакторы гидроочистки и гидрокрекинга, затем непрореагировавшая его часть дистиллируется и смешивается с исходным газойлем на входе в реактор ГО для дальнейшей совместной переработки. Применение такого режима позволяет повысить конверсию сырья и, соответственно, получать большие количества светлых нефтепродуктов. Однако, в

непрореагировавшем вакуумном газойле концентрируются образующиеся в ходе переработки полициклические ароматические углеводороды, присутствие которых ускоряет коксообразование и дезактивацию катализаторов, а также приводит к засорению рециркуляционных трубопроводов. На первой ступени помимо удаления нежелательных компонентов протекают реакции гидрирования олефинов и ароматических соединений, в результате чего увеличивается общее атомное отношение Н/С сырья. Далее в реакторе гидрокрекинга за счет разрыва связей С–С вакуумный газойль преобразуется в более легкие целевые продукты [30, 40].

Таким образом, комбинирование гидроочистки и крекинга позволяет снизить содержание гетероатомных и ароматических соединений в жидких продуктах и, соответственно, коксообразование, что в свою очередь обуславливает меньший расход катализатора и увеличение выхода целевых продуктов [58]. При этом дополнительного облагораживания получаемых топлив в большинстве случаев не требуется.

Из данных, полученных при гидрокрекинге вакуумного дистиллята на двухступенчатой установке (Таблица 3), следует, что из одного и того же сырья можно получить различные продукты (от дизельных топлив до бензина). Высокая эксплуатационная гибкость, в частности, возможность работы с разными сырьем и выходами светлых и темных нефтепродуктов, является еще одним достоинством указанного процесса. Глубина протекающих превращений, коксообразование и состав продуктов в значительной степени зависит от давления водорода и типа катализатора [15].

Таблица 3 – Примерные показатели гидрокрекинга вакуумного дистиллята 350-500 °С

Показатели	Варианты процесса с преимущественным выходом				
	Дизельного топлива			Авиационного бензина	Бензина
	1	2	3		
<i>Условия процесса</i>					
Давление, МПа (кгс, см ³)	5(50)	15(150)	15(150)	15(150)	15(150)
Количество ступеней	1	1	1	1	2
<i>Материальный баланс, % мас.:</i>					
Взято:					
сырье	100	100	100	100	100
водород (100%)	1,3	3,2	3,3	3,2	4,2
Всего	101,3	103,2	103,3	103,3	104,2
Получено:					
сероводород	1,9	1,9	2,1	1,8	1,6
углеводородные газы	3,0	5,7	5,7	6,3	17,1
бензин	5,1	25,0	16,7	23,8	82,8
авиационный керосин	-	-	-	70	-
дизельное топливо	43,7	69,1	77,2	-	-
остаток (выше 350 °С)	46,3	-	-	-	-
потери	1,3	1,5	1,6	1,4	1,7
Всего	101,3	103,2	103,3	103,3	104,2

В зависимости от качества исходного сырья и целевой направленности процесса различают системы катализаторов для стадийного проведения процесса с разделением функций (гидрирующей и расщепляющей) и полифункциональные катализаторы, проводящие гидрокрекинг в одну стадию. Как правило, катализаторы ГК состоят из кислотного компонента (аморфного или кристаллического алюмосиликата), обеспечивающего расщепляющую и изомеризующую функцию, металла или сочетания металлов, обеспечивающих гидрирующую, изомеризующую и расщепляющую функции, а также связующего компонента, отвечающего за механическую прочность и формирование пористой структуры катализатора [15, 55].

Тип используемого алюмосиликата обуславливает глубину деструкции сырья. Например, каталитическая система $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует хорошие результаты при гидроочистке, тогда как применение NiW/Y -цеолита, обладающего высокой селективностью по целевому продукту, оказывается наиболее эффективно при гидрокрекинге [59].

В работе [60] показано, что при гидрокрекинге вакуумного газойля выбор гидрирующего агента оказывает существенное влияние на состав получаемой дизельной фракции. Использование системы $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить продукт с более низким содержанием серы, чем при применении $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Однако, в присутствии катализатора $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ удаляется большее количество полиароматических соединений.

Авторами публикации [61] установлено, что при гидрокрекинге вакуумного газойля конверсия повышается с возрастанием температуры и понижением объемной скорости подачи сырья. Максимально удалось подвергнуть деструкции порядка 71 % мас. ВГ при 400 °С и часовой объемной скорости жидкости 0,8 ч⁻¹. Каталитическая система включала катализаторы гидроочистки ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и гидрокрекинга (содержащий Ni и W цеолит).

Однако, некоторые серосодержащие соединения остаются химически стабильными даже при жестких рабочих условиях процесса и использовании высокоактивных катализаторов. Исследование продуктов гидрокрекинга газойля с различным остаточным содержанием серы методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) с сероселективным детектором позволило установить влияние алкильных заместителей и числа ароматических колец на реакционную способность серосодержащих соединений. Химическая активность сероароматических соединений снижается в ряду «тиофены > бензотиофены > дибензотиофены» и оказывается минимальной для производных ДБТ, замещенных в положении 4 и 6 [7, 8]. Таким образом, содержание 4-метилдибензотиофена (МДБТ) и 4,6-диметилдибензотиофена является одним из факторов, определяющих требования к условиям процессов нефтепереработки. Авторы статьи [3] подчеркивают, что указанные соединения лучше всего подходят для исследования эффективности предлагаемых каталитических систем и изучения механизмов протекающих реакций.

В работе [62] показано, что гидрообессеривание 4,6-диметилдобензотиофена в присутствии NiMo-катализатора помимо стерического эффекта осложняется ингибирующим влиянием сероводорода, образующегося при гидрогенолизе также присутствующих в сырье бензо- и дибензотиофенов. Поскольку скорость гидрирования незамещенных ароматических соединений серы выше, чем 4,6-ДМДБТ, продукты данной реакции накапливаются быстрее. Исследования конкурентных взаимодействий свидетельствуют, что образующийся сероводород занимает активные центры катализатора, тем самым препятствуя обессериванию 4,6-диметилдобензотиофена. Таким образом, отвод из реакционной смеси сероводорода является важным фактором глубокого обессеривания тяжелых нефтепродуктов.

На скорость обессеривания тяжелых нефтепродуктов также оказывает влияние присутствие в сырье таких сложных молекул как асфальтены. Самые ранние работы, отмечающие их ингибирующее влияние на свободно-радикальные реакции рекомбинации и диспропорционирования, выполнены еще в 1983 году [63].

Несмотря на то, что гидропроцессы широко используются нефтеперерабатывающими заводами по всему миру, некоторые проблемы все еще остаются нерешенными. До начала XXI века соответствия новым экологическим нормам удавалось достичь за счет повышения рабочих температур и давления гидрокрекинга, увеличения соотношения количества катализаторов к топливу, увеличения времени пребывания сырья в реакционной зоне, а также компаундирования потоков нефтепродуктов. Однако, применение перечисленных подходов все чаще оказывается нерентабельным [51, 64]. Таким образом, производство топлива, соответствующего актуальным экологическим требованиям, оказывается все более затруднительно.

Указанные недостатки обуславливают всевозрастающий интерес исследователей к поиску способов повышения эффективности гидропереработки тяжелого нефтяного сырья, включая:

- разработку новых активных катализаторов обессеривания замещенных производных дибензотиофена;
- проектирование новых конфигураций реакторов;
- разработку новых дополнительных и альтернативных процессов.

1.3 Окислительное обессеривание

Одним из перспективных безводородных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является окислительное обессеривание. Основным достоинством данного процесса является возможность его проведения при комнатной температуре и атмосферном давлении. Такие «мягкие» требования к рабочим условиям упрощают аппаратное оформление, что, соответственно, обуславливает меньшую эксплуатационную стоимость процесса по сравнению с традиционными промышленными методами гидрообессеривания.

В окислительном обессеривании двухвалентный атом серы СС без разрыва связей С–S окисляется до шестивалентного состояния с образованием соответствующего сульфоксида (1-оксида) и, далее, сульфона (1,1-диоксида). Пример такой реакции представлен на Рисунке 6.

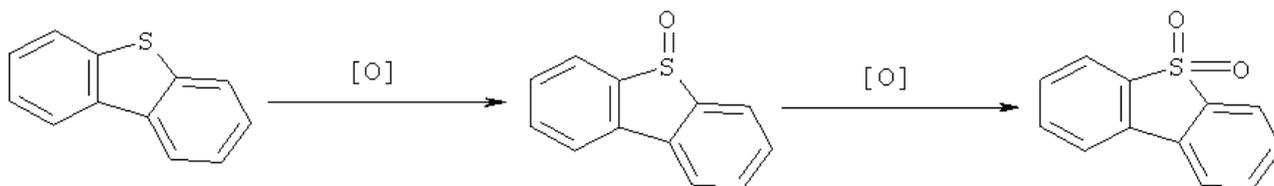


Рисунок 6 – Последовательное окисление дибензотиофена

На практике реализуется два способа получения сульфоксидов и сульфонов. Первый заключается в последовательном выделении из исходного нефтепродукта концентрата СС и его последующем окислении. При втором способе окисление СС проводится непосредственно в нефтепродукте. Такая обработка позволяет нивелировать сложность разделения смеси серосодержащих соединений и углеводородов, обусловленную их близкой полярностью. Поскольку химические и физические свойства полученных производных существенно отличаются от свойств исходных соединений, их легко можно извлечь экстракцией [4, 65] либо адсорбцией [66].

В большинстве исследований для удаления продуктов окисления соединений серы применяется экстракция такими высокополярными растворителями как ацетонитрил [67-69], N,N-диметилформамид [70, 71] или метанол [70]. Выбор подходящего экстрагента обуславливается в первую очередь природой сырья. Привлекательность применения ацетонитрила связана с его низкой температурой кипения (82 °С) – регенерацию растворителя для повторного использования можно провести простой перегонкой [8]. В работе [69] установлено, что прямая экстракция СС ацетонитрилом приводит к снижению содержания серы на 45 %, тогда как сочетание экстракции с предварительной обработкой сырья смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты при 50 °С и атмосферном давлении – на 92 %.

Авторы отмечают, что предложенная схема сероудаления не подходит для бензинов с высоким содержанием олефинов из-за их склонности к образованию эпоксидов в присутствии перекиси водорода.

Диметилформамид обладает высокой селективностью по отношению к сульфонам, но последующее разделение смеси осложнено близкими температурами кипения его и указанных соединений [8]. Главным недостатком использования экстракции для удаления окисленных производных СС является летучесть применяемых растворителей, что с одной стороны сказывается на общей стоимости процесса, с другой – на окружающей среде [72].

Используемые для обессеривания окислительные системы

Ключевым фактором, определяющим эффективность окислительного обессеривания, является выбор селективного окислителя. Связано это с тем, что окисляющие агенты часто участвуют в нежелательных побочных взаимодействиях с ароматическими и олефиновыми соединениями сырья, что приводит к снижению качества получаемых продуктов (в первую очередь – их октанового числа). В литературе описывается применение кислорода [10, 73], пероксида водорода [6, 74-77], различных органических пероксидов [78-80], озона [81] и др. [82]. Распространенные в промышленности окислительные системы и образующиеся при их использовании побочные продукты представлены в Таблице 4 [83]. Широкое применение большинства из них ограничено в виду низкого содержания активного кислорода, высокой стоимости, а также образования вредных для экологии продуктов.

Таблица 4 – Распространенные промышленные окислители.

Окислитель	Доля активного кислорода (% на единицу массы)	Побочный продукт
H ₂ O ₂	47,1	H ₂ O
<i>t</i> -BuOOH	17,8	<i>t</i> -BuOH
HNO ₃	25,0	NO _x , N ₂ O, N ₂
N ₂ O	36,4	N ₂
NaClO	21,6	NaCl
NaClO ₂	35,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
PhIO	7,3	PhI

Основными достоинствами пероксида водорода как окислителя являются высокое содержание в его составе активного кислорода (47 % на единицу массы) и отсутствие других, помимо воды, жидких продуктов разложения. Кроме того, данный окислитель характеризуется коммерческой доступностью и относительной дешевизной. К его недостаткам относят коррозионную активность и высокий расход.

В основе окисления сераорганических соединений нефтепродуктов пероксидом водорода лежит гетерогенная реакция между двумя несмешивающимися жидкостями. В масляной фазе находятся СС, в несмешивающейся полярной фазе – окислитель [84]. Именно

ограниченный массообмен обуславливает то, что время реакции оказывается слишком высоким для внедрения данного процесса в производство. При гетерофазном окислении скорость и полнота реакций зависят от гидродинамического режима, т.е. в зависимости от интенсивности перемешивания реакция будет протекать либо на границе фаз, либо в объеме одной из фаз. Таким образом, скорость процесса будет определяться или истинной скоростью химической реакции, или скоростью диффузии. При слабом перемешивании наблюдается диффузионный характер протекания процесса. При достижении некоей скорости оборотов процесс выходит в кинетическую область [85].

Распространенным способом ускорения двухфазного окисления является добавка органических кислот (например, муравьиной или уксусной), которые не только облегчают межфазный переход взаимодействующих компонентов и играют роль связующего агента окисленных СС, но и выполняют каталитическую функцию (Рисунок 7). Однако, удаление данных соединений из образующейся реакционной системы достаточно трудоемко и сложно, что сказывается на качестве получаемых продуктов. Кроме того, они не подлежат регенерации, т.е. не пригодны для повторного использования [9].

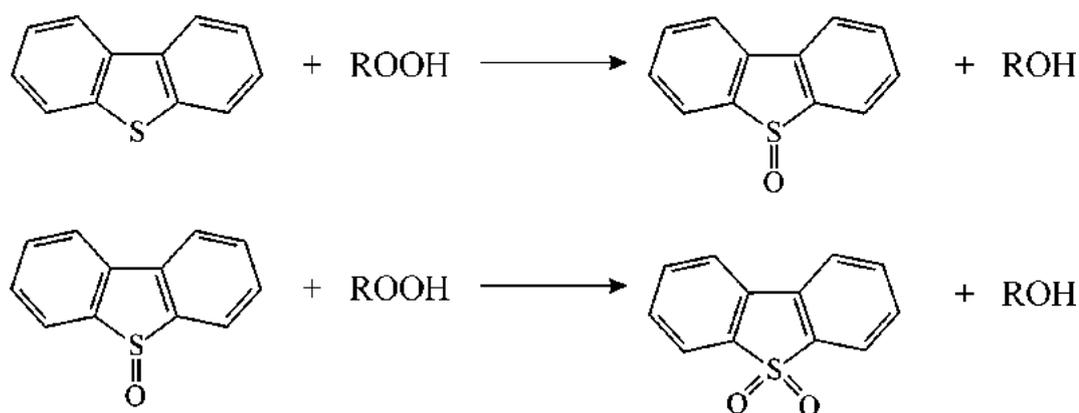
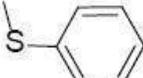
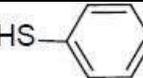
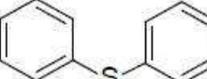
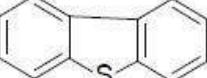
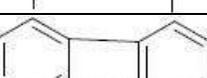
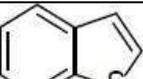
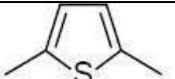
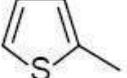


Рисунок 7 – Окисления дибензотиофена органическими кислотами

Применение окислительной системы, включающей пероксид водорода и органическую кислоту, в статье [70] позволило впервые установить, что электронная плотность на атоме серы оказывает прямое влияние на скорость окисления серосодержащих соединений. В работе исследовалась реакционная способность по отношению к системе $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ таких СС как метилфенилсульфид, тиофенол, дифенил сульфид, тиофен, 2-метилтиофен, 2,5-диметилтиофен, бензотиофен, дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен. Показано, что до соответствующих сульфонов окисляются только те из них, электронная плотность на атоме серы которых составляет 5,739 и более (Таблица 5) – среди рассматриваемых соединений во взаимодействие не вступают только тиофен и его производные. Стоит отметить, что электронная плотность на ароматическом кольце серосодержащих соединений увеличивается в присутствии алкильных групп.

Таблица 5 – Электронная плотность атомов серы и константы скоростей реакции окисления [70]

Соединение	Структура	Электронная плотность	К, л/моль·мин
Метилфенил-сульфид		5,915	0,2950
Тиофенол		5,902	0,2700
Дифенил сульфид		5,860	0,1560
4,6-диметилдобензотиофен		5,760	0,0767
4-метилдобензотиофен		5,759	0,0627
Дибензотиофен		5,758	0,0460
Бензотиофен		5,739	0,0574
2,5-диметилтиофен		5,716	–
2-метилтиофен		5,706	–
Тиофен		5,696	–

Окисление ДБТ считается последовательной реакцией образования соответствующего сульфоксида, затем сульфона. В работе [70] было выдвинуто предположение, что лимитирующей стадией процесса является накопление сульфона. Окисление при этом рассматривалось как реакция псевдопервого порядка. Полученные кажущиеся константы скорости уменьшались в следующем ряду: «метилфенилсульфид > тиофенол > дифенилсульфид > 4,6-диметилдобензотиофен > 4-метилдобензотиофен > дибензотиофен > бензотиофен». Т.е. фактически, константа скорости окисления серосодержащих соединений возрастает с увеличением электронной плотности на атоме серы.

Влияние алкильных заместителей на скорость окисления гомологов бензо- и дибензотиофена также было описано при исследовании окисления смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты дизельной фракции [86]. В соответствии с экспериментальными данными, их наличие, с одной стороны, создает стерические затруднения, что препятствует окислению данных соединений, с другой – облегчает электрофильное присоединение атомов

кислорода за счет положительного индуктивного эффекта, увеличивающего электронную плотность в сопряженной ароматической системе.

Также практический интерес представляет использование в качестве окисляющих агентов органических пероксидов. Поскольку данные соединения образуют с нефтепродуктами однофазную реакционную систему, оказывается возможным их применение в реакторах с неподвижным слоем [45]. Наибольшее распространение получили третбутилпероксид, пероксид кумола, циклогексанон [80, 87]. Разработку промышленного приложения данных реагентов ограничивает низкое содержание в них кислорода на единицу массы и высокая стоимость.

Таким образом, одной из важнейших задач, стоящих перед исследователями в области окислительного обессеривания, является поиск доступного, безопасного и недорогого окислителя с высокой селективностью к сере, не требующего присутствия экстрагента или адсорбента [88]. Экологические соображения также диктуют необходимость снижения используемого количества окислителя в виду сложностей, связанных с его регенерацией и утилизацией. Одним из возможных решений данной проблемы видится использование различных смесей окислителей.

Влияние условий окисления на глубину обессеривания

Помимо выбора окислителя, эффективность окислительного обессеривания зависит от исходной концентрации серы в сырье и рабочих условий процесса – соотношения окислитель:сера, времени реакции, температуры окисления. В большинстве работ воздействие каждой переменной исследуется индивидуально, без учета взаимодействий между различными факторами [88].

Влияние на процесс окисления серосодержащих соединений таких кинетических параметров как температура и концентрация окислителя описывается в работах [69, 84]. Показано, что изменение концентрации пероксида водорода с 8 до 30 % мас. позволяет увеличить выход сульфонов в два раза. Увеличение температуры с 50 до 100 °С приводит к ускорению процесса в восемь раз. Однако, в большинстве публикаций, температуры свыше 80 °С использовать не рекомендуется, что обусловлено развитием побочных реакций, а также ускорением разложения окислителя и конденсации смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) [89-91].

Согласно литературным данным, для образования одного моля сульфона требуется два моля окислителя, т.е. стехиометрическое соотношение такой реакции составляет 2:1. Соответственно, важен строгий контроль молярного соотношения «окислитель:сера». В работе [92] показано, что изменение данного соотношения с 2:1 до 4:1 позволило увеличить степень

обессеривания модельного топлива, представляющего раствор бензотиофена, дибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена в н-октане, с 63,4 до 99,8 % отн. Окисление проводилось пероксидом водорода в присутствии ионной жидкости $[\text{ODBU}]\text{Cl}/n\text{ZnCl}_2$, где $n = 1 \div 5$.

Результаты, полученные в [93], также подтверждают, что при увеличении молярного соотношения $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}_0$ конверсия ДБТ возрастает. Авторы подчеркивают, что оптимальное количество окислителя зависит от температуры процесса, т.к. она оказывает существенное влияние на скорость разложения пероксида. Установлено, что в диапазоне температур 50-70 °С молярное соотношение «окислитель:сера» должно быть достаточно большим для того, чтобы нивелировать обусловленные термическим разложением потери H_2O_2 . Для температур ниже 30-40 °С эффективным может оказаться применение стехиометрического его количества. Однако, проблемы массопереноса в двухфазной системе, термическое разложение пероксида на воду и кислород, протекание побочных реакции окисления ароматических углеводородов определяют то, что предпочтительным оказывается использование избытка окислительного агента.

Другим важным параметром, определяющим глубину протекающих при окислении взаимодействий, является время реакции. В среднем, продолжительность окисления варьируется от 1 до 10 часов [4]. Именно то, что на сегодняшний день практически отсутствуют окислительные системы, позволяющие проводить обессеривание нефтепродуктов за несколько минут, ограничивает внедрение данного процесса в промышленность.

Катализаторы окислительного обессеривания

Эффективность, стоимость и безопасность окислительного обессеривания, селективность протекающих реакций зависят не только от выбора окислителя, экстрагентов и/или адсорбентов и условий проведения процесса, но и от используемых катализаторов [88]. Данный процесс может проводиться как некаталитически, так и с добавлением гомогенных или гетерогенных катализаторов. Во втором случае, энергетические барьеры реакций окисления сводятся к минимуму, что увеличивает скорость образования продуктов [51]. При выборе катализатора нужно учитывать его поверхностные свойства, химическую и термическую стабильность и возможность повторного использования [5].

Достоинствами гомогенных катализаторов являются высокие селективность и реакцноспособность, низкая стоимость и беспрепятственный массоперенос. К ним относятся, например, муравьиная и уксусная кислоты. Однако, их выделение из реакционной смеси и регенерация затруднены, в связи с чем широкое распространение получили гетерогенные катализаторы [5, 91, 94], применение которых в тех же условиях позволяет достичь большей глубины обессеривания [95].

На основании химического состава и структуры можно выделить следующие основные группы гетерогенных катализаторов, используемых в окислительном обессеривании [88]:

- оксиды металлов, комплексы металлов [67, 96];
- безметалловые [97];
- титаносиликаты [80];
- ионные жидкости [72, 92];
- полиоксометаллаты [6, 98];
- металлоорганические каркасные структуры [99, 100];
- пористые ароматические каркасные структуры;
- ковалентные органические каркасные структуры;
- ферменты;
- катализаторы Фентона;
- Фентон-подобные катализаторы.

В общем случае реакционная способность серосодержащих соединений при окислительном обессеривании в отсутствие катализатора снижается в ряду: «4,6-диметилдибензотиофен > метилбензотиофен > дибензотиофен > бензотиофен > тиофен» [70]. Внесение в систему каталитической добавки приводит к изменению вида такой закономерности – в большинстве случаев отмечается более высокая эффективность сероудаления по отношению к ДБТ, чем к 4,6-ДМДБТ, алкильные заместители которого препятствуют свободному доступу атома серы к активным центрам катализатора. Таким образом, регулировать селективность процесса можно варьируя добавку [51].

Использование гетерогенных катализаторов позволяет повысить степень обессеривания модельных топлив до 99 %. Окисление раствора тиофена, бензотиофена и дибензотиофена в ацетонитриле пероксидом водорода в присутствии иммобилизованной на металлоорганической структуре MIL-100(Fe) ионной жидкости $[\text{PrSO}_3\text{HMIm}]\text{HSO}_4$ привело к удалению 99,3 % серы. Оптимальными были приняты следующие условия: соотношение «окислитель:сера»=25:1, отношение «модельное топливо:экстрагент»=1:1, температура 60 °С. При этом химическая активность исследуемых соединений снижалась в ряду «дибензотиофен > тиофен > бензотиофен» [68]. Аналогичным образом реакционная способность СС меняется в работе [101].

Результаты, представленные в исследовании [67], свидетельствуют о том, что применение оксида молибдена (VI), модифицированного никелем (Ni-MoO₃), для окислительного обессеривания дибензотиофена в двухфазной системе декалин/ацетонитрил с H₂O₂ в качестве окислителя, позволяет удалить 99,8 % серы (ее содержание снижается с 5000 до 10 ppm).

Согласно последним данным, катализаторы играют ключевую роль в повышении эффективности сероудаления. Предполагается, что синтез и разработка каталитических систем с низкой стоимостью, высокой активностью в окислении сернистых соединений и возможностью повторного использования позволит внедрить окислительное обессеривание в промышленность в качестве дополнительного процесса переработки [5, 88].

Новые подходы в окислительном обессеривании

Современные исследования для увеличения степени удаления серы предлагают использование микроэмульсий [102] и микроструктурных реакторов – устройств, в которых химические взаимодействия протекают в параллельных каналах с диаметром от десяти до нескольких сотен мкм [103]. Повысить скорость окисления можно применением таких дополнительных технологий как ультразвуковое [104, 105] и фотохимическое воздействие [10], а также холодной плазмы, микроволнового излучения [106], гидродинамической кавитации и др. Практический интерес представляет математическое моделирование окислительного обессеривания, позволяющее установить наиболее важные влияющие на процесс переменные. Появляются работы, привлекающие в планирование эксперимента нейросети, главная задача которых состоит в составлении прогноза преобразований серосодержащих соединений при взаимодействии с определенным окисляющим агентом в определенной среде [88].

Окислительное обессеривание реальных объектов

Большая часть работ по окислительному обессериванию выполнена на имитирующих свойства топлива модельных смесях, состоящих из n-алканов и отдельных соединений серы (в основном, бензо- и дибензотиофена и их производных). Однако, полученные в такой среде данные не отражают в полной мере химической активности СС в составе сложных реальных объектов.

По-прежнему наиболее простым и надежным способом оценить реакционную способность серосодержащих соединений различных видов остается оценка изменения общего содержания серы до и после процесса при помощи рентгенофлуоресцентного анализа [107]. Удовлетворительные результаты также позволяет получить применение в данных целях газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (FID) [4], селективным детектированием серы (применение импульсного пламенного фотометрического детектора (PFPD) [108] и хемилюминесцентного детектора серы (SCD) [109]) и масс-спектрометрическим детектированием с низким разрешением. Кроме того, ценным инструментом характеристики эффективности окислительного обессеривания средних дистиллятов является двумерная газовая хроматография, однако, ее применимость ограничена керосиновой фракцией [110].

На достаточно высоком уровне изучено окисление легких товарных нефтепродуктов. Подробное описание состава дизельного топлива на каждом этапе окислительного обессеривания, представленное в [107] показало, что БТ и ДБТ окисляются до соответствующих сульфонов без дальнейшего разложения. При этом распределение углеводородов в полученных продуктах сохраняется и, соответственно, теми же остаются интервалы кипения дистиллята, что свидетельствует о высокой селективности процесса по отношению к соединениям серы.

Эффективность применения окислительных процессов для удаления серы из дизельных топлив также подтверждается в статье [111]. Показано, что в результате окисления данной фракции пероксидом водорода в присутствии ионной жидкости [HDBN]Cl/nZnCl₂, выполняющей роль катализатора и экстрагента, содержание серы в продуктах снижается на 98,8 % всего в одну стадию. При этом повторное использование [HDBN]Cl/nZnCl₂ в шести циклах не сказывается на ее химической структуре и эффективности сероудаления. Оптимальными условиями рассматриваемого эксперимента выбраны температура процесса 60 °С, соотношение S₀:H₂O₂=1:6 и масса ионной жидкости 2 г. Методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектором подтверждено, что в результате удаляются и исходные серосодержащие соединения, и их окисленные производные.

Реже приводятся данные по окислению тяжелых дистиллятов – например, вакуумных газойлей. Объясняется это сложностью химического состава такого сырья, что ограничивает выбор селективного окислителя, а также его высокой вязкостью, затрудняющей удаление образовавшихся производных. В работе [112] исследована эффективность применения системы, состоящей из пероксида водорода, муравьиной кислоты и солей переходных металлов, для окисления вакуумного газойля. В оптимальных условиях (общее время реакции 6 ч, включая 1 ч при 40 °С, 1 ч при 60 °С и 4 ч при 80 °С; (NH₄)₂WO₄; мольное соотношение S₀:H₂O₂=1:6 и HCOOH:S₀=1:2; экстрагент – N-метилпирролидон; температура экстракции 100 °С) глубина обессеривания составила 89 %.

В исследовании [70] описывается, что окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты позволило снизить содержание серы с 2,17 % до 0,01 % мас. В указанной статье для удаления полученных производных использовались ацетонитрил, метанол и диметилформамид, наибольшую эффективность среди которых продемонстрировал последний.

Обессеривание вакуумного газойля смесью пероксида водорода и уксусной кислоты с последующей экстракцией окисленных соединений водным раствором ацетонитрила описывается в работе [113]. Реакционную способность отдельных СС оценивалась при помощи полевой ионизационной масс-спектрометрии (FI-MS). Показано, что полиароматические

соединения серы, в которых к тиофеновому кольцу примыкает хотя бы одно нафтенное кольцо (например, динафтотиофен, тетрагидродибензотиофен и октагидродинафтотиофен), характеризуются более высокой электронной плотностью на атоме серы, чем дибензотиофены, и, соответственно, окисляются легче. Степень удаления серы в данном эксперименте около 89 %.

В статье [114] изучено окисление вакуумного газойля с содержанием серы 2210 ppm в присутствии пероксида водорода и муравьиной кислоты под действием ультразвука. Наилучших результатов удалось достичь при температуре 50 °С, времени обработки ультразвуком 19,81 мин, молярном отношении катализатора к окислителю 3,22, молярном отношении окислителя к сере 46,36, мощности ультразвука на объем газойля 7,78 Вт/мл. Эффективность сероудаления в указанных условиях составила 96,2 %.

Применение окисления для предварительной химической модификации сырья

Как известно, в окислительном обессеривании полиароматические сернистые соединения (например, ДБТ) проявляют более высокую реакционную способность, чем тиофен и бензотиофен, в противоположность их устойчивости в процессе гидрообессеривания [84, 115]. Полученные производные – сульфоны и сульфоксиды – помимо перечисленных ранее свойств также характеризуются меньшей в сравнении с исходными соединениями термической стабильностью [50]. Снижение энергии связи C–S в результате окисления составляет 5,2 ккал/моль и 11,8 ккал/моль для алифатических и ароматических соединений серы соответственно [51]. Т.к. энергия диссоциации активированной таким образом связи C–S составляет 50-53 ккал/моль, она может быть расщеплена при 300-600 °С [116]. Общая схема протекающих при этом реакций представлена на Рисунке 8 [117, 118].

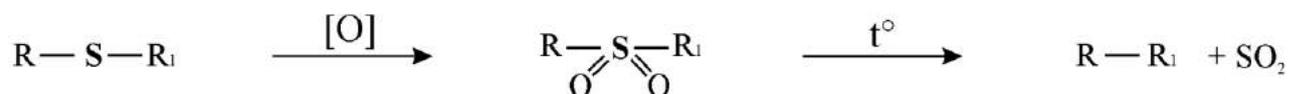


Рисунок 8 – Термическая деструкция окисленных серосодержащих соединений

Таким образом, перспективным видится развитие комбинированных способов переработки тяжелых нефтяных фракций, включающих предварительную окислительную обработку сырья с последующим термическим воздействием [50, 118, 119]. Реализация подобных схем позволит вовлечь в процесс малоактивные в условиях гидрокрекинга производные дибензо- и бензонафтотиофенов. Соответствующие этому более «мягкие» требования к рабочим условиям – избежать глубокой деструкции ценных компонентов.

Коллективом ученых Московского Государственного университета [120] исследовано влияние условий окисления и термолиза на содержание серы в негидроочищенном вакуумном

газойле. Предварительное окисление проводилось в течение шести часов смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты в присутствии солей Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 . Молярное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}:\text{S}_0$ составило 4:1:1. Степень удаления серы после трех часов термолиза окисленного продукта при температуре 350 °С составила 44 %.

Однако, окислительная модификация сырья не является селективным процессом. Т.е. в реакции вступают не только серосодержащие соединения, но и ароматические углеводороды. Продукты их окисления также как и сульфоксиды и сульфоны характеризуются меньшей по сравнению с исходными УВ термической стабильностью, что приводит к увеличению потерь ценных компонентов сырья. Для решения данной проблемы необходимо подробное изучение закономерностей превращений серосодержащих соединений и ароматических углеводородов в подобных комбинированных процессах в зависимости от условий как окисления, так и термической обработки. Актуальным также является поиск способов повышения селективности окисления, что позволило бы снизить потери, обусловленные газо- и коксообразованием.

Заключение

Литературные данные подтверждают перспективность применения окислительного обессеривания для облагораживания углеводородного сырья. В последнее время количество публикаций по данной теме стремительно растет вследствие внедрения новых экологических норм в Европе и Японии, устанавливающих допустимое содержание серы в топливе на уровне 10 ppm.

Укрепляется тенденция перехода от работы с модельными смесями к реальным объектам. Анализ опубликованных работ указывает, что окислительное обессеривание углеводородного сырья, большая часть СС которого представлена полиароматическими структурами, является сложной задачей. Определенные достижения при работе с модельными смесями позволяют предположить, что снижение концентрации серы в таких нефтепродуктах до предельно допустимого законодательством уровня данным методом хоть и трудоемко, но возможно, что стимулирует дальнейшие разработки.

Возрастание доли тяжелой нефти и тяжелых нефтяных фракций в общем балансе сырья наряду с ужесточением экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов ставят перед нефтеперерабатывающей промышленностью серьезные технико-экономические задачи. Одной из них является адаптация современных НПЗ к работе с подобными нефтепродуктами, что требует подробной информации о распределении и закономерностях превращений различных компонентов, входящих в их состав, главным образом, гетероатомных соединений, ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ.

