

ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГУДРОНА В УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ПРОДУКТЫ ПРИ СТИМУЛИРОВАНИИ МИКРОВОЛНОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. М. В. Цодиков^{1,*}, А. В. Чистяков¹, Г. И. Константинов¹, Р. С. Борисов¹,
Г. Н. Бондаренко¹, О. В. Арапова¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

*E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15 марта 2021 г.

После доработки 15 апреля 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

В статье представлены результаты по скоростному превращению гудрона, выделенного на Нижнекамском НПЗ, в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном микроволновым излучением (МВИ, 2.45 ± 0.05 ГГц). В кварцевый реактор, установленный в волновод установки, был загружен гудрон, перемешанный с 15 мас. % каталитической системы, обладающей высоким значением диэлектрических потерь. При микроволновом излучении на поверхности каталитической системы возникают пробойные эффекты с последующим генерированием плазмы. Показано, что в плазменно-каталитическом режиме при оптимальной температуре реакционной зоны $650\text{--}700^\circ\text{C}$ происходит скоростное разложение гудрона с образованием газообразных (9.3 мас. %) и жидких продуктов (75.7 мас. %), а также углеродного остатка, содержащего каталитическую систему (15 мас. %). Максимальная степень превращения гудрона, составляет 85% за 20 мин облучения. С использованием хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии показано, что продукты превращения гудрона, главным образом, состоят из алканов, алкенов, алкинов и алкилзамещенных ароматических углеводородов. Найдено, что твердый железосодержащий остаток, выделенный из продуктов гидрогенизации гудрона, обладает повышенной способностью к поглощению МВИ и может быть использован неоднократно.

Ключевые слова: гудрон, микроволновое излучение, углеродный адсорбент, диэлектрические потери, плазменно-каталитический режим, углеводороды

DOI: 10.31857/S0028242121040031

Одна из важнейших проблем переработки нефтяного сырья – разработка эффективных подходов к превращению остаточных фракций, таких как мазут и гудрон. Традиционные процессы каталитического крекинга и гидрокрекинга не могут быть применены к нефтяным фракциям, выкипающим выше температуры вакуумного газойля (более 500°C). В остаточных фракциях нефти содержится наибольшее количество устойчивых сернистых и азотистых гетероатомных соединений, являющихся ядами для большинства используемых катализаторов. Помимо этого, в тяжелой части нефти концентрируется содержание металлов, отравляющих катализатор, а высокомолекулярные

углеводородные компоненты в процессах, протекающих при повышенной температуре, проявляют повышенную способность к образованию коксовых отложений. Даже в процессах гидрокрекинга с использованием движущегося слоя с непрерывной регенерацией переработка остаточной части нефти требует дополнительной организации процессов деасфальтизации и деметаллизации [1, 2]. Рассматриваемая проблема также осложняется зависимостью от качества добываемой нефти. Содержание высококипящих остаточных фракций может достигать 30–50%, что существенным образом снижает их топливно-энергетический ресурс. В этой связи разработка подходов, направленных на эффектив-

Таблица 1. Основные характеристики гудрона Нижнекамского НПЗ

№ п.п.	Показатель	Средняя проба	Метод исследования
1	Плотность, кг/м ³ , при 20°C	1019	ГОСТ 3900
2	Содержание серы	3.39	
3	Коксуемость, %	18.6	ASTM D 189
4	Фракционный состав, %:		ASTM D 1160
	н. к. – 500°C	8.2	
	>500°C	91.8	
5	Нерастворимые в толуоле, %	0.024	Экстракция
6	Содержание, %:		Рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL Perform'X
	ванадий	0.023	
	никель	0.0078	
7	Элементный состав, мас. %:		CHNS/O элементный анализатор Vario micro cube, фирмы Vario
	углерод	84.4	
	водород	10.6	
	сера	3.39	
	азот	0.41	
	кислород	1.2	
8	Групповой состав, %:		Хроматография
	парафино-нафтены	10.8	
	ароматика	54.0	
	смолы	28.6	
	асфальтены	6.6	

ную переработку тяжелых фракций нефти, играет важнейшую роль в увеличении энергетического ресурса нефтяной промышленности. В научно-промышленной литературе имеются рекламные статьи, в которых предлагается переработка мазута и гудрона в рамках схемы нефтеперерабатывающего завода, развиваемые в США и развитых европейских странах [3].

Ранее было показано, что углеродные пористые адсорбенты, полученные на основе природного угля, обладают высоким значением диэлектрических потерь и, соответственно, высокой способностью к поглощению микроволнового излучения (МВИ) [4–6]. Тангенс угла диэлектрических потерь таких систем достигает 8–12.7. Следует отметить, что этот показатель для воды составляет 0.125 [7–9]. Облучение таких систем МВИ приводило к интенсификации пробойных эффектов и достаточно быстрому генерированию плазмы [6–8]. На основании этих результатов были разработаны эффективные способы высокоскоростного разложения ряда моделей токсичных фосфорорганических и

техногенных загрязнений, предварительно адсорбированных в углеродных сорбентах [10, 11]. Было также найдено, что формирование наноразмерных магнитных структур Fe₂O₃ на поверхности углеродного адсорбента усиливает поглощающую способность, что выражается в быстром повышении температуры и появлении свечения в реакционной зоне [6]. Формирование высокодисперсных частиц оксида железа на поверхности диэлектрического лигнина позволило организовать интенсивное протекание процесса его риформинга в плазменно-каталитическом режиме [12, 13]. В последнее время заметно возрос интерес к разработке подходов для переработки устойчивых субстратов, таких как лигнин и остаточные фракции нефти при использовании микроволнового излучения [14–16]. В этих работах было показано, что конверсия устойчивых субстратов может достигать 60%. Однако в этих работах не было детального изучения продуктов превращения и роли каталитических систем. Тем не менее, в [16, 17] было показано, что в зависимости от способа формирования металлосодержащих

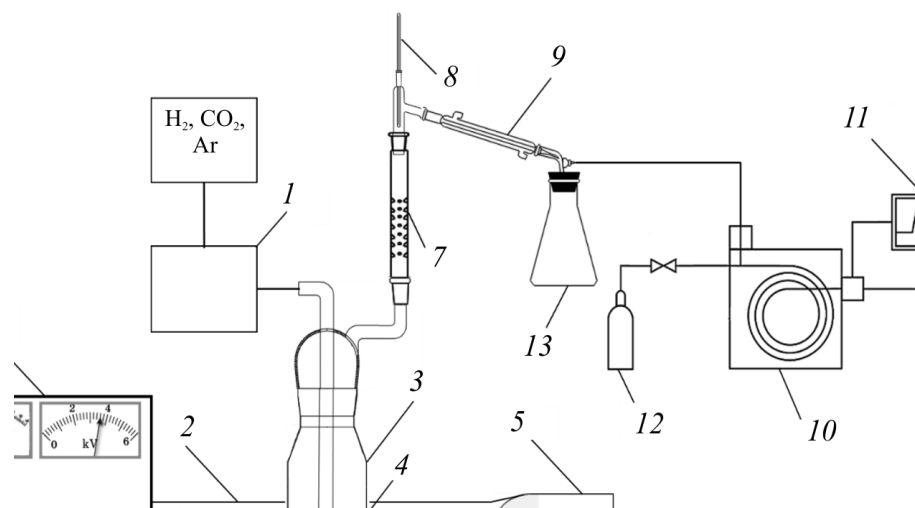


Рис. 1. Принципиальная схема установки: 1 – блок управления магнетроном, 2 – волновод, 3 – кварцевый реактор, установленный на изоляторе, 4 – термопара, 5 – U-образный сосуд для поглощения остаточного МВИ, 6 – смеситель газовых потоков, 7 – дефлегматор, 8 – термометр, 9 – холодильник Либиха, 10 – хроматограф, 11 – компьютер для расшифровки хроматограмм, 12 – баллон с газом-носителем для хроматографа, 13 – пробоборборник для жидких продуктов.

систем может существенным образом изменяться способность к поглощению микроволнового излучения и возможность организации скоростного превращения лигнина в водородсодержащий газ и жидкие углеводороды.

В настоящей работе представлены результаты скоростного превращения гудрона в плазменно-каталитическом режиме, стимулированном МВИ, в присутствии гранул железосодержащего дробленого активированного угля, полученного на основе газового природного угля, которые использовали в качестве носителя [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В экспериментах использовали гудрон Нижнекамского НПЗ, свойства которого приведены в табл. 1.

В качестве каталитической системы был использован углеродный пористый адсорбент, разработанный на основе газового угля, содержащий 0.5% Fe, обладающий высоким значением диэлектрических потерь и используемый ранее для скоростного уничтожения нефтяных выбросов и токсичных соединений в [19, 20].

Ранее было показано, что этот углеродный адсорбент обладает высокими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta - 12.7$) и, соответственно, высокой

степенью поглощения МВИ [4, 5]. При облучении бегущей волной МВИ при силе тока 50–150 мА и мощности 5–8 мВт возникают пробойные эффекты с последующим генерированием плазмы, интенсивное кипение реакционной смеси и выделение продуктов превращения гудрона.

Эксперименты по превращению гудрона в жидкие продукты были проведены на оригинальной лабораторной микроволновой установке, состоящей из магнетрона, генерирующего бегущую волну с частотой 2.45 ГГц, волновода, кварцевого реактора и камеры поглощения остаточного излучения. Кварцевый реактор объемом 20 см³ погружен в волновод и соединен с системой ректификации образуемых кипящих фракций. Отбор фракций начало кипения (н.к.) – 150; 150–220 и 220–350°C происходит непрерывно в процессе превращения гудрона, стимулированного микроволновым облучением. Схема установки приведена на рис. 1.

В реактор загружено 18 г гудрона, смешанного с 5 г гранул углеродного адсорбента (УА), на поверхность которого нанесено 0.5% Fe по методике, описанной в [19, 20].

При микроволновом излучении на поверхности углеродного адсорбента возникают пробойные эффекты с последующим генерированием плазмы и быстрым повышением температуры в реакционной зоне.

При облучении МВИ через реактор подавали H_2 со скоростью $60 \text{ см}^3/\text{мин}$. Температура в реакционной зоне измерялась вольфрам-рениевой термопарой. Регулирование индуцированной облучением температуры осуществляли путем изменения силы тока магнетрона. Время опытов составляло 15, 20 и 25 мин. К кварцевому реактору была присоединена ректификационная система для отбора фракций жидких продуктов. Твердая органическая фракция, выделяемая после отгонки летучих продуктов, выкипающих до 350°C , переходит в жидкую фазу при температуре $60\text{--}70^\circ\text{C}$, при которой ее отделяли от гранул твердого углеродного железосодержащего остатка. После проведения опыта и отделения органических продуктов превращения гудрона железосодержащий углеродный остаток подвергали экстракции спирто-бензольной смесью и после высушивания использовали в последующих циклах. Конверсию гудрона определяли весовым методом, как $M_{\text{продуктов}} \times M_{\text{исх. сырья}}^{-1} \times 100$.

Газообразные продукты реакции анализировали *online* методом газовой хроматографии на хроматографе Кристал-люкс-4000М. Анализ углеродной части газа проводили с использованием насадочной колонки 1.5 м, заполненной гранулами (0.5 мм) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 15% нанесенного сквалана; детектор – пламенно-ионизационный (ПИД), элюент – гелий. Содержание H_2 , CH_4 , CO и CO_2 определяли на насадочной колонке, заполненной углеродной фазой марки СКТ; в качестве элюента использовали Ag и детектор по теплопроводности.

Анализ отобранных в ходе проведения превращения гудрона жидких фракций проводили с помощью двумерного газового хроматографа/времяпролетного масс-спектрометра (GC×GC-TOFMS) Leco Pegasus® BT 4D. Прибор включает газовый хроматограф Agilent 7890A со встроенной второй печью и двухстадийным криомодулятором, времяпролетный масс-анализатор Leco Pegasus® BT 4D. Используемые колонки: 1 – фаза $Rxi\text{-}5Si1$ ($30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$), колонка 2 – фаза $Rxi\text{-}17Si1$ ($1.7 \text{ м} \times 0.10 \text{ мм} \times 0.10 \text{ мкм}$). Условия разделения: газ-носитель гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин, деление потока 1:500, обдув инжектора (септы) 3 мл/мин, температура инжектора 300°C , температурный режим 1-й печи – начальная температура 40°C (2 мин), далее нагрев со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 320°C , далее выдержка 5 мин,

температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 6 и 21°C выше, чем температура 1-й печи, соответственно, время модуляции на модуляторе – 6 сек. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 280°C , диапазон детектируемых масс – 35–520, скорость регистрации 100 спектров в секунду. Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения *StomaTOF (Leco)*.

Состав органических продуктов, остающихся после отгонки фракций, выкипающих до 350°C , и твердого углеродного железосодержащего остатка, исследовали методом ИК-спектроскопии. Спектры исходного гудрона и жидкого продукта переработки регистрировались в режиме НПВО (кристалл $ZnSe$, скан.–50, разрешение 2 см^{-1} , диапазон $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, спектрометр IFS-66v/s Bruker). Спектр твердого образца регистрировался как в режиме пропускания (образец в смеси с порошком бромистого калия прессовался в виде таблетки), так и в режиме НПВО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена динамика нагрева углеродного носителя и каталитической системы.

При облучении бегущей волной МВИ при силе тока 50–150 мА и мощности 5–7 мВт наблюдался быстрый подъем температуры и появление свечения в реакционной зоне. Из рис. 2 видно, что при 150 мА за 190–210 с температура в реакционной зоне достигает более 900°C . Как видно из рис. 2, скорость нагрева зависит от количества нанесенного Fe. Максимальным поглощением МВИ обладает образец, содержащий 0.5% Fe. Повышение температуры сопровождается возникновением пробойных эффектов и генерированием плазмы. С возрастанием количества нанесенного железа скорость нагрева снижается.

Ранее методами мессбауэровской спектроскопии и ПЭМ было найдено, что при нанесении ацетилацетоната железа на поверхность углеродного адсорбента формируются кластеры наноразмерных частиц оксида железа [4]. При увеличении содержания железа возрастает размер кластеров оксида железа, а также снижается фактор взаимодействия ионов Fe^{3+} частиц оксидов с центрами окисления поверхности адсорбентов.

Таблица 2. Фракционный состав и баланс продуктов превращения гудрона

№ п.п.	Катализатор	Температура, °С	Конверсия, мас. %	Продукты, %			Время облучения, мин
				газ	жидкость	остаток	
1	Fe/C	650–700	85	9.3	75.7	15	20
2	Fe/C	—«—	85.5	8.0	70.0	22	25
3	Fe/C	—«—	79	8.7	70.3	21	15
4	Fe/C	700–750	80	15	65.0	20	20
5	C	650–700	75	5.4	69.6	25	20
6	Fe/C, 2-ой цикл	—«—	80	8.8	71.2	20	—«—
7	Fe/C, 3-ий цикл	—«—	80	6.3	73.7	20	—«—
8	Fe/C, 4-ый цикл	—«—	75	5.8	69.2	25	—«—
9	Fe/C, 5-ый цикл	—«—	70	4.9	65.1	30	—«—

Для превращения гудрона использовали железосодержащий катализатор, содержащий 0.5% Fe.

В плазменном режиме в реакционной зоне происходит интенсивное разложение гудрона с образованием газообразных и жидких продуктов. В табл. 2 приведены данные по конверсии и выходу жидких и газообразных продуктов при индуцированной температуре в реакционном объеме 650–700 и 700–750°С. Как видно из табл. 2, при 650–700°С образуется наибольший выход жидких продуктов. При более высокой температуре в реакционной зоне возрастает выход газообразных и снижается выход жидких продуктов. Опыты по превращению гудрона были проведены при различном времени облучения после выхода на режим для установления оптимального значения максимального превращения гудрона. Из данных табл. 2 следует, что максимальная конверсия гудрона 85% с высоким выходом жидких продуктов происходит за 20 мин облучения в плазменно-каталитическом режиме (примеры 1–3). При увеличении времени облучения выше 20 мин не наблюдается улучшение основных показателей процесса.

При использовании в качестве катализатора углеродного адсорбента, обладающего высоким значением тангенса диэлектрических потерь, в плазменно-каталитическом режиме протекает также интенсивное разложение гудрона с конверсией 75% и достаточно высоким выходом жидких продуктов.

Каталитическая железосодержащая система сохраняет способность к поглощению микроволнового излучения и может быть использована, по

крайней мере, в 5-ти последующих циклах превращения гудрона (примеры 1, 6–9).

В табл. 3 представлен состав газообразных и жидких продуктов. В первом случае для их определения использовали ГХ, а во втором—ГХхГХ/МС-ВП. Для жидких продуктов приведены данные идентификации наиболее интенсивных пиков, а их относительное содержание оценено полуколичественно, исходя из доли суммы абсолютных интенсивностей пиков ионов компонента в суммарном ионном токе без коррекции на эффективность ионизации соединений. Разбивка по фракциям выполнена, исходя из температуры кипения идентифицированных соединений.

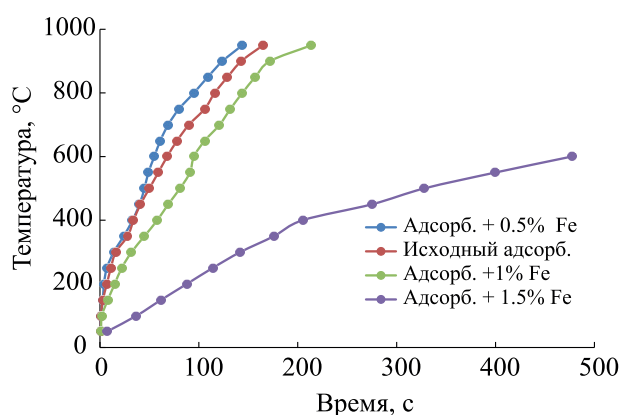
**Рис. 2.** Зависимость повышения температуры в реакционной зоне от времени облучения МВИ (1–150 мА).

Таблица 3. Фракционный и химический состав продуктов превращения гудрона

Фракционный и химический состав, °С	Выход, мас. %	S, мас. %	Фракционный и химический состав, °С	Выход, мас. %	S, мас. %
Газообразные продукты	9.3		Состав:		
Состав:		–	1-Децен	3.2	
Метан	4.5		Ундекан	5.8	
Этан	1.5		Ундецен-1	3.3	
Этилен	1.2		Метилдекан	1.3	
Пропан	0.8		Метилдекалин	0.6	
Пропилен	0.6		Додекан	0.7	
Бутан + Бутилены	0.3		Триметилбензол	1.4	
CO ₂	0.4		220–350	26.6	2.1
Н.к.–150	15.5	0.4	Состав:		
Состав:			Алифатические C ₁₂ –C ₂₆ :		
Циклогексан	3.5		Алканы	1.9	
Гексан	2.3		Алкены	7.7	
Метилциклопентен	1.9		Диены	2.3	
Гептен	3.3		Ароматические:		
Октан	2.0		Алкилбензолы	2.4	
Нонан	2.6		Метилнафталин	0.6	
150–220	16.1	0.7	Алкилзамещенные:		
		2.1	Бензотиофены-C ₁ –C ₅	2.4	
			Инден-C ₂	0.5	
			≥350	17.5	2.45

Из данных таблицы видно, что содержание сернистых соединений возрастает по мере повышения молекулярной массы фракций и концентрируется во фракции, выкипающей выше 350°C, в которой составляет 2.5%. По данным анализа степень обессеривания составляла 32%.

Из данных табл. 2 видно, что разложение гудрона в плазменно-каталитическом режиме протекает с образованием жидких продуктов, являющихся основными компонентами бензинового, керосинового и дизельного топлива, а также минерального масла. Данные по анализу состава показывают широкое распределение насыщенных алифатических, олефиновых, диеновых и ароматических углеводородов. В более высокомолекулярной фракции 220–350°C также прослеживаются алкил замещенные гетероатомные соединения, такие как бензотиофены. Наиболее широким распределением по составу характеризуется фракция 220–350°C, в которой идентифицировано более 30 компонентов.

Главной особенностью метода является разработка каталитических систем, обладающих

каталитической активностью и способностью к поглощению МВИ с генерированием плазмы. В плазменно-каталитическом режиме под действием электромагнитного излучения активно происходит ионизация органических продуктов, приводящее к преодолению активационных барьеров разложения устойчивых химических связей. Наблюдаемая температура относится к реакционной зоне реактора. Ранее были рассмотрены теоретические аспекты поглощения электромагнитного излучения углеродсодержащими системами на основании зависимости Г. Киргофа и было показано, что при облучении с частотой 2.45 ГГц температура точек поверхности может превышать 1000°C [4]. В литературе такие центры поверхности получили название «горячих точек» [7–9].

В присутствии углеродного адсорбента, содержащего 0.5% оксида железа, в наибольшем количестве, образуется фракция 220–350°C. Принимая во внимание возрастание выхода более высокомолекулярных фракций, можно также предположить, что формирование неопределенных ионизированных фрагментов разложения гудрона может способ-

Таблица 4. Элементный состав фракции, выкипающей выше 350°C, и твердого остатка – поглотителя МВИ

Образцы	Определяемые элементы, мас. %			
	N	C	H	S
Фракция, выкипающая выше 350°C	0.23	85.10	11.34	2.45
Твердый остаток	0.89	75.71	0.55	0.92

ствовать последующей их радикально-цепной конденсации в более высокомолекулярные продукты.

В табл. 4 представлены данные по элементному составу остаточной фракции, выкипающей выше 350°C, а также твердому углеродному остатку, обладающему высокой поглощающей способностью МВИ. Из табл. 4 видно, что во фракции, выкипающей выше 350°C, повысилось содержание углерода и водорода по сравнению с исходным гудроном, что указывает на образование углеводородных продуктов. Важно также отметить, что в твердом остатке существенно снизилось содержание серы. В тоже время серосодержащие соединения присутствуют в жидких фракциях. Этот результат указывает, что в плазменно-каталитическом режиме протекает интенсивный разрыв $-C-C-$ связей высококипящих соединений гудрона, в результате которого образуются более низкомолекулярные соединения, входящие в состав жидких фракций, включая серосодержащие гетероатомные фрагменты.

Более подробное изучение состава органической фракции, остающейся после отгонки жидких продуктов, выкипающих до 350°C, было проведено методом ИК-спектроскопии (рис. 3а и б).

В спектре исходного гудрона (1) проявляются все полосы парафиновых и нафтеновых углеводородов (2920 с, 2851 с, 1460 ср, 1375 ср, 720 ср cm^{-1}). Наличие в спектре полос 3057 сл, 1601 ср, 1500 пл., 866 ср, 810 ср, 755 ср cm^{-1} указывает на присутствие в гудроне замещенных ароматических соединений. Широкая полоса средней интенсивности в области 1030 cm^{-1} может быть отнесена к сульфо-группам в составе асфальтенов. Соотношение интенсивностей полос валентных колебаний $C=C$ в ароматических кольцах (1610–1500 cm^{-1}) и деформационных колебаний CCH (Ph) в области 740–900 cm^{-1} позволяет идентифицировать в составе асфальтенов конденсированные ароматические кольца с парафиновыми алкильными заместителями, причем значительное количество

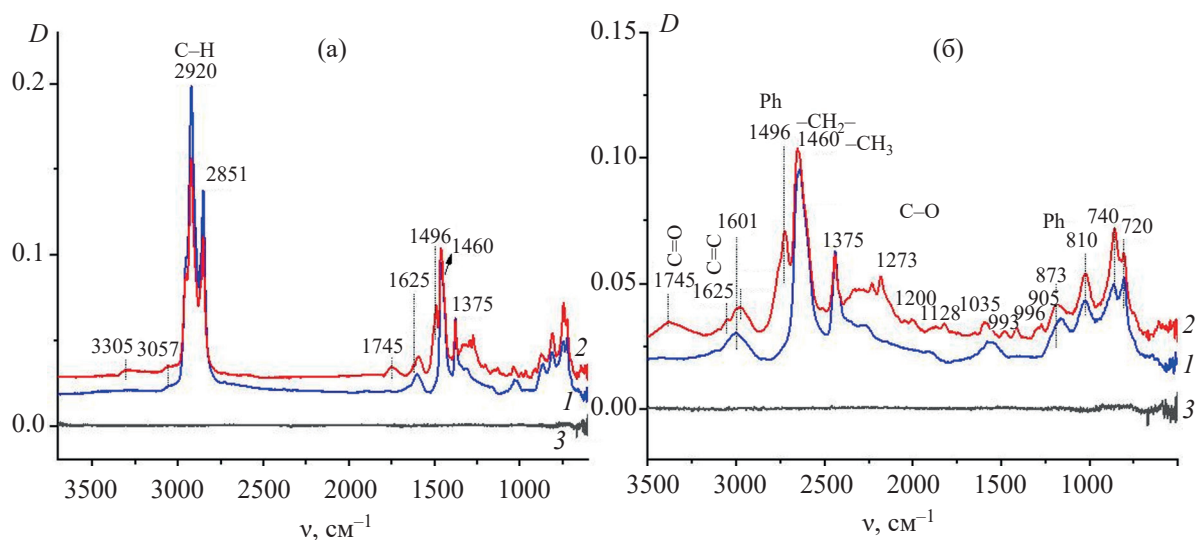


Рис. 3. Спектры ИК: (а) кривая 1 – гудрон до переработки, кривая 2 – фракция, выкипающая выше 350°C, 3 – твердый остаток после переработки + сорбент; (б) детализация в области поглощения олефинов.

ароматических колец имеет 1,2,3,4-замещение (810 см^{-1}).

Спектр фракции, выкипающей выше 350°C (кривая 2), значительно отличается от спектра исходного гудрона (1). Существенно поменялось соотношение интенсивностей полос от ароматических производных и алкильных органических соединений.

Относительная интенсивность полос D_{3057}/D_{2920} , первая из которых (3057 см^{-1}) относится к валентным колебаниям связи C–H в ароматических кольцах, а вторая (2920 см^{-1}) к таким же колебаниям связей C–H в метиленовых группах парафиновых фрагментов, увеличивается в 3 раза при переходе от кривой спектра 1 к кривой спектру 2. Это означает, что после переработки качественно изменился состав углеводородов. Значительно уменьшилось содержание конденсированных ароматических колец и увеличилось содержание моноядерных ароматических соединений, имеющих в основе своей 1,4- и (или) 1,2,3,4-замещение. На это указывает резкое увеличение интенсивности полосы 1496 см^{-1} от валентных симметричных колебаний C=C в ароматических кольцах, а также небольшой сдвиг и увеличение интенсивности полосы деформационных колебаний C–CH в 1,4- или 1,2,3,4-замещенных ароматических кольцах; при этом только тетразамещенные ароматические производные дают широкие мало-интенсивные полосы, а дизамещенные – очень интенсивные узкие полосы в близкой области $800\text{--}830\text{ см}^{-1}$. Новая полоса 1625 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям кратной связи в олефинах, тем более, что все полосы деформационных колебаний C–CH при двойных связях тоже появляются в спектре гудрона после переработки: 966 см^{-1} от *транс*-конфигурации внутренней двойной связи, 740 см^{-1} – от аналогичной двойной связи в *цис*-конфигурации; 905 и 993 см^{-1} – от концевой винильной группы. Т.е. появление в составе фракции, выкипающей выше 350°C , олефинов не вызывает сомнений, причем высокая интенсивность полосы 740 см^{-1} от внутренних олефинов в *цис*-конфигурации показывает, что образующиеся в ходе переработки гудрона олефины координированы двойными связями на частицы железа, присутствующие в гудроне или частично перешедшие с поверхности адсорбента. Новые слабые полосы в спектре переработанного гудрона 3305 сл , 1745 ср ,

1273 ср , 1200 сл , 1128 сл , 1035 ср см^{-1} хорошо согласуются с признаками окисления в продуктах переработки гудрона, поскольку указанные полосы хорошо описывают невысокое содержание карбоксилатных групп (3305 и 1745 см^{-1}), простых эфиров типа Ph–O–Alk (1273 , 1200 , 1128 см^{-1}) и (или) спиртов (3035 , 1035 см^{-1}).

Приведенные данные по составу фракции, выкипающей выше 350°C , указывают на протекание интенсивного крекинга исходного гудрона в плазменно-каталитическом режиме.

Спектр твердого остатка в смеси с сорбентом (кривая 3) представляет собой типичный ИК-спектр углеродного материала, в котором полностью отсутствуют органические соединения.

Таким образом, полученные результаты указывают на интенсивный и скоростной крекинг высокомолекулярных соединений гудрона и образование широкого спектра алифатических и циклических углеводородов при проведении переработки в плазменно-каталитическом режиме.

Представленное направление является альтернативным традиционному подходу, базирующемуся на каталитической переработке тяжелых нефтяных фракций. В отличие от традиционного способа развитие предлагаемого подхода позволяет:

существенно упростить процесс превращения устойчивой остаточной части нефти с получением важных продуктов;

не требует многотоннажного производства мелкосферических механически прочных катализаторов, быстро теряющих свою активность в процессе переработки тяжелого сернистого сырья;

обходиться без проведения обязательных сопутствующих процессов деасфальтизации и деметаллизации, а также ректификационного стенда.

Развитие плазменно-каталитического высокоскоростного процесса превращения остаточной части нефти существенным образом расширяет сырьевой ресурс для получения мономеров и компонентов широкого ряда топлив и, практически, не зависит от качества добываемой нефти.

В последующих работах будут представлены результаты по изучению структуры твердого остатка, содержащего частицы оксида железа, и разработке эффективных каталитических систем, обладающих

бифункциональностью: как высокой крекирующей активностью, так и способностью к поглощению микроволнового излучения.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цодиков Марк Вениаминович, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8253-2945>

Чистяков Андрей Валерьевич, к.х.н., ORCID:
<http://orcid.org/0000-0002-4443-7998>

Константинов Григорий Игоревич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2579-0083>

Борисов Роман Сергеевич, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

Бондаренко Галина Николаевна, д.х.н., проф.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6637-7594>

Арапова Ольга Владимировна, к.х.н., ORCID:
<http://orcid.org/0000-0001-9963-6305>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Представителю LECO Corporation в России и странах СНГ за предоставленную возможность использовать времяпрототипный хромато-масс-спектрометр с двумерной газовой хроматографией Pegasus BT 4D. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП (НОЦ) Российского университета Дружбы народов и ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена в рамках финансирования проекта РНФ № 21-13-00457. Работа по масс-спектрометрическому анализу продуктов превращений выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10138)

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Л.Н. Популярная нефтепереработка. М.: ООО «ЦСП «Платформа», 2017. 111 с.

2. Капустин В., Чернышева Е., Тимин Е. Проблемы переработки тяжелого нефтяного и остаточного сырья // Oil & Gas Journal Russia. 2018. № 8. С. 80–87.
3. Prajapati, R., Kohli, K., Maity, S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review // Fuel. 2020. С. 119686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119686>
4. Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Гурко А.А., Жеваго Н.К., Максимов Ю.В., Сузда-лев И.П., Марин В.П. Воздействие СВЧ–излучения на углеродные носители природного и техногенного происхождения. Формирование нанокластерного металлоуглеродного катализатора // Научные технологии. 2007. Т. 8. № 4. С. 58–67.
5. Цодиков М.В., Передерий М.А., Карасева М.С., Максимов Ю.В., Сузда-лев И.П., Гурко А.А., Жеваго Н.К. Формирование нанокластерных железосодержащих катализаторов на углеродных носителях под воздействием СВЧ-излучения // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 153–161.
6. Tsodikov M.V., Perederii M.A., Chistyakov A.V., Konstantinov G.I., Kadiev K.M., Khadzhiev S.N. High-speed degradation of sorbed petroleum residues and pollutants // Solid Fuel Chemistry. 2012. Т. 46. № 2. С. 121–127. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020115>
7. Bilecka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // Nanoscale. 2010. Т. 2. № 8. С. 1358–1374. <https://doi.org/10.1039/B9NR00377K>.
8. