
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 665.66, 665.652.86

DOI: 10.15372/KhUR2020249

Влияние добавки наноразмерного порошка молибдена на состав продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля

Ю. А. ИОВИК¹, Е. Б. КРИВЦОВ^{1,2}¹Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: jiosephe@gmail.com

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск (Россия)

(Поступила 31.01.20; после доработки 23.03.20)

Аннотация

Высокая стоимость гидрокаталитических процессов обуславливает интерес исследователей к поиску альтернативных путей переработки вакуумных дистиллятов с высоким содержанием серы. Перспективным методом облагораживания нефтепродуктов является комбинирование предварительного окисления и последующего крекинга. Такой подход позволяет эффективно разрушать полиароматические сернистые соединения тяжелого углеводородного сырья с получением дополнительных количеств дистиллятных фракций. Исследовано влияние наноразмерного порошка молибдена на состав и качество продуктов крекинга предварительно окисленной смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты вакуумного газойля. Показано, что использование оптимального количества добавки наноразмерного порошка молибдена позволяет существенно снизить газообразование за счет замедления реакций ароматизации и деалкилирования окисленных высокомолекулярных соединений, включая серосодержащие. Установлено влияние количества добавки молибдена на закономерности трансформации серосодержащих соединений (тиофена, бензо- и дибензотиофена) в комбинированном процессе. Исследовано изменение структурно-групповых параметров смол и асфальтенов – продуктов крекинга окисленного вакуумного газойля в присутствии различных количеств добавки. Полученные данные позволяют углубить понимание термических превращений окисленных компонентов вакуумного газойля, что является важным этапом разработки технологической схемы переработки высокосернистых газойлей, основанной на комбинировании предварительного окисления и крекинга.

Ключевые слова: серосодержащие соединения, окислительное обессеривание, крекинг, пероксид водорода

ВВЕДЕНИЕ

Ухудшение качества сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), приводит к закономерному увеличению доли получаемых при перегонке вакуумных дистиллятов. Дальнейшая переработка данных фракций ос-

ложняется высоким содержанием в них смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), а также металлов и гетероатомных (S, O, N) соединений [1]. Наиболее распространенные в нефтепродуктах серосодержащие соединения отравляют катализаторы гидрогенизационных процессов, вызывают коррозию оборудования [2]. В настоя-

щее время практический интерес представляют дополнительные к широко используемому в промышленности каталитическому крекингу процессы, позволяющие подготовить сырье таким образом, чтобы снизить содержание в нем гетероэлементов, металлов и коксогенных компонентов. К ним относятся гидроочистка, деасфальтизация и деметаллизация [3–5]. В ряде работ рассматриваются самостоятельные полностью безводородные процессы – экстракционное [6, 7] и адсорбционное [8, 9] обессеривание, биодесульфуризация [10].

Один из способов переработки тяжелого углеводородного сырья, позволяющий эффективно удалять полиароматические сернистые соединения и получать при этом дополнительные количества дистиллятных фракций, – комбинирование окисления и последующего крекинга. Данный метод представляет практический интерес, поскольку в окислительных процессах реакционная способность полиароматических сернистых соединений выше, чем у тиофена и бензотиофена [11, 12]. Кроме того, при окислении атома серы связь C–S становится менее прочной и легче разрушается при крекинге [13, 14]. Проведение процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении также служит одним из существенных преимуществ предварительной окислительной обработки. К широко применяемым окислителям относятся пероксид водорода [15–17], кислород воздуха [18], органические пероксиды [19] и др. [20, 21].

Однако в работе [22] показано, что предварительное окисление вакуумного газойля (ВГ) не является селективным процессом: в реакции вступают не только серосодержащие соединения, но и ароматические углеводороды. В результате изменения полярности продукты окисления указанных типов соединений выделяются в составе смол, доля которых при этом существенно увеличивается. В работах, выполненных в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), отмечается эффективность использования добавки наноразмерного порошка (НРП) молибдена со средним размером частиц 500 нм в процессах крекинга фракций, выкипающих в пределах 360–500 °С. Авторами [23] показано, что при термоллизе битума с оптимальным количеством добавки удается при неизменном уровне газо- и коксообразования получить дополнительные количества дистиллятных фракций за

счет повышения глубины деструкции высокомолекулярных компонентов масел, а также САВ. Использование данной добавки при крекинге окисленного вакуумного газойля (ОВГ), предположительно, позволит повысить глубину деструкции окисленных высокомолекулярных компонентов, избежав существенных потерь, обусловленных газообразованием.

Целью настоящей работы – исследование влияния добавки НРП молибдена на состав и качество продуктов термической обработки ОВГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Исследовался ВГ Новокуйбышевского НПЗ, физико-химические характеристики которого представлены в табл. 1. Выбранный газойль относится к высокосернистым (содержание серы 2.02 мас. %). Температура начала кипения (НК) газойля составляет 201 °С, до 360 °С выкипает около 20 мас. % дистиллятных фракций.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Показатель	Значение
Элементный состав, мас. %:	
Углерод	82.62
Водород	11.80
Азот	0.94
Сера	2.02
Кислород и др.	2.62
Н/С	1.71
Фракционный состав, мас. %:	
Начало кипения, °С	201
200–360 °С	18.5
>360 °С	81.5
Вещественный состав, мас. %:	
Масла	91.3
Смолы	8.6
Асфальтены	0.1
Содержание сернистых соединений, мас. %:	
Тиофен, бензотиофен	0
Дибензотиофен	0.012
ΣC ₁ -Дибензотиофен	0.334
ΣC ₂ -Дибензотиофен	1.239

Окислительная обработка

Окисление ВГ смесью пероксида водорода (H_2O_2) и муравьиной кислоты ($HCOOH$) проводилось при комнатной температуре в реакторе, снабженном мешалкой (скорость перемешивания 2500 об/мин). Использовались экспериментально установленные ранее условия окисления: молярное соотношение серы в ВГ (S_o) и использованного количества пероксида водорода $S_o/H_2O_2 = 1 : 5$, продолжительность процесса 90 мин [24]. Молярное соотношение $H_2O_2/HCOOH$ составляло 3 : 4.

Термическая обработка

Крекинг исходного и окисленного вакуумного газойля проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³. Масса навески образца составляла 7 г. Измерение массы проводилось с использованием аналитических весов AND HR-200 (Япония) I класса точности с дискретностью 0.1 мг.

Материальный баланс рассчитывался следующим образом: фиксировалась масса реактора без образца и масса реактора с образцом, подготовленным к крекингу. Выход газообразных продуктов соответствовал потере массы реактора с образцом после дегазирования. После удаления жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как масса кокса. Температура крекинга составляла 500 °С, продолжительность процесса – от 15 до 60 мин.

Характеристика наноразмерного порошка молибдена

Наноразмерный порошок молибдена добавляли в количестве 0.01–0.15 мас. %. Удельная поверхность НРП молибдена составляет 3.3 м²/г, средний размер частиц – 500 нм. Выбор добавки произведен на основании ранее выполненных в ИХН СО РАН работ [23]. Микроструктуру НРП молибдена до и после процесса исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 (Hitachi, Япония), оборудованного системой рентгеновского энергодисперсионного (EDX) микроанализа Quantax 70 (Bruker, Германия). Съемка проводилась при ускоряющем напряжении 15 кВ. Наноразмерный порошок молибдена представлен частицами сферической правильной формы, образующими между собой агломераты (рис. 1, а). Согласно EDX-спектру,

на поверхности порошка присутствуют оксиды молибдена (см. рис. 1, б).

Методики исследования

Вещественный состав ВГ, ОВГ и продуктов их крекингов определяли по стандартной схеме (СТО 1246–2011). Содержание асфальтенов находили “холодным” методом Гольде.

Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) с помощью хроматографа “Кристалл-2000М” (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С при скорости нагрева 15 °С/мин. Длина используемой капиллярной колонки 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм. Содержание бензиновой и дизельной фракции вычисляли на основании времен удерживания *n*-алканов (ундекана и генэйкозана).

Содержание серы определяли в соответствии с ГОСТ Р 51947–2002 методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием прибора “Спектроскан SL” (ООО “НПО «Спектрон»”, Россия). Анализ сернистых соединений проводили методом ГЖХ на хроматографе “Кристалл-2000М” с пламенно-фотометрическим детектором, линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 °С/мин. Использовалась капиллярная колонка (длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм). Неподвижная фаза CR-5 толщиной 2.5 мкм. Качественный состав сернистых соединений определяли путем сравнения времен удерживания анализируемых компонентов с индивидуальными соединениями серы (тиофен, бензотиофен, дибензотиофен и их гомологи).

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Полученные смолы и асфальтены исследовали методом структурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН [25]. Использование данных по анализу элементного состава, средней молекулярной массы и ¹H ЯМР-спектроскопии позволяет рассчитать среднее распределение атомов между структурными элементами молекул высокомолекулярных соединений. Данное распределение дает информацию о величине и строении молекул, составе и количестве различных структурных групп.

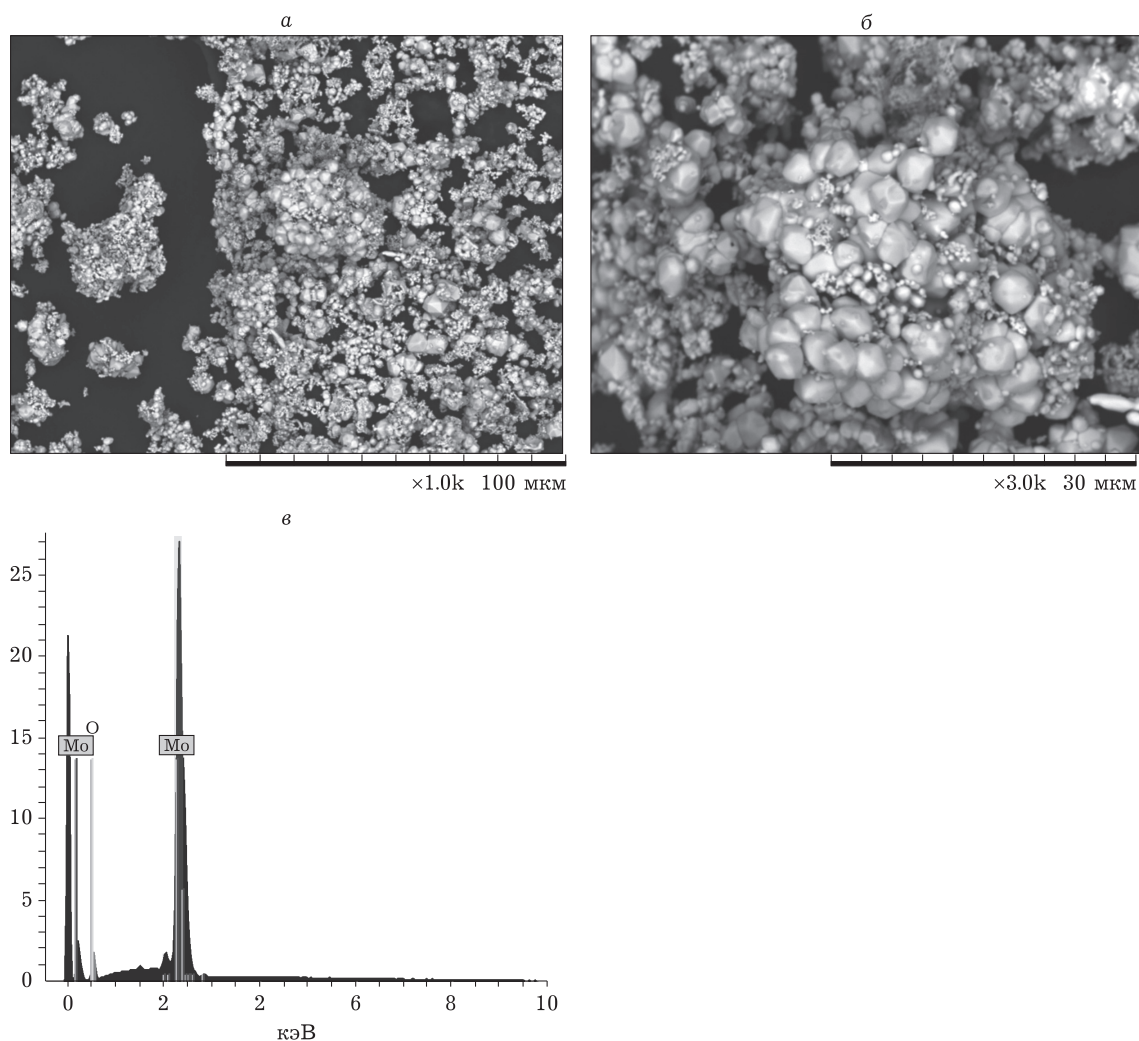


Рис. 1. Микрофотографии при разном увеличении (а, б) и EDX-спектр (в) наноразмерного порошка молибдена.

Элементный анализ исследуемых смол и асфальтенов определяли с помощью CHNS-анализатора Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme, Германия). Молекулярные массы измеряли методом криоскопии в нафталине с использованием разработанного в ИХН СО РАН прибора "Крион". Спектры ЯМР ^1H регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-600 (Bruker, Германия), растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан при 1 %-й концентрации смол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальный подбор оптимальных условий окисления ВГ и влияние такой предварительной обработки на термическую стабильность его компонентов подробно описаны в

работах [22, 24]. Показано, что крекинг предварительно обработанного избытком окислителя (молярное соотношение $\text{S}_0/\text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 5$) ВГ приводит к глубокой деструкции компонентов масел уже при продолжительности процесса 30 мин: общее количество образовавшихся дистиллятных фракций составляет более 70 мас. % (табл. 2). Реакции конденсации ускоряются: практически в 1.5 раза увеличивается выход асфальтенов и кокса по сравнению с результатами крекинга ВГ в течение 60 мин. Степень обессеривания также оказывается выше (остаточное содержание серы – 0.67 мас. %). Такое изменение содержания серы в продуктах подтверждает, что предварительная обработка избытком окислителя действительно позволяет вовлечь в процесс крекинга высокомолекулярные серосодержащие компоненты и эффективно разрушать их при меньшей продолжительности процесса.

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс крекинга окисленного вакуумного газойля (температура крекинга 500 °С)

Характеристика	Содержание, мас. %							Фракция	
	Г	Ж / S _o	К	М	С	А	Фракция		
							НК-200 °С	200-360 °С	
До крекинга, образец:									
ВГ	–	100.0 / 2.02	–	91.3	8.6	0.1	0.0	18.5	
ОВГ	–	100.0 / 2.02	–	74.3	25.2	0.5	0.0	17.8	
Крекинг ВГ, 60 мин	8.9	90.8 / 1.89	0.3	81.3	8.8	0.7	34.2	40.0	
Крекинг ОВГ, мин:									
15	4.5	95.1 / 1.20	0.4	78.1	15.8	1.1	21.2	45.7	
30	9.4	90.1 / 0.67	0.5	80.8	8.0	1.3	33.3	39.4	
45	9.7	89.1 / 0.66	1.2	80.4	7.9	0.8	35.4	37.8	
60	19.4	79.4 / 0.62	1.2	70.6	7.1	1.7	24.4	29.1	
Крекинг ОВГ, 60 мин, количество НРП Мо, мас. %:									
0.01	14.0	83.5 / 0.87	2.5	79.3	3.1	1.1	20.6	32.8	
0.05	13.8	85.1 / 0.96	1.1	75.0	8.7	1.4	25.2	30.9	
0.10	14.3	82.9 / 0.87	2.8	74.3	7.4	1.2	24.9	29.9	
0.15	24.5	72.2 / 0.94	3.3	67.0	4.6	0.6	32.0	25.5	

Примечание. Г – газообразные продукты, Ж – жидкие продукты, S_o – общее содержание серы, К – кокс, М – масла, С – смолы, А – асфальтены, ВГ – вакуумный газойль, ОВГ – окисленный вакуумный газойль.