Успехи современных методов идентификации серосодержащих соединений позволили существенно расширить представления об их составе уже не только для средних, но и для

вакуумных дистиллятов. Разработанные подходы позволяют глубже исследовать реакционную способность и механизмы взаимодействий данных компонентов в окислительном процессе.

Основными проблемами, с которыми сталкивается коммерциализация окислительного обессеривания, являются: низкая селективность процесса по отношению к серосодержащим соединениям реального топлива, побочные реакции, приводящие к потерям олефиновых и ароматических углеводородов, регенерация и повторное использование катализаторов и окислителей, а также технологическая реализация обращения с отходами [9, 64]. Несмотря на огромный массив накопленных данных, схемы промышленного приложения окислительного обессеривания все еще не предлагаются.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объекта исследования

В качестве объекта исследования выбран вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ, характеристики которого представлены в Таблице 6. Исследуемый газойль является высокосернистым (содержание серы 2,02 % мас.), характеризуется низким содержанием асфальтенов (0,08 % мас.) и высоким содержанием масел (91,34 % мас.). Отношение Н/С составляет 1,71, что указывает на высокое содержание в составе газойля насыщенных соединений.

Таблица 6 – Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Показатель	Значение
Плотность, кг/см ³	0,9111
<i>Элементный состав, % мас.</i>	
Углерод	82,62
Водород	11,80
Азот	0,94
Сера	2,02
Кислород и др.	2,62
Н/С	1,71
<i>Фракционный состав, % мас.</i>	
Начало кипения, °С	201
200-360 °С	18,5
>360 °С	81,5
<i>Вещественный состав, % мас.</i>	
Масла	91,3
Смолы	8,6
Асфальтены	0,1

Согласно результатам определения фракционного состава, температура начала кипения исследуемого вакуумного газойля составляет 201 °С, т.е. бензиновая фракция (НК-200 °С) отсутствует. До 360 °С выкипает около 20 % мас. образца.

Более 90 % серосодержащих соединений объекта исследований концентрируется в маслах (1,84 из 2,02 % мас.). Суммарное содержание насыщенных и моноароматических компонентов, в соответствии с данными группового состава (Таблица 7), составляет около 70 % мас. Однако, на долю данных хроматографических фракций приходится только четверть от общего содержания серы. Наибольшее количество данного гетероэлемента приходится на структуры, содержащие два и более ароматических кольца.

Таблица 6 – Групповой состав масел и содержание серы в компонентах вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Соединения	Показатель, % мас.		
	Выход	S _{на долю компонента}	S _о
Масла, в т.ч.:	91,34	1,68	1,84
насыщенные	48,39	0,04	0,10
моноароматические	21,47	0,54	2,35
биароматические	10,57	0,62	5,47
триароматические	3,07	0,12	3,44
полиароматические	7,84	0,36	4,24
Смолы	8,55	0,34	3,98
Асфальтены	0,08	н/о	н/о

2.2 Окислительная обработка вакуумного газойля

Окислительная модификация вакуумного газойля проводилась по схеме, представленной на Рисунке 9. О глубине протекающих взаимодействий косвенно судили по результатам разделения окисленного образца методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ) на неполярные и полярные компоненты.



Рисунок 9 – Схема эксперимента

Измерение массы проводилось с использованием аналитических весов AND HR-200 (Япония) I класса точности с дискретностью 0,1 мг.

2.2.1 Окисление вакуумного газойля

Окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода (35 % мас., «хч», ООО «Инновация» г. Воронеж) и муравьиной кислоты (85 % мас., «ч» Германия) проводили при комнатной температуре в реакторе (Рисунок 10), снабженном мешалкой. Скорость

перемешивания составляла 2500 об/мин, продолжительность процесса варьировалась от 30 до 180 мин с интервалом 30 мин.

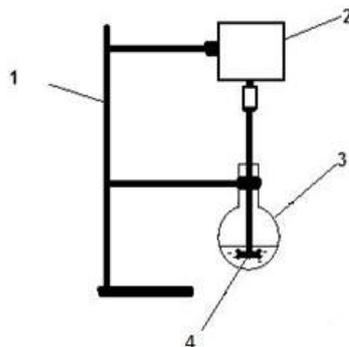


Рисунок 10 – Установка для окисления вакуумного газойля (1 – штатив, 2 – привод мешалки с регулятором скорости, 3 – реактор, 4 – мешалка)

Согласно литературным данным [4], окисление сернистых соединений является двухстадийной реакцией, в ходе которой атом серы окисляется до шестивалентного состояния за счет присоединения двух атомов кислорода, образуя в результате соответствующий сульфон. Промежуточное соединение (сульфоксид) чаще всего не обнаруживается. Пример такой реакции представлен на Рисунке 11.

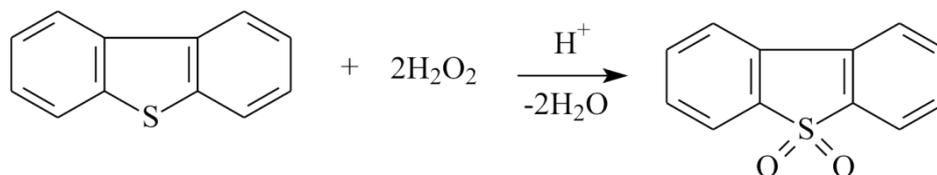


Рисунок 11 – Окисление дибензотиофена пероксидом водорода в присутствии органической кислоты

Т.е., для окисления 1 моль серосодержащего соединения до соответствующего сульфона по стехиометрии требуется 2 моль окислителя (пероксида водорода). Мольное соотношение серы в вакуумном газойле к использованному количеству окисляющего агента ($\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2$) менялось от 1:2 до 1:7, мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$ составляло 3:4 [121].

Для изучения влияния температуры на эффективность окислительного обессеривания вакуумного газойля избытком смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты процесс был воспроизведен при 50 °С. Используемые мольные соотношения $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2$ – 1:5 и 1:7, скорость перемешивания – 2500 об/мин, продолжительности процесса составила 120 мин.

Полнота и скорость окисления сернистых соединений в полученной гетерогенной системе (смесь растворов пероксида водорода и муравьиной кислоты с вакуумной фракцией) в основном зависит от степени ее гомогенизации [84, 85]. Эффективная гомогенизация достигалась высокой скоростью оборотов мешалки в реакторе. Водную фазу удаляли декантацией, далее полученные образцы подвергали адсорбционной очистке.

2.2.2 Адсорбционное удаление продуктов окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля

Адсорбция полярных компонентов вакуумного газойля, а также продуктов его окисления 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 высушивался при 200 °С в течение 4 часов. Отношение массы сорбента к массе образца составляло от 1:4 до 1:1. Неполярные продукты окислительного обессеривания смывались с силикагеля гексаном («чда», ОАО «Реактив», г. Новосибирск) со скоростью 4 мл/мин, который затем отгонялся на вакуумном испарителе. Образцы высушивались до постоянной массы, после чего подсчитывался материальный баланс процесса. Содержание полярных компонентов рассчитывалось по разнице масс наносимой на адсорбент навески и получаемых неполярных компонентов.

2.2.3 Нарботка полярных и неполярных компонентов окисленного вакуумного газойля

Нарботка необходимых для крекинга количеств неполярных и полярных компонентов (НП и ПП соответственно) проводилась по схожей с описанной в п. 2.2.2 методике. Разделению подвергался вакуумный газойль предварительно обработанный смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты в мольном соотношении $S_o:H_2O_2=1:5$. Хроматографическая фракция, смываемая с адсорбента гексаном, представляет собой неполярные компоненты. Смолы, а также продукты окисления серосодержащих и ароматических соединений, элюирующиеся с силикагеля при помощи спирт-бензольной смеси (объемное соотношение 1:1) – полярные. Далее растворители отгонялись, образцы высушивались до постоянной массы.

2.3 Крекинг вакуумного газойля

Крекинг образцов вакуумного газойля проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³. Масса навески составляла 7 г. Материальный баланс рассчитывался следующим образом: фиксировалась масса реактора без и с подготовленным к крекингу образцом. Выход газообразных продуктов соответствует потере массы реактора с образцом при дегазировании. После удаления жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали.

Полученная разница между массой реактора до и после эксперимента определялась как масса кокса. Схема установки для проведения крекинга представлена на Рисунке 12.

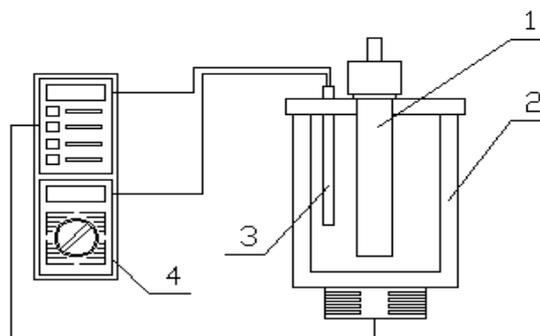


Рисунок 12 – Схема лабораторной установки для крекинга (1 – реактор, 2 – печь, 3 – термопара, 4 - блок управления)

Далее проводились следующие исследования:

- *жидких продуктов крекинга*: определение плотности, вещественного состава, фракционного состава, содержание серы общей, качественный и количественный анализ серосодержащих соединений масел, структурно-групповой анализ смол и асфальтенов;
- *газообразных продуктов крекинга*: определение углеводородного состава;
- *продуктов уплотнения*: определение содержания серы.

2.3.1 Крекинг исходного вакуумного газойля

Термическая стабильность исходного вакуумного газойля (ИВГ) Новокуйбышевского НПЗ исследовалась при температурах 450 и 500 °С. Крекинг выполнялся по методике описанной в п. 2.3. Продолжительность процесса составила 15, 30, 45 и 60 мин.

2.3.2 Крекинг предварительно окисленного вакуумного газойля

Крекинг вакуумного газойля предварительно обработанного стехиометрическим (мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:2$) и экспериментально установленным оптимальным (мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:5$) количеством окислительной смеси (ОВГ) проводился по приведенной в п. 2.3 методике. Термообработка ОВГ проводилась при 500 °С в течение 15, 30, 45 и 60 мин.

2.3.3 Крекинг неполярных и полярных компонентов окисленного вакуумного газойля

По аналогичной методике (см. п. 2.3) проводился крекинг отдельных компонентов (неполярных и полярных продуктов) предварительно окисленного в оптимальных условиях вакуумного газойля, полученных по схеме, описанной в п. 2.2.3.

Продукты окисления серосодержащих и ароматических соединений, сконцентрированные в полярных продуктах, подвергались термообработке при 450 и 500 °С в течение 10, 20 и 30 мин.

Крекинг неполярных продуктов, представляющих собой концентрат термически устойчивых насыщенных соединений (в первую очередь алканов и нафтенов), проводился при температуре 450 °С в течение 10, 30, 60 и 90 мин. При 500 °С продолжительность проведения процесса составила от 10 до 40 мин с интервалом 10 мин.

Общая схема экспериментов по крекингу окисленного вакуумного газойля и его отдельных компонентов представлена на Рисунке 13.

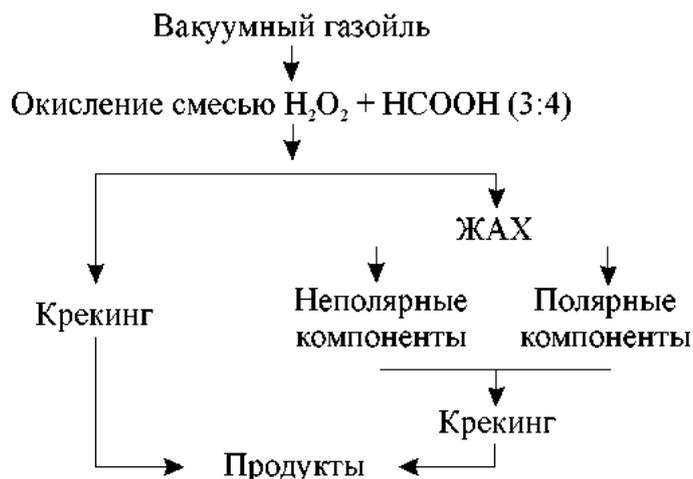


Рисунок 13 – Крекинг окисленного вакуумного газойля

2.4 Физико-химические методы исследования

Определение следующих физико-химических характеристик вакуумного газойля выполнено в аккредитованной испытательной лаборатории Углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.21ДХ02):

- вещественный состав по СТО 1246-2011,
- содержание серы по ГОСТ Р 50947-2002 [122],

- плотность по ГОСТ Р 50.2.075-2010 [123],
- анализ газообразных продуктов крекинга по ГОСТ 31371.3-2008 [124].

Определение вещественного состава

Вещественный состав вакуумного газойля и продуктов его крекинга устанавливали по стандартной схеме (СТО 1246-2011). Содержание асфальтенов находили “холодным” методом Гольде: 3 г образца помещали в коническую колбу где растворяли в н-гексане в объемном соотношении 1:40. Колбу закрывали пробкой и оставляли в темном месте на 24 часа для осаждения асфальтенов. Далее раствор фильтровали через предварительно обезжиренный взвешенный бумажный фильтр, который затем помещали в экстракционную трубку. Соосажденные масла и смолы смывали горячим гексаном, асфальтены – горячим хлороформом. Растворитель отгоняли при помощи вакуумно-роторного испарителя, асфальтены сушили до постоянной массы. Содержание масел и смол в полученных после фильтрования мальтенах определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на предварительно прокаленном силикагеле марки АСК в аппарате Сокслета. Масла смывались горячим гексаном, смолы – спирт-бензольной смесью (объемное соотношение 1:1). Затем растворители отгонялись и образцы высушивались до постоянной массы. Общая схема проведения анализа представлена на Рисунке 14.

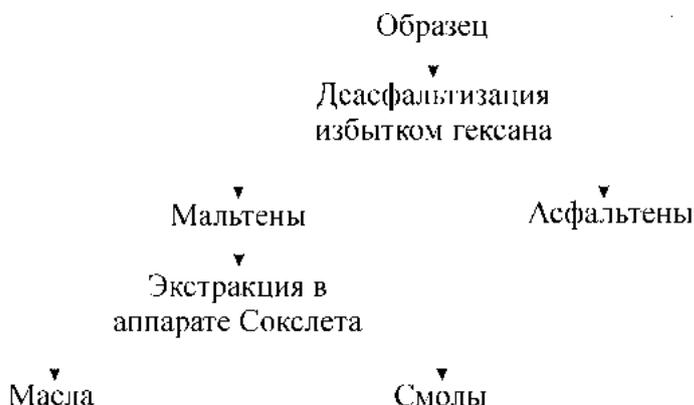


Рисунок 14 – Схема определения вещественного состава

Рентгенофлуоресцентный метод определения содержания серы общей

Содержание серы во всех исследуемых образцах определяли в соответствии с ГОСТ Р 50947-2002 [122] методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе «Спектроскан SL». Анализатор предназначен для количественного определения массовой доли серы в диапазоне от 0,0007 до 5,00 % мас. в нефти и таких дистиллятных нефтепродуктах как, например, бензин, керосин, дизельное топливо, смазочные масла, мазут.

Принцип работы данного прибора следующий: в результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом исследуемого серосодержащего образца возникает

вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии атомов серы. Интенсивность данных линий регистрируется анализатором, сравнивается с данными, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов, на основании чего аппарат производит пересчет значений интенсивности в значения массовой доли серы в анализируемой пробе.

Согласно нормативной документации для прибора «Спектроскан SL» пределы допускаемой основной абсолютной погрешности составляет для диапазона измерений от 0,0007 до 0,01 % мас.: $\pm(0,0003+0,023C+32C^2)$, для диапазона свыше 0,01 до 5 % мас.: $\pm(0,046C+0,0032)$, где C – содержание серы.

Установление индивидуального состава серосодержащих соединений

Анализ сернистых соединений проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-фотометрическим детектором. Линейное повышение температуры при исследовании масел составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин. При анализе объединенной три- и полиароматической фракции линейное повышение температуры составляло от 165 до 290 °С при скорости нагрева 1,5 град/мин. Использовалась капиллярная колонка длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм с неподвижной фазой CR-5 толщиной 2,5 мкм.

Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания анализируемых компонентов с индивидуальными соединениями серы (тиофена, бензотиофена, дибензотиофена). Количественное содержание сероароматических соединений и их замещенных изомеров определяли пересчитывая полученные площади хроматографических пиков (в % отн.) на общее содержание серы в исследуемом образце (в % мас.).

Определение фракционного состава

Фракционный состав вакуумного газойля и жидких продуктов его крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С при скорости нагрева 15 град/мин. Содержание бензиновой и дизельной фракций, выкипающих до 200 и 360 °С соответственно, определяли на основании времен удерживания ундекана (C₁₁, температура кипения 196 °С) и генэйкозана (C₂₁, температура кипения 356 °С).

Определение плотности

Плотность жидких продуктов крекинга определяли с помощью вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2МР согласно ГОСТ Р 50.2.075-2010 [123]. Плотномер предварительно калибруется по двум веществам известной плотности – сухому воздуху и дистиллированной воде. Принцип его работы основан на измерении периода резонансных колебаний U-образной трубки, заполненной исследуемой жидкостью. Далее программное

обеспечение прибора осуществляет автоматическое преобразование полученных результатов в плотность анализируемого образца. Предел допускаемой абсолютной погрешности измерений составляет ± 0.0001 г/см³.

Анализ газообразных продуктов крекинга

Газообразные углеводороды, образующиеся при крекинге вакуумного газойля, анализировали газохроматографическим методом на хроматографе "Кристалл-5000" согласно ГОСТ 31371.3-2008 [124]. Водород, кислород и азот определяли на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80-100 меш, длина колонки 1 м, внутренний диаметр 2 мм) с применением детектора по теплопроводности (ДТП). Скорость газа-носителя (аргона) – 30 см³/мин. Углеводороды C₁-C₆ разделяли на колонке, наполненной полимерным сорбентом NaуSer K (фракция 80-100 меш, длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм), используемый детектор – ПИД. Скорость газа-носителя (гелия) – 30 см³/мин. Анализ проводился в режиме программирования температуры параллельно на двух колонках с 35 до 170 °С со скоростью нагрева 5 град/мин.

Инфракрасная спектроскопия (ИК)

ИК-спектры исходного и окисленного вакуумного газойля снимались на ИК-Фурье-спектрометре NICOLET 5700 фирмы «Thermo Fisher Scientific» в области 400-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. ИК-спектры ИВГ, ОВГ, а также НП получены в тонком слое, а именно – в пленке из хлороформа. Дальнейшая обработка ИК-спектров проводилась с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation.

Определение группового состава масел методами тонкослойной и колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии

Групповой состав углеводородов масел вакуумного газойля и продуктов его крекинга определяли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) по СТП СЖШИ 1216-2006. Навеску исследуемого образца наносили на пластины марки Sorbfil (производство ЗАО «Сорбполимер»), представляющие собой алюминиевую подложку с нанесенным рабочим слоем фракционированного широкопористого силикагеля СТХ-1А с толщиной слоя 100 мкм, закрепленным специальным связующим. В камеру для хроматографирования наливали смесь гексана («чда», ОАО «Реактив», г. Новосибирск) и хлороформа («хч», ЗАО «ЭКОС-1») в объемном соотношении 95:5, куда далее устанавливали пластины с нанесенными пробами. Для определения групповой принадлежности компонентов использовался свидетель, приготовленный в массовом соотношении 1:3:5:20 из н-гексилбензола (моно-), 1,6-диметилнафталина (би-), фенантрена (три-) и хризена (полиароматического соединения), характеризующихся различным окрасом в свете ультрафиолетового (УФ) излучения. По окончании хроматографии, высушенные на воздухе пластины размечали в УФ-камере.

Выделенные фракции насыщенных, моно-, би-, три и полиароматических углеводородов экстрагировали хлороформом. Затем растворитель отгонялся, проводилась сушка образцов до постоянной массы.

Также для определения группового состава использовался метод жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии с использованием стеклянных колонок длиной 0,8 м и диаметром 1 см. В качестве адсорбента использовался предварительно прокаленный при 450 °С в течение четырех часов оксид алюминия γ -формы. Количество добавляемой в адсорбент воды составляло 1,5 и 3 % мас. Колонку заполняли мокрым способом. Отношение массы адсорбента к навеске разделяемого образца составляло 80:1. Скорость элюирования вещества – 0,2 мл/мин.

Менее полярные фракции углеводородов (насыщенные, моно- и биароматические) смывались с адсорбента гексаном, объединенная фракция три- и полиароматических соединений – спирт-бензольной смесью, приготовленной в объемном соотношении 1:1. Контроль разделения вели с помощью УФ-спектроскопии и по формалитовой реакции.

Электронные спектры хроматографических фракций ароматических углеводородов, растворенных в гексане, снимались на приборе UV-VIS. Интервал развертки спектра составлял от 200 до 350 нм. Групповая принадлежность определялась на основании спектров поглощения эталонных соединений – н-гексилбензола (моно-), 1,6-диметилнафталина (би-) и фенантрена (триароматического соединения). Спектр гексилбензола характеризуется наличием максимума в области 216 и широкого максимума в области 230-250 нм; нафталина – в областях 225 и 280 нм. Для триаренов наблюдается два широких максимума – 252-263 и 294-307 нм [125].

Конечный контроль качества группового разделения образцов выполнялся посредством проведения формалитовой реакции. Для этого в чашку Петри с непрокаленной окисью алюминия помещали 1-2 капли 35 %-го раствора формалина и такое же количество сконцентрированной хроматографической фракции, затем добавляли 5-6 капель 98 %-ной серной кислоты. При отсутствии аренов смесь оставалась бесцветной или слегка желтела. Яркое окрашивание указывало на наличие в выделенной фракции ароматических соединений. Малиновая окраска свидетельствует об образовании продуктов конденсации моноароматических компонентов, синяя – биароматических, зеленая – триароматических.

Хроматомасс-спектрометрия

Анализ состава масел проведен методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на квадрупольной системе GSMS-QP5050A “Shimadzu” с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для деления использовалась капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм. Газ-носитель – гелий. Деление потока – 1:12. Анализ проводили в режимах работы детектора Scan (полное сканирование ионов в диапазоне

масс от 50 до 800 а.е.м.) и SIM (режим селективной регистрации заданных ионов) при программировании температуры с 80 до 290 °С со скоростью 2 град/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 минут. Ионизирующее напряжение составляло 70 eV, температура инжектора и интерфейса – 290 °С. Сбор и обработка данных производилась с помощью программы Shimadzu. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST и WILEY.

Элементный анализ

Элементный анализ исследуемых смол и асфальтенов устанавливали на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Образовавшиеся при их высокотемпературном сжигании в чистом кислороде при постоянной температуре печи, достигающей до 1200 °С, газы подвергаются очистке, делятся на трех адсорбционных колонках и затем количественно анализируются. Адсорбционные колонки нагреваются последовательно, соответственно, также последовательно высвобождаются и удерживаемые CO₂, H₂O и SO₂, которые поступая на детектор образуют хорошо разделенные пики. Газообразный N₂ сразу фиксируется детектором по теплопроводности.

Определение молекулярной массы

Молекулярные массы веществ измеряли методом криоскопии в нафталине на разработанном в ИХН СО РАН приборе «Крион» с электротермическим измерением температурной депрессии. Ошибка в определяемых величинах молекулярных масс не превышает 2 % для веществ с молекулярной массой 500-1000 а.е.м. и не более 5 % для соединений с молекулярной массой 1000-1500 а.е.м. [126].

Спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР)

ПМР-спектры полученных смол и асфальтенов регистрировали на Фурье-спектрометре «AVANCE» AV-600 при 60 °С и концентрации анализируемых веществ в растворах 10 % мас. (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Результаты интегрирования спектров экстраполировали к бесконечному разбавлению для устранения ошибок, вызываемых ассоциацией и пространственной организацией молекул [127]. В итоге устанавливаются доли протонов, связанных с ароматическими циклами (H_{ар}), содержащихся в группах СН-, СН₂-, СН₃-, непосредственно связанных с ароматическими ядрами и гетерофункциями (H_г). Протоны групп СН- и СН₂-, занимающих иные структурные положения в насыщенных фрагментах молекул обозначаются как H_β, СН₃- – H_γ [128].

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Смолы и асфальтены, выделенные из различных образцов вакуумного газойля и продуктов его крекинга, исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по

методике, разработанной в ИХН СО РАН [129-132]. Использование данных по анализу элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул САВ. Данное распределение дает информацию о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп. При этом структура макромолекул удовлетворяет следующим условиям: ароматические циклы сконденсированы не менее чем в один ароматический блок; количество полиареновых ядер в молекуле не может превышать число ароматических колец; общее количество колец в молекуле не может быть меньше числа ароматических циклов; количество углеродных атомов в парафиновых цепях не может быть меньше числа групп CH_3 , не связанных с ароматическими структурами.

Используемые обозначения найденных структурных параметров:

- количество атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурах, в α -положениях к гетерофункциям и ароматическим ядрам (C_α) и в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_γ);
- f_a , f_n и f_p – доли углеродных атомов в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах, соответственно;
- K_o – общее число колец, K_a и K_n – количество ароматических и нафтеновых циклов, соответственно;
- m_a – среднее число структурных блоков в молекуле.

Основные принятые в данной методике допущения, касающиеся доли гетероатомов, находящихся в разных по природе функциональных фрагментах молекул, а также уравнения для расчета структурных параметров средних молекул смол и асфальтенов представлены далее.

При расчетах структурно-групповых параметров для гетероатомов приняты следующие соотношения:

$$\begin{aligned} S_T = S_c = 0,5S; S_{\text{ц}} = 0,25S, \\ N_{\text{осн}} = N_{\text{нейтр}} = 0,5N; O_3 = O_k = 0,33O, \\ O_{\text{фур}} = O_{\text{ф}} = 0,17O, \end{aligned}$$

где S , N , O – общее содержание серы, азота и кислорода,

S_T , S_c , $S_{\text{ц}}$ – тиофеновая, сульфидная и тиациклановая сера, соответственно,

$N_{\text{осн}}$, $N_{\text{нейтр}}$ – пиридиновый и нейтральный азот,

O_3 , O_k , $O_{\text{фур}}$, $O_{\text{ф}}$ – атомы эфирного, карбонильного, фуранового и фенольного кислорода, соответственно.

На основе стехиометрии введены следующие специальные поправки:

$$\begin{aligned}
 Z' &= O_{\phi} + S_m + 0,5N_{\text{осн}} \\
 A' &= O_{\phi} + 0,2(1,5O_{\kappa} + O_{\varepsilon} + S_c + S_{\eta}) \\
 B' &= Z' + A' - O_{\kappa} \\
 C' &= 0,5(Z' + N_{\text{нейтр}}) \\
 D' &= 0,5N_{\text{нейтр}} - O_{\kappa} + 1 \\
 E' &= S_m + S_{\eta} + O_{\text{фур}} + N \\
 F' &= 2/3 B' + 4(C' - D')
 \end{aligned}$$

Доля пятичленных колец вычислялась по следующей формуле:

$$q = 0,15 \left[1 - \frac{2Z - H_{\alpha} - 2B' + 12C'}{3(Z - H_{\alpha} - H_{\text{он}}) + 12D'} \right] + \frac{4(S_m + O_{\text{фур}} + N_{\text{нейтр}})}{Z - H_{\alpha} - H_{\text{он}} + 4D'}$$

где степень протондефицитности молекул $Z = 2C - H$.

Отношения Н/С в алифатических фрагментах молекулы вычислялись следующим образом:

$$\begin{aligned}
 x^{\max} &= \frac{3H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{C - 2H_{\alpha} - 2O_{\phi} - 2B' + 6}, \\
 x^{\min} &= \frac{2H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}}{C - H_{\alpha} - O_{\phi} - B' + 2C'}, \\
 x_{\text{ср}} &= 0,5(x^{\max} + x^{\min}).
 \end{aligned}$$

Количество ароматических атомов углерода в средней молекуле:

$$C_a = C - (H_{\alpha} + H_{\beta} + H_{\gamma}) / x_{\text{ср}}.$$

Число блоков m_a в средней молекуле:

$$m_a = (2H_{\alpha} + 2H_{\text{он}} + 2(H_{\alpha} / x_{\text{ср}}) - C_a + 2B') / 6.$$

Общее количество колец K_o в молекуле:

$$K_o = 0,5(Z - C_a) + D'.$$

Количество ароматических и нафтеновых колец:

$$K_a = 0,25(C_a - 2m_a) + C',$$

$$K_n = K_o - K_a.$$

Количество атомов углерода в циклических структурах C_{η} вычислялось из соотношений:

$$C_{\eta}^{\max} = \left(4 - q + \frac{1}{K_a^* + 1} \right) K_o - E',$$

$$C_y^{\min} = (4,33 - q)K_o - E',$$

$$C_y = 0,5(C_y^{\max} + C_y^{\min}).$$

Количество атомов углерода в нафтеновых кольцах C_n и в алифатических цепочках C_{II} определяется как $C_n = C_y - C_a$ и $C_{II} = C - C_y$.

ГЛАВА 3. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

3.1 Окислительная модификация вакуумного газойля

3.1.1 Подбор оптимальных условий адсорбционного разделения компонентов вакуумного газойля

На основании выхода неполярного продукта (НП) после ЖАХ и остаточного содержания серы в нем были установлены оптимальные условия разделения вакуумного газойля на неполярные и полярные компоненты. Показано, что с изменением массового соотношения «вакуумный газойль:силикагель» с 1:1 до 4:1 степень удаления серы снижается с 11,4 до 8,9 % отн., при этом выход НП увеличивается на 4 % мас. (Таблица 7). Согласно литературным данным [133], склонность серосодержащих соединений к адсорбции на силикагеле увеличивается в ряду: «алифатические и циклические сульфиды < ароматические сульфиды < тиофены < бензотиофены < дибензотиофены». Для СС алифатического строения адсорбционное сродство к силикагелю оказывается тем ниже, чем выше их молекулярная масса. Вышеперечисленные факты позволяют предполагать, что адсорбционная очистка вакуумного газойля в рассматриваемом эксперименте позволяет частично удалить из образца наиболее полярные компоненты, включающие смолы и высокомолекулярные полициклические ароматические и гетероатомные соединения масел.

Таблица 7 – Содержание серы в продуктах адсорбционной очистки вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Показатели	Исходный газойль	Соотношение SiO ₂ :ВГ			
		1:1	1:2	1:3	1:4
S _о , % мас.	2,02	1,79	1,80	1,82	1,84
Ст. удаления S, % отн.	–	11,48	10,84	9,95	8,76
Выход, % мас.	100	92,97	95,03	95,72	96,84

Таким образом, оптимальным является массовое соотношение SiO₂:ВГ=1:1, позволяющее получить около 93 % мас. очищенного неполярного продукта с содержанием серы 1,8 % мас. Данное соотношение и использовалось в дальнейшей работе.

3.1.2 Подбор оптимальных условий окисления вакуумного газойля

На следующем этапе работы были определены оптимальные условия окисления вакуумного газойля, при которых в процесс вовлекается наибольшее количество

серосодержащих соединений. О глубине протекающих взаимодействий судили по выходу и составу продуктов, получаемых при варьировании продолжительности окислительной обработки и мольного соотношения $S_0:H_2O_2$.

Установлено, что выход неполярных продуктов окисления вакуумного газойля после ЖАХ уменьшается с увеличением используемого количества окислителя и длительности процесса (Таблица 8). Адсорбционная очистка образцов, полученных при изменении продолжительности процесса с 30 до 180 мин и стехиометрическом мольном соотношении «сера в образце:окислитель» (см. пункт 2.2.1), приводит к снижению выхода данной фракции на 4,6 % мас. При этом для мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:5$ с увеличением продолжительности окисления потери образца после адсорбции составляют 8,7 % мас. – т.е. практически в два раза выше.

Таблица 8 – Выход неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

Мольное соотношение $S_0:H_2O_2$	Выход, % мас.				
	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
1:2	82,4	79,3	78,8	78,1	77,8
1:3	81,7	78,9	78,5	78,4	74,5
1:4	80,8	77,7	77,0	76,6	73,4
1:5	78,8	75,4	72,8	70,3	70,1
1:7	–	75,3	69,3	66,1	–

Согласно данным Таблицы 8, с изменением используемого мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ с 1:2 до 1:5 при окислении в течение 30 мин выход неполярных продуктов снижается на 3,6 % мас., при 180 мин – на 7,7 % мас. Больше всего полярных производных – около 30 % мас. – образуется в результате окислительной обработки вакуумного газойля избытком окислительной смеси ($S_0:H_2O_2=1:5$) в течение 180 мин. Т.е. с повышением глубины окисления компонентов ВГ все бóльшие количества новообразованных полярных продуктов адсорбируются на силикагеле.

Результаты определения содержания серы в выделенных НП представлены на Рисунке 15. Показано, что изменение продолжительности обработки газойля с 30 до 180 мин способствует увеличению глубины окисления серосодержащих компонентов для всех рассматриваемых соотношений «сера в образце:окислитель». После обработки вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя в составе полярной фракции удается дополнительно сконцентрировать порядка 21 % отн. серы (содержание данного гетероэлемента в неполярных продуктах снижается с 1,24 до 0,8 % мас., соответственно), тогда как при применении мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:5$ – 33 % отн. (серы в составе указанных НП определяется от 0,96 до 0,29 % мас.).

