

УДК 665.75

СРАВНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ КАК МЕТОДОВ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТОПЛИВА МАЛОВЯЗКОГО СУДОВОГО

© 2022 г. Ж. Н. Артемьева^а, *, С. Г. Дьячкова^б, Т. Н. Гершпигель^а, Е. В. Прудникова^а

^аАО «Ангарская нефтехимическая компания», Ангарск, Россия

^бФГБОУ ВО Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

*e-mail: artemevazn@anhk.rosneft.ru

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.

После доработки 09.11.2021 г.

Принята к публикации 17.11.2021 г.

С целью поиска оптимального способа обессеривания маловязкого судового топлива, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов, проведено сравнение методов десульфуризации топлива, основанных на гидрогенизационных и окислительных процессах. Установлено, что топливо маловязкое судовое, подвергнутое двум разным процессам обессеривания, различается по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, что можно объяснить их углеводородным составом, формирующимся в ходе различных химических процессов. Найдено, что гидроочистка топлива маловязкого судового приводит к снижению его смазывающей способности, температуры вспышки и приемистости топлива к депрессорно-диспергирующей присадке по сравнению с этими показателями для топлива после окисления системой перекись водорода–уксусная кислота. Это связано с образованием низкокипящих фракций, удалением полисульфидов и высококипящих алканов из образца в условиях гидроочистки. Окислительное обессеривание по сравнению с гидроочисткой не приводит к процессам изомеризации и крекинга алифатических и полиароматических углеводородов, а сераорганические соединения удаляются в виде окисленных форм: сульфоксидов, сульфонов и эфиров сульфокислот, что подтверждено данными хромато-масс-спектрографии и ИК-спектрометрии. Методом гель-проникающей хроматографии изучено изменение молекулярно-массовых характеристик компонентов топлив в исследуемых процессах обессеривания. Показано, что в условиях гидроочистки происходит деструктивное гидрирование ароматики и крекинг тяжелой алифатики, в то время как при окислении деструкционные процессы углеводородов происходят в меньшей степени. Характеристики топлива маловязкого судового после окислительной десульфуризации в большей степени удовлетворяют эксплуатационным требованиям, чем таковые для топлива после гидроочистки. Более мягкие условия проведения, простота и доступность аппаратного и сырьевого оформления технологии окисления по сравнению с гидроочисткой позволяют отдать предпочтение процессу окислительной десульфуризации, как методу улучшения эксплуатационных свойств топлива.

Ключевые слова: топливо маловязкое судовое, гидрогенизационные процессы, окислительное обессеривание, гидроочистка, смазывающая способность, фактические смолы, окислительная стабильность, десульфуризация

DOI: 10.31857/S004035712202004X

ВВЕДЕНИЕ

Десульфуризация – одна из важных задач нефтепереработки, так как позволяет улучшить эксплуатационные характеристики топлив и привести их в соответствие с нормативными требованиями. Это особенно актуально для дизельных и маловязких судовых топлив, генерированных из продуктов вторичной переработки нефти. В настоящее время для удаления сераорганических соединений предлагается использовать в основном процессы гидро- [1–3] и окислительного обессери-

вания [4–15]. Ранее нами было показано [16], что гидроочистка топлива маловязкого судового (ТМС), полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов приводит к снижению содержания серы за счет процессов деструктивного гидрирования гетероатомных соединений.

Вместе с тем, наиболее широко используемая в настоящее время гидроочистка нефтепродуктов – достаточно капиталоемкий процесс, связанный с применением дорогостоящих катализаторов, большого расхода водорода, проводимый при повы-

шенном давлении и температуре, требующих специального аппаратного оформления. При этом происходит удаление практически всех гетероатомных соединений, способных образовывать на металлических поверхностях защитные пленки, что приводит к ухудшению такой важной эксплуатационной характеристики топлива, как смазывающая способность. Вместе с тем процессы частичной изомеризации и крекинга алифатических и полиароматических углеводородов приводят к снижению температуры начала кипения, температуры вспышки и повышению температуры застывания топливной смеси [1–3].

В связи с этим целью настоящей работы является поиск оптимального способа десульфуризации ТМС на основе сравнения процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств ТМС, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследований были выбраны образцы топлива маловязкого судового (ТМС_{исх.}) состава, предложенного ранее [17]: 10 мас. % кубового остатка, получаемого в процессе атмосферно-вакуумной перегонки гидрогенизата блоков гидрирования тяжелых среднестиллятных фракций первичной и вторичной переработки нефти (КО); 10 мас. % утяжеленной дизельной фракции с вакуумных колонн установки ГК-3 (УДФ); 60 мас. % прямогонной среднестиллятной фракции (ПСДФ); 10 мас. % легкогазояля каталитического крекинга смеси вакуумных дистиллятов (ЛГКК); 10 мас. % тяжелой дизельной фракции с уст. ГК-3 (ТДФ), а также ТМС обозначенного состава с добавкой антиокислительной присадки (ТМС + АОП); ТМС, подвергнутые гидроочистке (ТМС г/о) и окислительному обессериванию (ТМС_{окисл.})

В качестве антиокислительной присадки (АОП) применяли Kerobit TP 26 P в количестве 0.03 мас. %.

Для доведения температуры застывания до нормируемых значений в образцы вводилась депрессорно-диспергирующая присадка (ДДП) OFI 8863 в количестве 0.04 мас. %.

Испытаниям подвергались образцы ТМС как свежеприготовленные, так и после хранения в течение 9 недель в вентилируемом вытяжном шкафу, защищенном от прямых солнечных лучей, в посуде из темного стекла. Период хранения лабораторных образцов рассчитан по времени, необходимому для полного цикла обращения топлива.

Отбор проб и испытания проводились по стандартизированным методикам на поверенных средствах измерения и аттестованном испытательном оборудовании.

Стабильность топлива оценивалась по таким показателям, как концентрация фактических смол по ГОСТ 8489, окислительная стабильность: общее количество осадка по ГОСТ Р EN ISO 12205 и цвет по ГОСТ 20284. При этом за критерий стабильности принято снижение фактических результатов одновременно по всем показателям в процессе хранения относительно исходного образца.