При крекинге ОВГ в течение 60 мин достигается наиболее высокая степень обессеривания (0.62 мас. %). Однако в данных условиях наблюдаются существенные потери образца, обусловленные газообразованием (до 20 мас. %). Предполагается, что использование НРП молибдена позволит повысить глубину деструкции продуктов окисления высокомолекулярных компонентов ВГ, избежав указанных негативные эффекты [23].

Результаты термической обработки ОВГ в присутствии НРП молибдена в течение 60 мин представлены в табл. 2. Использование только 0.01 мас. % добавки позволяет снизить выход газообразных продуктов в 1.5 раза (по сравнению с крекингом ОВГ без добавки). Суммарное количество получаемых при этом дистиллятных фракций сохраняется, однако, изменяется их массовое соотношение. Выход фракции 200–360 °С оказывается на 3 мас. % больше по сравнению с фракцией НК–200 °С, что также подтверждает замедление реакций крекинга. За счет конденсации смол по маршруту смолы → асфальтены → кокс в 2 раза увеличивается выход продуктов уплотнения. Снижение содержания смол в составе жидких продуктов также происходит вследствие их деструкции с образованием низко-

молекулярных компонентов. Предположительно, данный результат обусловлен тем, что при внесении в систему небольших количеств НРП молибдена на поверхности добавки в первую очередь адсорбируются менее стабильные продукты окисления высокомолекулярных соединений ВГ. Адсорбция данных компонентов препятствует их глубокой деструкции, тем самым частично снижая наблюдающееся при крекинге ОВГ активное газообразование.

Увеличение количества НРП молибдена с 0.01 до 0.05 мас. % снижает общий выход побочных продуктов (газа и кокса) еще на 1.6 мас. %. Содержание дистиллятных фракций при этом увеличивается практически на 3 мас. %, в большей степени за счет образования компонентов низкипящей фракции НК–200 °С. Одновременно с замедлением газообразования увеличивается содержание выкипающих при температуре свыше 360 °С фракций в составе жидких продуктов крекинга. Вероятно, применение данного количества добавки замедляет реакции деалкилирования, за счет которых при отщеплении алкильных заместителей и образуются компоненты газообразных продуктов (углеводороды состава C₁–C₄). Поскольку снижение выхода газа и кокса при использовании 0.05 мас. % до-

бавки оказывается максимальным, данное количество добавки выбрано оптимальным.

Дальнейшее увеличение количества добавки НРП молибдена до 0.15 мас. % существенно ускоряет реакции крекинга всех компонентов ОВГ. Протекает глубокая деструкция компонентов масел, имеющих температуру кипения свыше 360 °С. Дополнительно образуется газа больше на 75 отн. % по сравнению с материальным балансом процесса с использованием оптимального количества добавки (0.05 мас. %) и на 25 отн. % по сравнению с простым термокрекингом. Соответственно увеличивается и доля фракции НК-200 °С в составе продуктов крекинга. Возможно, при внесении добавки в количествах более 0.05 мас. % сопутствующее этому увеличение площади поверхности приводит к повышению вероятности адсорбции других компонентов (продуктов окисления ароматических соединений, не вступивших в окислительные реакции углеводов). В результате продукты окисления высокомолекулярных соединений остаются в объеме, что приводит к их глубокой деструкции, сопровождающейся ускорением реакций газообразования. Стоит отметить, что с увеличением количества внесенной добавки вовлеченные в реакции конденсации САВ практически полностью превращаются в продукты уплотнения по маршруту смолы → асфальтены → кокс (остаточное содержание асфальтенов составляет всего 0.6 мас. %).

Закономерности трансформации серосодержащих соединений (гомологов тиофена, бензотиофена и дибензотиофена) в жидких продуктах крекинга газойля (табл. 3) хорошо согласуются с высказанными ранее предположениями. Снижение степени обессеривания в жидких продуктах крекинга с использованием добавки молибдена подтверждает замедление реакций деструкции высокомолекулярных серосодержащих соединений. Эффективность обессеривания снижается на 40–55 отн. %.

Установлено, что наибольшее количество тиофена и его гомологов в составе жидких продуктов крекинга удается получить при внесении 0.05 мас. % добавки НРП молибдена. Предположительно, данные соединения являются основными продуктами замедленной деструкции нестабильного окисленного обрамления адсорбированных на поверхности НРП молибдена высокомолекулярных серосодержащих компонентов (например, полиароматических сернистых соединений). Получение продукта, содер-

ТАБЛИЦА 3

Влияние добавки НРП молибдена на содержание различных типов сернистых соединений в продуктах крекинга окисленного вакуумного газойля

Соединение	Содержание, мас. %				
	1	2	3	4	5
Тиофен	0.013	0.018	0.081	0.029	0.026
ΣC ₁ -тиофен	0.410	0.469	0.873	0.812	0.830
ΣC ₂ -тиофен	0.227	0.399	0.567	0.560	0.466
ΣC ₃ -тиофен	0.098	0.201	0.303	0.197	0.102
ΣC ₄ -тиофен	0.035	0.066	0.066	0.066	0.035
ΣC ₅ -тиофен	0.010	0.024	0.019	0.005	0.010
Σ гомологов тиофена	0.793	1.177	1.909	1.669	1.469
Бензотиофен	0.013	0.021	0.025	0.017	0.080
ΣC ₁ -бензотиофен	0.093	0.259	0.204	0.148	0.449
ΣC ₂ -бензотиофен	0.147	0.532	0.339	0.238	0.527
ΣC ₃ -бензотиофен	0.061	0.242	0.105	0.077	0.072
ΣC ₄ -бензотиофен	0.053	0.137	0.077	0.059	0.024
Σ гомологов бензотиофена	0.366	1.190	0.750	0.539	1.150
Дибензотиофен	0.023	0.040	0.035	0.029	0.069
ΣC ₁ -дибензотиофен	0.080	0.198	0.130	0.105	0.217
ΣC ₂ -дибензотиофен	0.119	0.345	0.179	0.093	0.166
Σ гомологов дибензотиофена	0.223	0.583	0.343	0.227	0.451

Примечание. Количество добавки НРП молибдена, мас. %: отсутствует (1); 0.01 (2); 0.05 (3); 0.10 (4); 0.15 (5).

жащего преимущественно низкомолекулярные ароматические сернистые соединения, служит положительным результатом рассматриваемого комбинированного процесса, так как данные компоненты без затруднений могут быть удалены при дальнейшей гидрокаталитической переработке.

Суммарное содержание гомологов бензо- и дибензотиофенов в жидких продуктах крекинга оказывается выше, чем при простой термической обработке ОВГ. Однако их выходы снижаются с увеличением количества использованного НРП молибдена с 0.01 до 0.1 мас. %. Внесение 0.15 мас. % добавки приводит к увеличению содержания данных соединений в продуктах крекинга в 2 раза. Выход замещенных производных (C₃- и C₄-бензотиофенов и C₂-дибензотиофена) оказывается выше при добавлении 0.01 мас. % НРП молибдена. При увеличении количества НРП молибдена до 0.15 мас. % наблюдается накопление в составе жидких продуктов крекинга голядерных бензо- и дибензотиофена, а также их производных, имеющих по два метильных заместителя либо по одному этильному (C₁-C₂).

ТАБЛИЦА 4

Структурно-групповые параметры смол вакуумного газойля и продуктов его крекинга

Показатель	1	2	3	4	5	6
Молекулярная масса, Да	358	359	349	313	547	486
Число атомов в средней молекуле:						
C	24.3	22.5	25.0	21.7	38.6	34.8
H	33.9	33.6	24.2	22.7	29.7	27.7
N	0.4	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2
S	0.5	0.8	0.2	0.1	0.1	0.1
O	0.7	1.8	0.9	1.5	2.9	2.1
Число блоков в молекуле, m_a	1.2	1.1	1.5	1.3	1.9	1.8
Кольцевой состав:						
K_o	4.4	3.5	6.2	6.2	11.3	10.2
K_a	1.7	1.2	3.2	2.0	5.7	4.5
$K_{нас}$	2.7	2.2	2.9	4.2	5.6	5.2
Фактор ароматичности, f_a	31.9	24.1	59.5	44.0	64.9	64.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:						
C_a	7.8	5.4	14.9	9.5	25.1	22.3
C_n	11.0	9.0	9.3	11.0	13.2	12.2
$C_{п}$	5.5	8.1	0.8	1.2	0.3	0.4
C_{α}	4.2	3.3	5.0	4.5	6.5	5.5
Степень замещенности ароматических ядер, σ_a	0.6	0.6	0.4	0.5	0.4	0.3
H/C	1.4	1.5	1.0	1.0	0.8	0.8

Примечание. 1 – смолы ВГ; 2 – смолы ОВГ; 3 – смолы жидких продуктов крекинга ОВГ; 4 – смолы жидких продуктов крекинга ОВГ в присутствии 0.05 мас. % НРП молибдена; 5 – асфальтены жидких продуктов крекинга ОВГ; 6 – асфальтены жидких продуктов крекинга ОВГ в присутствии 0.05 мас. % НРП молибдена; доля атомов углерода: C_a – углерод в ароматических циклах; C_n – углерод в нафтеновых кольцах; $C_{п}$ – углерод в алифатических фрагментах; C_{α} – число атомов углерода в α -положении к ароматическому кольцу; количество колец: K_o – общее, K_a – ароматических; $K_{нас}$ – насыщенных.

Полученное распределение гомологов бензо- и дибензотиофенов подтверждает, что внесение добавки в систему в количестве, превышающем оптимальное, существенно ускоряет реакции крекинга всех компонентов ОВГ, в первую очередь – реакции деалкилирования.