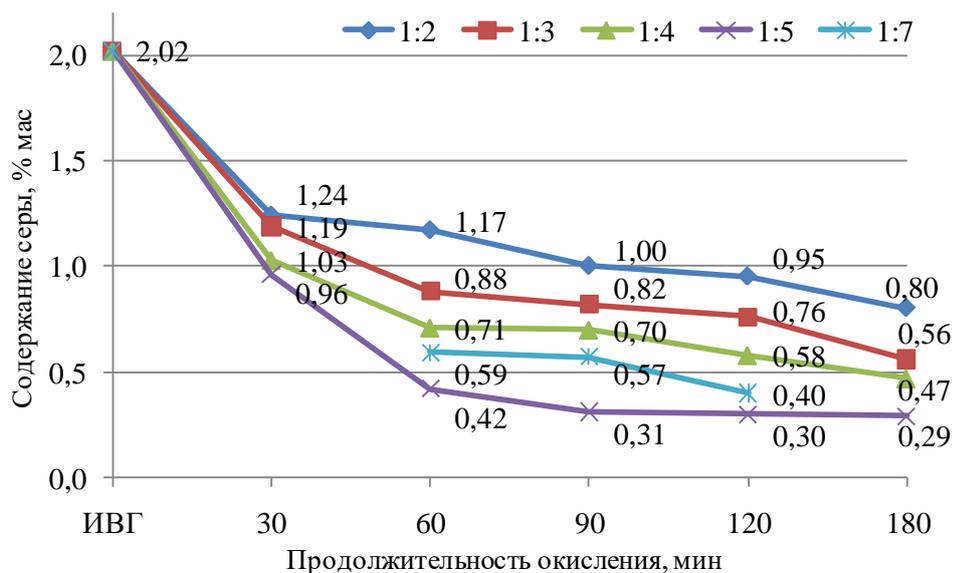


Рисунок 15 – Содержание серы в неполярных продуктах окисления вакуумного газойля

Для фиксированного времени обработки вакуумного газойля 30 мин с увеличением количества используемого окислителя степень удаления серы после ЖАХ повышается на 14 % отн. (ее содержание в неполярных продуктах снижается с 1,24 до 0,96 % мас.), тогда как для 180 мин – на 25 % отн. (соответствует изменению S_o с 0,80 до 0,29 % мас.).

Таким образом, добавление избытка окислителя влияет на полноту окисления в меньшей степени, чем увеличение продолжительности окисления, что согласуется с литературными данными. Площадь раздела фаз определяется скоростью перемешивания образца, т.е. степенью гомогенизации, поскольку данный параметр для всех экспериментов постоянный, то и площадь поверхности с увеличением количества окислителя практически не изменяется. Большую роль играет продолжительность окисления: чем она выше, тем больше молекул в разные моменты времени оказывается на границе раздела несмешивающихся фаз и подвергается окислению.

Стоит отметить, что при мольном соотношении $S_o:H_2O_2=1:5$ окисление ВГ продолжительностью более 90 мин нецелесообразно, поскольку остаточное количество серы в составе НП изменяется незначительно (на 1 % отн. при увеличении времени обработки в два раза). Вероятно, при этом достигается максимально возможная для исследованных экспериментальных условий глубина превращений серосодержащих компонентов.

Установлено, что дальнейшее увеличение количества окислителя до мольного соотношения $S_o:H_2O_2=1:7$ приводит к ухудшению качества получаемых неполярных продуктов по сравнению с результатами, полученными при использовании мольного соотношения $S_o:H_2O_2=1:5$ – степень удаления серы снижается на 8 % отн. при 60 мин и на 5 % отн. при 120 мин. Однако, сопоставимыми оказываются результаты экспериментов, выполненных в следующих условиях: мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:7$, продолжительность 60 мин и $S_o:H_2O_2=1:4$, продолжительность от 120 мин, остаточное содержание серы в НП которых

составляет 0,57 и 0,58 % мас., соответственно. Вероятно, использование значительного избытка окисляющего агента приводит к развитию параллельных реакций окисления ароматических соединений, что в свою очередь снижает селективность удаления СС. Таким образом, применение мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:7$ для обработки вакуумного газойля не имеет практического значения.

Еще одним важным параметром, определяющим эффективность окислительной модификации, является температура. Исследовалась возможность повышения глубины обессеривания неполярной фракции, достигнутой при использовании избытка окислителя ($S_0:H_2O_2=1:5$ и $1:7$), – процесс был выполнен при 50 °С (Таблица 9). Показано, что в обоих рассматриваемых экспериментах повышение температуры негативно сказывается на качестве получаемых после ЖАХ продуктов: для мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:5$ выход НП после адсорбционной очистки увеличивается на 3 % мас., тогда как для соотношения $1:7$ – приблизительно на 9 % мас. Степень удаления серы при этом снижается на 11 и 8 % отн., соответственно.

Таблица 9 – Характеристика неполярных продуктов окисления вакуумного газойля, полученных при различной температуре

Мольное соотношение $S_0:H_2O_2$ температура проведения процесса, °С	Выход неполярных продуктов, % мас.	Содержание серы, % мас. (степень удаления S, % отн.)
1:5, комнатная температура	70,3	0,30 (89,7)
1:5, 50 °С	73,2	0,60 (78,4)
1:7, комнатная температура	66,1	0,40 (87,3)
1:7, 50 °С	75,3	0,56 (79,4)

Вероятно, данный результат обусловлен тем, что при нагревании ускоряется разложение пероксида водорода, характеризующегося низкой стабильностью уже при комнатной температуре. Параллельно этому существенно снижается вязкость вакуумного газойля, что облегчает массообмен и, соответственно, приводит к развитию побочных реакций окисления ароматических соединений – селективность процесса по отношению к серосодержащим компонентам становится ниже.

Таким образом, наиболее эффективным оказывается совокупное влияние добавления избытка окислителя и увеличения времени предварительной обработки – при комнатной температуре из состава неполярных компонентов максимально удаётся удалить около 85 % отн. серы (мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:5$, продолжительность 90 мин). Данные условия окисления вакуумного газойля приняты оптимальными.

Сравнение данных ИК-спектроскопии исходного (Рисунок 16а) и полученного при окислении в оптимальных условиях (Рисунок 16б) вакуумного газойля показывает, что на

спектре поглощения ОБГ появляются характеристические полосы поглощения сульфонов, соответствующие валентным асимметричным (1300 см^{-1}) и симметричным (1151 см^{-1}) колебаниям связи S–O, а также деформационным (570 см^{-1}) SO_2 . Кроме того, проявляются полосы, обусловленные валентными колебаниями карбонильных и гидроксильных групп образующихся кислот – 3390 см^{-1} и 1728 см^{-1} . Об однозначной принадлежности полосы 1117 см^{-1} судить затруднительно, поскольку в данной области могут проявляться колебания функциональных групп как сульфоксидов, так и карбонильных соединений. Стоит отметить, что интенсивность последних чаще всего оказывается выше.

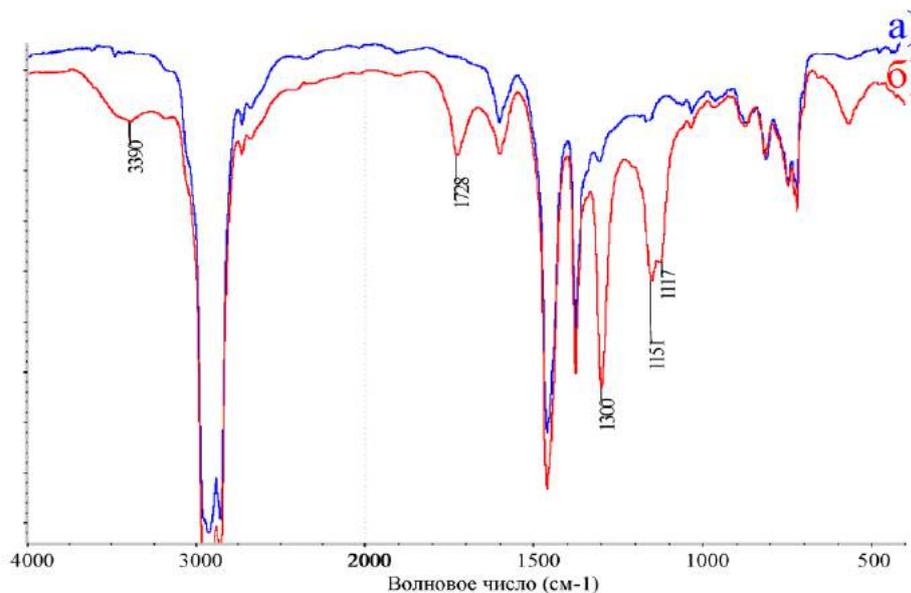


Рисунок 16 – Спектры поглощения а) исходного и б) окисленного вакуумного газойля

Подтвердить, что в рассматриваемом процессе по приведенной на Рисунке 11 реакции действительно образуется дибензотиофен-сульфон позволил модельный эксперимент по окислению раствора дибензотиофена в гексадекане смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты. Использовались экспериментально установленные оптимальные условия: мольное соотношение $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:5$, продолжительность перемешивания реакционной смеси 90 мин, комнатная температура.

Методом ГХ-МС в режиме SIM по иону m/z 216 (молекулярный ион ДБТ-сульфона) была проанализирована выделенная из образовавшейся двухфазной системы органическая фаза, содержащая продукты окисления дибензотиофена. Сравнение полученного масс-спектра (Рисунок 17а) с масс-спектрами, имеющимися в библиотеке NIST, позволило подтвердить присутствие в образце дибензотиофен-сульфона и определить время его удерживания. Далее данное соединение было обнаружено и в полярных продуктах окисления вакуумного газойля (Рисунок 17б).

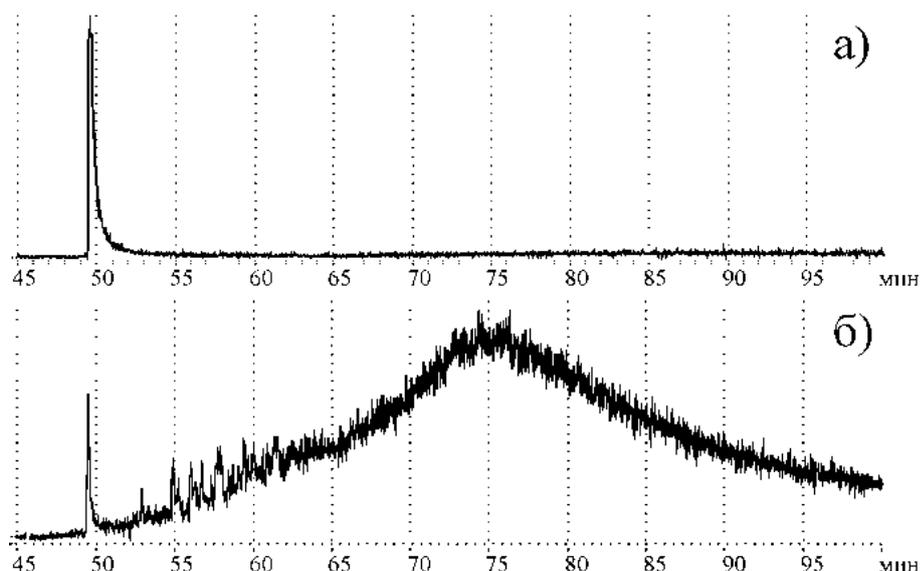


Рисунок 17 – Масс-фрагментограммы по иону m/z 216 полярных продуктов окисления
а) модельной смеси и б) вакуумного газойля

3.1.3 Состав неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

Вещественный состав выделенных после ЖАХ неполярных продуктов окисления вакуумного газойля представлен в Таблицах 10, 11. Установлено, что с увеличением как мольного соотношения $S_o:H_2O_2$, так и продолжительности окислительной модификации ВГ содержание масел в рассматриваемой фракции снижается. Для образцов, полученных при продолжительности процесса 30 мин, потери масел после адсорбционной очистки с изменением мольного соотношения с 1:2 до 1:5 составляют от 12 до 15 % мас., соответственно (по сравнению с исходным газойлем). Увеличение времени предварительной обработки до 180 мин приводит к снижению выхода масел на 15 и 26 % мас. для аналогичных соотношений. Предположительно, данный результат указывает на то, что продукты окисления серосодержащих и ароматических соединений масел частично попадают в состав смол НП, а бóльшая их часть – адсорбируется на силикагеле и затем выделяется в составе полярной хроматографической фракции.

Выход масел при фиксированном соотношении $S_o:H_2O_2$ с увеличением продолжительности окисления с 30 до 180 мин изменяется следующим образом (см. Таблицу 10): для стехиометрического количества окислителя снижение их содержания составляет всего 4 % мас., тогда как для мольного соотношения $S_o:H_2O_2=1:5$ – 9 % мас. Полученные данные согласуются с приведенным выше предположением о том, что увеличение продолжительности процесса влияет на полноту окисления в большей степени, чем добавление избытка окисляющего агента.

Таблица 10 – Вещественный состав неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

Мольное соотношение $S_o:H_2O_2$	Выход, % мас.	Содержание, % мас.			
		$S_{общ}$	Масла*	Смолы*	Асфальтены*
Исходный ВГ	-	2,02	91,34	8,55	0,08
<i>продолжительность окисления 30 минут</i>					
1:2	82,43	1,24	79,59	2,79	0,05
1:3	81,70	1,19	80,44	1,21	0,05
1:4	80,80	1,03	78,88	1,86	0,06
1:5	78,84	0,96	76,32	2,48	0,04
<i>продолжительность окисления 180 минут</i>					
1:2	77,80	0,80	75,87	1,90	0,03
1:3	74,51	0,56	69,63	4,86	0,02
1:4	73,42	0,47	68,38	5,00	0,04
1:5	70,12	0,29	64,93	5,17	0,02

*содержание компонента, пересчитанное на выход продуктов адсорбционной очистки

Другой закономерностью описывается изменение содержания смол: в точках $S_o:H_2O_2=1:3$ при окислении в течение 30 минут и $S_o:H_2O_2=1:2$ для 180 минут появляются экстремумы, после которых их выходы начинают увеличиваться (Рисунок 18). Т.е. в указанных условиях адсорбция образовавшихся полярных продуктов протекает максимально эффективно. Такой результат обусловлен, вероятно, тем, что число адсорбционных центров на поверхности силикагеля ограничено. Поскольку увеличение используемого мольного соотношения $S_o:H_2O_2$ приводит к образованию все большего количества продуктов окисления серосодержащих соединений и ароматических углеводородов, предположительно, в какой-то момент выбранного количества силикагеля оказывается недостаточно для их полной адсорбции. При определении вещественного состава данные компоненты из-за близкой полярности элюируются совместно со смолами, выходы которых, соответственно, возрастают.

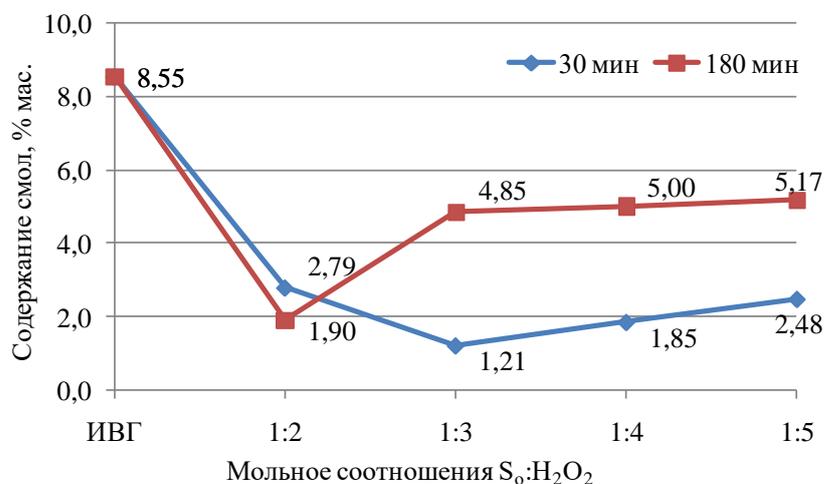


Рисунок 18 – Содержание смол в неполярных продуктах окисления вакуумного газойля

Содержание асфальтенов для всех выполненных экспериментов меняется либо незначительно, либо в пределах погрешности взвешивания (от 0,02 до 0,08 % мас.), в виду чего их дальнейшее исследование не проводилось (Таблица 6).

Таким образом, анализ вещественного состава неполярных продуктов окисления вакуумного газойля показал, что увеличение мольного соотношения $S_o:H_2O_2$ и изменение продолжительности окисления приводит к снижению содержания масел и смол. При этом не подвергнувшиеся адсорбции высокополярные окисленные производные серосодержащих соединений и ароматических углеводородов накапливаются в составе смол.

Выдвинутые предположения о влиянии условий предварительного окисления на вещественный состав вакуумного газойля согласуются с результатами определения содержания серы. В каждом эксперименте данный показатель масел практически линейно снижается (Рисунок 19): для стехиометрического мольного соотношения степень сероудаления составляет 35 и 57 % отн. при продолжительности процесса 30 и 180 мин, соответственно. Добавление избытка окислителя ($S_o:H_2O_2=1:5$) позволяет снизить это значение еще на 15 и 33 % отн., соответственно, за аналогичное время обработки.

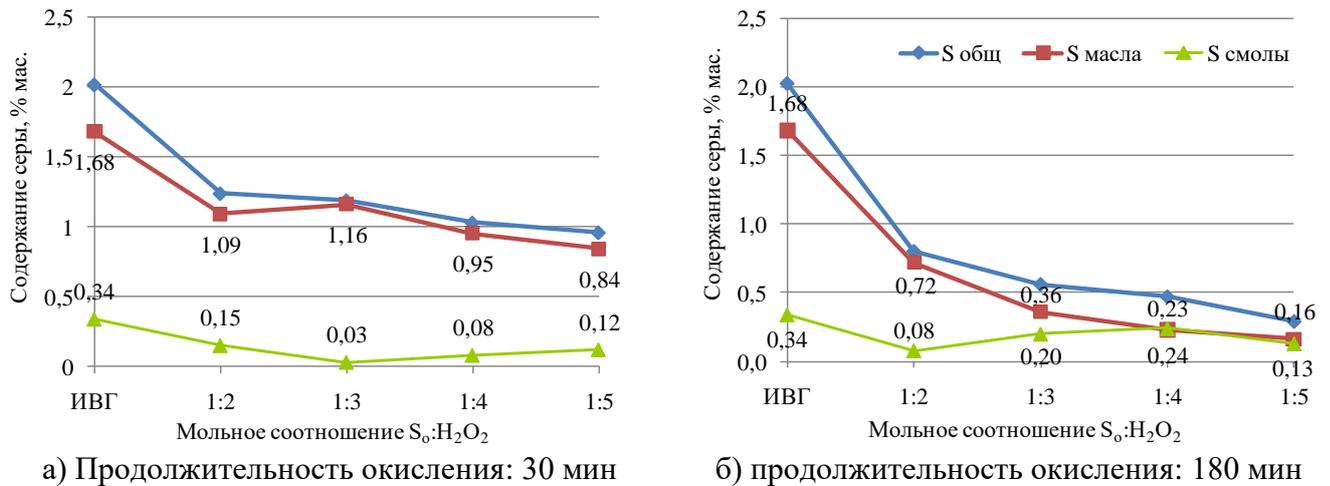


Рисунок 19– Содержание серы в маслах, смолах и асфальтенах неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

В продуктах, полученных при использовании мольных соотношениях свыше $S_o:H_2O_2=1:3$ после окисления в течение 30 мин и $S_o:H_2O_2=1:2$ при продолжительности 180 мин, наблюдается увеличение содержания серы в смолах (Рисунок 19). Данный результат подтверждает, что неадсорбированные окисленные серосодержащие соединения накапливаются в составе смол. Стоит отметить, что для смол и масел неполярных продуктов, полученных при обработке вакуумного газойля избытком окислителя ($S_o:H_2O_2=1:5$) в течении 180 мин, этот показатель оказывается сопоставимым (Рисунок 19б).

Установлено, что окисление смесью муравьиной кислоты и пероксида водорода в рассматриваемых условиях протекает достаточно полно, но на этапе адсорбционной очистки образовавшиеся высокополярные окисленные производные удалить полностью не удастся. Решить данную проблему позволит, предположительно, подбор более селективного и емкого адсорбента.

Также было изучено влияние продолжительности модификации на вещественный состав неполярной фракции ОВГ для мольного соотношения $S_o:H_2O_2=1:5$, при котором достигаются наилучшие результаты по ее обессериванию. Из данных, представленных в Таблице 11, следует, что увеличение продолжительности окислительной обработки вакуумного газойля при указанном мольном соотношении $S_o:H_2O_2$ приводит к существенным потерям масел после ЖАХ: от 15 % при 30 мин до 26 % мас. при 180 мин. При этом содержание смол изменяется сообразно с описанной ранее тенденцией (см. Рисунок 18) – минимальное их количество определяется продуктах, полученных после окисления в течение 30 мин. Дальнейшее варьирование продолжительности процесса приводит к увеличению содержания данных компонентов. Накопление смол становится интенсивнее для экспериментов, продолжительность которых составляет 90 мин и более. Доля асфальтенов при этом практически линейно снижается.

Таблица 11 – Вещественный состав неполярных продуктов окисления вакуумного газойля (мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:5$)

Продолжительность окисления, мин	Содержание, % мас.			
	НП / S_o	Масла ¹ / $S_{\text{масла}}^2$	СМОЛЫ ¹ / $S_{\text{смолы}}^2$	Асф. ¹
Исходный ВГ	– / 2,02	91,34 / 1,68	8,55 / 0,35	0,08
30	78,84 / 0,96	76,32 / 0,84	2,48 / 0,04	0,04
60	74,05 / 0,42	71,52 / 0,39	2,51 / 0,04	0,02
90	72,63 / 0,31	68,67 / 0,18	3,95 / 0,11	0,01
120	70,30 / 0,30	66,13 / 0,17	4,15 / 0,13	0,02
180	70,12 / 0,29	64,93 / 0,16	5,17 / 0,13	0,02

¹ содержание компонента, пересчитанное на выход продуктов адсорбционной очистки

² содержание серы, пересчитанное на выход соответствующего компонента

Результаты определения содержания серы в отдельных компонентах неполярных продуктов окисления, полученных при фиксированном мольном соотношении $S_o:H_2O_2 = 1:5$, также представлены в Таблице 11. С увеличением продолжительности процесса наблюдается снижение содержания данного гетероэлемента в маслах – степень сероудаления составляет 50 % отн. для 30 мин и 90,5 % отн. для 180 мин (по сравнению с маслами исходного вакуумного газойля). Обусловлен такой результат углублением окислительных процессов – все большее количество серосодержащих соединений вовлекается в соответствующие реакции и затем

попадает в состав смол и полярных продуктов, адсорбирующихся на силикагеле. В тоже время изменение содержания серы в смолах описывается обратной зависимостью, : данный показатель возрастает практически в три раза (с 0,04 до 0,11 % мас.) с увеличением продолжительности процесса с 60 до 120 мин и далее. Вероятно, в виду насыщения активных центров силикагеля наиболее полярными окисленными компонентами, в составе смол накапливаются высокополярные продукты окисления ароматических углеводородов, а также производных, образующихся в результате окисления ароматических структурных фрагментов высокомолекулярных серосодержащих соединений масел. В результате, при продолжительности процесса свыше 90 мин распределение серы между маслами и смолами меняется при практически неизменном общем ее содержании.

Изложенные выше закономерности изменения вещественного состава неполярных продуктов окисления вакуумного газойля в совокупности с результатами определения содержания серы в отдельных его компонентах, позволяют утверждать, что окисление смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты характеризуется высокой селективностью по отношению к серосодержащим соединениям.

3.1.4 Изменение группового состава масел неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

В Таблице 12 представлен суммарный выход отдельных групп углеводородов масел, а также смол и асфальтенов неполярной фракции окисленного в различных условиях вакуумного газойля. Установлено, что окислительная модификация с последующей адсорбционной очисткой приводит к уменьшению содержания всех групп соединений масел в сравнении с исходным вакуумным газойлем, что позволяет предполагать вовлеченность в реакции окисления каждой из них.

Содержание насыщенных соединений, определяемых в составе неполярных продуктов, практически не изменяется вне зависимости от количества окислителя и продолжительности процесса (колебание масс в пределах 1 % обусловлено, вероятно, погрешностью выполнения анализа и взвешивания). Окисление вакуумного газойля уже в течение тридцати минут при мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:2$ способствует глубокому преобразованию, предположительно, высокомолекулярных алкилсульфидов, выделенных в составе данной хроматографической фракции, в окисленные формы. Дальнейшее изменение условий проведения процесса на их содержание не влияет.

Количество моно-, би- и триароматических соединений снижается: максимально для мольного соотношения $S_0:H_2O_2=1:5$ и продолжительности окисления 180 мин – на 35, 62 и

78 % отн., соответственно, по сравнению с исходным газойлем (Таблица 12). Стоит отметить, что наиболее существенным оказывается снижение содержания триаренов: с увеличением количества окислителя с $S_o:H_2O_2=1:2$ до $1:5$ выход данных компонентов оказывается ниже на 58-78 % отн. (в зависимости от продолжительности процесса), тогда как для других групп – на 11-34 % отн. Данный результат согласуется с литературными данными о том, что триароматические соединения окисляются легче, чем моно- и биароматические. В работе [20] показано, что ряд устойчивости различных классов ароматических соединений в процессе окислительного обессеривания имеет вид: «алкилбензолы > алкилнафталины > алкилфенантрены». В то же время реакционная способность серосодержащих соединений увеличивается в ряду: «тиофен < бензотиофен < дибензотиофен» [70]. Т.е. в реакциях окисления наибольшей химической активностью характеризуются соединения, содержащие в своей структуре три ароматических кольца.

Таблица 12 – Состав неполярных продуктов окисления вакуумного газойля, выполненного в различных условиях

Мольное соотношение $S_o:H_2O_2$	Содержание, % мас.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Исходный ВГ	48,42	21,47	10,57	3,07	7,84	8,55	0,08	0,0
<i>продолжительность окисления 30 минут</i>								
1:2	39,10	21,14	9,33	2,55	7,43	2,79	0,05	17,57
1:3	40,92	21,03	9,18	2,18	7,13	1,21	0,05	18,30
1:4	40,93	20,92	8,24	1,52	7,27	1,86	0,06	19,20
1:5	40,96	18,73	7,72	0,76	8,15	2,48	0,04	21,16
<i>продолжительность окисления 180 минут</i>								
1:2	39,85	21,37	7,33	3,05	4,27	1,90	0,03	22,20
1:3	39,71	18,09	5,04	2,24	4,55	4,86	0,02	25,49
1:4	39,40	17,23	5,22	1,83	4,70	5,00	0,04	26,58
1:5	40,24	13,99	4,04	0,67	5,99	5,17	0,02	29,88

1 – насыщенные, 2 – моноароматические, 3 – биароматические, 4 – триароматические и 5 – полиароматические соединения, 6 – смолы, 7 – асфальтены, 8 – полярные продукты окисления

Увеличение содержания полиароматических соединений объясняется, вероятно, попаданием в их состав неадсорбированных продуктов окисления других групп углеводородов (моно-, би- и триаренов).

Также исследовано влияние продолжительности окисления на закономерности превращений отдельных групп соединений масел (насыщенных, моно-, би-, три- и полиароматических) вакуумного газойля в окислительном обессеривании, выполненном при фиксированных соотношениях $S_o:H_2O_2$ (1:2 и 1:5) (Таблица 12). Увеличение продолжительности процесса с 30 до 180 мин при использовании стехиометрического соотношения окислителя существенным образом не сказывается на содержании в получаемых маслах

моноароматических соединений. При этом содержание биароматических компонентов снижается на 2 % мас. или 19 % отн. по сравнению с исходным образцом. Количество триаренов, наоборот, увеличивается – на 0,5 % мас. (16 % отн.), что, вероятно, связано с окислением моно- и биароматических соединений, в результате которого их полярность изменяется таким образом, что при определении группового состава они выделяются совместно с компонентами данной хроматографической фракции. Групповой состав масел неполярных продуктов обработанного избытком окислителя ($S_0:H_2O_2=1:5$) вакуумного газойля, полученных после изменения времени обработки с 30 до 180 мин, характеризуется общим снижением выхода всех типов ароматических соединений.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что увеличение продолжительности окисления смесью $HCOOH$ и H_2O_2 приводит к повышению глубины окисления всех компонентов вакуумного газойля. Соответственно, большее количество соединений – как ароматических, так и серосодержащих – удаляется при последующей адсорбционной очистке в составе ПП.

В Таблице 13 представлено распределение серы по отдельным группам соединений масел неполярных продуктов окисленного в различных условиях вакуумного газойля. Количество серы, приходящееся на насыщенные соединения (продолжительность процесса 30 мин, мольное соотношение $S_0:H_2O_2=2:5$), практически не изменяется. Полученный результат согласуется с высказанным выше предположением о том, что при указанной продолжительности процесса для достижения максимальной глубины окисления данной группы компонентов достаточно стехиометрического количества окислителя.

Таблица 13 – Содержание серы в отдельных группах соединений масел неполярных продуктов окисления вакуумного газойля

Мольное соотношение $S_0:H_2O_2$	Содержание, % мас.				
	1	2	3	4	5
Исходный ВГ	0,04	0,54	0,62	0,12	0,36
<i>продолжительность окисления 30 минут</i>					
1:2	0,03	0,52	0,30	0,08	0,16
1:5	0,04	0,33	0,24	0,12	0,11
<i>продолжительность окисления 180 минут</i>					
1:2	0,04	0,26	0,21	0,15	0,06
1:5	0,01	0,03	0,06	0,05	0,01

1 – насыщенные, 2 – моноароматические, 3 – биароматические,
4 – триароматические и 5 – полиароматические соединения

Увеличение продолжительности процесса позволяет значительно снизить содержание серосодержащих компонентов – в маслах неполярных продуктов, полученных после тридцатиминутного окислительной модификации ВГ при мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:2$, на долю би-, три и полиароматических компонентов приходится в 1,5-2,5 раза меньше серы, по

сравнению с аналогичными фракциями исходного образца. При этом неадсорбированные продукты окисления моно- и биароматических СС после предварительной обработки в течение 180 мин, предположительно, частично попадают в состав триаренов. Глубина окисления серосодержащих компонентов при обработке избытком окислителя увеличивается в среднем в два раза.

На основании данных, представленных в Таблицах 12 и 13, можно заключить следующее: увеличение мольного соотношения «серы в образце:окислитель» и продолжительности окисления по-разному сказывается на изменении доли отдельных групп масел вакуумного газойля и содержании серы в них. Количество определяемых моно- и биароматических соединений линейно снижается при увеличении каждого варьируемого параметра. Стоит подчеркнуть, что в случае использования избытка окислительной смеси ($S_0:H_2O_2=1:5$) в составе полиароматической фракции концентрируются продукты окисления моно- и биароматических углеводородов, тогда как окисленные неадсорбировавшиеся серосодержащие соединения выделяются в составе смол.

Таким образом, окисление вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ при мольном соотношении $S_0:H_2O_2=1:5$ и продолжительности окисления 180 мин, при которых достигается минимальное общее остаточное содержание серы, и его последующая жидкостно-адсорбционная очистка, являются эффективным способом удаления серы всех типов соединений масел (степень сероудаления составляет от 58 до 97 % отн. зависимости от группы).

Качественный состав серосодержащих соединений вакуумного газойля был исследован методом газо-жидкостной хроматографии с применением пламенно-фотометрического детектора (Рисунок 20б). Предварительно при помощи модельной смеси, включающей бензо- и дибензотиофен, были установлены соответствующие указанным соединениям времена удерживания. Полученная хроматограмма представлена на Рисунке 20а. Таким образом, было показано, что наиболее простым сероароматическим компонентом исходного образца вакуумного газойля является дибензотиофен.

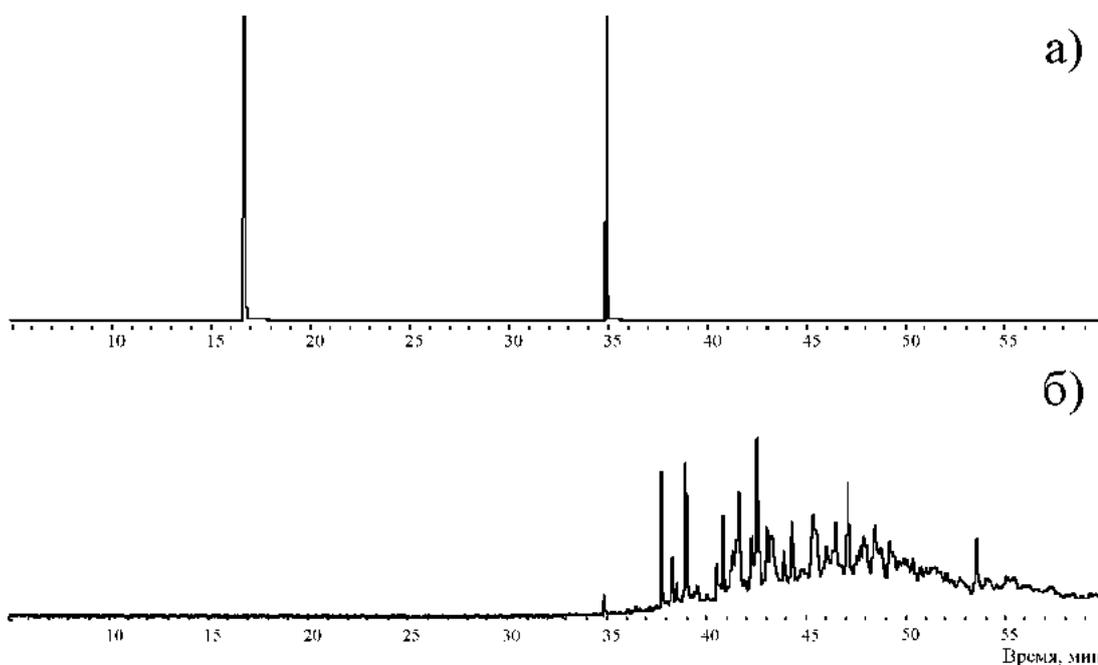


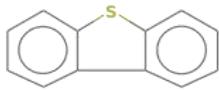
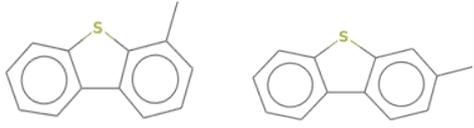
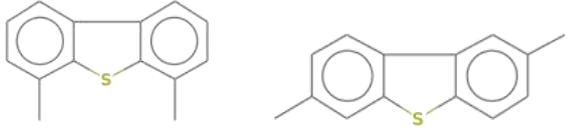
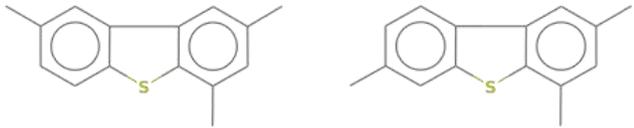
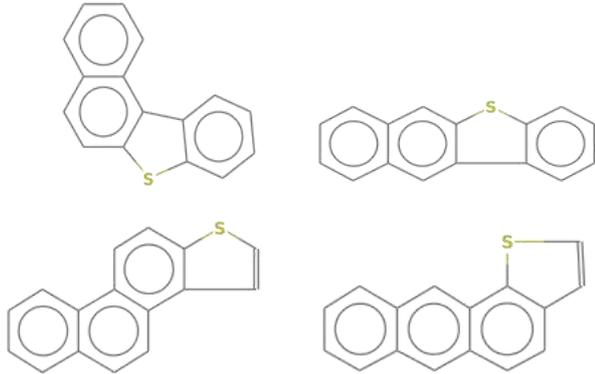
Рисунок 20 – Хроматограммы а) модельной смеси бензо- и дибензотиофена и б) исходного вакуумного газойля, полученные с использованием ПФД

Для дальнейшего исследования качественного состава сероароматических соединений вакуумного газойля методом колоночной хроматографии были выделены концентраты три- и полиароматических компонентов масел исходного образца и неполярных продуктов окислительной модификации в оптимальных условиях ($S_0:H_2O_2=1:5$, 90 мин). Такое деление позволило добиться лучшего разрешения пиков определяемых СС. Полученные фракции были проанализированы методом ГХ-МС в режиме SIM по молекулярным ионам m/z 184, 198, 212, 226 и 234, принадлежность которых указана в Таблице 14. Помимо дибензотиофена и его алкилпроизводных также были обнаружены изомеры бензонафтотиофена, антраценотиофена (АТ) и фенантротиофена (ФТ), содержащих в своей структуре по три бензольных кольца

Показано, что окислительная модификация в сочетании с ЖАХ позволяет полностью удалить из исследуемой хроматографической фракции все обнаруженные сероароматические соединения (Рисунок 21). Полученный результат еще раз демонстрирует высокую селективность такого процесса по отношению к СС. Соответственно, рассматриваемый вариант окислительного обессеривания может использоваться в качестве дополнительного этапа к промышленным процессам переработки.

Количественное определение обнаруженных сероароматических соединений показало, что на долю дибензотиофена и его алкильных гомологов (Таблица 15) приходится 84 % отн. серы объединенной фракции три- и полиароматических компонентов. Из них около 48 % представлено химически малоактивными C_2 -производными.

Таблица 14. Серосодержащие соединения фракции три- и полиароматических компонентов вакуумного газойля и их молекулярные ионы

	Соединение	m/z	Структурная формула
1	Дибензотиофен (C ₁₂ H ₈ S)	184	
2	C ₁ -ДБТ CH ₃ -C ₁₂ H ₇ S (C ₁₃ H ₁₀ S)	198	 и др.
3	C ₂ -ДБТ C ₂ H ₅ -C ₁₂ H ₆ S (C ₁₄ H ₁₂ S)	212	 и др.
4	C ₃ -ДБТ C ₃ H ₉ -C ₁₂ H ₅ S (C ₁₅ H ₁₄ S)	226	 и др.
5	Бензонафтотиофены, антраценотиофены, фенантротиофены (C ₁₆ H ₁₀ S)	234	 и др.

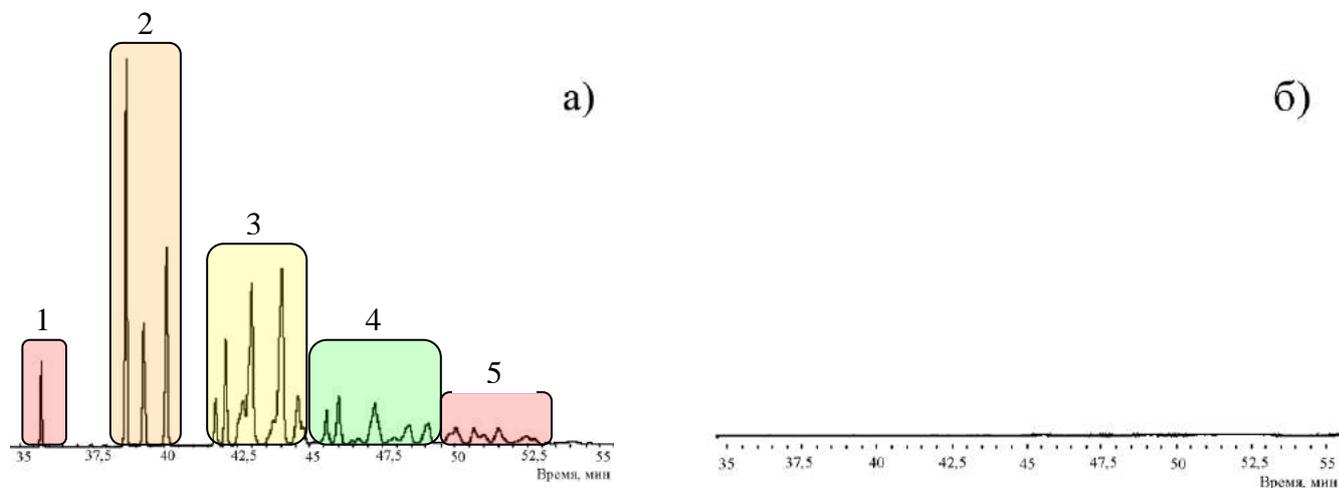


Рисунок 21 – Состав сероароматических соединений а) исходного вакуумного газойля и б) неполярных продуктов его окисления в оптимальных условиях (1-5 – см таблицу 8)

Таблица 15 – Содержание серы в различных типах сернистых соединений полиароматических УВ масел вакуумного газойля

Соединение	Содержание, % мас.
$S_{\text{общ}}$	0,620
ДБТ	0,014
$\sum C_1\text{-ДБТ}$	0,150
$\sum C_2\text{-ДБТ}$	0,248
$\sum C_3\text{-ДБТ}$	0,108
$\sum(\text{БНТ, ФТ, АТ})$	0,090

Заключение

Установлено, что оптимальными условиями окисления вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты являются: комнатная температура, мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:5$, продолжительность процесса 90 мин. Увеличение мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ и продолжительности окисления приводит к снижению содержания всех компонентов ВГ (масел, смол, асфальтенов) и количества серы в них.

Компоненты отдельных групп соединений масел обладают разной устойчивостью к окислению. Увеличение продолжительности обработки и мольного соотношения $S_0:H_2O_2$ не оказывает влияние на насыщенные соединения, в то время как выходы моно- и биаренов и содержание серы в них снижается. Вследствие накопления в составе три- и полиароматических соединений неадсорбированных продуктов окисления моно- и биароматических серосодержащих компонентов, их выходы и количество серы в них возрастают.

Окислительная модификация в сочетании с ЖАХ позволяет полностью удалить из вакуумного газойля все идентифицированные сероароматические соединения – дибензотиофен и его алкилпроизводные, в частности, химически малоактивные C_2 -гомологи, а также изомеры бензонафтотиофена, антраценотиофена и фенантротиофена. Полученные результаты указывают на высокую селективность окисления смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты по отношению к сероароматическим соединениям.

3.2 Обессеривание вакуумного газойля, сочетающее окисление и последующую термическую обработку

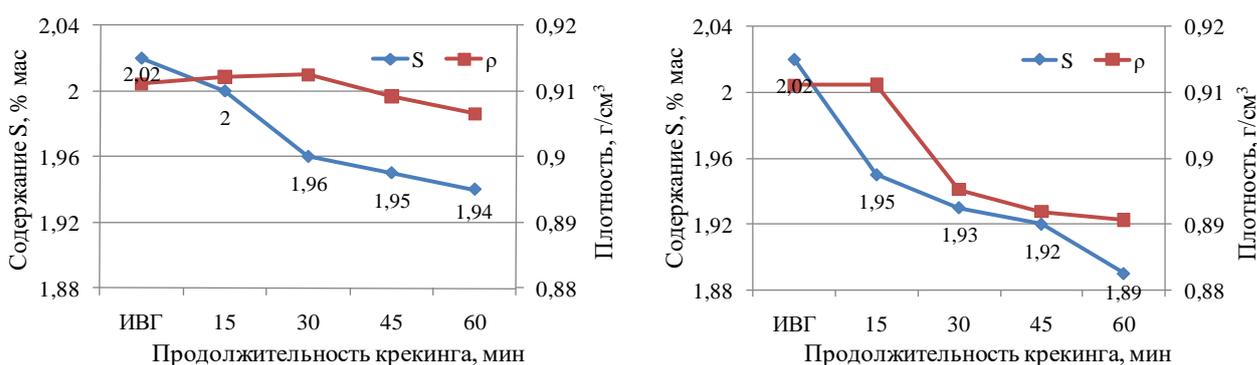
3.2.1 Состав продуктов крекинга исходного вакуумного газойля

Исследованы закономерности термических превращений компонентов исходного вакуумного газойля (Таблица 16). Показано, что крекинг объекта исследований при 450 °С позволяет дополнительно получить около 20 % дистиллятных фракций уже после 15 мин термообработки. Увеличение продолжительности процесса в четыре раза приводит к повышению суммарного количества выкипающих до 360 °С фракций еще на 36 % мас. Чем выше доля низкомолекулярных компонентов в составе получаемых жидких продуктов (наряду с малым общим содержанием смолисто-асфальтеновых веществ), тем ниже, соответственно, оказывается и их плотность (Рисунок 22). Газ и кокс при указанной температуре практически не образуются: обусловленные газообразованием потери после крекинга в течение 60 мин не превышают 3,3 % мас., продукты уплотнения при этом отсутствуют.

Таблица 16 – Состав продуктов крекинга исходного вакуумного газойля

Образец	Содержание, мас. %							
	Г ¹	Ж ²	К ³	М ⁴	С ⁵	А ⁶	НК-200 °С	200-360 °С
ИВГ	–	100,0	–	91,3	8,6	0,1	0,0	18,5
<i>Температура крекинга: 450 °С</i>								
15 мин	0,5	99,5	0	93,4	6,1	0,04	1,2	37,8
30 мин	1,6	98,4	0	94,4	3,9	0,06	16,5	53,4
45 мин	2,3	97,7	0	92,6	5,0	0,09	18,6	56,3
60 мин	3,3	96,7	0	91,4	5,2	0,10	20,5	54,9
<i>Температура крекинга: 500 °С</i>								
15 мин	1,4	98,5	0,1	89,4	9,0	0,10	15,1	50,4
30 мин	4,2	95,7	0,1	91,4	4,1	0,13	18,0	54,4
45 мин	6,3	93,5	0,2	86,8	6,2	0,55	23,3	45,8
60 мин	8,9	90,8	0,3	81,3	8,8	0,70	34,2	40,0

1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены.



а) Температура процесса: 450 °С

б) Температура процесса: 500 °С

Рисунок 22 – Физико-химические характеристики жидких продуктов крекинга исходного вакуумного газойля

Содержание смол в составе жидких продуктов крекинга ВГ в течение первых 30 мин процесса снижается, затем, наоборот, увеличивается, что, вероятно, соответствует ускорению первой стадии реакций конденсации по маршруту «масла→смолы→асфальтены→кокс».

Однако, протекание последующих стадий (образование асфальтенов и кокса), практически не фиксируется – в продуктах каждого из экспериментов указанной серии в количествах, не превышающих 0,1 % мас., обнаруживаются только асфальтены.

Полученные результаты указывают на то, что компоненты вакуумного газойля уже при 450 °С претерпевают глубокую термическую деструкцию с образованием продукта с высоким содержанием фракций, выкипающих в интервалах температур НК-200 и 200-360 °С. При этом суммарные потери образца, обусловленные газообразованием, не превышают 3,3 % мас.

Увеличение температуры процесса на 50 °С приводит к тому, что уже после тридцатиминутной термообработки выход образовавшихся газообразных компонентов оказывается приблизительно на четверть выше, чем после крекинга в течение часа при 450 °С (Таблица 16). Содержание фракций с интервалами кипения 200-360 °С для рассматриваемых экспериментов сопоставимо – в обоих случаях их доля составляет порядка 54 % мас. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса приводит к углублению деструкции сырья: образуется все больше газообразных продуктов и фракции, выкипающей до 200 °С – около 8,9 и 34,2 % мас., соответственно, при крекинге в течении часа. Суммарные потери сырья, обусловленные газо- и коксообразованием, по сравнению с экспериментом, выполненным при температуре процесса 450 °С и аналогичной продолжительности, оказываются в три раза больше, в то время как содержание бензиновой фракции – выше на треть.

Реакции конденсации («масла→смолы→асфальтены→кокс») протекают медленно также как и при меньшей температуре процесса. Одинаковое количество асфальтенов (0,1 % мас) образуется при 450 °С после крекинга в течение часа и при 500 °С после 15 мин термообработки. Изменение продолжительности процесса до 60 мин при 500 С приводит к увеличению выхода данных компонентов в семь раз. Кокс образуется в незначительных количествах – не более 0,3 % мас. после крекинга в течение часа.

Однако, для обеих серий экспериментов протекающие термические превращения практически не затрагивают серосодержащие соединения: в то время как остаточное содержание серы после часовой термообработки при 450 °С составляет 1,94 % мас., т.е. степень удаления серы не превышает всего 4 % отн., при 500 °С и аналогичной продолжительности процесса данные показатели имеют значения 1,89 % мас. и 6 % отн., соответственно (Рисунок 22). Полученные результаты согласуются с представленными в п. 3.1.4 данными о составе серосодержащих компонентов исследуемого ВГ, согласно которым основная их доля представляет собой термически стабильные при рассматриваемых температурах структуры.

Стоит отметить, что продукты крекинга вакуумного газойля, выполненного в течение часа, на три четверти состоят из дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С, и при 450 °С,

и при 500 °С. При этом они характеризуются низкой степенью обессеривания, что обуславливает необходимость дополнительного облагораживания сырья.

3.2.2 Состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля

Несмотря на то, что наиболее качественные продукты, т.е. содержащие высокое количество дистиллятных фракций (около 75 % мас.) при минимальных выходе смол, газо- и коксообразовании, удается получить после термообработки вакуумного газойля при 450 °С в течение 60 мин, крекинг окисленного вакуумного газойля выполнялся при 500 °С. Выбор условий обусловлен литературными данными о температурах разложения окисленных производных ароматических и серосодержащих соединений [51, 116].

Показано, что даже непродолжительная предварительная окислительная модификация (30 мин) стехиометрическим количеством окислителя ($S_0:H_2O_2=1:2$) позволяет существенно снизить термическую стабильность всех компонентов вакуумного газойля, в том числе серосодержащих (Таблица 17). Увеличение продолжительности крекинга данного образца ОВГ до 60 мин приводит к образованию 81 % мас. газообразных продуктов и дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С, что указывает на глубокую деструкцию всех его компонентов и характеризующихся меньшей термической стабильностью образующихся в результате окисления производных.

Таблица 17 – Состав продуктов крекинга окисленного в различных условиях вакуумного газойля (температура процесса: 500 °С)

Образец	Содержание, мас. %							
	Г ¹	Ж ²	К ³	М ⁴	С ⁵	А ⁶	НК-200 °С	200-360 °С
ИВГ	–	100,0	–	91,3	8,6	0,1	0,0	18,5
<i>Условия окисления: $S_0:H_2O_2=1:2$, 30 мин</i>								
15 мин	5,0	95,0	0,0	88,9	6,0	0,1	23,3	54,3
30 мин	7,0	92,9	0,1	84,0	8,3	0,6	27,6	41,4
45 мин	10,1	89,5	0,4	81,2	7,1	1,2	36,0	36,9
60 мин	25,6	72,1	2,3	64,8	6,3	1,0	31,9	23,6
<i>Условия окисления: $S_0:H_2O_2=1:5$, 90 мин</i>								
15 мин	4,5	95,1	0,4	78,1	15,8	1,1	21,2	45,7
30 мин	9,4	90,1	0,5	80,8	8,0	1,3	33,3	39,4
45 мин	9,7	89,1	1,2	80,4	7,9	0,8	35,4	37,8
60 мин	19,4	79,4	1,2	70,6	7,1	1,7	24,4	29,1

1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены.

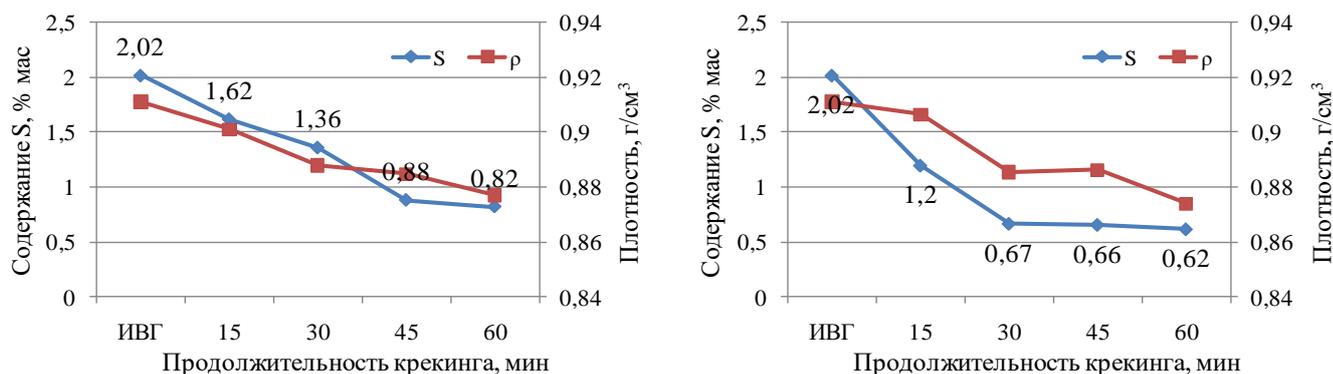
Однако, при термообработке ОВГ общее количество обусловленных газо- и коксообразованием потерь на 1,3 % мас. превышает соответствующие значения, полученные в эксперименте по крекингу ИВГ при 500 °С в течение часа, уже после продолжительности процесса в 45 мин. В результате дальнейшего увеличения времени до 60 мин – еще на 17 % мас.

Таким образом, в последнем случае суммарно на образование нецелевых продуктов расходуется около 30 % мас. образца (см. Таблицу 17). Помимо описанных процессов, при крекинге окисленного стехиометрическим количеством окислителя вакуумного газойля также наблюдается ускорение накопления продуктов уплотнения за счет конденсации смолисто-асфальтовых веществ. Наибольшее количество кокса образуется при продолжительности термообработки 60 минут и составляет 2,3 % мас.

При увеличении мольного соотношения $S_o:H_2O_2$ с 1:2 до 1:5 количество образовавшихся смолоподобных полярных продуктов окисления изменяется с 17,4 до 29,9 % мас., т.е. оказывается приблизительно на 12 % мас. выше, что подробно рассмотрено в п. 3.1.2. Высокое содержание в крекируемой системе привнесенного кислорода способствует активному протеканию реакций конденсации. Соответственно, при крекинге вакуумного газойля, предварительно окисленного избытком окислителя, образуются бóльшие количества асфальтенов и кокса уже при продолжительности 15 мин (1,1 и 0,4 % мас., соответственно). Термообработка рассматриваемого ОВГ в течение 45 мин и более приводит к накоплению в жидких продуктах новообразованных асфальтенов, т.е. не наблюдается их конденсация с образованием продуктов уплотнения. Суммарный же выход асфальтенов и кокса по сравнению с результатами, полученными при крекинге в аналогичных условиях исходного вакуумного газойля, возрастает практически в три раза (с 1,0 до 2,9 % мас.).

Значительная глубина деструкции компонентов окисленного вакуумного газойля достигается при продолжительности термообработки в 30 мин – общее количество дистиллятных фракций и газообразных продуктов составляет около 82 % мас. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 60 мин оказывается нецелесообразным, поскольку негативно сказывается на качестве получаемого продукта: обусловленные газообразованием потери образца составляют порядка 20 % мас., соответственно, практически на четверть снижается и количество ценных дистиллятных фракций.

Для обеих рассматриваемых серий экспериментов аналогично описываемым выше закономерностям (см. Рисунок 22) изменяется плотность полученных жидких продуктов крекинга окисленного в различных условиях вакуумного газойля (Рисунок 23). Данный показатель снижается с увеличением продолжительности крекинга в соответствии с изменением содержания образующихся низкомолекулярных компонентов дистиллятных фракций и смолисто-асфальтовых веществ. Так, например, близкими значениями плотности характеризуются продукты крекинга ОВГ, обработанного избытком окислителя при 30 и 45 мин – 0,8855 и 0,8863 г/см³ соответственно, в которых практически совпадает содержание смол и дистиллятных фракций (см. Таблицу 17).



а) Молярное соотношение S₀:H₂O₂=1:2

б) Молярное соотношение S₀:H₂O₂=1:5

Рисунок 23 – Физико-химические характеристики жидких продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа (Рисунок 23), степень удаления серы повышается с увеличением продолжительности крекинга окисленного вакуумного газойля, обработанного смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты и при молярном соотношении S₀:H₂O₂=1:2, и при S₀:H₂O₂=1:5. Использование стехиометрического количества окислителя позволяет разрушить в ходе термообработки от 20 до 60 % отн. серосодержащих компонентов, тогда как внесение в систему его избытка увеличивает максимальную степень сероудаления еще на 9% отн. При этом общее содержание данного гетероэлемента в жидких продуктах крекинга ОВГ, полученных в различных условиях, оказывается ниже, чем в продуктах крекинга исходного газойля при 500 °С и 60 мин, характеризующихся максимальным для данного объекта сероудалением в 6,5 % отн. (см. Рисунок 22б).

Наибольшая степень обессеривания достигается при комбинировании обработки газойля избытком окислительной смеси с последующим крекингом в течение часа – содержание серы удается снизить в три раза (с 2,02 до 0,69 % мас.).

Полученные результаты подтверждают, что предварительное окисление, в особенности избытком смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты, позволяет вовлечь в реакции крекинга термически стабильные сероароматические соединения, что согласуется с представленными в литературе данными. Предположительно, за счет снижения при окислении энергии связи С–S, наиболее простые идентифицированные термически стабильные СС исследуемого вакуумного газойля – диметилдобензотиофены – удается разрушить в соответствии с представленной ниже схемой (Рисунок 23):

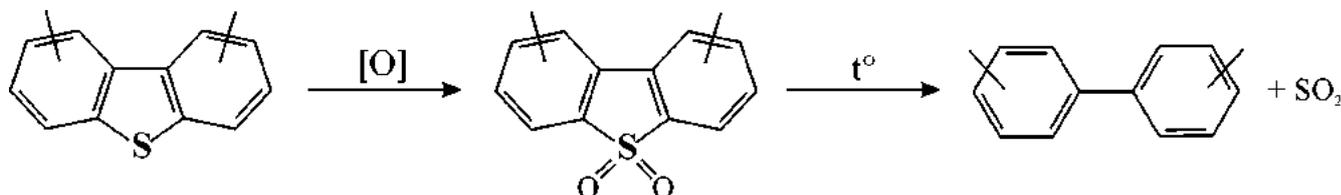


Рисунок 23 – Термическое разложение окисленного диметилдобензотиофена [117-118]

3.2.3 Анализ жидких продуктов крекинга исходного и окисленного вакуумного газойля

3.2.2.1 Закономерности изменения состава сероароматических соединений

Для понимания путей трансформации серосодержащих компонентов исходного и окисленного газойля методом газожидкостной хроматографии были исследованы закономерности распределения в полученных жидких продуктах крекинга таких индивидуальных соединений серы как тиофен, бензо- и дибензотиофен, а также их гомологов. Стоит отметить, что Т, БТ и их производные отсутствуют в составе исходного вакуумного газойля. Предположительно, данные соединения образуются в результате деструкции нестабильного обрамления соответствующих фрагментов в структуре высокомолекулярных компонентов – полиароматических серосодержащих соединений и смол.

В данном подразделе приведено количество серы, приходящееся на образующиеся при термообработке вакуумного газойля индивидуальные СС. Поскольку массовое содержание рассматриваемых сероароматических соединений прямо пропорционально полученным значениям (Таблицы 18-20), оценку изменения их выходов проводили без дополнительных математических преобразований.

Таблица 18 – Количество серы, приходящееся на индивидуальные СС жидких продуктов крекинга ИВГ (температура процесса: 450 °С)

Соединение	Содержание, % мас				
	ИВГ	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
Тиофен (Т)	отс.	отс.	0,070	0,064	0,050
ΣC_1 -Т			0,221	0,166	0,245
ΣC_2 -Т			0,154	0,140	0,205
ΣC_3 -Т			0,072	0,077	0,123
ΣC_4 -Т			0,032	0,036	0,050
Бензотиофен (БТ)			0,003	0,004	0,006
ΣC_1 -БТ			0,034	0,043	0,064
ΣC_2 -БТ			0,129	0,151	0,224
ΣC_3 -БТ			0,215	0,238	0,317
ΣC_{4-5} -БТ			0,241	0,307	0,275
Дибензотиофен (ДБТ)	0,014	0,014	0,020	0,025	0,012
ΣC_1 -ДБТ	0,150	0,152	0,027	0,033	0,011

При крекинге исходного вакуумного газойля и при 450, и при 500 °С доля идентифицируемых серосодержащих соединений возрастает с увеличением продолжительности процесса (Таблицы 18, 19). Аналогичным образом для обеих серий экспериментов изменяется содержание следующих компонентов – C_1 - и C_2 -Т, БТ и его C_1 -, C_2 - и C_3 -голомологов. Минимумы выходов C_1 - и C_2 -Т наблюдаются при продолжительности крекинга 45 минут, после чего начинается их накопление. Количество БТ и его C_1 -, C_2 - и C_3 -голомологов увеличивается

на протяжении всего процесса. Обратными зависимостями описывается изменение содержания C_3 - и C_4 -Т и C_3 -БТ: тогда как при 500 °С данные соединения расходуется после 30 мин, при меньшей температуре процесса наблюдается их стабильное накопление в составе жидких продуктов в течение часа.

Доля голаядерного дибензотиофена при нагревании в течение 15 мин при 500 °С снижается, далее его выходы превышают исходные значения (Таблица 19). C_1 - и C_2 -производные данного соединения расходуется вплоть до продолжительности процесса 45 мин, предположительно, образуя более простые по своей структуре серосодержащие молекулы, например, за счет реакций деалкилирования – ДБТ.

Таблица 19 – Количество серы, приходящееся на индивидуальные СС жидких продуктов крекинга ИВГ (температура процесса: 500 °С)

Соединение	Содержание, % мас.					
	ИВГ	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин	
Тиофен (Т)	отс.	0,006	0,017	0,014	0,041	
ΣC_1 -Т		0,009	0,150	0,112	0,222	
ΣC_2 -Т		0,018	0,155	0,131	0,172	
ΣC_3 -Т		0,028	0,107	0,081	0,043	
ΣC_4 -Т		0,013	0,035	0,023	0,006	
Бензотиофен (БТ)		0,001	0,012	0,015	0,055	
ΣC_1 -БТ		0,018	0,136	0,197	0,347	
ΣC_2 -БТ		0,059	0,317	0,358	0,406	
ΣC_3 -БТ		0,077	0,288	0,277	0,167	
ΣC_{4-5} -БТ		0,112	0,255	0,222	0,085	
Дибензотиофен (ДБТ)		0,014	0,013	0,016	0,018	0,029
ΣC_1 -ДБТ		0,150	0,125	0,093	0,093	0,110
ΣC_2 -ДБТ		0,248	0,255	0,198	0,109	0,071

Окисление с последующей термообработкой оказывается эффективным способом обессеривания вакуумного газойля: для обеих серий экспериментов по термообработке ОВГ содержание серы, приходящейся на каждый тип рассматриваемых серосодержащих соединений, оказывается ниже, чем для продуктов крекинга ИВГ (Таблица 20).

Сероароматические соединения продуктов крекинга вакуумного газойля, окисленного стехиометрическим количеством окислителя, характеризуются следующим распределением. Нелинейно изменяется содержание C_1 - и C_2 -Т, C_1 -БТ: указанные СС образуются в течение первых 30 мин термообработки, затем частично расходуются до продолжительности процесса 45 мин, после которой вновь продолжают накапливаться в составе жидких продуктов. Предположительно, такой результат обусловлен протеканием сложных превалирующих на разных этапах химических превращений, требующих более подробного изучения. Дополнительные количества данных СС образуются, вероятно, в результате деалкилирования соответствующих гомологов, содержащих в своей структуре большее число заместителей, и

повышения глубины деструкции высокомолекулярных серосодержащих компонентов. Для установления путей расходования указанных СС недостаточно данных. С₃- и С₄-производные Т, С₂-БТ накапливаются в составе жидких продуктов крекинга в первые течение 30 мин, голаядерный тиофен, а также С₃ и С₄₋₅-производные БТ – 15 мин крекинга, после которых расходуются, предположительно, либо на образование менее замещенных соответствующих СС, либо подвергаются полной деструкции с образованием сернистых газов и углеводородов. Присутствующие в исходном вакуумном газойле ДБТ и его С₁- и С₂-гомологи практически полностью расходуются на образование серосодержащих молекул меньшей молекулярной массы уже за 30 мин термообработки – суммарное количество серы, приходящейся на данные соединения, снижается более чем на 97 % отн.

Таблица 20 – Количество серы, приходящееся на индивидуальные СС жидких продуктов крекинга ОВГ

Соединение	Содержание, % мас.							
	*S ₀ :H ₂ O ₂ =1:2, 30 мин				*S ₀ :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин			
	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
Т	0,053	0,052	0,026	0,012	0,094	0,034	0,049	0,070
∑С ₁ -Т	0,013	0,076	0,041	0,047	0,018	0,156	0,128	0,152
∑С ₂ -Т	0,031	0,096	0,055	0,060	0,031	0,115	0,095	0,094
∑С ₃ -Т	0,038	0,100	0,055	0,040	0,018	0,040	0,053	0,036
∑С ₄ -Т	0,019	0,035	0,018	0,010	0,008	0,012	0,021	0,010
БТ	0,003	0,006	0,006	0,009	0,000	0,009	0,003	0,003
∑С ₁ -БТ	0,016	0,100	0,092	0,125	0,002	0,062	0,027	0,023
∑С ₂ -БТ	0,133	0,337	0,247	0,239	0,007	0,071	0,051	0,033
∑С ₃ -БТ	0,255	0,244	0,170	0,143	0,009	0,028	0,033	0,013
∑С ₄₋₅ -БТ	0,180	0,113	0,082	0,079	0,009	0,025	0,032	0,015
ДБТ	0,013	0,002	0,003	0,005	0,011	0,010	0,005	0,005
∑С ₁ -ДБТ	0,073	0,007	0,007	0,013	0,055	0,031	0,018	0,015
∑С ₂ -ДБТ	0,028	0,002	0,002	0,005	0,031	0,025	0,016	0,014

*условия предварительного окисления вакуумного газойля

Изменение содержания сероароматических соединений жидких продуктов крекинга, полученных после обработки вакуумного газойля избытком окислителя (мольное соотношение S₀:H₂O₂=1:5), описывается другими закономерностями. Минимальные выходы голаядерного тиофена и его С₁-гомолога наблюдаются в точках 30 и 45 мин, соответственно. С₂-замещенный Т, голаядерный БТ, а также его С₁- и С₂-гомологи накапливаются в жидких продуктах крекинга в течение 30 мин процесса. Далее количество данных компонентов, наоборот, снижается. Для гомологов и Т, и БТ с большим числом атомов углерода в алкильных заместителях (С₃- и С₄₋₅) максимумы выходов сдвигаются, по сравнению с экспериментами с меньшим количеством окислителя, из точки 15 мин в точку 45 мин, после чего их содержание начинает уменьшаться, предположительно, в результате реакций деалкилирования. Более продолжительное накопление данных соединений в составе жидких продуктов, предположительно, указывает на повышение

глубины деструкции окисленных избытком окислительной смеси высокомолекулярных серосодержащих компонентов ВГ. ДБТ и его C_1 - и C_2 -производные расходуются на протяжении всего рассматриваемого процесса (до 60 мин), образуя при этом серосодержащие соединения меньшей молекулярной массы. Стоит отметить, что общее снижение доли серы, приходящейся на ДБТ и его гомологи ниже, чем при использовании меньшего количества окислителя, и составляет около 92 % отн.

Таким образом, обработка вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя ($S_o:H_2O_2=1:2$) в сочетании с последующим крекингом оказывается эффективным методом получения дополнительных количеств дистиллятных фракций с низким содержанием ДБТ и его гомологов, в частности – наиболее химически стабильных изомеров C_2 -ДБТ. При использовании избытка окислительной смеси достигается высокая степень общего обессеривания, однако, остаточное содержание C_2 -ДБТ в конечном продукте оказывается выше практически в полтора раза.

В целом, повышение степени удаления серы из жидких продуктов крекинга ОВГ свидетельствует о том, что предварительная окислительная модификация позволяет существенно снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов, устойчивых при обычной термообработке.

3.2.2.2 Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

СГА компонентов исходного вакуумного газойля и жидких продуктов его крекинга

Проведен расчет структурно-групповых параметров смол и асфальтенов вакуумного газойля и продуктов его крекинга (Таблица 21). Усредненная молекула смол исходного ВГ имеет молекулярную массу (ММ) 358 а.е.м., что ниже характерных для данных веществ значений ММ, приводимых в литературе (от 500 до 1000 а.е.м. [134]). Состоит она из одного структурного блока m_a , содержащего не более двух сконденсированных ароматических и до трех нафтеновых колец, в соответствии с чем величина фактора ароматичности f_a составляет порядка 30 % отн. Расчетная степень замещенности σ_a 0,6 указывает на то, что на одно ароматическое кольцо приходится три-четыре заместителя (алифатический фрагмент и нафтеновое кольцо либо два нафтеновых кольца и т.д.). В соответствии со значением C_γ , на одну усредненную молекулу также приходится два-три алкильных заместителя, не связанных с ароматическими ядрами. В половине усредненных молекул смол ИВГ присутствует не более чем по одному атому кислорода и серы.

Таблица 21 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул смол продуктов крекинга исходного вакуумного газойля

Показатель	исходные	Условия крекинга			
		450 °С		500 °С	
		15 мин	60 мин	15 мин	60 мин
ММ	358	415	330	279	336
С	24,34	28,32	22,12	19,18	23,84
Н	33,88	38,04	29,27	25,33	23,73
N	0,41	0,61	0,50	0,36	0,39
S	0,48	0,52	0,31	0,30	0,26
O	0,66	0,73	1,14	0,54	0,76
H/C	1,40	1,35	1,33	1,33	1,00
m_a	1,19	1,33	1,24	1,15	1,47
K_o	4,41	5,31	3,99	3,74	6,09
K_a	1,73	2,28	1,92	1,57	2,95
$K_{нас}$	2,68	3,03	2,07	2,17	3,14
f_a	31,87	34,60	38,34	38,51	56,44
f_n	45,39	44,17	38,37	46,37	40,01
f_p	22,74	21,23	23,29	15,12	3,55
C_a	7,76	9,80	8,48	7,39	13,45
C_n	11,05	12,51	8,49	8,89	9,54
C_p	5,54	6,01	5,15	2,90	0,85
C_α	4,16	4,90	4,22	3,69	4,79
C_γ	2,32	2,43	1,45	1,44	0,85
σ_a	0,61	0,60	0,57	0,55	0,45

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер.

После термического воздействия при 450 °С в течение 15 мин существенных структурных изменений полученных смол не наблюдается – не смотря на возросшую молекулярную массу (с 358 до 415 а.е.м., что соответствует примерно 15 % отн.), расхождение между остальными расчетными структурно-групповыми характеристиками оказывается незначительно. Стоит отметить, что более высокая ММ указанных компонентов, вероятно, является одной из причин, обуславливающих увеличение плотности полученных жидких продуктов крекинга по сравнению с исходным ВГ (см. Рисунок 22).

Смолы, образующиеся после часовой термообработки, характеризуются меньшей ММ (330 а.е.м.) и представляют собой более ароматичные структуры (f_a 38,34), что обусловлено повышением глубины деструкции высокомолекулярных компонентов и ароматизацией их структурных фрагментов. Уменьшается количество нафтеновых колец (на одно) и, соответственно, на четверть – доля углерода, приходящаяся на нафтеновые структуры (C_n).

Блочность молекул и степень замещенности их ароматических ядер сохраняются. Изменение продолжительности процесса при 450 °С сказывается на распределении атомов серы – если после 15 мин крекинга по одному такому атому приходилось на каждую вторую молекулу смол, то после 60 мин – на каждую третью. Распределение кислорода и азота в структуре данных компонентов при этом сохраняется – предположительно, их доля увеличивается за счет удаления других структурных фрагментов.

Смолы, выделенные из жидких продуктов крекинга вакуумного газойля при температуре 500 °С и продолжительности 15 мин, по своим основным структурно-групповым параметрам (числу структурных блоков, общему числу колец, фактору ароматичности, степени замещенности ароматических ядер и атомному отношению Н/С) схожи со смолами, полученными после термообработки при 450 °С и 60 мин (Таблица 21). Основное отличие заключается в значении молекулярной массы, которая оказывается еще более низкой – 279 а.е.м. Соответствующее этому снижению доли углерода, находящегося в парафиновых структурах, позволяет предположить, что в данных условиях в первую очередь протекают реакции деалкилирования. Согласно распределению гетероатомов, в сравнении со смолами исходного вакуумного газойля, частичной деструкции подвергаются и азот-, и кислород-, и серосодержащие фрагменты: например, по одному атому серы присутствует уже не в каждой второй, а только в каждой третьей молекуле.

При рассматриваемой температуре в результате увеличения продолжительности процесса до 60 мин около половины усредненных молекул смол становятся двухблочными. При этом общее число колец в их структурах возрастает с четырех до шести – добавляется по одному ароматическому и нафтеновому кольцу. Соответственно, практически на треть увеличивается и фактор ароматичности (с 38,51 до 56,44), что предположительно, обусловлено дегидрированием нафтеновых колец и частичной циклизацией алифатических фрагментов. Снижение C_p также объясняется, вероятно, деструкцией алкильных заместителей с образованием компонентов фракций, выкипающих в интервалах НК-200 и 200-360 °С. Высказанные предположения согласуются со снижением в три раза значения C_γ и более чем на треть степени замещенности ароматических ядер. Содержание гетероатомов в расчетной структуре усредненной молекулы рассматриваемых смол при увеличении продолжительности процесса остается практически тем же.

Данные, представленные в Таблице 21, позволяют утверждать, что серосодержащие фрагменты смол ИВГ эффективнее удаляются при более высокой температуре крекинга, а именно при 500 °С. При этом распределение азота и кислорода в структуре данных компонентов существенным образом не изменяется.

При термической обработке вакуумного газойля часть смол в результате реакций конденсации преобразуется в асфальтены (Таблица 22), практически отсутствующие в исходном образце. Поскольку в экспериментах, выполненных при 450 °С в течение 15 и 60 мин, а также при 500 °С и продолжительности 15 мин, образовавшиеся количества данных компонентов не превышают 0,1 % мас., т.е. менее 7 мг в соответствии с п. 2.3, расчет их структурно-групповых параметров не проводился.

Таблица 22 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул асфальтенов продуктов крекинга исходного вакуумного газойля

Показатель	исходные	Условия крекинга			
		450 °С		500 °С	
		15 мин	60 мин	15 мин	60 мин
ММ	н/о	н/о	н/о	н/о	463
С					32,92
Н					23,61
N					0,23
S					0,35
O					1,86
Н/С					0,72
m_a					1,75
K_o					11,46
K_a					4,53
$K_{нас}$					6,93
f_a					61,30
f_n					37,67
$f_{п}$					1,03
C_a					20,18
C_n	12,40				
$C_{п}$	0,34				
C_{α}	5,51				
C_{γ}	0,34				
σ_a	0,37				

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a , f_n , $f_{п}$ – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , $C_{п}$, C_{α} , C_{γ} – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер. Н/о – не определены.

Усредненная молекула асфальтенов жидких продуктов, полученных после крекинга ВГ при 500 °С в течение часа, характеризуется относительно низкой для данных веществ молекулярной массой – 463 а.е.м. Структура трех из четырех молекул состоит из двух блоков (среднее значение m_a 1,75), содержащих по семь нафтеновых и до пяти ароматических колец. Большая часть углеродного каркаса представлена ароматическими фрагментами – f_a составляет

61,3 %. Низкие значения f_n (около 1 %), C_n и C_γ (0,34) в совокупности указывают на то, что не более чем один метильный заместитель присутствует в структуре только каждой третьей молекулы. Атомное отношение Н/С менее 1 является результатом протекания при крекинге реакций дегидрирования, ароматизации и конденсации. Согласно данным по распределению гетероатомов, в каждой рассматриваемой усредненной молекуле присутствует до двух атомов кислорода. На каждую третью такую структуру приходится по одному атому серы, каждую пятую – азота.

*СГА компонентов жидких продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля
(условия окисления: $S_o:H_2O_2=1:2$, 30 минут)*

Структурные характеристики усредненных молекул смол, выделенных из продуктов крекинга вакуумного газойля, предварительно обработанного стехиометрическим количеством окислителя, представлены в Таблице 23. Показано, что с увеличением продолжительности термообработки такого ВГ молекулярная масса данных веществ снижается (с 451 до 326 а.е.м.). При этом возрастает доля смол, состоящих из двух структурных блоков: если после крекинга в течение 15 мин двухблочной является только одна из четырех молекул, то после часовой термообработки – уже каждая вторая. Общее число колец увеличивается за счет образования одного ароматического кольца, соответственно, возрастает и фактор ароматичности структур (с 30,15 до 63,31 %). Значения C_n , C_a и C_γ указывают на то, что в усредненных молекулах смол, выделенных из продуктов крекинга рассматриваемого ОВГ в течение часа, все заместители при ароматических ядрах представлены нафтеновыми кольцами, поскольку алифатические фрагменты практически отсутствуют. Объясняется это тем, что увеличение продолжительности процесса приводит к полному деалкилированию данных компонентов, что косвенно согласуется со снижением степени замещенности σ_a . Также при этом изменяется распределение гетероэлементов в структуре смол – содержание атомов серы и кислорода снижается в два раза, тогда как азота, наоборот, увеличивается. Вероятно, в рассматриваемых условиях азотсодержащие фрагменты разрушить не удастся.

Обобщая данные Таблиц 21 и 23, можно заключить следующее: предварительная обработка вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя (мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:2$) сказывается только на глубине реакций деалкилирования. Остальные расчетные структурно-групповые характеристики смол, выделенных из жидких продуктов термообработки ОВГ и ИВГ, выполненной при 500 °С в течение 60 мин, имеют близкие значения.

Таблица 23 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул смол продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля (условия окисления: $S_o:H_2O_2=1:2$, 30 минут, температура крекинга: 500 °С)

Показатель	исходные	Продолжительность крекинга			
		15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
ММ	358	454	350	323	326
С	24,34	29,97	24,20	22,23	23,20
Н	33,88	42,16	26,32	23,17	21,77
N	0,41	0,37	0,33	0,34	0,36
S	0,48	0,66	0,29	0,24	0,26
O	0,66	1,61	1,21	1,28	0,77
H/C	1,40	1,42	1,10	1,05	0,95
m_a	1,19	1,29	1,45	1,41	1,51
K_o	4,41	4,93	5,31	5,25	5,81
K_a	1,73	2,10	2,82	2,66	3,23
$K_{нас}$	2,68	2,83	2,49	2,59	2,58
f_a	31,87	30,15	52,98	54,46	63,31
f_n	45,39	38,41	41,65	41,41	34,59
f_p	22,74	31,43	5,37	4,13	2,09
C_a	7,76	9,04	12,82	12,11	14,69
C_n	11,05	11,51	10,08	9,21	8,03
C_p	5,54	9,42	1,30	0,92	0,49
C_α	4,16	4,76	4,93	4,61	4,83
C_γ	2,32	2,47	1,08	0,92	0,49
σ_a	0,61	0,63	0,48	0,47	0,42

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер.

Достаточные для выполнения СГА количества асфальтенов начинают образовываться после 30 мин термообработки окисленного стехиометрическим количеством окислителя вакуумного газойля (Таблица 24). С увеличением продолжительности процесса их молекулярная масса закономерно увеличивается (с 420 до 585 а.е.м.) – реакции ароматизации и конденсации приводят к получению все более ароматических и крупных молекул. В результате термообработки в течение часа все усредненные молекулы данных компонентов превращаются в двухблочные структуры, тогда как при 30 мин – только половина. С восьми до тринадцати увеличивается общее число колец: с четырех до семи – нафтеновых, с трех до шести – ароматических, в соответствии с чем возрастает и значение f_a . Стоит отметить, что изменение продолжительности процесса сказывается и на распределении гетероатомов: тогда как атомы серы и азота накапливаются структуре асфальтенов, кислородсодержащие фрагменты – частично разрушаются, что соответствует литературным данным об их меньшей термической

стабильности. Приведенные результаты расчетов свидетельствуют, что внесенный в систему при окислении кислород не накапливается в составе данных компонентов.

Таблица 24 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул асфальтенов продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля (условия окисления: $S_o:H_2O_2=1:2$, 30 минут, температура крекинга: 500 °С)

Показатель	Продолжительность крекинга			
	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
ММ	н/о	420	462	585
С		26,76	32,41	42,43
Н		23,29	24,89	31,22
N		0,27	0,28	0,29
S		0,38	0,43	0,50
O		3,71	1,89	1,51
H/C		0,88	0,77	0,74
m_a		1,54	1,79	2,08
K_o		7,81	10,15	13,18
K_a		3,34	4,64	6,46
$K_{нас}$		4,47	5,51	6,72
f_a		53,38	63,27	66,95
f_n		44,44	35,11	31,68
f_p		2,18	1,61	1,37
C_a		14,29	20,50	28,41
C_n		11,89	11,38	13,44
C_p		0,58	0,52	0,58
C_α	4,86	6,30	7,29	
C_γ	0,58	0,52	0,58	
σ_a	0,45	0,42	0,37	

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер. Н/о – не определены.

Таким образом, асфальтены, выделенные из жидких продуктов крекинга рассматриваемого ОВГ в течение часа, представляют коксоподобные вещества – обедненные водородом, высокоароматические структуры, не содержащие алкильных заместителей. Сравнение данных Таблиц 22 и 24 указывает на то, что предварительное окисление в первую очередь сказывается на их ММ, блочности и ароматичности.

СГА компонентов жидких продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля

(условия окисления: $S_o:H_2O_2=1:5$, 90 минут)

Увеличение продолжительности термообработки аналогичным образом сказывается и на структурно-групповых характеристиках смол вакуумного газойля, предварительно обработанного избытком окислительной смеси (Таблица 25). Наблюдается снижение молекулярной массы их усредненных молекул, а также увеличение доли двублочных структур и числа ароматических колец в них. Соответственно, возрастают и общее количество колец, и значение фактора ароматичности.

Таблица 25 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул смол продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля (условия окисления: $S_o:H_2O_2=1:5$, 90 минут, температура крекинга: 500 °С)

Показатель	исходные	Продолжительность крекинга			
		15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
ММ	358	365	355	341	349
С	24,34	24,04	24,67	24,18	24,96
Н	33,88	32,55	26,63	25,07	24,24
N	0,41	0,20	0,27	0,23	0,31
S	0,48	0,54	0,28	0,21	0,18
O	0,66	1,48	1,20	0,98	0,94
Н/С	1,40	1,37	1,09	1,05	0,98
m_a	1,19	1,22	1,44	1,45	1,50
K_o	4,41	4,16	5,65	5,72	6,40
K_a	1,73	1,83	2,78	2,86	3,13
$K_{нас}$	2,68	2,33	2,88	2,86	3,28
f_a	31,87	34,62	51,67	55,12	57,71
f_n	45,39	39,06	43,55	40,91	39,22
f_p	22,74	26,32	4,78	3,97	3,08
C_a	7,76	8,32	12,75	13,33	14,40
C_n	11,05	9,39	10,75	9,89	9,79
C_p	5,54	6,33	1,18	0,96	0,77
C_α	4,16	4,04	4,87	4,85	4,90
C_γ	2,32	1,71	1,18	0,96	0,77
σ_a	0,61	0,56	0,48	0,46	0,43

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положении к гетерофункциональным и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер.

Стоит отметить, что усредненные молекулы рассматриваемых компонентов, полученные после термоллиза в течение 15 мин, характеризуются меньшей молекулярной массой (на 89 а.е.м.), чем смолы, выделенные из продуктов крекинга ВГ, окисленного стехиометрическим количеством окислителя, при аналогичной продолжительности процесса. Такой результат, вероятно, свидетельствует о меньшей термической стабильности продуктов окисления вакуумного газойля, обработанного избытком смеси перекиси водорода и муравьиной кислоты.

Косвенно данное предположение подтверждают и более низкие значения $K_{нас}$, C_n и C_p , совокупно указывающие на уменьшение доли насыщенных фрагментов.

Молекулярная масса смол выделенных из жидких продуктов крекинга ОВГ в течение часа, наоборот, оказывается выше, по сравнению со смолами продуктов термообработки газойля, характеризующегося меньшей глубиной окисления. Вероятно, избыток кислорода (по одному такому атому содержится уже в каждой молекуле) способствует более глубокому окислению серосодержащих фрагментов, и, как следствие, удалению большего их количества (по одному атому серы остается лишь в каждой пятой молекуле). При этом насыщенные структуры, на деструкцию которых требуется больше энергии, чем на удаление фрагментов, содержащих связь S–O, затрагиваются в меньшей степени – значения f_n , C_n и C_p выше соответствующих значений, рассчитанных для смол продуктов крекинга обработанного стехиометрическим количеством окислителя ВГ, выполненного в аналогичных условиях.

Сравнение характеристик усредненных молекул смол, выделенных из жидких продуктов крекинга при температуре 500 °С в течение 60 мин исходного и окисленного в различных условиях вакуумного газойля, позволяет выявить ряд аналогий (см. Таблицы 21, 23, 25). Предварительная окислительная модификация не оказывает влияния на блочности их структур. Схожими также оказываются кольцевой состав и степень замещенности ароматических колец полученных смол. Разница молекулярных масс при этом не превышает ± 13 а.е.м. Внесение в систему кислорода приводит к увеличению фактора ароматичности расчетных усредненных молекул смол на 1,5-7 %. Стоит отметить, что в составе данных компонентов указанный гетероатом накапливается только в случае использования большого его избытка.

Структурно-групповые параметры асфальтенов, выделенных после крекинга рассматриваемого ОВГ, хорошо коррелируют с закономерностями изменения материального баланса процесса и вещественного состава полученных жидких продуктов (см. Таблицы 17 и 26). Варьирование продолжительности процесса с 30 до 45 мин приводит к увеличению ММ асфальтенов в полтора раза (460 и 695 а.е.м. соответственно), их блочности – на треть и на 5 % – фактора ароматичности (Таблица 26). В соответствии с данными Таблицы 17, в точке 45 мин наблюдается скачкообразное изменение содержания кокса (с 0,5 до 1,2 % мас.) и снижение доли рассматриваемых компонентов (с 1,3 до 0,8 % мас.), что, предположительно, соответствует ускорению последней стадий реакций конденсации, протекающих по маршруту «масла→смолы→асфальтены→кокс». При дальнейшем увеличении продолжительности термообработки количество продуктов уплотнения сохраняется, в то время как асфальтенов увеличивается в два раза. Таким образом, после превращения наиболее крупных молекул-прекурсоров кокса в продукты уплотнения, накопление асфальтенов начинается «заново».

Соответственно, их средняя расчетная ММ, а также блочность и общее число колец усредненных структур характеризуются более низкими значениями.

Таблица 26 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул асфальтенов продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля (условия окисления: $S_0:H_2O_2=1:5$, 90 минут, температура крекинга: 500 °С)

Показатель	Продолжительность крекинга			
	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
ММ	н/о	460	695	547
С		32,28	49,77	38,64
Н		25,37	39,16	29,74
N		0,33	0,34	0,30
S		0,31	0,44	0,08
O		2,03	2,47	2,92
H/C		0,79	0,79	0,78
m_a		1,70	2,25	1,95
K_o		10,87	15,00	11,34
K_a		4,13	7,09	5,71
$K_{нас}$		6,74	7,92	5,63
f_a		56,56	62,08	64,90
f_n		41,68	36,90	34,23
f_p		1,76	1,02	0,87
C_a		18,26	30,89	25,08
C_n		13,45	18,36	13,23
C_p		0,57	0,51	0,34
C_α		5,58	8,70	6,53
C_γ	0,57	0,51	0,34	
σ_a	0,41	0,41	0,37	

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α , C_γ – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними терминальных метильных группах соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер. Н/о – не определены.

Сравнение структур асфальтенов жидких продуктов часового крекинга вакуумного газойля, обработанного различным количеством окислителя, позволяет выделить следующие характерные различия (Таблицы 24 и 26). Молекулярная масса данных веществ, полученных из окисленного избытком окислителя ВГ, меньше на 38 а.е.м. (что соответствует массе не более двух метиленовых групп, либо двух атомов кислорода, либо одного атома серы), чем после применения стехиометрического количества окислительной смеси. На два меньшим оказывается и общее число колец в их структуре (одно ароматическое и одно нафтеновое). В составе асфальтенов ВГ, обработанного избытком окислителя, практически отсутствует сера – по одному ее атому присутствует не более чем в каждой десятой молекуле. Кроме того, в

структуре данных компонентов накапливается кислород: на одну молекулу приходится уже три таких атома, когда как при использовании меньшего количества окислителя только один либо два.

Таким образом, предварительное окисление вакуумного газойля различным количеством смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты не сказывается существенным образом на содержании серы в расчетной усредненной структуре выделенных из жидких продуктов его крекинга смол (в сравнении со смолами ИВГ). Применение избытка окислителя позволяет практически полностью удалить все серосодержащие фрагменты из молекул асфальтенов. Также стоит отметить, что внесенный в систему кислород частично накапливается в структуре данных веществ для обеих серий экспериментов.

3.2.4 Состав газообразных продуктов крекинга исходного и окисленного вакуумного газойля

В Таблице 27 приведен состав газообразных продуктов крекинга исходного и окисленного различным количеством смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты вакуумного газойля в условиях, в которых получены максимальные их выходы (температура процесса 500 °С, продолжительность – 60 мин). Данные результаты не отображают абсолютные значения содержания каждого компонента, поскольку не включают сернистые газы (сероводород, метил- и этилмеркаптаны, а также двуокись серы), и позволяют провести лишь относительную оценку влияния предварительного окисления.

Таблица 27 – Состав газообразных продуктов крекинга вакуумного газойля и продуктов его окисления (условия крекинга: 500 °С, 60 мин)

Газ	Содержание, % отн.		
	ИВГ	ОВГ	
		500 °С	*S ₀ :H ₂ O ₂ =1:2, 30 мин
H ₂	0,23	0,22	0,27
CO	0,16	0,58	0,13
CO ₂	1,06	10,55	24,17
CH ₄	46,21	44,19	35,60
C ₂ H ₆	26,56	21,13	19,36
C ₂ H ₄	0,05	0,02	0,03
C ₃ H ₈	15,93	13,31	12,29
C ₃ H ₆	0,13	0,00	0,10
n-C ₄ H ₁₀	4,85	4,85	3,83
i-C ₄ H ₁₀	2,16	2,05	1,91
n-C ₅ H ₁₂	1,41	1,67	1,16
i-C ₅ H ₁₂	1,25	1,41	1,14

ИВГ – исходный вакуумный газойль, ОВГ – окисленный вакуумный газойль

*условия предварительного окисления вакуумного газойля

Основными компонентами газообразных продуктов крекинга всех рассматриваемых образцов являются такие углеводороды как метан, этан и пропан. Вероятным источником их образования являются соединения, деструкция которых сопровождается разрывом связей С–С и С–S. Также в их составе обнаруживаются непредельные углеводороды C_2 и C_3 – этилен и пропилен.

Снижение выхода низкомолекулярных газов (CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8) для экспериментов по термообработке ОВГ обусловлено, вероятно, «разбавлением» газообразной смеси вследствие образования все бóльших количеств диоксида углерода и серосодержащих газов, сопутствующего увеличению используемого при окислении ВГ мольного соотношения $S_o:H_2O_2$. Стоит отметить, что основным предполагаемым путем образования диоксида углерода является деструкция окисленных фрагментов компонентов газойля. Таким образом, именно увеличение доли CO_2 в составе газообразных продуктов крекинга является косвенным подтверждением того, что продукты окисления ВГ, структура которых, в частности, включает и окисленные серосодержащие фрагменты, обладают меньшей термической стабильностью. Предполагается, что сообразно с увеличением глубины деструкции данных компонентов изменяется и содержание образующихся сернистых газов.

3.2.5 Анализ продуктов уплотнения крекинга окисленного вакуумного газойля

Серосодержащие высокомолекулярные компоненты при крекинге вакуумного газойля также участвуют в реакциях конденсации («масла→смолы→асфальтены→кокс») с образованием продуктов уплотнения. Ввиду малых количеств получаемого кокса, содержание серы анализировалось только в тех точках, в которых его выход превышает 1 % мас.: при температуре 500 °С и продолжительность процесса 60 мин для обоих рассматриваемых мольных соотношений $S_o:H_2O_2$ (Таблица 28).

Таблица 28 – Содержание серы в коксе крекинга окисленного вакуумного газойля (условия крекинга: 500 °С, 60 мин)

Образец (условия окисления)	$S_o/S_{\text{на выход кокса}}$, % мас.
$S_o:H_2O_2=1:2$, 30 минут	4,92/0,11
$S_o:H_2O_2=1:5$, 90 минут	3,32/0,04

Согласно представленным в Таблице 28 данным, содержание серы в продуктах уплотнения, полученных при крекинге предварительно обработанного стехиометрическим количеством окислителя ВГ, в полтора раза выше, чем после применения избытка окисляющей смеси. Предположительно, меньшая глубина окисления серосодержащих компонентов, характерная для экспериментов с применением мольного соотношения $S_o:H_2O_2=1:2$, приводит к образованию производных, склонных к реакциям конденсации. Использование избытка

окислителя способствует образованию большого количества термически нестабильных соединений. Соответственно, выход кокса (см. Таблицу 17) и содержание серы в нем оказывается выше в первом случае.

Нормирование содержания серы на выход кокса в соответствии с материальным балансом крекинга ОВГ (см. Таблицу 17) указывает на то, что в зависимости от используемого при предварительной обработке мольного соотношения окислительной смеси в состав продуктов уплотнения попадает всего от 2 до 5,4 % от исходного количества данного гетероэлемента. На долю жидких продуктов при этом приходится 30,7 (при применении $S_0:H_2O_2=1:5$) и 40,6 % ($S_0:H_2O_2=1:2$) серы. Обобщая полученные результаты можно сделать вывод о том, что при крекинге предварительно окисленного вакуумного газойля основная доля СС удаляется через образование сернистых газов, что согласуется с предположениями, выдвинутыми в предыдущем подпункте (п.3.2.4).

Заключение

Экспериментально подтверждено, что окислительная модификация вакуумного газойля позволяет снизить термическую стабильность его высокомолекулярных серосодержащих компонентов (полиароматических соединений, частично – смолисто-асфальтеновых веществ). При этом обработка ВГ стехиометрическим количеством окислителя в сочетании с последующим крекингом оказывается эффективным методом получения дополнительных количеств дистиллятных фракций с низким содержанием дибензотиофена и его гомологов. При использовании избытка окислительной смеси достигается высокая степень общего обессеривания, однако, остаточное содержание гомологов ДБТ в конечном продукте оказывается выше.

Сравнительный анализ расчетных структурно-групповых характеристик смол жидких продуктов крекинга различных образцов вакуумного газойля позволил выявить, что предварительная окислительная модификация не оказывает влияния на блочность, кольцевой состав и степень замещенности ароматических ядер их молекул. Однако, внесение в систему кислорода приводит к увеличению их фактора ароматичности. При этом в составе данных компонентов указанный гетероатом накапливается только в случае использования большого избытка окислительной смеси. Асфальтены продуктов крекинга ОВГ представляют собой обедненные водородом, высокоароматические структуры, не содержащие алкильных заместителей. Применение избытка окислителя позволяет практически полностью удалить из них все содержащиеся фрагменты. Привнесенный в систему кислород частично накапливается в структуре данных веществ для обеих рассматриваемых серий экспериментов.

Показано, что основная доля серосодержащих фрагментов высокомолекулярных полиароматических соединений и смол удаляется через образование сернистых газов, количество которых увеличивается с повышением глубины окисления компонентов вакуумного газойля.

3.3. Раздельный крекинг компонентов окисленного вакуумного газойля

При крекинге окисленного вакуумного газойля наиболее высокая степень удаления серы (остаточное содержание 0,62 % мас.) достигается в следующих условиях: мольное соотношение $S_0:H_2O_2=1:5$, температура 500 °С, продолжительность 60 мин. Недостатком данного процесса являются существенные потери образца вследствие газообразования – до 20 % мас. Избежать этого позволило внедрение промежуточного этапа хроматографического разделения окисленного ВГ на полярные и неполярные компоненты, после которого выделенные продукты подвергались термообработке раздельно. Кроме того, исключив вклад побочных взаимодействий, такое фракционирование позволило глубже изучить термические превращения окисленных производных соединений газойля.

Характеристика полученных после ЖАХ окисленного вакуумного газойля фракций представлена в Таблице 29. Результаты вещественного анализа свидетельствуют, что неполярные продукты на 95,5 % мас. состоят из масел, тогда как в составе полярных продуктов определяется 95,2 % мас. смол. Полученное распределение компонентов указывает на то, что жидкостно-адсорбционное разделение проведено достаточно полно. При этом в составе ПП удается сконцентрировать около 86 % отн. серы.

Таблица 29 – Характеристика продуктов хроматографического разделения окисленного вакуумного газойля

Показатель	Содержание, % мас.	
	Неполярные продукты	Полярные продукты
Выход	74,3	25,7
$S_{\text{общ}} / S^*_{\text{общ}}$	0,36 / 0,27*	6,81 / 1,75*
Вещественный состав		
Масла	95,5	2,9
Смолы	4,5	95,2
Асфальтены	отс.	1,9

*Содержание серы, нормированное на выход компонента после ЖАХ

Сравнение полученных результатов с распределением серы по компонентам исходного вакуумного газойля (см. Таблицы 7 и 29) подтверждает, что высокомолекулярные

серосодержащие соединения вовлекаются в реакции окисления. Образующиеся при этом производные по своим физико-химическим свойствам, а именно по полярности, схожи со смолами, благодаря чему их успешно удается выделить методом ЖАХ в составе полярных продуктов. Также тот факт, что в ПП сконцентрированы окисленные соединения подтверждают данные ИК-спектроскопии (Рисунок 24): обозначенные в п. 3.2.1 полосы поглощения функциональных групп образующихся сульфонов (1300 , 1151 и 570 см^{-1}) и карбонильных соединений (3390 и 1728 см^{-1}) присутствуют только на соответствующем полярным продуктам ИК-спектре (Рисунок 24б).

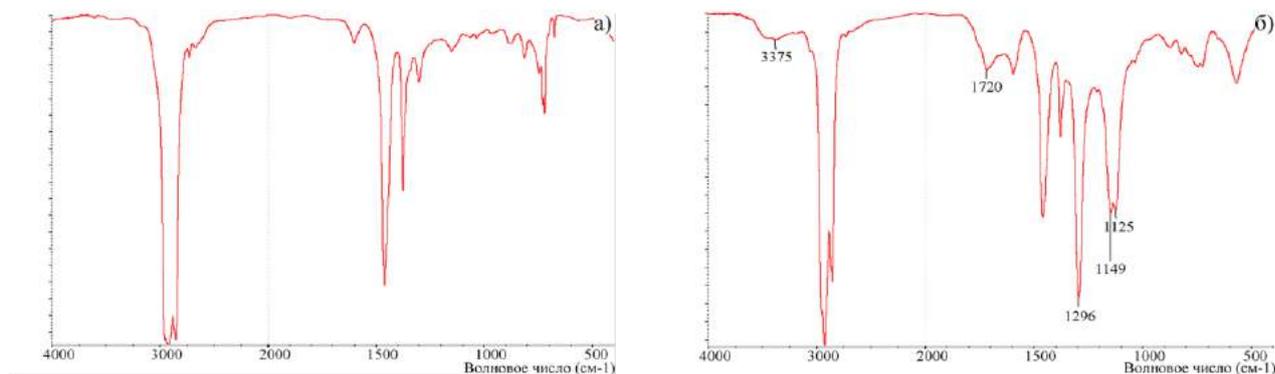


Рисунок 24 – Спектры поглощения а) неполярных и б) полярных продуктов

3.3.1 Состав продуктов крекинга фракций ОВГ

Ввиду разной термической стабильности компонентов выделенных хроматографических фракций, их крекинг проводился при различных условиях. Сконцентрированные в полярных продуктах окисленные производные серосодержащих и ароматических соединений, как отмечалось ранее в обзоре литературных данных, обладают более низкой термостабильностью (по сравнению с соответствующими исходными соединениями). Термообработка таких компонентов проводилась при 450 и 500 $^{\circ}\text{C}$. Для снижения потерь, обусловленных газо- и коксообразованием, продолжительность процесса была снижена до 10, 20 и 30 мин. Крекинг неполярных продуктов, представляющих собой концентрат высококипящих насыщенных соединений (преимущественно алканов и нафтенов) выполнялся: при температуре 450 $^{\circ}\text{C}$ – в течение 10, 30, 60 и 90 мин; при 500 $^{\circ}\text{C}$ – от 10 до 40 мин с интервалом 10 мин.

Анализ результатов отдельного крекинга НП и ПП позволил на основании материального баланса процесса, а также качества получаемых жидких продуктов (содержания дистиллятных фракций и степени их обессеривания), определить оптимальные условия проведения процесса для каждого типа компонентов.

Материальный баланс крекинга неполярных продуктов окисленного вакуумного газойля представлен в Таблице 30. При температуре 450 $^{\circ}\text{C}$ смолы в составе жидких продуктов

постепенно накапливаются в течение 30 мин. Увеличение времени термообработки до 60 мин приводит к снижению их содержания практически вдвое (с 7,1 до 3,7 % мас.), предположительно, за счет деструкции с образованием компонентов меньшей молекулярной массы. После 90 мин крекинга наблюдается обратная тенденция – смолы начинают вновь накапливаться в составе жидких продуктов. Кроме того, в указанных условиях образуется около 0,5 % мас. кокса, что в совокупности с предыдущим фактом указывает на ускорение реакций конденсации. При этом значительно улучшается фракционный состав получаемых продуктов – суммарно удастся получить порядка 82 % мас. дистиллятов, выкипающих до 360 °С. Стоит отметить, что потери образца, обусловленные газо- и коксообразованием не превышают 2,6 % мас.