Содержание ароматических углеводородов определяли по ГОСТ EN 12916 на высокоэффективном жидкостном хроматографе ProStar с рефрактометрическим детектором, полярной колонкой с привитой аминофазой Zorbax NH₂ (4.6 × 250 мм, 5 мкм) и предколонкой Zorbax NH₂ (4.6 × 12.5 мм, 5 мкм).

Инфракрасные (ИК) спектры сняты на ИК-Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (фирмы Shimadzu, Япония) с программным обеспечением Shimadzu IRsolution (версия 1.40) с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения).

Насыщенные, ароматические и полярные соединения определены методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) в соответствии со стандартом IP 469/01, который основан на разделении смеси определяемых компонентов на кварцевых стержнях Chromarods-SIII с нанесенным силикагелем. Компоненты смеси перемещаются с различными скоростями, зависящими от их адсорбции. Для проявления соответствующих групп соединений применяются растворители гептан, смесь толуол : гептан (80 : 20), смесь дихлорметан : метанол (95 : 5). Детектирование групп углеводородов осуществляется на анализаторе "Iatroscan MK-6S" с пламенно-ионизационным детектором. Расчет хроматограмм проводится методом нормализации.

Хромато-масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU "GCMS-QP2010 SE" с хроматографическим вводом пробы. Колонки капиллярные GsBP-1msc длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм, температуру колонок изменяли со скоростью 20°C/мин от 40 до 300°C, температура испарителя 300°C, температура катарометра 300°C, ионного источника 200°C, газ-носитель – гелий. Идентификация проводилась путем сравнения полученных масс-спектров со спектрами, имеющимися в базе. В качестве реперных для масс-спектрометрических исследований нами были использованы модельные соединения, а также вещества, дающие фрагменты с точно установленной массой и составом. Наиболее часто встречающиеся в масс-спектрах фрагменты, а также характер расщепления молекулярных ионов были взяты из справочной литературы по масс-спектрометрии [18–20].

Молекулярно-массовые характеристики компонента ТМС – УДФ определялись методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), в условиях гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, фиксирующим изменение разности показателей преломления элюата и элюента. Колонка производства фирмы Polymer Standards Service GmbH PSS SDV analytical linear S (8×300 мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм) и предколонкой (8×50 мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм). Программное обеспечение хроматографа Agilent ChemStation позволяет проводить запись хроматограмм с использованием функции переключения полярности сигнала.

Элюент – толуол (абс.) + 1 об. % метанола. Расход элюента 1 мл/мин в изократическом режиме. Рабочее давление 35 бар. Температура термостата колонки 35°C. Объем вводимой пробы 10 мкл. Эффективность хроматографической колонки в соответствии с сертификатом составляет 80000 теоретических тарелок/м.

Общее время анализа 35 мин. Полноту элюирования пробы проверяли по отсутствию посторонних пиков на хроматограмме при введении чистого элюента после окончания анализа пробы. Запись хроматограмм проводилась с использованием режима “отрицательная полярность”.

Пробы исследуемых нефтепродуктов для ГПХ готовили растворением при комнатной температуре навески образца (0.15–0.17 г) в 10 мл толуола. Оптимальная массовая концентрация для проб составила 1.7–1.9 мас. %.

Калибровка ГПХ-системы проводилась по узкодисперсным полистирольным образцам производства фирмы Polymer Standards Service GmbH с молекулярными массами в диапазоне 266–25500 а. е. м и узким фракциями (250–300°C, 300–350°C и 350–400°C) западно-сибирской нефти, молекулярные массы которых были рассчитаны по формулам Воинова и Крега [21].

Среднемассовые (\bar{M}_w) и среднечисловые (\bar{M}_n) молекулярные массы исследуемых нефтепродуктов рассчитывали из полученных хроматограмм, по [22] с использованием приложения Microsoft Office Excel по формулам, представленным в ГОСТ Р 57268.1.

Технологическое моделирование процесса гидроочистки проводилось на стендовой профессиональной двухреакторной установке для испытания катализаторов производства компании Vinci Technologies с использованием высокоэффективного кобальт-молибденового катализатора HR 626, разработанного фирмой “Axens”. Параметры процесса:

- объемная скорость подачи сырья 0.42 ч⁻¹;
- температура процесса 302°C;
- давление в системе 41 кгс/см².
- кратность циркуляции ВСГ/сырье 437 м³/м³

Окисление ТМС. К 400 мл (347.3 г) ТМС с содержанием серы 0.5 мас. %, медленно по каплям при перемешивании добавляли определенное количество смеси 30%-ого раствора перекиси водорода и ледяной уксусной кислоты, выполняющей роль катализатора, в мольном соотношении 3 : 4. Для оценки оптимального взаимодействия топлива с окислительной системой, ее количество рассчитывали исходя из того, чтобы мольное соотношение серы в топливе к H₂O₂ составило:

А) 1 : 3, при этом окислительная система вводилась в количестве 29 мл;

Б) 1 : 4, при этом окислительная система вводилась в количестве 39 мл;

В) 1 : 5, при этом окислительная система вводилась в количестве 49 мл.

Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов при температуре 30°C. Через 2 часа реакционную смесь охлаждали до 20–22°C и экстрагировали 3 раза по 63 г (67 мл) абсолютным диметилформамидом (ДМФА). Экстракты объединяли. Для удаления остатков ДМФА из ТМС его промывали водой с добавкой 2 мас. % деэмульгатора Dissolvan 4411 (2 раза по 100 мл). Водный экстракт отбрасывали. ТМС после экстракции (287.46 г) анализировали.

Содержание серы в ТМС, полученном в примерах А, Б и В, составило 0.2, 0.1 и 0.1 мас. % соответственно. Дальнейшим исследованиям подвергалось топливо, окисленное по примеру Б, поскольку удовлетворяет законодательным требованиям, как Таможенного союза, так и международного уровня.

Диметилформамидный экстракт разбавляли 1 : 1 водой, перемешивали при 20–22°C в течение 30 мин и экстрагировали диэтиловым эфиром (21.42 г × 2). Эфирный экстракт сушили над прокаленным сульфатом магния в течение 60 минут, после сушки масса эфирного экстракта составила 35.98 г. Далее эфир отгоняли на роторном испарителе при 800–850 mbar. Масса остатка после отгонки эфира составила 15.2 г. Остаток анализировали методом ИК-спектроскопии и хромато-масс спектрометрии (ХМС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что одним из способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является окислительное обессеривание под действием пероксида водорода, содержащего 47.1% активного кислорода [4–15]. Имеются сведения об успешном применении этого метода для сни-

Таблица 1. Физико-химические характеристики топлива маловязкого судового

Наименование показателя	Нормируемое значение по ТУ 38.101567-2014	Топливо маловязкое судовое		
		исходное	после гидроочистки	после окисления
ν_{20} , мм ² /с	Не более 11.4	10.12	9.21	8.21
ω_S , мас. %	Не более 0.5	0.5	0.02	0.1
ω_{MS} , мас. %	Не более 0.025	0.005	0.001	0.002
ω_C , мас. %	Не более 0.2	0.06	0.03	0.04
ρ_{15} , кг/м ³	Не более 893	874.7	866.6	854.8
IV , г I ₂ /100 г	Не более 20	2.44	1.84	2.22
ω_{H_2O} , мас. %	Следы	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
ω_{ash} , мас. %	Не более 0.01	0.003	0.002	0.001
$\omega_{m.imp}$, мас. %	Не более 0.02	0.041	0.020	0.020
C_{WAA}	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
Цвет, ед. ЦНТ	Не более 2.5	1.0	0.5	0.5

жения содержания сераорганических соединений в керосине [4], прямогонном и вакуумном газойлях [5–7], прямогонной дизельной фракции [5, 8, 9], дизельных топливах [10–13], нефти [14, 15].

Нами изучены топливные композиции, полученные в результате гидроочистки и окислительной десульфуризации ТМС состава [17]. Установлено, что окисление ТМС под действием системы пероксид водорода–уксусная кислота приводит к снижению содержания серы в топливе с 0.5 мас. % до 0.1 мас. %. В то время как гидроочистка ТМС того же состава снижает содержание серы в продукте до 0.02 мас. % (табл. 1). Известно, что ухудшение противоизносных свойств топлив связано с удалением серосодержащих соединений, поверхностная активность которых способствует образованию прочной защитной пленки на трущихся металлических поверхностях [23, 24]. Сравнение продуктов обессеривания ТМС методом гидроочистки и окисления показало, что

гидроочистка ведет к значительной потере смазывающей способности топлива (рис. 1 кривая 1), в то время как окислительное обессеривание ТМС позволяет частично сохранить сераорганические соединения (рис. 1 кривая 2) и, как следствие, получить топливо, значительно превосходящее нормативные показатели по смазывающей способности без введения противоизносных присадок (рис. 1 кривая 1).

Отсутствие дорогостоящих катализаторов и водорода, более мягкий температурный режим являются несомненным преимуществом окислительного обессеривания по сравнению с гидроочисткой, не приводят к процессам изомеризации и крекинга углеводородов и образованию низкокипящих фракций топлива [5, 6, 25–28]. И, действительно, нами установлено (табл. 2), что гидроочистка ТМС приводит к снижению в топливной смеси содержания олефинов, углеводородов нафталинового и фенантренового рядов при увеличении содержания низкомолекулярных производных бензола. В то время как окислительное обессеривание практически не снижает содержание непредельных углеводородов и не приводит к увеличению соединений бензольного ряда за счет деструкции конденсированной ароматики, которая происходит в условиях гидроочистки [28].

Важной характеристикой ТМС является его стабильность при хранении, которая оценивалась по окислительной стабильности: общему количеству осадка, концентрации фактических смол и цвету (см. экспериментальная часть). Установлено, что стабильность ТМС_{окисл} по сравнению с ТМС_{исх} после их хранения увеличивается: ~ в 3 раза снижается общее количество осадка (рис. 2), ~ в 9 раз уменьшается концентрация фактических

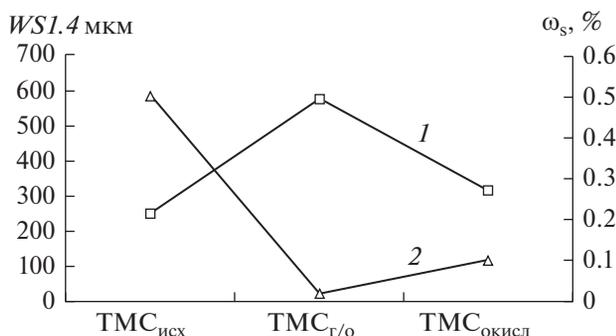


Рис. 1. Сравнение смазывающей способности и содержания серы образцов: 1 – диаметр пятна износа; 2 – массовая доля серы.

Таблица 2. Содержание углеводов в топливе маловязком судовом, мас. %

Углеводороды	Топливо маловязкое судовое		
	исходное	после гидроочистки	после окисления
Бензольного ряда	23.0	35.3	16.3
Нафталинового ряда	12.0	2.1	6.3
Фенантренового ряда	2.8	0.1	1.1
Общее содержание ароматических	37.8	37.5	23.7
Непредельные	2.38	1.78	2.30
Парафино-нафтеновые	58.79	59.95	73.52
Неидентифицированные соединения	1.03	0.77	0.48

смола (рис. 3), цвет продукта составляет 0.5 ед. ЦНТ (при норме не более 2.5 ед. ЦНТ). Данные показатели находятся на том же уровне, а по содержанию фактических смол даже ниже полученных при гидроочистке ТМС и не увеличиваются при хранении.

При хранении окислительная стабильность ТМС_{окисл}, находится на том же уровне, что и для ТМС + АОП и ТМС г/о (рис. 2). Ранее нами было показано, что на стабильность ТМС влияет наличие структур, инициирующих радикальные процессы, а добавление АОП ингибирует эти процессы [17]. С другой стороны, широко известна ингибирующая роль кислорода во многих гомолитических процессах [29]. Кислород за счет своей триплетности быстрее взаимодействует со свободными радикалами, чем молекулы исходных веществ с образованием частиц, не способных к продолжению цепи [29, 30]. Именно эффективным удалением структур, инициирующих радикальные процессы в ходе окислительного

обессеривания, можно объяснить то, что в исследуемом ряду топлив процессы смолообразования в ТМС_{окисл} значительно слабее, что детектируется, как концентрация фактических смол при хранении образца (рис. 3) и свидетельствует об эффективном удалении в процессе окисления гомолитических центров.

Общеизвестна связь между углеводородным составом топлив и их температурными характеристиками. Протекание процессов крекинга в условиях гидроочистки приводит к образованию низкомолекулярных, низкокипящих фракций и, соответственно, к снижению температуры начала кипения ($T_{1В}$) топлива маловязкого судового, подвергнутого гидроочистке по сравнению с $T_{1В}$ для исходного ТМС. В то время как для ТМС, подвергнутого окислительному обессериванию, $T_{1В}$ близка к таковой для исходного ТМС. (табл. 3). Полученные данные хорошо объясняют сохранение при окислительном обессеривании такого

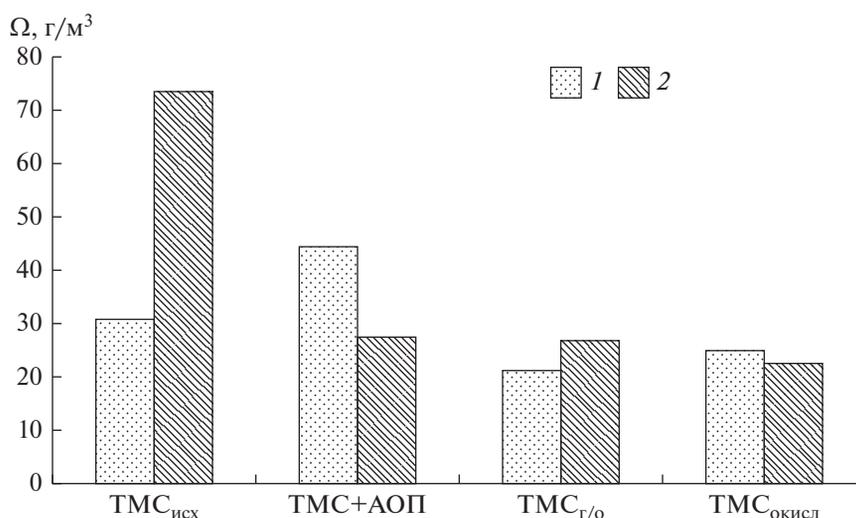


Рис. 2. Общее количество осадка, образующееся при оценке окислительной стабильности образцов топлива маловязкого судового: 1 – в день отбора; 2 – после хранения.

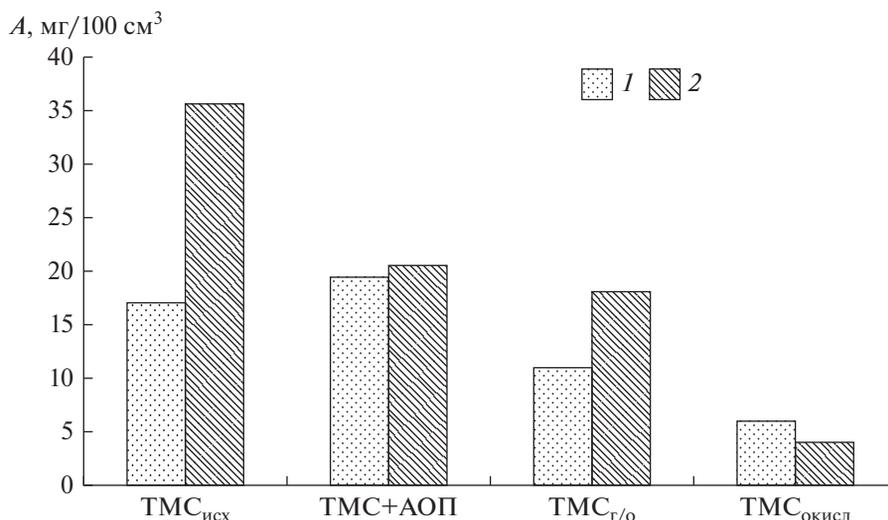


Рис. 3. Концентрация фактических смол в образцах топлива маловязкого судового: 1 – в день отбора; 2 – после хранения.

важного эксплуатационного показателя ТМС, как температура вспышки.

Важной температурной характеристикой для ТМС является температура застывания (T_{sol}). Установлено, что T_{sol} исследуемых образцов ТМС различаются незначительно (табл. 3) и не удовлетворяют нормативным требованиям (норма по ТУ 38.101567-2014 не выше минус 10°C). В связи с этим добавка ДДП была очевидна. В качестве ДДП нами была выбрана присадка OFI 8863, представляющая собой раствор органических полимеров в тяжелоароматической нефти [31] и близкая по химическому составу к соединениям, присутствующим в ТМС. Установлено, что приемистость исследуемых образцов ТМС к ДДП различна (табл. 3). Известно, что эффективность депрессорных присадок сильно зависит от фракционного и углеводородного состава топлив, наличие в них смол и конденсированной ароматики [32, 33]. По убыванию восприимчивости к депрессорам

углеводороды можно расположить в следующем порядке: *n*-парафины, ароматические углеводороды, изопарафины и нафтены [34]. Наличие в топливе смол снижает эффективность действия ДДП [35]. Наибольшей приемистостью к ДДП в ряду исследуемых образцов обладает ТМС_{окисл}. Это можно объяснить самым низким содержанием смол в ТМС_{окисл} (рис. 3) при наличии в данном топливе довольно высокого содержания ароматических углеводородов (табл. 2).