Добавка НРП молибдена оказывает влияние и на структуру САВ жидких продуктов крекинга. Согласно расчету структурно-групповых параметров, усредненная молекула смол ВГ имеет молекулярную массу ниже приводимой в литературе (500–1000 Да) – всего 358 Да (табл. 4). Молекула имеет один структурный блок, содержащий до двух сконденсированных ароматических и не более трех нафтеновых колец. В соответствии с кольцевым составом, средняя молекула имеет невысокий фактор ароматичности (f_a) – около 30 %. В среднем на

одно ароматическое кольцо приходится три-четыре заместителя (алифатических фрагмента или нафтеновых кольца), на что указывает расчетная степень замещенности – 0.6. Общее количество углерода в алкильных заместителях составляет пять-шесть атомов.

Окисление не оказывает существенного влияния на структуру молекул смол ВГ. Молекулярная масса средней молекулы смол ОВГ, в составе которых концентрируются окисленные серосодержащие и ароматические соединения, практически не изменяется по сравнению со средней молекулой смол ВГ. Сохраняется количество структурных блоков. Изменяется распределение гетероатомов: в смолах ВГ один атом кислорода присутствует в среднем в двух из трех молекул, а в смолах ОВГ на одну молекулу приходится два таких атома. Снижение

значения f_a на 8 % в совокупности с увеличением количества атомов серы и углерода алифатических фрагментов свидетельствует о том, что окислению подверглись замещенные производные ароматических углеводородов и таких серосодержащих соединений, как например: дибензо- и бензоафтадиены. При этом их полярность меняется таким образом, что при определении вещественного состава данные соединения выделяются в составе смол.

После крекинга ОВГ в структуре молекул смол в 2 раза сокращается содержание кислорода, т. е. окисленные фрагменты высокомолекулярных гибридных углеводородов и полиароматических серосодержащих соединения действительно удаляются в результате частичной деструкции либо конденсации с образованием асфальтенов. Каждая вторая усредненная молекула становится двухблочной. Протекающие при термической обработке реакции циклизации и ароматизации насыщенных фрагментов закономерно приводят к увеличению количества ароматических колец в усредненной молекуле смол с одного до трех и росту f_a с 24 до ~60 % соответственно. Снижение параметров C_n (число углеродных атомов в алифатических фрагментах) и σ_a (степень замещенности ароматических ядер) обусловлено, помимо циклизации, деалкилированием алифатических фрагментов.

При термической обработке ОВГ часть смол в ходе конденсации преобразуется в асфальтены. Усредненная молекула асфальтенов продуктов термоллиза ОВГ имеет молекулярную массу 547 Да и состоит из двух структурных блоков, содержащих по пять-шесть насыщенных и ароматических колец. Высокое содержание кислорода (на одну молекулу приходится до трех таких атомов) свидетельствует о том, что часть окисленных фрагментов смол не подвергается деструкции, а конденсируется с образованием асфальтенов. Атомы серы практически отсутствуют в составе усредненной молекулы. Низкое значение параметра C_n (0.3) указывает на отсутствие алифатических фрагментов. Вероятно, на каждую третью молекулу асфальтенов приходится не более одного алкильного заместителя с длиной цепи не более одного атома углерода. Атомное отношение Н/С асфальтенов меньше, чем смол, из-за протекания реакций дегидрирования, ароматизации и конденсации в процессе крекинга, вследствие которых смолы конденсируются в асфальтены, отсутствующие в составе ВГ.

Расчет структурно-групповых параметров смол и асфальтенов ОВГ после крекинга в при-

сутствии НРП молибдена не только подтверждает высказанные предположения о том, что данная добавка способствует замедлению реакций деалкилирования, но и свидетельствует о замедлении процессов ароматизации. Использование добавки позволяет получать смолы, усредненная молекула которых содержит меньшее количество гетероэлементов (серы и азота). Привнесенный в систему при предварительном окислении кислород удаляется хуже: при крекинге ОВГ по одному атому кислорода удаляется из каждой молекулы смол, а при термообработке с НРП молибдена по одному такому атому удаляется только из каждой второй молекулы. Уменьшается число блоков в средней структуре: двухблочной является только каждая четвертая молекула смол. На замедление процессов ароматизации также указывает изменение кольцевого состава. После термической обработки в отсутствие добавки в усредненной структуре смол определяется по три кольца обоих типов. При крекинге с НРП молибдена сохраняется общее число колец, однако на молекулу смол приходится уже по два ароматических и четыре насыщенных кольца. Соответственно на 16 % снижается и значение f_a получаемых смол. Возрастание параметров C_n и σ_a также подтверждает замедление реакций алкилирования: каждая молекула имеет по алкильному заместителю длиной не более двух атомов.

Серосодержащие фрагменты полиароматических соединений в реакции конденсации практически не вовлекаются: содержание данного гетероэлемента в структуре асфальтенов составляет всего 0.1.