Таблица 30 – Материальный баланс крекинга неполярных и полярных продуктов окисленного вакуумного газойля

Образец	Содержание, % мас.							
	Г ¹	Ж ² /S _{общ}	К ³	М ⁴	С ⁵	А ⁶	НК-200 °С	200-360 °С
Неполярные продукты								
НП	–	– / 0,36	–	95,5	4,5	–	отс.	25,7
<i>Температура крекинга: 450 °С</i>								
10 мин	0,22	99,76 / 0,32	0,0	94,22	5,49	0,05	1,9	26,1
30 мин	0,28	99,72 / 0,28	0,0	92,56	7,11	0,05	4,6	33,9
60 мин	1,73	98,27 / 0,25	0,0	94,53	3,72	0,02	13,6	36,9
90 мин	2,16	97,33 / 0,22	0,51	91,04	6,23	0,06	41,0	40,9
<i>Температура крекинга: 500 °С</i>								
10 мин	0,28	99,72 / 0,31	0,0	94,44	5,09	0,19	10,9	38,0
20 мин	0,28	99,72 / 0,30	0,0	95,02	4,57	0,13	43,6	39,6
30 мин	5,56	94,32 / 0,24	0,12	92,60	1,69	0,03	33,7	43,3
40 мин	7,52	91,05 / 0,14	1,43	84,82	6,07	0,16	25,6	42,2
Полярные продукты								
ПП	–	– / 6,81	–	2,9	95,2	1,9	отс.	отс.
<i>Температура крекинга: 450 °С</i>								
10 мин	3,6	95,7 / 5,39	0,7	32,8	52,7	10,2	отс.	отс.
20 мин	10,6	88,6 / 3,21	0,8	36,2	38,7	13,7	22,2	12,8
30 мин	11,4	82,0 / 2,97	6,6	53,3	20,0	8,7	32,6	16,5
<i>Температура крекинга: 500 °С</i>								
10 мин	11,1	84,6 / 3,04	4,3	44,9	26,6	13,1	28,3	13,4
20 мин	14,6	72,9 / 2,06	12,5	50,4	16,8	5,7	13,7	21,6
30 мин	20,5	62,6 / 1,99	16,9	45,7	13,2	3,7	12,5	22,0

1 – газообразные продукты, 2 – жидкие продукты, 3 – кокс, 4 – масла, 5 – смолы, 6 – асфальтены

Выход смол жидких продуктов крекинга НП, выполненного при 500 °С, изменяется нелинейно: в первые десять минут увеличивается до 5,1 % мас., после чего при дальнейшем изменении продолжительности снижается до значений, составляющих треть от исходного их содержания (с 4,5 до 1,7 % мас.). Возросшее после термообработки в течение 40 мин

количество смол (6 % мас.) и кокса (1,4 % мас.) обусловлено ускорением реакций конденсации. Согласно данным фракционного состава, крекинг при указанной температуре в течение всего 20 мин приводит к образованию более 83 % мас. суммарно выкипающих до 360 °С фракций. Увеличение продолжительности процесса приводит к снижению выхода дистиллята НК-200 °С на 10 % мас., что, предположительно, обусловлено ускорением рекомбинации радикалов, в результате чего в больших количествах образуются относительно более высокомолекулярные соединения – компоненты фракции с интервалами кипения 200-360 °С.

Образование небольших количеств асфальтенов и кокса (суммарно около 0,5 % мас. при 450 °С и 1,6 % мас. при 500 °С) свидетельствует о том, что последняя стадия реакций конденсации по маршруту «смолы→асфальтены→кокс» в отсутствие в исходном образце полярных компонентов протекает крайне медленно.

Таким образом, оптимальными условиями крекинга неполярных продуктов, при которых достигается глубокая деструкция компонентов масел без существенных потерь, обусловленных газо- и коксообразованием, являются температура 500 °С и продолжительность 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.

Особый интерес представляют результаты термообработки полярных компонентов ОВГ, в составе которых сконцентрированы окисленные производные серосодержащих и ароматических соединений. Установлено, что крекинг данной хроматографической фракции (Таблица 30) приводит к глубокой деструкции ее компонентов с образованием газообразных продуктов и практически отсутствующих в исходном образце масел. При этом выход газа возрастает в два-три раза как с увеличением продолжительности, так и с повышением температуры процесса. В составе масел определяются дистиллятные фракции – суммарно от 34 до 49 % мас. Однако, если при 450 °С данные ценные компоненты накапливаются в составе жидких продуктов с изменением продолжительности крекинга с 10 до 30 мин, то при 500 °С, наоборот, их содержание при этом снижается, что в первую очередь обусловлено образованием большого количества низкомолекулярных газообразных компонентов.

Реакции конденсации по маршруту «смолы→асфальтены→кокс» из-за избытка кислорода в системе значительно ускоряются при увеличении и температуры, и продолжительности процесса. Накопление асфальтенов в соответствии с первой стадией приведенной выше схемы наблюдается в течение 20 мин крекинга, тогда как при 500 °С – только первые десять минут. Дальнейшее изменение продолжительности процесса приводит к скачкообразному снижению содержания данных веществ, и, соответственно, увеличению выхода продуктов уплотнения. Всего на образование наиболее высокомолекулярных компонентов – асфальтенов и кокса – при температуре крекинга 450 °С и продолжительности

30 мин расходуется около 15 % мас. образца. Повышение температуры на 50 °С приводит к увеличению их суммарного содержания на треть – до 20,5 % мас.

Оптимальными условиями термообработки полярных продуктов являются температура процесса 450 °С и продолжительность 30 мин, при которых удается разрушить три четверти смол и смолоподобных продуктов окисления, получив около 50 % мас. отсутствующих в исходном образце дистиллятных фракций. Остаточное содержание серы в жидких продуктах крекинга составляет 2,97 % мас. (0,76 % мас. после нормирования на выход после ЖАХ), что соответствует степени сероудаления 56 % отн.

3.3.2 Анализ жидких продуктов крекинга

3.3.2.1 Закономерности изменения состава сероароматических соединений

Методом ГЖХ было определено количество серы, приходящееся на образующиеся при термообработке полярных и неполярных компонентов окисленного в оптимальных условиях вакуумного газойля серароматические соединения – тиофен, бензо- и дибензотиофен, а также их гомологи (Таблица 31).

Стоит отметить, что исследуемые идентифицированные СС появляются в составе жидких продуктов крекинга ПП при температуре 450 °С начиная с продолжительности процесса в 20 мин, тогда как при 500 °С – уже после 10 мин. Такие соединения как Т, С₍₁₋₃₎-БТ, ДБТ, С₍₁₋₂₎-ДБТ с увеличением продолжительности процесса накапливаются в составе жидких продуктов для обеих рассматриваемых температур. При этом содержание С₁- и С₄-Т, а также БТ и С₄-БТ, наоборот, уменьшается. Снижение выходов С₄-гомологов рассматриваемых СС с увеличением продолжительности крекинга обусловлено, предположительно, реакциями деалкилирования. Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что закономерности распределения указанных серосодержащих ароматических соединений не зависят от температуры процесса. Исключение составляют С₂- и С₃-замещенные тиофены, которые при 450 °С с повышением глубины деструкции сырья образуются во все больших количествах, тогда как при 500 °С – расходуются.

При крекинге неполярных продуктов вышеперечисленные сероароматические соединения определяются в составе жидкого продукта только после обработки в достаточно жестких условиях – при 500 °С в течение 30 мин. Однако, голаядерные бензо- и дибензотиофен при этом не образуются. Содержание тиофена, его С₁-, С₃- и С₄-производных, С₁- и С₃-гомологов бензотиофена снижается вместе с уменьшением общего содержания серы. Изменение продолжительности процесса не оказывает влияние на выход С₂-производных Т и

БТ, а также С₄-БТ, в то время как С₁- и С₂-ДБТ накапливаются в составе жидких продуктов крекинга неполярных компонентов ОВГ.

Таблица 31 – Количество серы, приходящееся на идентифицированные СС жидких продуктов крекинга полярных и неполярных компонентов ОВГ

Соединение	Содержание, % мас.							
	ПП						НП	
	450 °С			500 °С			500 °С	
	10 мин	20 мин	30 мин	10 мин	20 мин	30 мин	30 мин	40 мин
S _{общ}	5,39	3,21	2,97	3,04	2,06	1,99	0,24	0,14
Тиофен (Т)	н/о	0,083	0,215	0,231	0,079	0,128	0,011	0,008
∑С ₁ -Т		2,204	0,055	0,422	0,228	0,197	0,004	0,003
∑С ₂ -Т		0,072	0,111	0,169	0,321	0,229	0,009	0,009
∑С ₃ -Т		0,058	0,068	0,096	0,257	0,116	0,008	0,006
∑С ₄ -Т		0,059	0,031	0,068	0,138	0,049	0,005	0,004
Бензотиофен (БТ)		0,011	0,002	0,002	0,008	0,007	–	–
∑С ₁ -БТ		0,015	0,025	0,022	0,050	0,063	0,006	0,004
∑С ₂ -БТ		0,047	0,085	0,051	0,144	0,151	0,018	0,018
∑С ₃ -БТ		0,036	0,208	0,067	0,148	0,170	0,015	0,012
∑С ₄₋₅ -БТ		0,052	0,035	0,092	0,139	0,042	0,015	0,015
Дибензотиофен (ДБТ)		0,003	0,003	0,001	0,021	0,038	–	–
∑С ₁ -ДБТ		0,044	0,056	0,030	0,085	0,098	0,002	0,003
∑С ₂ -ДБТ		0,054	0,057	0,044	0,059	0,083	0,001	0,002

Н/о – не определены

3.3.2.2 Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов продуктов крекинга полярных компонентов

Масса усредненной молекулы смол полярных продуктов (Таблица 32), представляющих собой концентрат окисленных серосодержащих и ароматических соединений, практически не изменяется по сравнению со средней молекулой смол ИВГ (359 и 358 а.е.м., соответственно). Стоит подчеркнуть, что данный результат не представляет собой абсолютной зависимости. Окислительная модификация закономерно оказывает влияние на распределение гетероатомов в расчетной структуре данных компонентов. Тогда как для смол ИВГ (Таблица 21) один атом кислорода приходится на одну из двух молекул смол, для ПП по два таких атома присутствует уже в каждой усредненной структуре. Снижение фактора ароматичности (на 8 %) в совокупности с увеличением количества углерода в парафиновых фрагментах, содержания атомов серы и атомного отношения Н/С косвенно указывает на то, что окислению подверглись алкилпроизводные ароматических и серосодержащих (например, дибензотиофенов и бензонафтоотиофенов) соединений.

Изменение расчетных структурно-групповых параметров смол полярных продуктов после крекинга описывается практически теми же закономерностями, что приведены в разделе

3.2.2.2 при характеристике соответствующих компонентов, выделенных из продуктов термообработки окисленного в оптимальных условиях вакуумного газойля. В частности схожим образом увеличение продолжительности процесса сказывается на молекулярной массе и кольцевом составе усредненных структур. Число ароматических колец и, соответственно, значение f_a увеличивается, что, предположительно, обусловлено протеканием реакций дегидрирования и ароматизации. В результате атомное отношение Н/С уменьшается на 20 % отн. Кроме того, снижается доля углерода в парафиновых фрагментах (C_n), что в совокупности с увеличением его количества в нафтеновых кольцах (C_n) указывает на протекание реакций циклизации.

Таблица 32 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул полярных компонентов ОВГ и смол жидких продуктов их крекинга

Показатель	ПП	Условия крекинга			
		450 °С		500 °С	
		10 мин	30 мин	10 мин	30 мин
ММ	359	407	327	405	314
С	22,54	25,94	21,44	27,26	21,88
Н	33,59	36,99	25,69	33,27	22,30
N	0,13	0,15	0,23	0,25	0,31
S	0,76	0,89	0,56	0,64	0,38
O	1,78	1,74	1,41	1,28	0,77
Н/С	1,40	1,44	1,21	1,23	1,03
m_a	1,06	1,24	1,25	1,43	1,43
K_o	3,47	3,73	4,71	5,10	5,13
K_a	1,23	1,91	1,98	2,76	2,81
$K_{нас}$	2,24	1,82	2,73	2,34	2,33
f_a	24,09	32,20	41,72	45,20	58,64
f_n	40,03	27,24	51,72	34,25	37,79
f_p	35,89	40,56	6,56	20,55	3,57
C_a	5,43	8,35	8,95	12,32	12,83
C_n	9,02	7,07	11,09	9,34	8,27
C_p	8,09	10,52	1,41	5,60	0,78
C_α	3,26	3,90	3,90	4,72	4,49
σ_a	0,63	0,55	0,51	0,48	0,44

ММ – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента в усредненной молекуле; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах усредненных молекул, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер.

Стоит отметить, что термообработки полярных продуктов в течение 30 мин и при 450, и при 500 °С оказывается недостаточно для глубоких преобразований молекул данных компонентов, сопровождающихся изменением числа структурных блоков – значение блочности, достигнутое после 10 мин крекинга, сохраняется.

Содержание атомов серы и кислорода в усредненных структурах смол ПП снижается с увеличением продолжительности процесса (Таблица 32). Если для исходных полярных продуктов по атому серы приходится на каждые три молекулы из четырех, то после термической обработки при 450 °С в течение 30 мин по одному такому атому обнаруживается только в половине молекул. После крекинга при 500 °С аналогичной продолжительностью к серосодержащим относится еще меньше молекул – только треть. При этом термообработка в рассматриваемых условиях, вероятно, не затрагивает азотсодержащие фрагменты: число атомов азота возрастает, тогда как ММ молекул – уменьшается.

Увеличение температуры процесса с 450 до 500 °С при аналогичной продолжительности процесса 30 мин приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы смол с 327 до 314 а.е.м. За счет ускорения реакций циклизации и дегидрирования возрастает степень ароматизации молекул (увеличиваются K_a и, соответственно, f_a) и, как результат, снижается атомное отношение Н/С. Остаточное содержание кислорода в структуре данных смол и соответствующих веществ продуктов термообработки ИВГ при 500 °С в течение часа характеризуется близкими значениями, что, предположительно, указывает на то, что образовавшиеся после окислительной модификации фрагменты, содержащие связи S–O и C–O, удаляются практически полностью уже при меньшей продолжительности процесса. При этом, как указано в п. 3.2.2.2, подобной глубины деструкции кислородсодержащих фрагментов при термообработке ОВГ достичь не удастся.

Таким образом, удаление из системы неполярных продуктов приводит к образованию смол, характеризующихся меньшей ММ и представляющих собой более ароматические структуры, по сравнению с соответствующими компонентами исходного окисленного вакуумного газойля. Примечательным является тот факт, что в отсутствие насыщенных соединений НП кислородсодержащие фрагменты удаляются эффективнее.

Асфальтены при крекинге полярных продуктов образуются уже после относительно непродолжительной термообработки в 10 мин. При этом их молекулярная масса (Таблица 33) имеет существенно бóльшие значения – от 692 до 1014 а.е.м. – по сравнению с асфальтенами продуктов термообработки ИВГ и каждого из ОВГ.

Высокое содержание кислорода, как отмечалось ранее, обуславливает склонность компонентов ПП к реакциям ароматизации и конденсации. Предположение подтверждают расчеты структурных параметров асфальтенов продуктов крекинга при 450 °С в течение 10 мин, т.е. в условиях, при которых коксообразование еще практически не наблюдается. Получаемые усредненные молекулы состоят из трех структурных блоков и 19 ароматических и нафтеновых колец. При этом на каждую такую структуру приходится по одному-два атому серы и по три-четыре атома кислорода. Вышеперечисленное позволяет предполагать, что

образование асфальтенов как прекурсоров кокса начинается за счет установления между молекулами смол малоустойчивых мостиковых связей – эфирных и сульфидных. Увеличение продолжительности крекинга до 30 мин приводит к тому, что в результате углубления обуславливающих конденсацию процессов большая часть «крупных» асфальтенов превращается в продукты уплотнения (см. материальный баланс процесса, представленный в Таблице 30). При этом новообразованные асфальтены характеризуются меньшими значениями MM , m_a .

Таблица 33 – Структурно-групповые параметры усредненных молекул асфальтенов полярных компонентов ОВГ жидких продуктов их крекинга

Показатель	ПП	Условия крекинга			
		450 °С		500 °С	
		10 мин	30 мин	10 мин	30 мин
MM	Н/о	1014	585	692	532
С		69,84	41,16	48,34	39,34
Н		63,27	33,20	39,47	29,93
N		0,84	0,46	0,48	0,43
S		1,48	0,72	0,82	0,58
O		3,31	1,75	2,44	0,32
Н/С		0,91	0,81	0,82	0,77
m_a		2,74	2,01	2,21	2,03
K_o		19,13	12,74	14,34	11,77
K_a		9,29	5,73	6,83	6,17
$K_{нас}$		9,85	7,01	7,51	5,60
f_a		54,91	60,04	60,29	69,17
f_n		41,64	38,05	37,43	29,84
f_p		3,44	1,91	2,29	0,99
C_a		38,35	24,71	29,14	27,21
C_n		29,08	15,66	18,09	11,74
C_p		2,40	0,79	1,11	0,39
C_α	11,97	7,63	8,66	7,39	
σ_a	0,47	0,44	0,43	0,39	

MM – молекулярная масса, а.е.м.; С, Н, N, S, O – число атомов соответствующего элемента в усредненной молекуле; m_a – среднее число структурных блоков в молекуле; K_o , K_a , $K_{нас}$ – общее число колец, количество ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле; f_a , f_n , f_p – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; C_a , C_n , C_p , C_α – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах усредненных молекул, в α -положении к гетерофункциям и ароматическим ядрам соответственно; σ_a – степень замещенности ароматических ядер. Н/о – не определены.

Аналогичным оказывается влияние варьирования продолжительности термообработки на структурно-групповые параметры асфальтенов при более высокой температуре – 500 °С. Примечательно, что асфальтены, выделенные после крекинга в течение 30 мин, характеризуются относительно низким содержанием гетероэлементов – по атому серы приходится только на каждую вторую молекулу, тогда как кислород встречается лишь в каждой третьей структуре.

Несмотря на то, что материальный баланс крекингов полярных компонентов, выполненных при 450 °С в течение 30 мин и при 500 °С и продолжительности 10 мин, довольно похожи (суммарные выходы газообразных продуктов и компонентов дистиллятных фракций НК-360 °С различаются менее чем на 3 % мас., см. Таблицу 30), расчетные структурно-групповые параметры смол и асфальтенов жидких продуктов данных процессов имеют выраженные отличия. Усредненные молекулы САВ в первом случае (после крекинга в течение 30 мин при 450 °С) оказываются меньше по ММ, состоят из меньшего числа структурных блоков и содержат меньшее количество колец (см. Таблицы 32 и 33). Содержание атомов серы приходящихся на одну такую усредненную молекулу также оказывается ниже, чем в структурах смол и асфальтенов продуктов крекинга ПП при 500 °С и 10 мин. Подобные различия подтверждают адекватность выбора в качестве оптимальных условий термообработки полярных продуктов температуру 450 °С и продолжительность 30 мин.

3.3.3 Состав газообразных продуктов крекинга фракций ОБГ

В данном подразделе приведен состав газообразных продуктов крекинга полярных и неполярных компонентов предварительно обработанного избытком окислителя вакуумного газойля в условиях, при которых получены максимальные их выходы (Таблица 34). Как отмечалось в п. 3.2.4, представленные результаты позволяют провести лишь оценку влияния температуры термообработки и типа хроматографической фракции (НП или ПП) на состав образующихся газов.

Таблица 34 – Состав газообразных продуктов крекинга компонентов окисленного вакуумного газойля

Газ	Содержание, % отн.		
	Полярные продукты		Неполярные продукты
	$T_{кр}: 450\text{ °C}$	$T_{кр}: 500\text{ °C}$	$T_{кр}: 500\text{ °C}$
	30 мин	30 мин	40 мин
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
n-C ₄ H ₁₀	2,61	2,82	4,16
i-C ₄ H ₁₀	1,73	1,68	1,85
бутены	0,10	0,00	0,00
n-C ₅ H ₁₂	0,69	0,77	0,86
i-C ₅ H ₁₂	0,70	0,79	0,84

Основным компонентом газообразных продуктов крекинга неполярных продуктов, практически полностью состоящих из компонентов масел, является метан, содержание которого составляет около 46 % отн. На долю этана и пропана суммарно приходится еще около 40 % отн. газа. Свободный водород в системе практически отсутствует, т.е. реакции дегидрирования в подобной системе не протекают. В следовых количествах обнаруживаются непредельные углеводороды – этилен и пропилен (суммарно менее 0,5 % отн.). Стоит отметить, что выход диоксида углерода относительно высок, что, предположительно, обуславливается деструкцией попавших в состав данной хроматографической фракции карбонильных соединений.

Газообразные продукты термообработки ПП также преимущественно состоят из насыщенных углеводородов ряда C₁-C₃. Однако, в наибольших количествах среди всех компонентов закономерно определяется диоксид углерода как продукт деструкции окисленных углеводородных фрагментов. Изменение температуры процесса на 50 °C сопровождается увеличением содержания газообразных УВ, в частности, метана. Доля CO₂ при этом снижается. Предположительно, такое распределение наряду с общим возрастанием выхода газа крекинга (с 11,4 до 20,5 % мас., см. Таблицу 30) обусловлено, с одной стороны, повышением глубины деструкции всех компонентов полярных продуктов, с другой – сопутствующим этому «разбавлением» газообразной смеси вследствие образования все больших количеств серосодержащих газов.

3.3.4 Анализ продуктов уплотнения крекинга полярной фракции ОВГ

Как уже отмечалось ранее, одним из маршрутов удаления сернистых соединений, является их участие в реакциях конденсации с образованием продуктов уплотнения. Результаты определения содержания серы в коксе, образующемся при крекинге полярных компонентов ОВГ, для экспериментов с максимальным его выходом представлены в Таблице 35.

Полученные данные указывают на то, что при температуре процесса 450 °C в состав кокса попадает около 23 % отн. от всей серы, сконцентрированной в составе ПП (0,41 из 1,75 % мас. с учетом выхода полярных компонентов после ЖАХ), тогда как при 500 °C – порядка 33 % отн. Принимая во внимание тот факт, что образующиеся в первом случае продукты уплотнения содержат в себе в два раза больше серы, чем после 500 °C, при их меньшем общем выходе (6,6 и 16,9 % мас., соответственно, см. Таблицу 30), можно сделать вывод о том, что температуры 450 °C 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 °C серосодержащие

структурные фрагменты преимущественно разрушаются с образованием газообразных продуктов, что согласуется с высказанным в предыдущем пункте предположением о «разбавлении» газообразной смеси серосодержащими газами.

Таблица 35 – Содержание серы в коксе крекинга полярных компонентов ОВГ

Условия крекинга		$S_o/S_{\text{на выход кокса}}$, % мас.
450 °С	30 мин	6,25/0,41
500 °С	30 мин	3,49/0,59

Заключение

Показано, что в выделенных при помощи ЖАХ полярных компонентах ОВГ (мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:5$), удастся сконцентрировать окисленные производные, в частности, серосодержащих соединений. На основании материального баланса процесса, а также данных СГА смол и асфальтенов жидких продуктов крекинга, оптимальными условиями термообработки ПП приняты температура 450 °С и продолжительность 30 мин. неполярных компонентов – 500 °С и 20 мин. Закономерности распределения исследуемых в настоящей работе сероароматических соединений, за исключением C_2 - и C_3 -замещенных тиофенов. серосодержащих ароматических соединений не зависят от температуры крекинга полярных продуктов. При термообработке НП рассматриваемые СС определяются в составе жидкого продукта только после обработки в достаточно жестких условиях (при 500 °С в течение 30 мин).

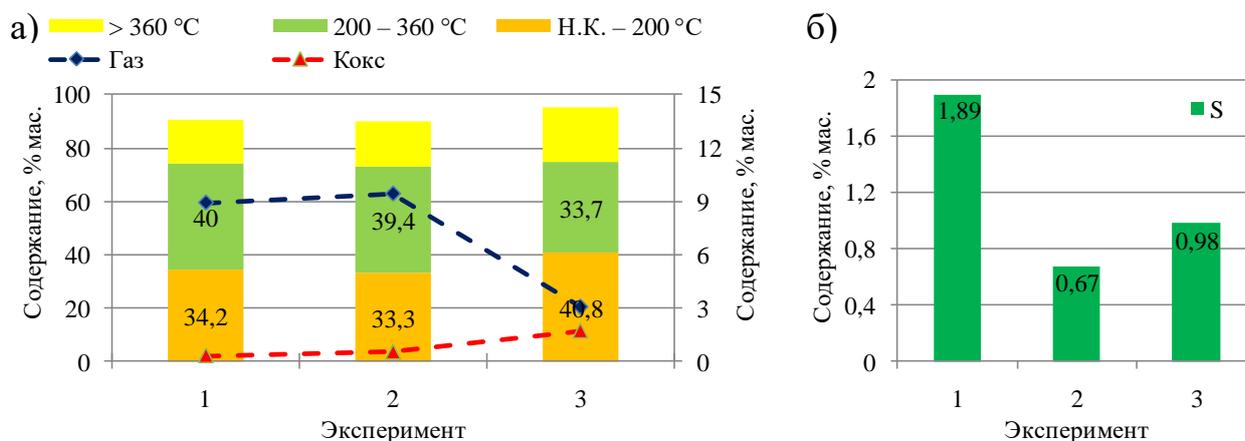
Установлено, что крекинг в отсутствие в системе неполярных компонентов приводит к получению смол, характеризующихся меньшей ММ и представляющих собой более ароматические структуры, в сравнении со смолами продуктов термообработки исходного ОВГ. При температуре процесса 450 °С серосодержащие фрагменты окисленных производных, сконцентрированные в ПП, преимущественно вступают в реакции конденсации с образованием кокса. При 500 °С – разрушаются с образованием газообразных продуктов.

В отсутствие насыщенных соединений эффективнее удаляются и кислородсодержащие фрагменты структур смолоподобных окисленных производных. Сравнение структурно-групповых параметров смол продуктов крекинга ПП и ОВГ показало, что для их практически полного удаления требуется меньшая продолжительность термообработки.

3.4. Влияние предварительного окисления на кинетику термических превращений сероароматических соединений вакуумного газойля

3.4.1 Влияние условий окисления и термообработки на качество продуктов крекинга вакуумного газойля

В данном подразделе приведено сравнение эффективности вариантов крекинга вакуумного газойля, выполненное на основании сопоставления материального баланса термообработки каждого образца (исходного и обработанного избытком окислителя ВГ, его полярных и неполярных компонентов – эксперимент 1, эксперимент 2 и эксперимент 3, соответственно) в экспериментально установленных оптимальных условиях (Рисунок 25). Кроме того, учитывался фракционный состав полученных жидких продуктов и содержание серы в них (общей и индивидуальных СС, в частности, наиболее химически стабильных изомеров С₂-ДБТ). Материальный баланс отдельного крекинга НП и ПП был нормирован на их выходы после ЖАХ (см. Таблицу 29).



1 – крекинг исходного вакуумного газойля (500 °С, 60 мин); 2 – крекинг обработанного избытком окислителя вакуумного газойля (500 °С, 30 мин); 3 – крекинг компонентов обработанного избытком окислителя вакуумного газойля (НП – 500 °С, 20 мин; ПП – 450 °С, 30 мин)

Рисунок 25 – а) материальный баланс крекинга вакуумного газойля и б) содержание серы в полученных жидких продуктах

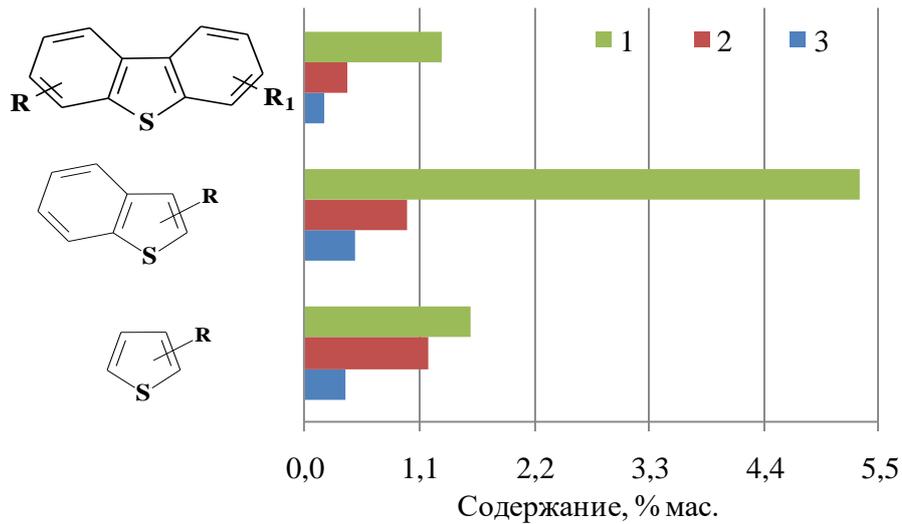
Продукты крекинга исходного вакуумного газойля при 500 °С в течение 60 мин (Рисунок 25а, 1) характеризуются высоким содержанием дистиллятных фракций – около 75 % мас. Потери образца, обусловленные газо- и коксообразованием, суммарно составляют около 9 % мас. Остаточное содержание серы составляет 1,89 % мас., что соответствует степени сероудаления всего 6,4 % отн. (Рисунок 25б). Т.е., в указанном эксперименте серосодержащие структуры практически не разрушаются.

После предварительной обработки избытком окислителя (Рисунок 25а, 2) термическая стабильность серосодержащих фрагментов компонентов вакуумного газойля существенно снижается. Содержание серы в жидких продуктах крекинга уменьшается в три раза уже после 30 мин термообработки при аналогичной температуре процесса, что соответствует степени удаления серы 66,8 % отн. (Рисунок 25б) Потери дистиллятных фракций, выкипающих до 360 °С, при этом не превышают 1,5 % мас.

Крекинг неполярных продуктов проводится в условиях, при которых газообразование еще не протекает, но суммарное количество образовавшихся дистиллятных фракции уже превышает 80 % мас.– температуре 500 °С и продолжительности процесса 20 мин (см. п. 3.3.1). Термообработка ПП в установленных экспериментально оптимальных условиях, т.е. при 450 °С в течение 30 мин, позволяет получить из концентрата окисленных производных серосодержащих и ароматических соединений порядка 35 % мас. фракций выкипающих до 360 °С, отсутствующих в исходном образце. Сравнение общего материального баланса такого комбинированного процесса (с учетом выходов НП и ПП после ЖАХ, Рисунок 25а, 3) с крекингом ОВГ без разделения компонентов показало, что главным преимуществом отдельной термообработки является изменение соотношения получаемых дистиллятов. Если в эксперименте 2 основным продуктом является фракция, выкипающая до 200 °С (около 40 % мас.), то в третьем в тех же количествах образуется фракция с интервалами кипения 200-360 °С (см. Рисунок 25а, 2 и 3). Таким образом, предлагаемый подход позволяет, с одной стороны, исключить побочные взаимодействия между образующимися в ходе крекинга компонентами, с другой – регулировать глубину деструкции НП и ПП, тем самым минимизируя обусловленные газообразованием потери.

Сравнительный анализ представленных выше данных позволяет выявить следующую закономерность: чем ниже выход образующихся при крекинге газообразных продуктов, тем ниже и степень обессеривания образцов. Т.е. подтверждается, что основным путем удаления СС является образование сернистых газов.

Массовое распределение исследуемых в данной работе сероароматических соединений – тиофена, бензо- и дибензотиофена, а также их гомологов – в жидких продуктах рассматриваемых экспериментов различно (Рисунок 26). Стоит подчеркнуть, что основной вклад в конечное содержание данных СС при отдельном крекинге вносят результаты термолитиза полярных продуктов, т.к. при оптимальных условиях термообработки НП данные компоненты не образуются.

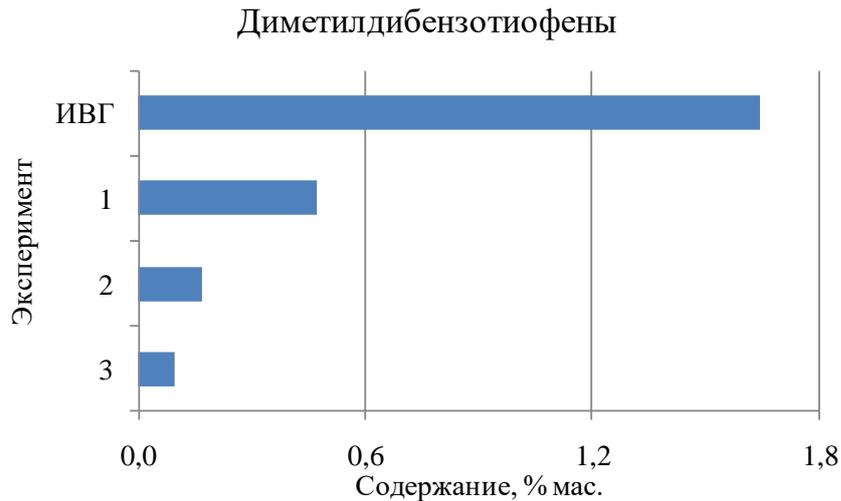


1 – крекинг исходного вакуумного газойля (500 °С, 60 мин); 2 – крекинг обработанного избытком окислителя вакуумного газойля (500 °С, 30 мин); 3 – крекинг компонентов обработанного избытком окислителя вакуумного газойля (НП – 500 °С, 20 мин; ПП – 450 °С, 30 мин)

Рисунок 26 – Суммарное содержание отдельных типов сернистых соединений в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля

Общее остаточное содержание серы в жидких продуктах (Рисунок 25б) при отдельном крекинге превышает соответствующие значения результатов термообработки ОВГ в полтора раза (0,99 % мас. и 0,67 % мас., соответственно). В то же время доля идентифицированных гомологов ряда тиофена в них оказывается в два-три раза ниже (Рисунок 26). Подобный результат указывает на то, что большая глубина деструкции высокомолекулярных соединений, в структуре которых присутствуют соответствующие указанным СС фрагменты достигается при крекинге ОВГ.

В соответствии с [3], содержание С₂-дибензотиофенов является одним из факторов, определяющих требования к условиям процессов нефтепереработки, а изменение их выхода может служить мерой эффективности рассматриваемых процессов. Остаточное количество данной группы гомологов в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля – исходного, окисленного и отдельных его компонентов – представлено на Рисунке 27. Наименьшим их конечным содержанием характеризуется эксперимент 3 (раздельный крекинг полярных и неполярных компонентов ОВГ). Однако, в виду приведенных выше недостатков нельзя утверждать об его однозначной эффективности. Более перспективным видится результат, при котором достигается относительно глубокое обессеривания вакуумного газойля в сочетании с высокой долей идентифицированных в составе жидких продуктов крекинга сероароматических соединений ряда тиофена, т.е. эксперимент 2, включающий термообработку вакуумного газойля предварительно обработанного избытком окислительной смеси.



ИВГ – исходный вакуумный газойль, 1 – крекинг исходного вакуумного газойля (500 °С, 60 мин); 2 – крекинг обработанного избытком окислителя вакуумного газойля (500 °С, 30 мин); 3 – крекинг компонентов обработанного избытком окислителя вакуумного газойля (НП – 500 °С, 20 мин; ПП – 450 °С, 30 мин)

Рисунок 27 – Содержание диметилдобензотиофенов в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля

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

3.4.2 Кинетика образования и расходования сероароматических соединений при крекинге вакуумного газойля до и после окисления.

Более подробно рассмотреть влияние условий окисления на закономерности термических превращений серосодержащих компонентов вакуумного газойля Новокубышевского НПЗ позволит решение обратной кинетической задачи – определение констант скоростей образования и расходования рассматриваемых СС на основании полученных экспериментальных данных.

Согласно литературным данным [135], реакции термического разложения сложных молекул ($A \rightarrow \text{продукты}$) описываются кинетическим уравнением первого порядка:

$$\omega_i = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (1)$$

где ω – скорость химической реакции;

C_A – концентрация соединения;

k – константа скорости.

Поскольку стехиометрическое уравнение химической реакции неизвестно, ее скорость определяется по образуемому индивидуальному серосодержащему соединению S как производная количества этого вещества по времени, отнесенная к объёму реакционной системы, взятая со знаком «+», если вещество образуется в ходе химической реакции, и со знаком «-», если оно расходуется:

$$\omega_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dC_{si}}{dt} \quad (2)$$

Т.к. объем, в котором протекают все реакции, постоянен, уравнение принимает вид:

$$\omega_i = \pm \frac{dC_{si}}{dt} = \pm kC_{si} \quad (3)$$

Подтверждение порядка реакции было проведено графическим методом, который для реакций первого порядка включает в себя построение зависимости $\ln C = f(t)$. В качестве реперных соединений выбрана группа гомологов C_2 -ДБТ, расходующихся на протяжении всей термообработки ИВГ и полученных в различных условия ОВГ (Таблица 36).

Таблица 36 – Зависимость концентрации C_2 -ДБТ от продолжительности крекинга исходного и окисленного вакуумного газойля

Время, с	C_2 -ДБТ ¹		C_2 -ДБТ ²	
	C, моль/л*10 ⁻³	ln(C)	C, моль/л*10 ⁻³	ln(C)
0	70,6	-2,65	–	–
900	72,7	-2,62	8,8	-4,73
1800	55,4	-2,89	6,9	-4,98
2700	30,4	-3,49	4,4	-5,43
3600	19,8	-3,92	3,8	-5,57

1 – крекинг ИВГ;

2 – крекинг ОВГ (условия окисления: $S_0:H_2O_2=1:5$, 90 мин).

Вид полученных кривых имеет практически линейный вид (Рисунок 28), соответственно, рассматриваемые реакции действительно имеют первый порядок.

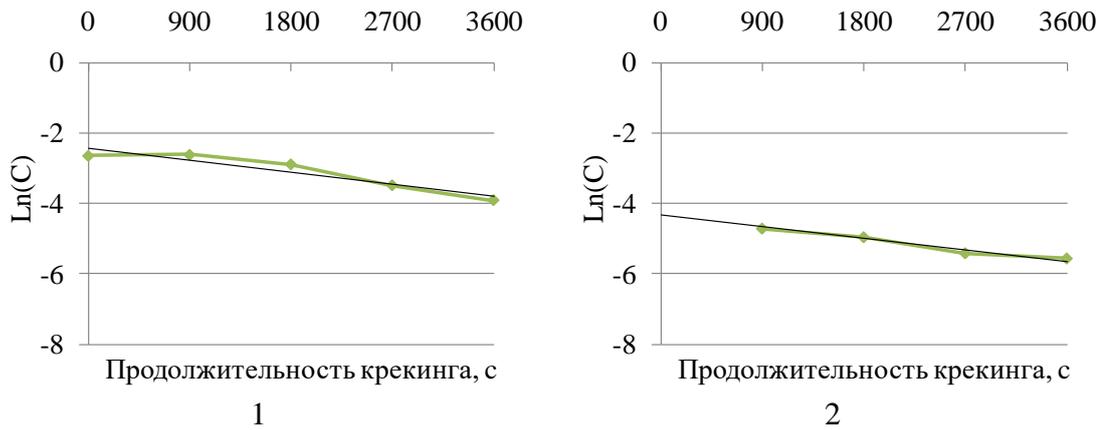


Рисунок 28 – Графическая зависимость $\ln C_{C_1-ДБТ} = f(t)$ крекинга вакуумного газойля

(1 – исходного, 2 – окисленного, $S_0:H_2O_2=1:5$, 90 мин)

На основании экспериментальных данных предложена формализованная схема превращений высокомолекулярных серосодержащих компонентов в сероароматические соединения меньшей молекулярной массы, в частности тиофен, бензо- и дибензотиофен и их гомологи (Рисунок 29), включающая в первом случае простую термообработку ИВГ и во втором – его окисление и последующий крекинг.



Рисунок 29 – Формализованная схема образования гомологов тиофена при крекинге исходного и окисленного вакуумного газойля

При этом данная модель включает следующие допущения:

- реакции крекинга являются мономолекулярными;
- реакции крекинга протекают независимо друг от друга (т.е. величина константы их скорости не зависит от того, протекают ли в данной системе одновременно другие реакции).

Как отмечалось ранее, предполагается, что появление в составе жидких продуктов крекинга тиофена, бензо- и дибензотиофена и их производных обусловлено деструкцией нестабильного обрамления соответствующих структур высокомолекулярных серосодержащих

компонентов. Кроме того, данные соединения могут образовываться в результате циклизации алкильных фрагментов и дегидрирования насыщенных колец расположенных в α - и β -положениях по отношению к серосодержащему кольцевому фрагменту.

На основании данных, полученных при расчете структурно-групповых параметров исходных полярных продуктов (см. п. 3.3.2.2), было построено несколько вариантов соответствующих усредненных молекул – окисленных селективно по атому серы и таких, где окислению подверглись другие фрагменты – например, алифатические (Рисунки 30, 31). Для превращений последних предложен механизм, включающий термическую деструкцию, реакции дегидрирования, деалкилирования и декарбоксилирования, в результате протекания которых могут образоваться исследуемые в данной работе сероароматические соединения – Т, БТ, ДБТ (Рисунок 29). Стоит отметить, что вакуумный газойль является сложной многокомпонентной системой, поэтому предложенные структуры и механизмы являются гипотетическими.

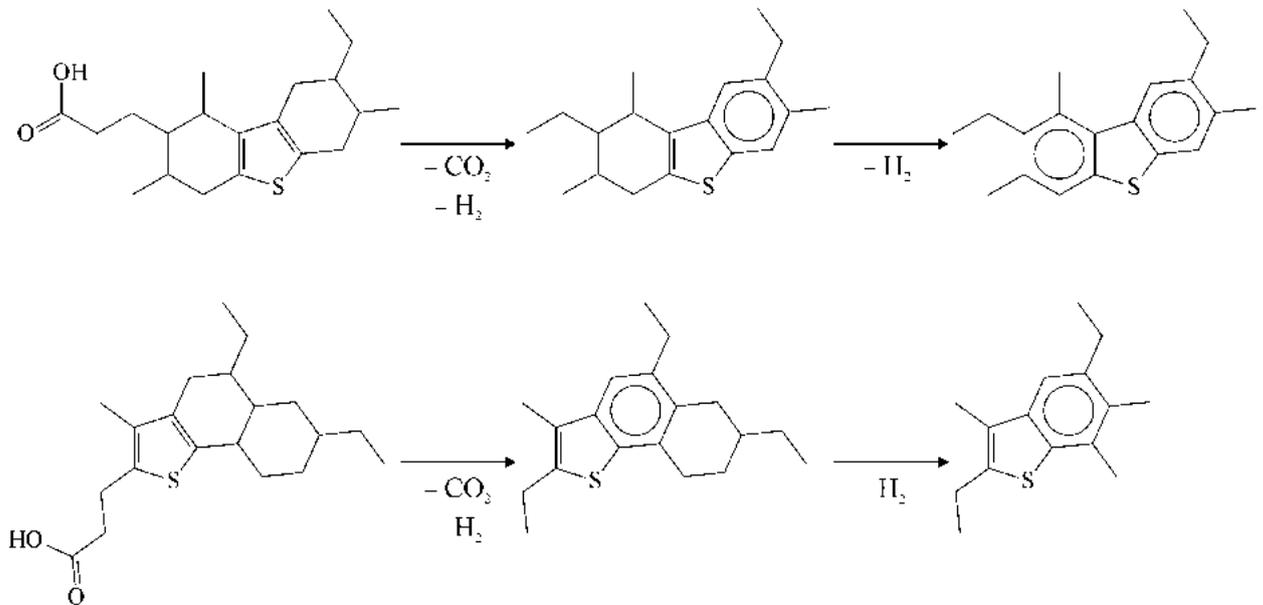
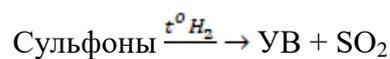


Рисунок 30 – Механизм образования гомологов бензо- и дибензотиофена из окисленных высокомолекулярных соединений вакуумного газойля

В соответствии с литературными данными [136], предполагается, что при нагревании высокомолекулярных сульфонов (соединений, селективно окислившихся по атому серы) в присутствии образующегося при крекинге образцов вакуумного газойля водорода, наличие которого подтверждено анализом газообразных продуктов (Таблицы 27, 34), элиминируется SO_2 . Соответственно, принято еще одно допущение кинетики рассматриваемого процесса – сульфоны полностью расходятся по обобщенной реакции:



Гипотетические молекулы высокомолекулярных сульфонов представлены на Рисунке 31.

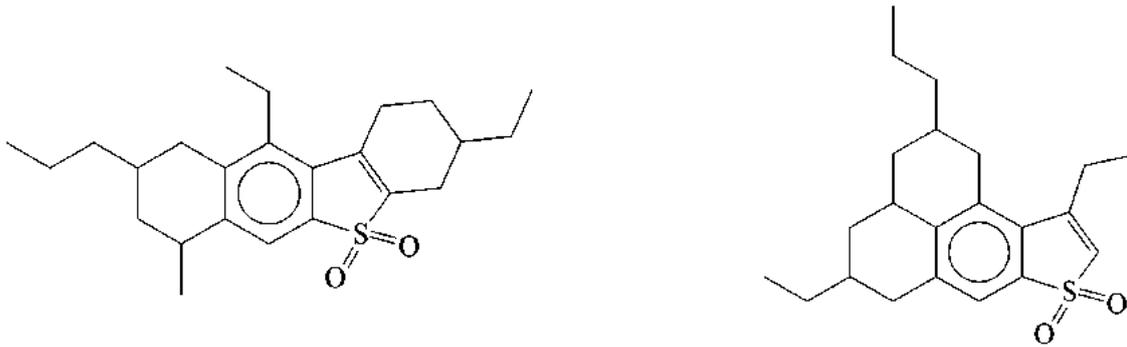


Рисунок 31 – Гипотетические молекулы высокомолекулярных соединений вакуумного газойля, окисленных селективно по атому серы

На основании данных о плотности жидких продуктов крекинга и количестве серы, приходящейся на входящие в их состав индивидуальные СС (Таблицы 18-20, 31), был произведен расчет концентраций гомологов тиофена, бензо- и дибензотиофена и построены соответствующие кинетические кривые как функция $\ln C = f(t)$. Вид данных кривых свидетельствует о том, что предварительное окисление оказывает влияние на скорость образования рассматриваемых сероароматических соединений: в общем случае можно отметить, что сдвигаются либо пропадают точки экстремумов (для тиофена и его С₁- и С₂-гомологов), некоторые зависимости меняются на обратные (например, если при крекинге ИВГ С₂-БТ накапливаются на протяжении всего процесса, то при термообработке ОВГ расходуются уже после 30 мин крекинга). Более подробно закономерности изменения содержания исследуемых СС описаны в пп. 3.2.2.1 и 3.3.2.1.

Исходные точки кинетических кривых образования гомологов дибензотиофена различны: в исходном газойле данные соединения присутствуют, после окисления же все дибензотиофены преобразуются в сульфоны (см. п. 3.1.4).

Далее для каждого рассматриваемого промежутка времени на основании вида полученных кинетических кривых (Рисунок 32) был выполнен расчет констант скоростей образования тиофена, бензо- и дибензотиофена и их гомологов (Таблица 37), а также расходования последнего и его С₁- и С₂-производных (Таблица 38) по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{S0}}{C_S} \quad (4)$$

где t – продолжительность крекинга, с;

C_{S0} – исходная концентрация сероароматического соединения S;

C_S – концентрация сероароматического соединения S в момент времени t

В результате было получено два типа констант:

- $k_{(o/p)n}$ – усредненные константы образования/расходования, вычисленные для двух и более временных интервалов;
- $k_{(o/p)n}^*$ – константы образования/расходования, вычисленные для одного временного интервала.

Для тех соединений, чья концентрация с увеличением продолжительности процесса меняется нелинейно на следующих друг за другом временных интервалах (то увеличивается, то уменьшается), корректный расчет значений констант образования произвести не удалось. Т.е. предлагаемая модель реакций, протекающих при крекинге вакуумного газойля до и после окисления, не подходит для характеристики скоростей превращений отдельных рассматриваемых СС – изменение их содержания описывается сложными закономерностями, требующими более глубокого изучения. Примечательно, что для трех из четырех представленных в данной работе серий экспериментов (крекинг ИВГ и ОВГ, обработанных различным количеством окислителя, отдельных компонентов ОВГ) такими соединениями являются метилтиофены.

Установлено, что константы образования сероароматических соединений ряда тиофена, присутствующих в жидких продуктах крекинга ИВГ (Таблица 37), увеличиваются в следующем ряду: «С₂-ДБТ* < С₁-ДБТ* < ДБТ < С₄-БТ* < С₄-Т* < С₂-БТ < С₃-БТ* < С₃-Т* < С₁-БТ < БТ». Т.е. быстрее всего образуются гомологи бензотиофена. Такой результат позволяет предполагать, что тиофеновый (ароматический пятичленный серосодержащий) фрагмент в структуре большинства исходных высокомолекулярных СС сопряжен хотя бы с одним ароматическим кольцом. Наибольшим значением k_o характеризуется реакция образования голоядерного БТ – вероятно, остальная часть исходной молекулы состоит из нафтеновых колец и алифатических фрагментов, деструкция которых менее энергозатратна, чем ароматических. Соответственно, подтверждается, что представленные на Рисунке 31 гипотетические молекулы построены адекватно. То, что быстрее образуются производные БТ с меньшим числом алкильных заместителей (С₁- и С₂-), предположительно, обусловлено деалкилированием как исходных высокомолекулярных соединений, так и соответствующих СС с большим их числом (С₃- и С₄-).

После предварительного окисления стехиометрическим количеством окислителя (Таблица 37) ряд приобретает вид: «ДБТ \approx С₁-ДБТ* < С₂-ДБТ* < БТ < С₄-Т* < С₂-БТ* < С₃-Т*». Быстрее образуются серосодержащие соединения с большим числом атомов углерода в алкильных заместителях. Вероятно, такая модификация повышает вероятность образования более замещенных СС. Т.е. скорость деструкции связей С–О обрамления тиофеновых фрагментов в рассматриваемой серии экспериментов оказывается выше скорости их деалкилирования.

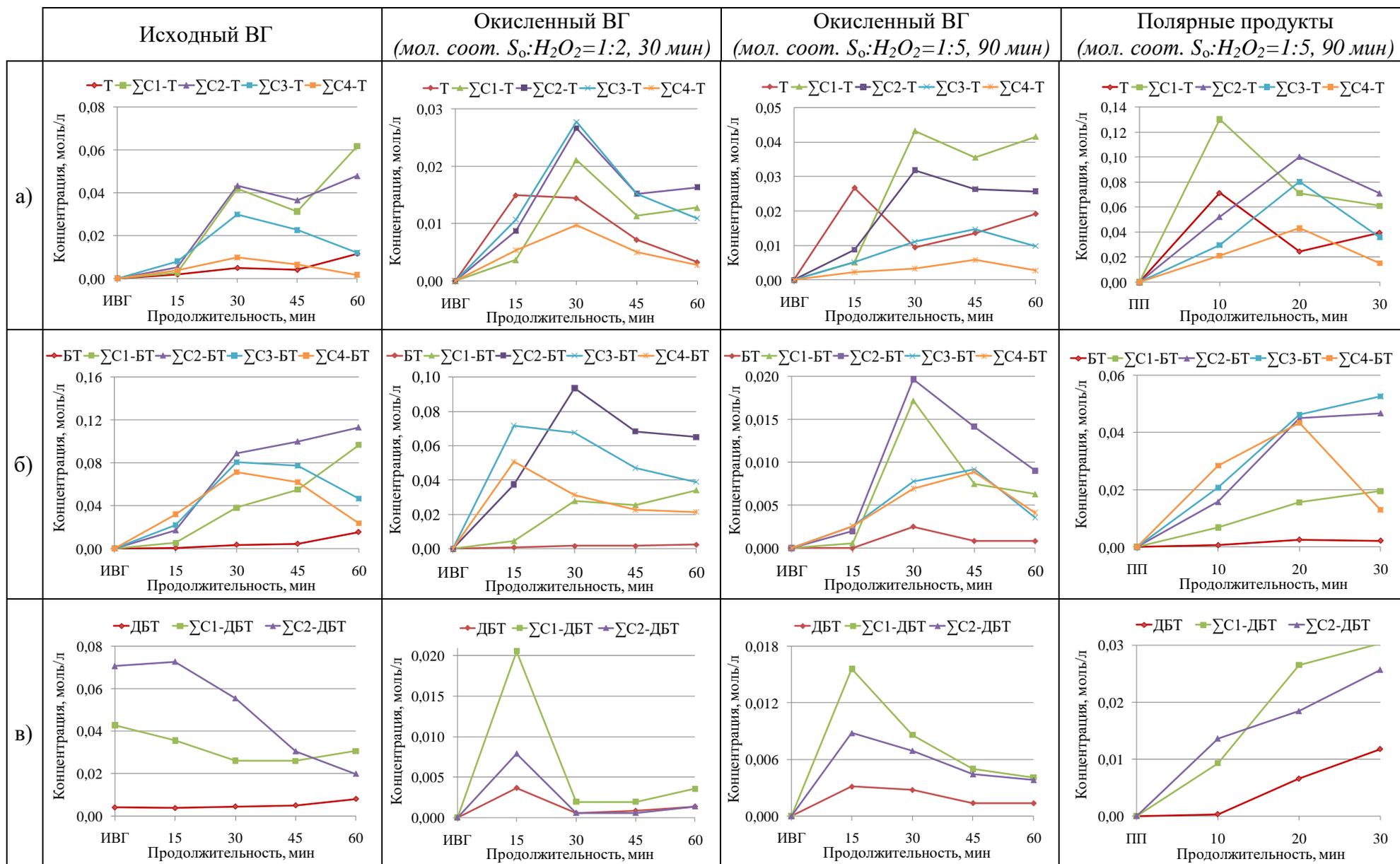


Рисунок 32 – Кинетические кривые гомологов а) тиофена, б) бензотиофена и в) дибензотиофена (Температура крекинга: 500 °С)

Таблица 37 – Константы образования сероароматических соединений ряда тиофена при крекинге ВГ (температура процесса: 500 °С)

Соединение	Т	С ₁ -Т	С ₂ -Т	С ₃ -Т	С ₄ -Т	БТ	С ₁ -БТ	С ₂ -БТ	С ₃ -БТ	С ₄ -БТ	ДБТ	С ₁ -ДБТ	С ₂ -ДБТ
Константа	к ₀₁	к ₀₂	к ₀₃	к ₀₄	к ₀₅	к ₀₆	к ₀₇	к ₀₈	к ₀₉	к ₀₁₀	к ₀₁₁	к ₀₁₂	к ₀₁₃
ИВГ													
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	н/о	н/о	н/о	7,3*	5,4*	11,4	9,4	7,0	7,2*	4,5*	1,5	0,5*	0,3*
ОВГ (условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:2, 30 мин)													
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	–	н/о	н/о	5,3*	3,3*	2,6	н/о	5,1*	–	–	1,7	1,7*	2,4*
ОВГ (условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин)													
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	1,7	н/о	7,1*	4,1	2,7	–	18,6*	12,7*	5,5	5,2	–	–	–
Полярные продукты (условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин)													
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	2,6*	–	5,4*	8,3*	6,0*	11,9*	6,4	7,4	5,9	3,5*	23,1	7,6	3,0

н/о – не определены, * – константа рассчитана на основании двух точек, «–» – образования соответствующего СС не наблюдается

Таблица 38 – Константы расходования гомологов дибензотиофена при крекинге вакуумного газойля (температура процесса: 500 °С)

Соединение	ДБТ	С ₁ -ДБТ	С ₂ -ДБТ
Константа	к _{р11}	к _{р12}	к _{р13}
ИВГ			
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	0,9*	2,2	2,8
ОВГ (условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:2, 30 мин)			
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	10,1*	11,0	11,9
ОВГ (условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин)			
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	1,9	3,7	2,1
ПП (условия окисления: S ₀ :H ₂ O ₂ =1:5, 90 мин)			
[^] 10 ⁻⁴ , с ⁻¹	–	–	–

* – константа рассчитана на основании двух точек,
«–» – расходования соответствующего СС не наблюдается

Константы накопления СС, образующихся при крекинге вакуумного газойля, обработанного избытком окисляющей смеси (Таблица 37), возрастают в следующем порядке: «Т < С₄-Т < С₃-Т < С₄-БТ < С₃-БТ < С₂-Т* < С₂-БТ* < С₁-БТ*». Подобная закономерность также подтверждает высказанное ранее предположение о том, что тиофеноподобный фрагмент в структуре большинства исходных высокомолекулярных СС сопряжен как минимум с одним ароматическим кольцом. Внесение в систему избытка окислителя ускоряет образование менее замещенных гомологов тиофена, что противоположно результатам полученным при использовании стехиометрического его количества.

Удаление из ОВГ неполярных компонентов позволяет получить практически полный набор исследуемых в данной работе сероароматических соединений ряда тиофена (Таблица 37), за исключением С₁-Т, для которого значение k_{o2} рассчитать не удалось. Константы образования идентифицированных в жидких продуктах крекинга полярных продуктов СС увеличиваются в ряду: «Т* < С₂-ДБТ < С₄-БТ* < С₂-Т* < С₃-БТ < С₄-Т* < С₁-БТ < С₂-БТ < С₁-ДБТ < С₃-Т* < БТ* < ДБТ». Приведенная закономерность не позволяет сделать выводов о влиянии на скорость образования данных соединений каких-либо конкретных факторов, а также выявить структурные аналогии (число ароматических колец и алкильных заместителей) компонентов, образующихся с более высокой скоростью.

Отдельно следует подчеркнуть, как предварительное окисление влияет на величину констант образования дибензотиофенов:

- При крекинге ИВГ, в составе которого данные компоненты присутствуют и до термообработки, образование дополнительных количеств замещенных производных ДБТ наблюдается лишь на отдельных временных интервалах (первые 15 минут процесса для ДБТ и 45 до 60 мин для С₁- и С₂-ДБТ). При этом значения k_o увеличиваются в ряду «С₂-ДБТ* < С₁-ДБТ* < ДБТ»;
- После обработки окисляющей смесью при мольном соотношении S₀:H₂O₂=1:2 скорость образования диметил- и этилпроизводных ДБТ, оказывается выше, чем голоядерного дибензотиофена: k_o увеличиваются в порядке «ДБТ ≈ С₁-ДБТ* < С₂-ДБТ*». При этом k_{o12} и k_{o13} возрастают в 3-8 раз, тогда как значения k_{o11} близки, по сравнению с крекингом ИВГ;
- Предварительное окисление избытком смеси муравьиной кислоты и пероксида водорода приводит к тому, что дибензотиофен в жидких продуктах не накапливается;
- При раздельном крекинге голоядерный дибензотиофен образуется существенно быстрее чем его гомологи – «С₂-ДБТ < С₁-ДБТ < ДБТ». Значение k_{o11} оказывается на порядок больше в сравнении с k_{o12} и k_{o13} в рамках данной серии экспериментов и более

чем в десять раз относительно соответствующих значений, рассчитанных для крекинга ИВГ.

Экспериментально подтверждено [137], что термообработка дибензотиофена может приводить к образованию углеводородов и серосодержащих соединений как меньшей, так и большей молекулярной массы (Рисунок 33). Соответственно, для ДБТ и его гомологов были посчитаны константы расщедования (Таблица 38) с тем допущением, что реакции их деструкции являются мономолекулярными, протекают параллельно и порядок превращений по каждому из маршрутов одинаков. Упрощенно схема реакции имеет вид:

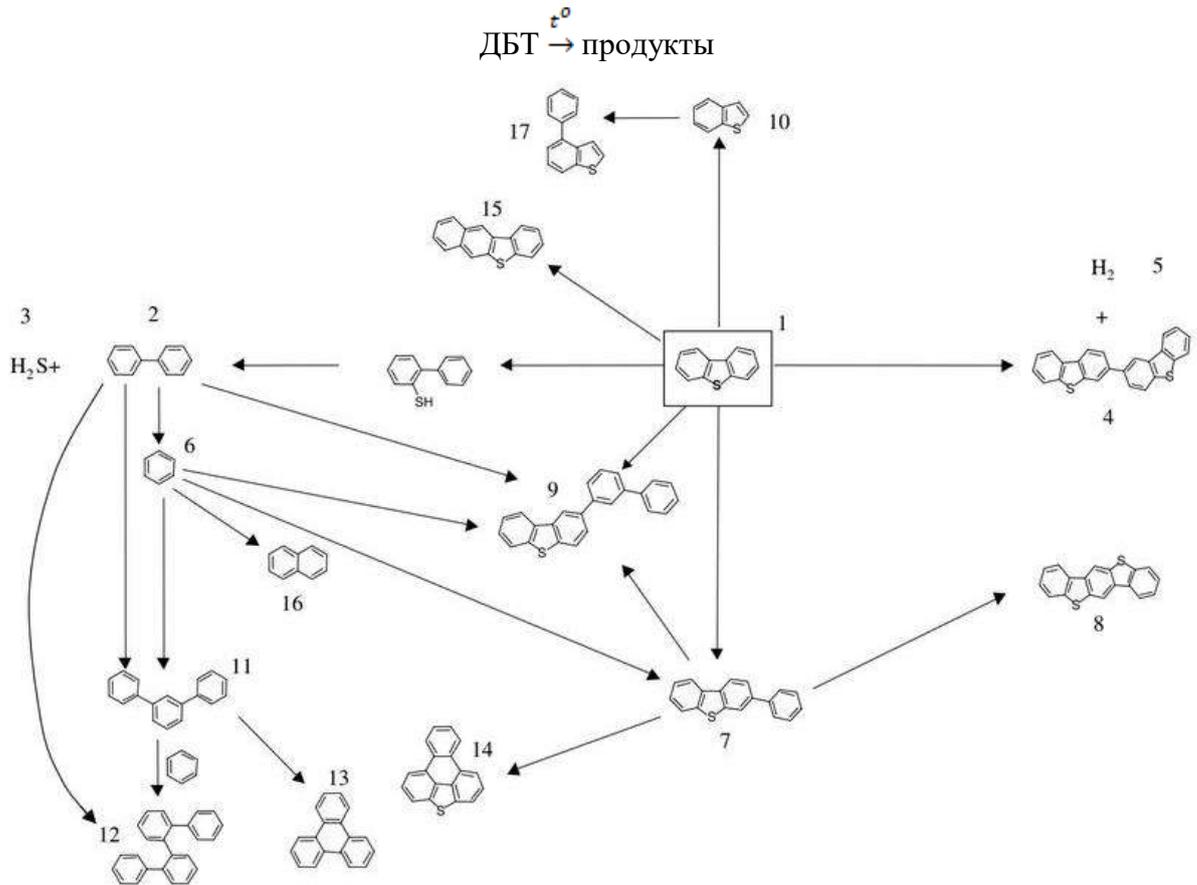


Рисунок 33 – Основные соединения, образующиеся при термическом крекинге дибензотиофена [137]

Были выявлены следующие закономерности изменения констант и, соответственно, скорости расщедования дибензотиофенов и его гомологов:

- Дибензотиофены при крекинге исходного вакуумного газойля расщедуются тем быстрее, чем больше в их структуре алкильных заместителей, т.е. величина соответствующих k_p увеличивается в ряду «ДБТ* < C₁-ДБТ < C₂-ДБТ»;
- Аналогичной закономерностью описываются изменение скоростей деструкции дибензотиофенов после обработки вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя – «ДБТ* < C₁-ДБТ < C₂-ДБТ». Однако, значения констант

становятся больше на порядок, т.е. скорость расходования данных соединений существенно возрастает;

- Химическая модификация вакуумного газойля избытком окислителя, как отмечалось ранее, исключает протекание реакций образования данных соединений – наблюдается убыль их содержания на протяжении всего рассматриваемого процесса. Значения k_p при этом увеличиваются в ряду: «ДБТ < С₂-ДБТ < С₁-ДБТ». Стоит отметить, что скорость их расходования в три-пять раз ниже, чем при использовании меньшего количества окислителя, но в полтора-два раза выше относительно значений, полученных при крекинге ИВГ
- В отсутствие в системе неполярных компонентов протекания представленных на рисунке 37 реакций на рассматриваемом временном промежутке зафиксировать не удалось.

Заключение

В результате окисления вакуумного газойля образуется два типа производных серосодержащих компонентов:

- соединения, окисленные селективно по атому серы – сульфоны;
- соединения, в которых окислению подверглось обрамление тиофенового фрагмента (алкильные заместители, нафтендовые кольца и т.д.).

Появление в составе жидких продуктов крекинга дополнительных количеств тиофена, бензо- и дибензотиофена и их производных обусловлено деструкцией нестабильного обрамления соответствующих тиофеновых фрагментов в структуре высокомолекулярных серосодержащих компонентов второго типа. Кроме того, данные соединения образуются в результате циклизации алкильных заместителей и дегидрирования насыщенных колец расположенных в α - и β -положениях по отношению к серосодержащему пятичленному кольцевому фрагменту. Сульфоны (соединения первого типа) в присутствии водорода при нагревании элиминируют диоксид серы (IV).

Определение констант скоростей образования/расходования рассматриваемых СС на основании полученных экспериментальных данных, т.е. решение обратной кинетической задачи, показало, что деструкция указанных соединений описывается кинетическим уравнением реакций первого порядка.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что оптимальными условиями окисления вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ являются мольное соотношение $S_o:H_2O_2=1:5$, комнатная температура и продолжительность процесса 90 мин. Окислительная модификация в данных условия позволяет при последующей адсорбционной очистке полностью удалить такие сероароматические соединения как гомологи дибензотиофена, а также бензоафто-, антрацено- и фенантротиофены.
2. Подтверждено, что предварительная окислительная модификация смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты позволяет снизить термическую стабильность высокомолекулярных серосодержащих компонентов вакуумного газойля, тем самым способствуя увеличению степени его обессеривания при крекинге практически в десять раз (с 6,4 до 66,8 % отн.).
3. Впервые показано, что обработка вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя в сочетании с последующим крекингом оказывается эффективным методом получения дополнительных количеств дистиллятных фракций с низким содержанием дибензотиофена и его гомологов, в частности наиболее химически стабильной группы изомеров C_2 -ДБТ. При использовании избытка окислительной смеси достигается высокая степень общего обессеривания, остаточное содержание гомологов ДБТ в конечном продукте при этом оказывается выше
4. Появление в составе жидких продуктов крекинга тиофена и бензотиофенов, а также дополнительных количеств дибензотиофена и его производных обусловлено деструкцией высокомолекулярных серосодержащих соединений, в которых окислению подверглось обрамление тиофенового фрагмента, а также циклизацией алкильных заместителей и дегидрированием насыщенных колец расположенных в α - и β -положениях по отношению к нему.
5. Впервые установлено, что константы образования сероароматических соединений ряда тиофена, идентифицированных в жидких продуктах крекинга вакуумного газойля, увеличиваются в ряду: « C_2 -ДБТ < C_1 -ДБТ < ДБТ < C_4 -БТ < C_4 -Т < C_2 -БТ < C_3 -БТ < C_3 -Т < C_1 -БТ < БТ». Предварительное окисление ВГ стехиометрическим количеством окислителя приводит к изменению их значений: «ДБТ \approx C_1 -ДБТ < C_2 -ДБТ < БТ < C_4 -Т < C_2 -БТ < C_3 -Т». После обработки ВГ избытком окисляющей смеси скорость образования рассматриваемых СС при крекинге меняется следующим образом: «Т < C_4 -Т < C_3 -Т < C_4 -БТ < C_3 -БТ < C_2 -Т < C_2 -БТ < C_1 -БТ». При отдельном крекинге полярных продуктов окисления серосодержащих компонентов

ряд изменения k_0 имеет вид: «Т < С₂-ДБТ < С₄-БТ < С₂-Т < С₃-БТ < С₄-Т < С₁-БТ < С₂-БТ < С₁-ДБТ < С₃-Т < БТ < ДБТ».

б. Впервые установлено, что значения констант реакций расходования дибензотиофенов при крекинге исходного и обработанного стехиометрическим количеством окислителя вакуумного газойля увеличиваются вместе числом алкильных заместителей в их структуре: «ДБТ < С₁-ДБТ < С₂-ДБТ». Однако, подобная химическая модификация приводит к ускорению убыли данных соединений в 4-11 раз. После обработки избытком окислительной смеси кр дибензотиофенов при крекинге увеличиваются в ряду: «ДБТ < С₂-ДБТ < С₁-ДБТ», их значения при этом возрастают не более чем в полтора-два раза относительно крекинга ИВГ. При раздельном крекинге полярных и неполярных компонентов рассматриваемых соединений накапливаются в составе жидких продуктов крекинга на протяжении всего процесса.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- СС – сераорганические/серосодержащие соединения
- Т – тиофен
- БТ – бензотиофен
- ДБТ – дибензотиофен
- БНТ – бензонафтотиофен
- ГК – гидрокрекинг
- ГО – гидроочистка
- ВГ – вакуумный газойль
- FT-ICR-MS – масс-спектрометрия высокого разрешения с ионно-циклотронным резонансом с преобразованием Фурье
- GC-GC – двумерная газовая хроматография
- HT-2D-GC – высокотемпературная двумерная газовая хроматография
- УВ – углеводороды
- LC – жидкостно-адсорбционная хроматография
- SFC-GC-GC – сверхкритическая флюидная двумерная газовая хроматографии
- ПАУ – полиароматические углеводороды
- S_o – сера общая
- CPC – центробежная распределительная хроматография
- SFC – сверхкритическая флюидная хроматография
- HR-MS – масс-спектрометрия высокого разрешения
- GC-FID-SCD – газожидкостная хроматография с использованием хемиллюминесцентного сероселективного детектора
- НТ – нафтенотиофен
- НБТ – нафтенобензотиофены
- НДБТ – нафтенодибензотиофены
- ДНТ – динафтотиофен
- НК – начало кипения
- GC-GC-TOMFS – комплексная двумерная газовая хроматография в сочетании с времяпролетной масс-спектрометрией высокого разрешения
- НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
- ВСГ – водородсодержащий газ
- ДМДБТ – диметилдибензотиофен

ГЖХ – газожидкостная хроматография
МДБТ – метилдибензотиофен
САВ – смолисто-асфальтеновые вещества
FID/ПИД – пламенно-ионизационный детектор
PFPD/ПФД – пламенно-фотометрический детектор
SCD – хемилюминесцентный детектор серы
FI-MS – полевая ионизационная масс-спектрометрия
ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография
НП – неполярные продукты
ПП – полярные продукты
ДТП – детектор по теплопроводности
ИБГ – исходный вакуумный газоль
ОВГ – окисленный вакуумный газоль
ИК – инфракрасная спектроскопия
ТСХ – тонкослойная хроматография
УФ – ультрафиолет
ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия
ПМР – протонный магнитный резонанс
СГА – структурно-групповой анализ
АТ – антрацентиофены
ФТ – фенантротиофены
ММ – молекулярная масса

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отчет по реализации целей и задач Минприроды России за первое полугодие 2021 года [Электронный ресурс] // Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2022. – URL: https://www.mnr.gov.ru/docs/2021_god/otchet_po_realizatsii_tseley_i_zadach_minprirody_rossii_za_pervoe_polugodie_2021_goda/
2. Muller, H. Innate sulfur compounds as internal standard for determining vacuum gas oil compositions by APPI FT-ICR MS / H. Muller, N. A. Alawani, F. M. Adam // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34, № 7. – P. 8260-8273.
3. Gates, B.C. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene / B.C. Gates, H. Topsøe // *Polyhedron*. – 1997. – Vol. 16, № 18. – P. 3213-3217.
4. Houda, S. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review / S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel, C. Lamonier // *Catalysts*. – 2018. – № 8. – P. 344.
5. Haghghi, M. Insights to the oxidative desulfurization process of fossil fuels over organic and inorganic heterogeneous catalysts: advantages and issues // M. Haghghi, S. Gooneh-Farahani // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – № 27. – P. 39923-39945.
6. Choi, A. E. S. Oxidation by H₂O₂ of bezothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization / A. E. S. Choi, S. Roces, N. Dugos, M.-W. Wan // *Fuel*. – 2016. – №180. – P. 127-136.
7. Song, C. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Applied Catalysis B: Environmental* / C. Song, X. Ma // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2003. – Vol. 41. – P. 207-1321.
8. Betiha, M. A. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review / M. A. Betiha, A. M. Rabie, H. S. Ahmed, A. A. Abdelrahman, M. F. El-Shahat // *Egyptian Journal of Petroleum*. – 2018. – Vol. 27. – P. 715-730.
9. Hossain, M. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil / M. Hossain, H. Park, H. Choi // *Catalysts*. – 2019. – № 9. – P. 229.
10. Zeng, X. Deep desulfurization of liquid fuels with molecular oxygen through graphene photocatalytic oxidation / X. Zeng, X. Xiao, Y. Li, J. Chen, H. Wang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – № 209. – P. 98-109.
11. Синицын, С. А. Переработка жидких и газообразных природных энергоносителей: учебное пособие / С. А. Синицын, Н. В. Королева. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 102 с.

12. Левинтер, М. Е. Глубокая переработка нефти: учебное пособие для вузов / М. Е. Левинтер, С. А. Ахметов. – М. : Химия, 1992. – 224 с.
13. Klimov, O. V. CoNiMo/Al₂O₃ catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil. / O. V. Klimov, K. A. Nadeina, P. P. Dik, G. I. Koryakina, V. Yu. Pereyma, M. O. Kazakov, S. V. Budukva, E. Yu. Gerasimov, I. P. Prosvirin, D. I. Kochubey, A. S. Noskov // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 271. – P. 56–63.
14. ТУ 38.1011304-2004 Вакуумный газойль. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2005. – 24 с.
15. Радченко, Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
16. Rodgers, R. P. Combating selective ionization in the high resolution mass spectral characterization of complex mixtures / R. P. Rodgers, M. M. Mapolelo, W. K. Robbins, M. L. Chacon-Patino, J. C. Putman, S. F. Niles, S. M. Rowland, A. G. Marshall // *Faraday Discuss.* – 2019. – Vol. 218. – P. 29–51.
17. Dutriez, T. Application to SFC-GC-GC to heavy petroleum fractions analysis / T. Dutriez, D. Thiébaud, M. Courtiade, H. Dulot, F. Bertoncini, M. Hennion // *Fuel*. – 2013. – Vol. 104. – P. 583-592.
18. Muller, H. Innate sulfur compounds as an internal standard for determining vacuum gas oil compositions by APPI FT-ICR MS / H. Muller, N. A. Alawani, F. M. Adam // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34, № 7. – P. 8260-8273. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01365>
19. Liu, D. FT-ICR MS analysis of nitrogen-containing compounds in the products of Liaohe atmospheric residue hydrocracking / D. Liu, Y. Fu, W. Deng, Q. Shi, K. Ma, T. Hou, T., C. Wu // *Energy & Fuels*. – 2012. – Vol. 26, № 1. – P. 624-628.
20. Guillemant, J. Sulfur compounds characterization using FT-ICR MS: Towards a better comprehension of vacuum gas oils hydrodesulfurization process / J. Guillemant, A. Berlioz-Barbier, F. Chainet, L. P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel // *Fuel Processing Technology*. – 2020. – Vol. 210. – P. 106529.
21. Lorentz, C. Comprehensive GC-GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: a review / C. Lorentz, D. Laurenti, J.L. Zotin, C. Geantet // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 292. – P. 26-37.
22. Boursier, L. Complete elution of vacuum gas oil resins by comprehensive high-temperature two-dimensional gas chromatography / L. Boursier, V. Souchon, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, M. Courtiade, D. Thiébaud // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – Vol. 1280. – P. 98-103.
23. Dutriez, T. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC₆₀ for analysis of vacuum gas oils / T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoncini, J. Vial, M.-C. Hennion // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216, № 14. – P. 2905-2912.

24. Mahé, L. Overcoming the high-temperature two-dimensional gas chromatography limits to elute heavy compounds / L. Mahé, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaud // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1229. – P. 298-301.
25. Sardar, R. M. Composition of hydrogenated vacuum gas oil analysis by gas chromatography mass spectrometry / R. M. Sardar, Y. Yang, S. J. Du, Y. Wei, L. M. Xue, Y. Guo, Zh. B. Zhang, G. Q. Wang // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vols. 455-456. – P. 706-710.
26. Dutriez, T. Advances in quantitative analysis of heavy petroleum fractions by liquid chromatography–high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography: Breakthrough for conversion processes/ T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, J. Borrás, F. Bertoncini, M.-C. Hennion // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 8. – P. 4430-4438.
27. Dutriez, T. Supercritical fluid chromatography hyphenated to bidimensional gas chromatography in comprehensive and heart-cutting mode: Design of the instrumentation / T. Dutriez, D. Thiébaud, M. Courtiade, H. Dulot, F. Bertoncini, M.-C. Hennion // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1255. – P. 153-162.
28. Piparo, M. Careful investigations of PTV injection parameters for the analysis of vacuum gas oil by high-temperature comprehensive GC-GC / M. Piparo, L. Flamant, G. Jousset, P. Cardinael, P. Giusti // *Energy & Fuels*. – 2020. – Vol. 34, № 10. – P. 12010-12017.
29. Reymond, C. Input of an off-line, comprehensive, three-dimensional method (CPCxSFC/HRMS) to quantify polycyclic aromatic hydrocarbons in vacuum gas oils / C. Reymond, A. Le Masle, C. Colas, N. Charon // *Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 92, № 9. – P. 6684-6692.
30. Reymond, C. A three-dimensional semi-quantitative method to monitor the evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from vacuum gas oil feedstocks to lighter products / C. Reymond, A. Le Masle, C. Colas, N. Charon // *Fuel*. – 2021. – Vol. 296. – P. 120175.
31. Ma, X. Determination of sulfur compounds in non-polar fraction of vacuum gas oil / X. Ma, K. Skanishi, T. Isoda, I. Mochida // *Fuel*. – 1997. – Vol. 76, № 4. – P. 329-339.
32. Benbehani, H. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method / H. Benbehani, M. K. Andari // *Petroleum Science and Technology*. – 2000. – № 18. – P. 51-61.
33. Gómez-Escudero, A. Characterization of vacuum gas oils using FT-ICR MS / A. Gómez-Escudero, F.-A. Rojas-Ruiz, J.-A. Orrego-Ruiz // *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*. – 2015. – Vol. 6, № 1. – P. 69-80.
34. Liu, P. Distribution of sulfides and thiophenic compounds in VGO subfractions: Characterized by positive-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / P. Liu, P., Q. Shi, N. Pan, Y. Zhang, K. H. Chung, S. Zhao, S., C. Xu // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25. – № 7. – P. 3014-3020.

35. Al-Hajji, A. A. Characterization of nitrogen and sulfur compounds in hydrocracking feedstocks by Fourier transform ion cyclotron mass spectrometry / A. A. Al-Hajji, H. Muller, O. Koseoglu // *Oil & Gas Science and Technology*. – 2008. – Vol. 63. – P. 115-128.
36. Mahé, L. Global approach for the selection of high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography experimental conditions and quantitative analysis in regards to sulfur-containing compounds in heavy petroleum cuts / L. Mahé, T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoncini // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218, № 3. – P. 534-544.
37. El-Gendy, N. Sh. Handbook of refinery desulfurization / N. Sh. El-Gendy, J. G. Speight. – CRC Press, 2016. – 492 pp.
38. Dutriez, T. Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography / T. Dutriez, J. Borrás, M. Courtiade, D. Thiébaud, H. Dulot, F. Bertoncini, M.-C. Hennion // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218, № 21. – P. 3190–3199.
39. Lai, T. Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product / T. Lai, Y. Mao, W. Wang, X. Wang, N. Wang, Z. Liu // *Fuel*. – 2019. – Vol. 262. – P. 116523.
40. Суханов, В. П. Переработка нефти: Учебник для средних и проф.-техн. учебных заведений / В. П. Суханов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1979. – 335 с.
41. Климов, О. В. Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки / О. В. Климов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – Т. 19. – № 1. – С. 59-66.
42. Méndez, F. J. Dibenzothiophene hydrodesulfurization with NiMo and CoMo catalysts supported on niobium-modified MCM-41 / F. J. Méndez, O. E. Franco-López, X. Bokhimi, D. A. Solís-Casados, L. Escobar-Alarcón, T. E. Klimova // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – Vol. 219. – P. 479-491.
43. Климов, О. В. Новый катализатор глубокой гидроочистки вакуумного газойля сырья каталитического крекинга. / О. В. Климов, Г. И. Корякина, Е. Ю. Герасимов, П. П. Дик, К. А. Леонова, С. В. Будуква, В. Ю. Перейма, Д. Д. Уваркина, М. О. Казаков, А. С. Носков // *Катализ в промышленности*. – 2014. – № 5. – С. 56- 64.
44. Topsoe, H. Hydrotreating Catalysis: Science and Technology / H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. – New York : Springer-Verlag, 1996. – 1465 pp.
45. Bazyari, A. Microporous titania–silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization / A. Bazyari, A. A. Khodadadi, A. H. Mamaghani, A., J. Beheshtian, L. T. Thompson, Y. Mortazavi // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2016. – Vol. 180. – P. 65-77.

46. Isoda, T. Reactivity of refractory sulfur compounds in diesel fuel (Part 1). Desulfurization reactivity of alkyldibenzothiophenes in decalin / T. Isoda, X. Ma, I. Mochida // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 1994. – Vol. 37, № 4. – P. 368-375.
47. Mochida, I. Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: design of reaction process and catalysis / I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 29, № 1. – P. 185-189.
48. Milenkovic, A. How could organic synthesis help the understanding of the problems of deep hydrodesulfurization of gasoils? / A. Milenkovic, M. Macaud, E. Schulz, T. Koltai, D. Loffreda, M. Vrinat // *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences – Series IIC – Chemistry*. – 2020. – Vol. 3, № 6. – P. 459-463.
49. Macaud, M. Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: Evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds / M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol 193, № 2. – P. 255-263.
50. Javadli, R. Desulfurization of heavy oil / R. Javadli, A. Klerk // *Applied Petrochemical Research*. – 2012. – Vol. 1. – P. 3-19.
51. Rajendran, A. A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment / A. Rajendran, T.-Y. Cui, H.-X. Fan, Zh.-F. Yang, J. Feng, W. Li // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – Vol. 8. – P. 2246-2285.
52. Mjalli, F. S. Deep oxidative desulfurization of liquid fuels / F. S. Mjalli, O. U. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, I. M. AlNashef // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 30, № 4. – P. 337-378.
53. Албердина, М. А. Модифицированные биметаллические катализаторы реакций гидрогенолиза / М. А. Албердина, В. Д. Стыценко // *Вестник Астраханского Государственного Технического Университета*. – 2004. – № 4. – С. 82-87.
54. Татаурщиков, А. А. Выбор оптимального типа катализатора процесса гидроочистки с использованием компьютерной моделирующей системы / А. А. Татаурщиков // *Труды XVII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения академика В. А. Обручева и 130-летию академика М. А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической школы*. – 2013. – Т. 2. – С. 148.
55. Dik, P. P. Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/zeolite-Al₂O₃: Influence of zeolite properties / P. P. Dik, I. G. Danilova, I. S. Golubev, M. O. Kazakov, K. A. Nadeina, S. V. Budukva, V. Yu. Pereyma, O. V. Klimov, I. P. Prosvirin, E. Yu. Gerasimov, T. O. Bok, I. V. Dobryakova, E. E. Knyazeva, I. I. Ivanova, A. S. Noskov // *Fuel*. – 2019. – Vol. 237. – P. 178-190.

56. Browning, B. Detailed kinetic modelling of vacuum gas oil hydrocracking using bifunctional catalyst: A distribution approach / B. Browning, P. Afanasiev, I. Pitault, F. Couenne, M. Tayakout-Fayoll // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 284. – P. 270-284.
57. Орочко, Д. И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д. И. Орочко, А. Д. Сулимов, Л. Н. Осипов. – М. : Химия, 1971. – 352 с.
58. Ахметов, А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов ; под ред. С. А. Ахметова. – СПб. : Недра, 2006. – 868 с.
59. Peng, C. Optimization of a pilot hydrocracking unit to improve the yield and quality of jet fuel together with heavy naphtha and tail oil / C. Peng, Z. Cao, Ya. Du, R. Zeng, R. Guo, X. Duan, X. Fang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – Vol. 57, № 6. – P. 2068-2074.
60. Pereyma, V. Yu. Hydrocracking of vacuum gas oil in the presence of catalysts NiMo/Al₂O₃-amorphous aluminosilicates and NiW/Al₂O₃-amorphous aluminosilicates / V. Yu. Pereyma, P. P. Dik, O.V. Klimov, S. V. Budukva, K. A. Leonova, A. S. Noskov // *Russian Journal of applied chemistry*. – 2015. – Vol. 88, № 12. – P. 1969-1975.
61. Valavarasu, G. Hydrocracking of vacuum gas oil: conversion, product yields, and product quality over an industrial hydrocracking catalyst system / G. Valavarasu, B. Sairam // *Petroleum science and technology*. – 2013. – Vol. 31, № 6. – P. 551-562.
62. Isoda, T. Reactivity of refractory sulfur compounds in diesel fuel (Part 3). Coexisting sulfur compounds and by-produced H₂S gas as inhibitors in HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene / T. Isoda, X. Ma, S. Nagao, I. Mochida // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 1995. – Vol. 38, № 1. – P. 25-33.
63. Bukowski, A. Asphalts as inhibitors of radical polymerization / A. Bukowski, T. Milczarska // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1983. – Vol. 28. – P. 1001-1009.
64. Saha, B. Review on recent advances in adsorptive desulfurization / B. Saha, S. Vedachalam, A. K. Dalai // *Fuel Processing Technology*. – 2021. – Vol. 214. – P. 106685.
65. AL-Otaibi R. L. Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation-extraction method / R. L. Al-Otaibi, D. Liu, X. Hou, L. Song, Q. Li, M. Li, H. O. Almigrin, Z. Yan // *Applied Petrochemical Research*. – 2015. – №5. – P. 355-362.
66. Li, Y. Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model oil using transition metal substituted phosphomolybdates-based ionic liquids / Y. Li, Y. Zhang, P. Wu, C. Feng, G. Xue // *Catalysts*. – 2018. – Vol. 8, № 12. – P. 639.
67. Cao, Y. Highly efficient oxidative desulfurization of dibenzothiophene using Ni modified MoO₃ catalyst / Y. Cao, H. Wang, R. Ding, L. Wang, Zh. Liu, B. Lv // *Applied Catalysis A: General*. – 2019. – Vol. 589. – P. 117308.

68. Yang, W. Deep oxidative desulfurization of model fuels catalysed by immobilized ionic liquid on MIL-100(Fe) / W. Yang, G. Guo, Zh. Mei, Y. Yu // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9, № 38. – P. 21804-21809.
69. Ali, M. F. Deep desulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques / M. F. Mohammad, A. Al-Malki, B. El-Ali, G. Martinie, M. N. Siddiqui // *Fuel*. – 2006. – № 85. – P. 1354-1363.
70. Otsuki, S. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction / S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe // *Energy & Fuels*. – 2000. – Vol. 14, № 6. – P. 1232-1239.
71. Ramírez-Verduzco, L. F. Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent / L.F. Ramírez-Verduzco, E. Torres-García, R. Gómez-Quintana, V. González-Peña, F. Murrieta-Guevara // *Catalysis Today*. – 2004. – Vol. 98, № 1-2. – P. 289-294.
72. Zhao, H. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction / H. Zhao, G. A. Baker, Q. Zhang // *Fuel*. – 2017. – Vol. 89. – P. 334-339.
73. Yashnik, S. A. Effect of the nature of sulfur compounds on their reactivity in the oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels with oxygen over a modified CuZnAlO catalyst / S. A. Yashnik, A. V. Salnikov, M. A. Kerzhentsev, A. A. Saraev, V. V. Kaichev, L. M. Khitsova, Z. R. Ismagilov, J. Yamin, O. R. Koseoglu // *Kinetics and Catalysis*. – 2017. – Vol. 58. – P. 58-72.
74. Palomeque-Santiago, J. F. Deep oxidative desulfurization with simultaneous oxidative denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil / J. F. Palomeque-Santiago, R. Lopez-Medina, R. Oviedo-Roa, J. Navarrete-Bolanos, R. Mora-Vallejo, J. A. Montoya-de la Fuente, J. M. Martinez-Magadan // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 236. – P. 326-337.
75. Rakhmanov, E. V. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydrotreated vacuum gas oil and diesel fraction / E. V. Rakhmanov, A. A. Domashkin, A. A. Shigapova, A. V. Akopyan, A. V. Anisimov, Z. K. Myltykbaeva, Z. Kairbekov // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – Vol. 56, № 8. – P. 742-744.
76. Liu, H. Extraction combined catalytic oxidation desulfurization of petcoke in ionic liquid under mild conditions / H. Liu, H. Xu, M. Hua, L. Chen, Y. Wei, Ch. Wang, P. Wu, F. Zhu, X. Chu, H. Li, W. Zhu // *Fuel*. – 2020. – Vol. 260. – P. 116200.
77. Kairbekov, Zh. K. Peroxide oxidative desulfurization of a diesel fuel / Zh. K. Kairbekov, Zh. K. Myltykbaeva, D. Mukhtaly, B. Nysanova, A. V. Anisimov, A. V. Akopyan // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 52, № 4. – P. 667-680.
78. Abdullah, W. N. W. In depth investigation of Fe/MoO₃-PO₄/Al₂O₃ catalyst in oxidative desulfurization of Malaysian diesel with TBHP-DMF system / W. N. W. Abdullah, R. Ali, W. W. A. Bakar // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2015. – Vol. 58. – P. 344-350.

79. Abdullah, W. N. W. Efficient oxidative desulfurization (ODS) of commercial diesel with TBHP under mild conditions catalyzed by polymolybdates supported on Al_2O_3 / W. N. W. Abdullah, R. Ali, W. W. A. Bakar // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 110. – P. 341-346.
80. Kang, L. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using molybdenum catalyst supported on Ti-pillared montmorillonite and separation of sulfones by filtration / L. Kang, H. Liu, H. He, C. Yang // *Fuel*. – 2018. – Vol. 234. – P. 1229-1237.
81. Wang, J. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid / J. Wang, D. Zhao, K. Li // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 4. – P. 2527-2529.
82. Akopyan, A. V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock / A. V. Akopyan, R. A. Fedorov, B. V. Andreev, A. V. Tarakanova, A. V. Anisimov, E. A. Karakhanov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2018. – Vol. 91, № 4. – P. 529-542.
83. Campos-Martin, J. M. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process / J. M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J. L. G. Fierro // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45, № 42. – P. 6962-6984.
84. Campos-Martin, J. M. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels / J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanches, P. Perez-Presas, J. L. G. Fierro // *Journal of chemical technology and biotechnology*. – 2010. – Vol. 85, № 7. – P. 879-890. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.2371>
85. Шарипов, А. Х. Окислительное обессеривание дизельного топлива / А. Х. Шарипов, В. Р. Нигматуллин // *Нефтехимия*. – 2005. – Т. 45, № 6. – С. 403–410.
86. Krivtsov, E. B. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture / E. B. Krivtsov, A. K. Golovko // *Petroleum Chemistry*. – 2014. – Vol. 54. – P. 51-57.
87. Safa, M. A. Oxidation kinetics of dibenzothiophenes using cumene hydroperoxide as an oxidant over $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst / M. A. Safa, X. Ma // *Fuel*. – 2016. – Vol. 171. – P. 238-246.
88. Boshagh, F. Key factors affecting the development of oxidative desulfurization of liquid fuels: A critical review / F. Boshagh, M. Rahmani, Kh. Rostami, M. Yousefifar // *Energy & Fuels*. – 2022. – Vol. 36, № 1. – P. 98-132.
89. Toteva, V. Oxidative desulphurization of light cycle oil: Monitoring by FTIR spectroscopy / V. Toteva, A. Georgiev, L. Topalova // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – P. 965-970.
90. Farshi, A. Sulfur reduction of heavy fuel oil by oxidative desulfurization (ODS) method / A. Farshi, P. Shiralizadeh // *Petroleum & Coal*. – 2015. – Vol. 57, № 3. – P. 1337-7027.
91. Taghizadeh, M. Polyoxometalate as an effective catalyst for the oxidative desulfurization of liquid fuels: a critical review / M. Taghizadeh, E. Mehrvarz, A. Taghipour // *Reviews in Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 36, № 7. – P. 831-858.

92. Wang, J. Deep catalytic oxidative desulfurization of fuels by novel Lewis acidic ionic liquids / J. Wang, L. Zhang, Y. Sun, B. Jiang, Y. Chen, X. Gao, H. Yang // *Fuel Processing Technology*. – 2018. – Vol. 177. – P. 81-88.
93. Mamaghani, A. H. Investigation of influential parameters in deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with hydrogen peroxide and formic acid / A. H. Mamaghani, S. Fatemi, M. Asgari // *International Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 2013 – P. 1-10.
94. Zhang, M. Magnetic POM-based mesoporous silica for fast oxidation of aromatic sulfur compounds / M. Zhang, Y. Wei, R. Li, W. Zhu, H. Li, Q. Zhang, M. Wang, X. Chen, H. Li // *Fuel*. – 2017. – Vol. 209. – P. 545-551.
95. Wei, S. Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils / S. Wei, H. He, Y. Cheng, Ch. Yang, G. Zeng, L. Qiu // *RSC Advanced*. – 2016. – Vol. 6. – P. 103253-103269.
96. Teimouri, A. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene utilizing molybdenum and vanadium oxides supported on MCM-41 / A. Teimouri, M. Mahmoudsalehi, H. Salavati // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, № 31. – P. 14816-14833.
97. Timko, M. T. Roles of surface chemistry and structural defects of activated carbons in the oxidative desulfurization of benzothiophenes / M. T. Timko, J. A. Wang, J. Burgess, L. Gonzalez, Ch. Jaye, D. A. Fischer // *Fuel*. – 2016. – Vol. 163. – P. 223-231.
98. Ribeiro, S. O. Oxidative desulfurization strategies using Keggin-type polyoxometalate catalysts: biphasic versus solvent-free systems / S. O. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. L. Almeida, J. Pires, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, S. Gago, B. de Castro, S. S. Balula // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 333. – P. 226-236.
99. Hao, L. Efficient oxidative desulfurization using a mesoporous Zr-based MOF / L. Hao, M. J. Hurlock, X. Li, G. Ding, K. W. Kriegsman, X. Guo, Q. Zhang // *Catalysis Today*. – 2020. – Vol. 350. – P. 64-70.
100. Zhang, Y. Deep oxidative desulfurization catalyzed by Ti-based metal-organic frameworks / Y. Zhang, G. Li, L. Kong, H. Lu // *Fuel*. – 2018. – Vol. 219. – P. 103-110.
101. Lü, H. Oxidative desulfurization of model diesel using $[(C_4H_9)_4N]_6Mo_7O_{24}$ as a catalyst in ionic liquids / H. Lü, Ch. Deng, W. Ren, X. Yang // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 119. – P. 87-91.
102. Lü, H. Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$ catalyst assembled in emulsion droplets / H. Lü, J. Gao, Z. Jiang, F. Jing, Y. Yang, G. Wang, C. Li // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 239, № 2. – P. 369-375.

103. Huang, D. Intensification of catalytic oxidation with a T-junction microchannel reactor for deep desulfurization / D. Huang, Y. C. Lu, J. Wang, L. Yang, G. S. Luo // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 41, № 11. – P. 3870-3875.
104. Khodaei, B. Effect of operating pressure on the performance of ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UAOD) using a horn type sonicator: experimental investigation and CFD simulation / B. Khodaei, M. Rahimi, M. A. Sobati, Sh. Shahhosseini, M. R. Jalali // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. – 2018. – Vol 132. – P. 75-88.
105. Rahimi, M. A novel multi-probe continuous flow ultrasound assisted oxidative desulfurization reactor; experimental investigation and simulation / M. Rahimi, Sh. Shahhosseini, M. A. Sobati, S. Movahedirad, B. Khodaei, H. Hassanzadeh // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2019. – Vol. 56. – P. 264-273.
106. Shang, H. Development of microwave assisted oxidative desulfurization of petroleum oils: A review / H. Shang, H. Zhang, W. Du, Zh. Liu // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – Vol. 19, №.5. – P. 1426-1432.
107. Adam, F. Oxidative desulfurization process monitoring using comprehensive two-dimensional gas chromatography and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / F. Adam, H. Muller, A. Al-Hajji, A. Bourane, O. Koseoglu // *Energy & Fuels*. – 2015. – Vol. 29. – P. 2312-2318.
108. Selvavathi, V. Kinetics of oxidative desulfurization of sulfur compounds in diesel fuel / V. Selvavathi, A. Meenakshisundaram, B. Sairam, B. Sivasankar // *Petroleum Science and Technology*. – 2008. – Vol. 26. – P. 208-216.
109. Estephane, G. Sulfur compounds reactivity in the ODS of model and real feeds on W-SBA based catalysts / G. Estephane, C. Lancelot, P. Blanchard, J. Toufaily, T. Hamiye, C. Lamonier // *RSC Advances*. – 2018. – № 8. – P. 13714-13721.
110. Adam, F. Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates: I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel / F. Adam, F. Bertoncini, V. Coupard, N. Charon, D. Thiebaut, D. Espinat, M.-C. Hennion // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1186. – P. 236-244.
111. Zhang, L. Deep oxidative desulfurization of fuels by superbase-derived Lewis acidic ionic liquids / L. Zhang, J. Wang, Y. Sun, B. Jiang, H. Yang // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol. 328. – P. 445-453.
112. Akopyan, A. V. Deep purification of vacuum gas oil by the method of oxidative desulfurization / A. V. Akopyan, D. A. Plotnikov, P. D. Polikarpova, A. A. Kedalo, S. V. Egazar'yants, A. V. Anisimov, E. A. Karakhanov // *Petroleum Chemistry*. – 2019. – Vol. 59, № 9. – P. 975-978.
113. Shiraishi, Y. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction / Y. Shiraishi, T. Hirai // *Energy & Fuels*. – 2004. – Vol. 18. – P. 37-40.

114. Jalali, M. R. Intensification of oxidative desulfurization of gas oil by ultrasound irradiation: Optimization using Box–Behnken design (BBD) / M. R. Jalali, M. A. Sobati // *Applied Thermal Engineering*. – 2017. – Vol. 111. – P. 1158-1170.
115. Bhutto, A. W. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review / A. W. Bhutto, R. Abro, S. Gao, T. Abbas, X. Chen, G. Yu // *Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers*. – 2016. – Vol. 62. P. 84-97.
116. Block, E. Reaction of organosulfur compounds / E. Block. – New York : Academic press, 1978. – 336 pp.
117. 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: 02.00.13 / Поликарпова Полина Димитровна. – М., 2019. – 122 с.
118. Zannikos, F. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction / F. Zannikos, E. Lois, S. Stournas // *Fuel Processing Technology*. – 1995. – Vol. 42. – P. 35-45.
119. Weh, R. Thermochemistry of sulfones relevant to oxidative desulfurization / R. Weh, A. Klerk // *Energy & Fuel*. – 2017. – Vol. 31. – P. 6607-6614.
120. Акopyан, А. В. Peroxide-assisted oxidative desulfurization of nonhydrotreated vacuum gas oil / A. V. Akopyan, A. A. Domashkin, P. D. Polikarpova, A. V. Tarakanova, A. V. Anisimov, E. A. Karakhanov // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 52. – P. 894-897.
121. Guoxian, Y. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid / Y. Guoxian, L. Shanxiang, H. Chen, Zh. Zhu // *Energy & Fuel*. – 2005. – Vol. 19, № 2. – P. 447-452.
122. ГОСТ Р 50947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – М. : Госстандарт России, 2002. – 7 с.
123. ГОСТ Р 50.2.075-2010. Нефть и нефтепродукты. Лабораторные методы измерения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API. – М. : Стандартинформ, 2011. – 23 с.
124. ГОСТ 31371.3-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C₈ с использованием двух насадочных колонок. – М. : Стандартинформ, 2009. – 23 с.
125. Казицина, Л. А. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии: учебное пособие для вузов / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М. : Высшая школа, 1971. – 264 с.

126. Копытов, М. А. Превращение высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти Усинского месторождения в первичных термических процессах / М. А. Копытов, А. К. Головки // Материалы VII Всероссийской научно-практической конференции «Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа», Томск, 2016. – Томск : Издательство ИОА СО РАН. – 2016. – С. 199-204.
127. Резвухин, А. И. Концентрационная и температурная зависимости спектров ПМР смолисто-асфальтовых компонентов нефтей / А. И. Резвухин, В. Д. Огородников, О. Х. Полещук, Т. А. Филимонова, Т. С. Анкудинова, В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // ДАН СССР. – 1983. – Т. 268, № 5. – С.1135-1138.
128. Головки, А. К. Закономерности в структурно-групповом составе высокомолекулярных гетероатомных компонентов нефтей / А. К. Головки, Л. В. Горбунова, В. Ф. Камьянов // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51, № 3. – С. 364-374.
129. Камьянов, В. Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти / В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 443-449.
130. Камьянов, В. Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 450-459.
131. Камьянов, В. Ф. Особенности применения новой расчетной схемы структурно-группового анализа компонентов нефти / В. Ф. Камьянов, Г. Ф. Большаков // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24, № 4. – С. 460-468.
132. Patrakov, Yu. F. A structural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // Yu. F. Patrakov, V. F. Kamyanov, O. N. Fedyaeva // Fuel. – 2005. – Vol. 84, № 2-3. – P. 189-199.
133. Харлампыди, Х. Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х. Э. Харлампыди // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – №7. – С. 42-46.
134. Логинов, В. И. Обезвоживание и обессоливание нефтей / В. И. Логинов. – М. : Химия, 1979. – 216 с.
135. Черепанов, В. А. Химическая кинетика: учебное пособие / В. А. Черепанов, Т. В. Аксенова. – Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2016. – 132 с.
136. Химическая энциклопедия. В 5 томах. Том 4. Полимерные материалы – Трипсин / Гл. ред. Зефилов Н. С. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. – 639 с.
137. Dartiguelongue, C. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling // C. Dartiguelongue, F. Behar, H. Budzinski, G. Scacchi, P.M. Marquaire // Organic Geochemistry. – 2006. – Vol. 37. – P. 98-116.