Методом ГПХ на примере одного из компонентов ТМС, а именно УДФ, изучено изменение молекулярно-массовых характеристик в ходе процессов гидроочистки и окислительного обессеривания (рис. 4). Ранее нами было показано, что метод ГПХ в условиях рефрактометрического детектирования при использовании в качестве элюента толуола позволяет отдельно фиксировать молекулярно-массовое распределение полиароматических и насыщенных соединений [36]. Хрома-

Таблица 3. Фракционный состав и температурные характеристики исследуемых топлив

Характеристика	Топливо маловязкое судовое		
	исходное	после гидроочистки	после окисления
$T_{1В}, °C$	221	203	236
$T_{50\%}, °C$	331	329	319
$T_{95\%}, °C$	370	371	363
$T_{fl}, °C$	97	78	99
$T_{sol}, °C$	+4	+2	+1
	При введении 0.04% OFI 8863		
$T_{sol}, °C$	Минус 28	Минус 35	Минус 44

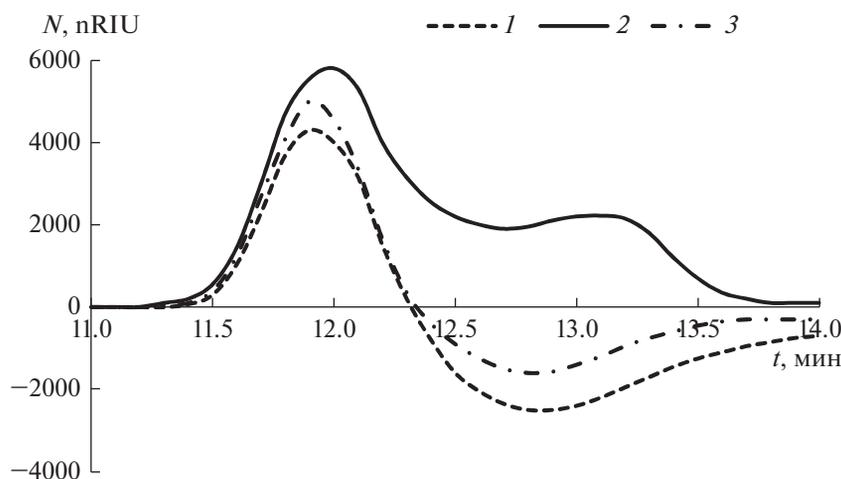


Рис. 4. Гель-хроматограммы: 1 – УДФ_{исх}; 2 – УДФ_{г/о}; 3 – УДФ_{окисл}.

тограмма исходного УДФ (УДФ_{исх}) представляет собой два пика, расположенных в положительной и отрицательной областях детектирования (рис. 4 кривая 1), первый из которых можно отнести к насыщенным, а второй – к ароматическим и конденсированным структурам. Молекулярно-массовое распределение (рис. 4 кривая 3) и значение среднечисловых и средневесовых молекулярных масс (табл. 4) образца УДФ после окисления (УДФ_{окисл}) близко к таковому для УДФ_{исх}, что свидетельствует о слабых деструкционных процессах при окислительной десульфуризации (рис. 4 кривая 3). Вместе с тем, на хроматограмме образца УДФ после гидроочистки (УДФ_{г/о}) имеется два пика молекулярно-массового распределения, расположенных в положительной области (рис. 4 кривая 2), что объясняется значительным сокращением количества полиароматических соединений за счет процессов деструктивного гидрирования ароматики [16] и крекингом тяжелой алифатики (табл. 4, рис. 4 кривая 2 второй пик). Деструкция тяжелых парафинов в УДФ приводит к образованию низкомолекулярных предельных углеводов и, как следствие, снижению

температуры начала кипения гидроочищенного топлива (табл. 3). Результаты ГПХ согласуются с данными качественного и количественного раздельного определения углеводов в исследуемых образцах УДФ методом ТСХ в комбинации с пламенно-ионизационным детектированием (табл. 4). Как уже отмечалось, окислительное обессеривание не приводит к полной деструкции конденсированной ароматики в ТМС (табл. 2). Аналогичный результат получен и при окислении одного из компонентов ТМС – УДФ_{окисл} (табл. 4), на гель-хроматограмме которого имеется пик молекулярно-массового распределения, расположенный в отрицательной области полиароматических соединений (рис. 4 кривая 3).

Таким образом, на примере ТМС нами показано, что топливо, подвергнутое двум разным процессам обессеривания (гидрогенизационным и окислительным) различается по своим физико-химическим и эксплуатационным характеристикам, что можно объяснить углеводородным составом топлив, формирующимся в ходе различных химических процессов.

Таблица 4. Углеводородный состав* и значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс компонента топлива маловязкого судового – утяжеленной дизельной фракции

Утяжеленная дизельная фракция	ω _{НС} , мас. %			\bar{M}_n		\bar{M}_ω	
	насыщенных	ароматических	полярных I группы**	1 пик	2 пик	1 пик	2 пик
Исходная	55.7	41.3	3.0	330	180	340	180
После гидроочистки	95.3	1.5	3.2	260	160	280	160
После окисления	58.7	38.5	2.8	300	150	310	150

* Определено методом тонкослойной хроматографии; ** полярные соединения с низкой молекулярной массой, содержащие серу, азот, кислород (бензохинолины, карбоксильные кислоты, фенолы, металлпорфирины).

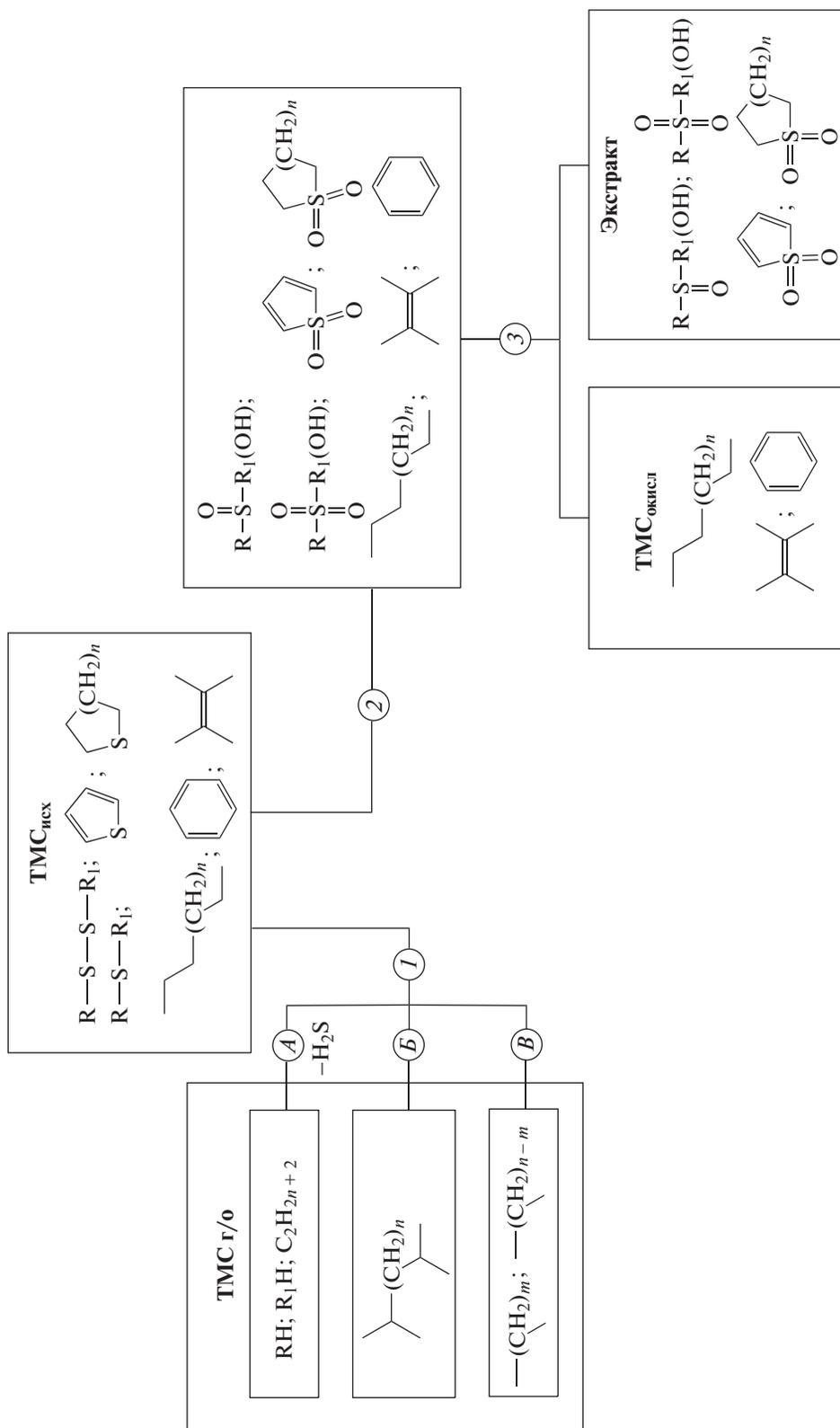


Рис. 5. Блок-схема процессов десульфуризации топлива маловязкого судового: 1 – гидроочистка; А – десульфуризация, В – крекинг; 2 – окисление; 3 – экстракция.

В ТМС серосодержащие соединения представлены производными тиофенового ряда, длинноцепочечными алифатическими тиолами, сульфидами и полисульфидами, тиацикланами, в том числе конденсированными. В ходе гидроочистки происходит деструктивное гидрирование связей С–S и С–С. В результате сульфиды, тиолы, дисульфиды и серосодержащие гетероциклы деструктируют, практически нацело, с образованием углеводородов и сероводорода (рис. 5 поток 1А). Однако в ходе гидроочистки происходят также процессы гидрокрекинга и изомеризации тяжелых парафинов и деструкции полиароматики (рис. 5 поток 1Б, 1В), что приводит к снижению температуры начала кипения, температуры вспышки.

Вместе с тем, в процессах окислительной десульфуризации серосодержащие соединения, присутствующие в топливе, окисляются до сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот (рис. 5 поток 2) и удаляются при экстракции топлива ДМФА. При этом крекинг парафинов и полиароматических соединений не происходит [5, 6, 25–28]. Это объясняет сохранение для ТМС_{окисл} по сравнению с ТМС_{исх} температуры застывания и вспышки. В условиях окислительной десульфуризации происходит частичное сохранение в топливе сераорганических соединений и, как следствие, его смазывающей способности.

Экспериментально продукты окисления удаляются из топлива экстракцией. Методами ХМС и ИК-спектроскопии нами был изучен экстракт ТМС после его окисления. Хромато-масс-спектр экстракта после удаления растворителя представляет собой сложную многокомпонентную смесь, в которой наряду с углеводородами присутствуют сераорганические соединения в виде сульфонов, сульфоксидов и эфиров сульфокислот. Идентификация компонентов пробы была нами осуществлена на основе характера масс-спектрометрического распада индивидуальных соединений в пробе, элементный состав установлен по “изотопному профилю” пиков М⁺ или первых фрагментов ионов. В хромато-масс-спектрах идентифицированы высшие диалкилсульфоксиды (RSOR₁), особенностью их распада под действием электронного удара является выброс молекулы алкена из молекулярного иона (M⁺) и [M–OH]⁺. Пик с m/z 63 [H₂CS⁺–OH] характеристический для насыщенных диалкилсульфоксидов, наблюдается в масс-спектрах всех обнаруженных соединений этой структуры. Кроме того, в спектрах присутствуют интенсивные пики углеводородных ионов, обусловленных фрагментацией алкильных групп. В хромато-масс-спектре идентифицированы арилалкилсульфоны (ArSO₂R), наиболее интенсивными в спектрах таких сульфонов являются пики углеводородных ионов [R]⁺ и [Ar]⁺ и ионов, из них образующихся. Сера идентифицируется в более слабых сигналах

молекулярных ионов в виде дублета, пики в котором различаются на две массовые единицы, а их интенсивность находится в соотношении 95 : 4 (согласно соотношениям изотопов ³²S и ³⁴S).

В ИК-спектре экстракта ТМС_{окисл} наряду с валентными поглощениями, соответствующим валентным (ν_{C–H}, см⁻¹: 3100, 2960, 2920, 2870) и деформационным (δ_{C–H}, см⁻¹: 790, 870, 1020, 1250) колебаниям связи С–Н в алифатических и ароматических соединениях, валентным колебаниям связи С=C (ν_{C=C}, см⁻¹: 1680, 1600) присутствуют полосы поглощения серосодержащих групп. Это полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи S=O в сульфоксидах (ν_{S=O}, см⁻¹: 1090 и 1120), сульфонах (ν_{S=O} 1390 см⁻¹) и эфирах сульфокислот (ν_{S=O} 1470 см⁻¹) [20, 37].

Сульфоны, сульфоксиды и эфиры сульфокислот, содержащиеся в экстракте ТМС_{окисл} являются ценным продуктом для металлургической, химической промышленности, сельского хозяйства, а также медицины [38–40]. Возможность их широкого применения обуславливается способностью образовывать самые разнообразные координационные соединения с молекулами воды, солями металлов, органическими и минеральными кислотами, окислами, фенолами и другими соединениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено обессеривание ТМС, полученного с вовлечением тяжелых дистиллятов, системой перекись водорода–уксусная кислота. По показателям физико-химических и эксплуатационных характеристик продуктов десульфуризации, а также технологических параметров процессов проведено сравнение процессов гидрирования и окисления как методов улучшения эксплуатационных свойств ТМС.

Установлено, что окислительная десульфуризация ТМС имеет ряд преимуществ перед процессом гидроочистки, так как позволяет удалить из топлива до нормативных показателей сераорганические соединения, не приводя при этом к снижению таких важных показателей как смазывающая способность, температура вспышки и приемистость к депрессорно-диспергирующим присадкам. ТМС после окислительной десульфуризации не только соответствует нормативным требованиям ТУ 38.101567-2014, но и является более стабильным при хранении топливом, по сравнению с таковым, подвергнутым гидроочистке. Побочные продукты окислительной десульфуризации являются перспективным сырьем для различных отраслей промышленности.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>A</i>	концентрация фактических смол, мг/100 см ³
<i>C</i>	содержание
<i>IV</i>	йодное число, г I ₂ /100 г
\bar{M}	молекулярная масса, а. е. м.
<i>N</i>	отклик детектора, nRIU
<i>T</i>	температура, °C
<i>t</i>	время, мин
<i>WSI, 4</i>	скорректированный диаметр пятна износа, мкм
δ	полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям связи, см ⁻¹
ν	полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи, см ⁻¹
ρ	плотность, кг/м ³
ν	вязкость кинематическая, мм ² /с
Ω	окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³
ω	массовая доля, мас. %

ИНДЕКСЫ

15	при 15°C
20	при 20°C
50%	50%-ный отгон
95%	95%-ный отгон
ash	зола
c	кокс
fl	вспышка, определяемая в закрытом тигле
H ₂ O	вода
HC	углеводород
IB	начало кипения
MS	меркаптановая сера
m.imp	механические примеси
S	сера
sol	застывание
WAA	водорастворимые кислоты и щелочи
n	среднечисловая
ω	средневесовая

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. М.: Химия, 2015.
2. Копишев Э.Е., Кинаят Д.Р., Самарканова Г.Б. Обзор последних достижений в обессеривании нефтяных продуктов // Вестник ПГУ. Серия Химико-биологическая. № 1. 2017. С. 27.
3. Kumar S., Bajwa N.S., Rana B.S., Nanoti S.M., Garg M.O. Desulfurization of Gas Oil Using a Distillation, Extraction and Hydrotreating-Based Integrated Process // Fuel. 2018. V. 220. P. 754.
4. Asghar M., Mohammad A.S., Mohammad A.N. Oxidative desulfurization of non-hydrotreated kerosene using hydrogen peroxide and acetic acid // Chin. J. Chem. Eng. 2009. V. 17. № 5. P. 869.
5. Rakhmanov E.V., Domashkin A.A., Shigapova A.A., Akopyan A.V., Anisimov A.V., Myltykbaeva Z.K., Kairbekov Z. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydrotreated vacuum gas oil and diesel fraction // Petroleum Chemistry. 2016. T. 56. № 8. С. 742. [Рахманов Э.В., Домашкин А.А., Мылтыкбаева Ж.К., Кайрбеков Ж., Шигапова А.А., Акоюян А.В., Анисимов А.В. Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 514.]
6. Iovik Y.A., Krivtsov E.B. Thermal transformations of sulfur-containing components of oxidized vacuum gas oil // Petroleum Chemistry. 2020. T. 60. № 3. С. 341. [Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б. Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 377.]
7. Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б., Головки А.К. Особенности окислительного обессеривания вакуумного газойля // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 11. С. 52
8. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture // Petroleum Chemistry. 2014. T. 54. № 1. P. 51. [Кривцов Е.Б., Головки А.К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода – муравьиная кислота // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 52.]
9. Muktaly D., Myltykbaeva Z.K., Akopyan A.V., Fedorov R.A., Tarakanova A.V., Anisimov A.V. Oxidative desulfurization of straight-run diesel fraction // Petroleum Chemistry. 2018. T. 58. № 5. P. 395. [Мукталы Д., Акоюян А.В., Мылтыкбаева Ж.К., Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В. Окислительное обессеривание прямогонной дизельной фракции // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 290.]
10. Torres-Garcia E., Galano A., Rodriguez-Gattorno G. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by peroxo-metallate complexes of WO_x-ZrO₂: Thermochemical, structural and reactivity indexes analyses // J. Catal. 2011. V. 282. № 1–2. P. 201.
11. Al-Shahrani F., Tiancun X., Green M.L.H. Oxidative desulfurization offers route to ul-tralow-sulfur diesel // Oil Gas J. 2010. V. 108. P. 41.
12. Dana M., Sobati M.A., Shahhosseini S., Rahbar-Kelishami A. Separation of sulfur-containing compounds from diesel by oxidation followed by solvent extraction in a single drop column // Brazilian J. Chemical Engineering. 2019. V. 36. № 3. P. 1343.
13. Кужаева А.А., Берлинский И.В. Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов // Про-

- блемы современной науки и образования. 2016. № 9(15). С. 13.
14. *Акопян А.В., Поликарпова П.Д., Федоров Р.А., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Способ обессеривания сырой нефти пероксидом водорода с выделением продуктов окисления. Пат. 2677462 РФ. 2019.
 15. *Akopyan A.V., Fedorov R.A., Anisimov A.V., Eseva E.A., Karakhanov E.A.* Peroxide oxidative desulfurization of crude petroleum // *Petroleum Chemistry*. 2017. Т. 57. № 12. Р. 1132. [*Акопян А.В., Федоров Р.А., Анисимов А.В., Есева Е.А., Караханов Э.А.* Пероксидное окислительное обессеривание сырой нефти // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 6. С. 754.]
 16. *Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Вакульская Т.И., Павлов Д.В., Гершигелъ Т.Н.* Дистилляты процесса коксования – новые компоненты топлива судового маловязкого // *Химическая промышленность сегодня*. 2021. № 4. С. 18.
 17. *Artemeva Zh.N., Dyachkova S.G., Kuzora I.E., Vakul'skaya T.I., Pavlov D.V., Lonin M.A.* Marine Gas Oil Based on Heavy Diesel Fractions of Secondary Origin: Problems and Solutions // *Petroleum Chemistry*. 2020. V. 60. № 9. Р. 1100. [*Артемьева Ж.Н., Дьячкова С.Г., Кузора И.Е., Вакульская Т.И., Павлов Д.В., Лонин М.А.* Топливо судовое маловязкое на базе тяжелых дизельных фракций вторичного происхождения. Проблемы и методы их решения // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 5. С. 715.]
 18. *Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.* Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972.
 19. *Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И.* Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1986.
 20. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
 21. *Капустин В.М.* Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. М.: КолосС, 2012.
 22. *Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986.
 23. *Беляков В.М., Рахимов М.Н., Баулин О.А.* Исследование смазывающей способности линейных алканов // *Башкирский химический журн.* 2014. Т. 21. № 1. С. 43.
 24. *Шевченко Г.А., Кривцова Н.И.* Влияние сернистых соединений на смазывающую способность дизельных топлив // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2015. № 2. С. 45.
 25. *Иовик* Термические превращения, *Ibrahim M.H., Наууан М., Hashim M.A., Наууан А.* The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 76. P. 1534.
 26. *Hossain M.N., Park H.Ch., Choi H.S.* A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil // *Catalysts*. 2019. Т. 9. № 3. P. 229.
 27. *Kumar S., Bajwa N.S., Rana B.S., Nanoti S.M., Garg M.O.* Desulfurization of Gas Oil Using a Distillation, Extraction and Hydrotreating-Based Integrated Process // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 754.
 28. *Магарил Р.З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: Книжный дом Университет, 2010.
 29. *Силаев М.М.* Кислород как ингибитор в процессе окисления по радикально-цепному механизму с конкурентными реакциями // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 44. № 3. С. 89.
 30. *Фомин В.М.* Радикально-цепное окисление органических соединений и его торможение ингибиторами фенольного типа. Электронное учебное пособие. Нижний Новгород: ННГУ, 2010.
 31. *Зиннатуллина Г.М., Алипов Д.Е., Баулин О.А., Шахова Ф.А., Мухаммадеева А.И., Карпенко Е.М., Гумерова Э.Т., Спащенко А.Ю.* Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив // *Нефтегазовое дело*. 2014. Т. 12. № 2. С. 92.
 32. *Синюта В.Р., Абрамова Л.В., Орловская Н.Ф.* Физико-химические свойства зимнего дизельного топлива // *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2017. Вып. 9. Ч. 1. С. 346.
 33. *Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Рудко В.А., Шайдулина А.А.* Влияние углеводородного состава на качество и эксплуатационные свойства средних дистиллятных фракций и судовых маловязких топлив // *Химия и технология топлив и масел*. 2017. № 2. С. 13.
 34. *Данилов А.М.* Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат, 2010.
 35. *Кондрашева Н.К., Кондрашев Д.О., Попова С.В., Станкевич К.Е., Хасан Аль-Резк С.Д., Валид Насиф* Улучшение низкотемпературных свойств судовых топлив с помощью сополимерных депрессорных присадок [Электронный ресурс] // *Нефтегазовое дело*. 2007. № 1. Режим доступа: http://ogbus.ru/files/ogbus/authors/Kondrasheva/Kondrasheva_3.pdf. (Дата обращения: 24.05.2021).
 36. *Прудникова Е.В., Дьячкова С.Г., Артемьева Ж.Н.* Гель-проникающая хроматография, как метод контроля превращения тяжелых нефтяных фракций в ходе вторичных процессов нефтепереработки // *Заводская лаборатория*. 2021. Т. 87. № 8. С. 5.
 37. *Ранг С.А., Эйзен О.Г., Мюрисепп А.-М.А.* Инфракрасные и масс-спектры ненасыщенных углеводородов // *Таллинн: Валгус*, 1977.
 38. *Rayati S., Khodaei E., Jafarian M., Wojtczak A.* Mn-Schiff base complex supported on magnetic nanoparticles: Synthesis, crystal structure, electrochemical properties and catalytic activities for oxidation of olefins and sulfides // *Polyhedron*. 2017. V. 133. P. 327.
 39. *Fareghi-Alamdari R., Zekri N., Moghadam A.J., Farsani M.R.* Green oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid compounds based on Keplerate polyoxometalates. *Catal. Commun.* 2017. V. 98. P. 71.
 40. *Алиев И.А., Опарина Л.А., Трофимов Б.А.* Ароматические тиолы и их производные. Новосибирск: Академическое издательство “Гео”, 2018.