Микрофотографии поверхности НРП молибдена показывают (рис. 2, а), что при крекинге в оптимальных условиях (0.05 мас. % добавки) происходит разрушение его агломератов. Наблюдается частичное закоксовывание поверхности порошка. Частицы образовавшегося кокса имеют сферическую форму. Согласно литературным данным [26], такой вид продуктов уплотнения образуется из остатков капель сырья, разложившихся в объеме реактора. Смолисто-асфальтеновые вещества в такой капле конденсируются с образованием пространственно-сшитого углеродного полимера, который при нагревании до 500 °С и преобразуется в сферические частицы кокса размером 50–100 мкм. Также на поверхности молибдена присутствуют включения гексагональной формы (см. рис. 2, б). Элементный анализ (см. рис. 2, б, врезка) показывает, что они, вероятно, состоят

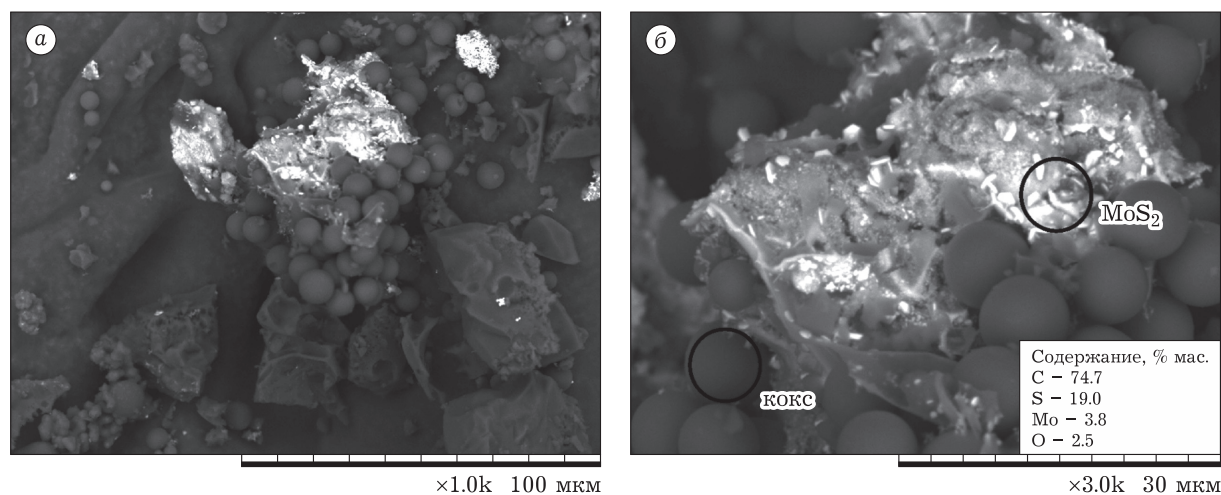


Рис. 2. Микрофотографии наноразмерного порошка (НПП) молибдена, выделенного после крекинга при разном увеличении (а, б). На врезке (б) элементный анализ поверхности НПП молибдена.

из дисульфида молибдена. Учитывая массу добавки, составляющую всего 0.01–0.15 мас. % от массы сырья, а также количество и характер распределения частиц дисульфида молибдена на поверхности НПП после крекинга, можно предположить, что количества MoS_2 недостаточно для изменения направленности термических превращений компонентов газойля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что использование оптимального количества НПП молибдена (0.05 мас. %) при крекинге ОВГ позволяет в 1.5 раза снизить потери, обусловленные газо- и коксообразованием. Содержание дистиллятных фракций в полученных жидких продуктах при этом увеличивается за счет образования компонентов низкокипящей фракции НК–200 °С. Предположительно, применение данного количества добавки замедляет деструкцию окисленных высококипящих компонентов ВГ, а именно реакции деалкилирования и ароматизации. Кроме того, в данных условиях удается получить продукт, содержащий преимущественно низкомолекулярные серосодержащие ароматические соединения (тиофен и его гомологи), дальнейшая переработка которых не представляет сложную задачу.

Замедление процессов ароматизации и деалкилирования при использовании 0.05 мас. % НПП молибдена оказывает влияние на усредненную структуру молекул смол и асфальтенов. Уменьшается число блоков в молекулах по сравнению со структурой САВ продуктов крекинга ОВГ, снижается фактор ароматичности, и, соответственно, увеличивается со-

держание насыщенных колец и атомное отношение Н/С.

Поскольку замедление газообразования приводит к снижению эффективности обессеривания жидких продуктов, полученные результаты указывают на то, что в рассматриваемом процессе основным путем удаления серосодержащих фрагментов является не конденсация с образованием продуктов уплотнения, а их деструкция с образованием сероводорода и диоксида серы. Вероятно, решить данную проблему позволит повышение селективности окисления серосодержащих соединений.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Al-Attas T., Ali S., Zahir M. H., Xiong Q., Al-Bogami S. A., Malaibari Z. O., Razzak Sh. A. Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // *Energy Fuels*. 2019. Vol. 33. No. 9. P. 7917–7949.
- 2 Mahe L., Dutriez T., Courtiade M., Thiebaut D., Dulot H., Bertoncini F. 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 // *J. Chromatogr. A*. 2011. Vol. 1218. P. 534–544.
- 3 Dik P. P., Klimov O. V., Koryakina G. I., Leonova K. A., Pereyma V. Yu., Budukva S. V., Gerasimov E. Yu., Noskov A. S. Composition of stacked bed for VGO hydrocracking with maximum diesel yield // *Catal. Today*. 2014. Vol. 220–222. P. 124–132.
- 4 Пимерзин А. А., Томина Н. Н., Никульшин П. А., Максимов Н. М., Можяев А. В., Ишутенко Д. И., Вишневская Е. Е. Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций на основе гетерополисоединений Мо и W // *Катализ в пром-сти*. 2014. № 5. С. 49–55.

- 5 Магомедов Р. Н., Попова А. Э., Марютина Т. А., Кадиев Х. М., Хаджиев С. Н. Состояние и перспективы деме-таллизации тяжелого нефтяного сырья (обзор) // Не-фтехимия. 2015. Т. 55, № 4. С. 267–290.
- 6 AL Otaibi R. L., Liu D., Hou X., Song L., Li Q., Li M., Almi- grin H. O., Yan Z. Desulfurization of Saudi Arabian crudes by oxidation–extraction method // Appl. Petrochem. Res. 2015. No. 5. P. 355–362.
- 7 Ibrahim M. H., Hayyan M., Hashim M. A., Hayyan A. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. Vol. 76. P. 1534–1549.
- 8 Sarda K. K., Bhamdari A., Pant K. K., Jain S. Deep desul- furization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 extrudates // Fuel. 2012. Vol. 93. P. 86–91.
- 9 Lee K. X., Valla J. A. Adsorptive desulfurization of liquid hydrocarbons using zeolite-based sorbents: a compre- hensive review // React. Chem. Eng. 2019. No. 8. P. 1357–1386.
- 10 El-Gendy N. Sh., Nassar H. N. Biodesulfurization in petro- leum refining. Wiley-Scrivenen, 2018. 1200 p.
- 11 Hossain M. N., Park H. Ch., Choi H. S. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // J. Catal. 2019. Vol. 229, No. 9. P. 229–241.
- 12 Li J., Yang Zh., Li S., Jin Q., Zhao J. Review on oxidative desulfurization of fuel by supported heteropolyacid cata- lysts // J. Ind. Eng. Chem. 2020. Vol. 82. P. 1–16.
- 13 Weh R., Klerk A. Thermochemistry of sulfones relevant to oxidative desulfurization // Energy Fuel. 2017. Vol. 31. No. 6. P. 6607–6614.
- 14 Javadli R., Klerk A. Desulfurization of heavy oil // Appl. Petrochem. Res. 2012. No. 1. P. 3–19.
- 15 Palomeque-Santiago J. F., Lopez-Medina R., Oviedo-Roa R., Navarrete-Bolanos J., Mora-Vallejo R., Montoya-de la Fuente J. A., Martinez-Magadan J. M. Deep oxidative de- sulfurization with simultaneous oxidative denitrogenation of diesel fuel and straight run gas oil // Appl. Catal. B: Environ. 2018. Vol. 236. P. 326–337.
- 16 Kairbekov Zh. K., Myltykbaeva Zh. K., Muktaly D., Nysa- nova B., Anisimov A. V., Akopyan A. V. Peroxide oxidative desulfurization of a diesel fuel // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. Vol. 52, No. 4. P. 667–680.
- 17 Abdullah G. H., Xing Y. Oxidation of dibenzothiophene in diesel with *in situ* produced hydrogen peroxide // Energy Fuels. 2018. Vol. 32, No. 8. P. 8254–8258.
- 18 Shvets V. F., Sapunov V. N., Kozlovskiy R. A., Lugans- kiy A. I., Gorbunov A. V., Sovetin F. S., Gartman T. N. Cracking of heavy oil residues in a continuous flow reactor initiated by atmospheric oxygen // Chem. Eng. J. 2017. Vol. 329, No. 1. P. 275–282.
- 19 Wang D., Qian E. W., Amano H., Okata K., Ishihara A., Kabe T. Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxi- dation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperox- ide // Appl. Catal. A: Gen. 2003. Vol. 253, No. 1. P. 91–99.
- 20 Кривцов Е. Б., Головкин А. К. Кинетика окисления серни- стых соединений дизельной фракции нефти озоноксило- родной смесью // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2012. Т. 321, № 3. С. 157–161.
- 21 Акопян А. В., Федоров Р. А., Тараканова А. В., Андре- ев Б. В., Анисимов А. В., Караханов Е. А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор) // Журн. приклад. химии. 2018. Т. 91. С. 457–471.
- 22 Iovik Y. A., Krivtsov E. B. Chemical transformations of sulfur-containing components of vacuum distillate in the course of combined thermo-oxidative treatment // AIP Conf. Proc. 2018. Vol. 2051. P. 020107.
- 23 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K., Krivtso- va N. I. Cracking of natural bitumen in the presence of nanosized powders Mo and CuO // Pet. Coal. 2016. Vol. 58, No. 7. P. 732–735.
- 24 Иовик Ю. А., Кривцов Е. Б., Головкин А. К. Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 11. С. 52–60.
- 25 Patrakov Yu. F., Kamyanov V. F., Fedyaeva O. N. A struc- tural model of the organic matter of Barzas liptobiolith coal // Fuel. 2005. Vol. 84. P. 189–199.
- 26 Гюльмисарян Т. Г., Гилязетдинов Л. П. Сырье для произ- водства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975. 160 с.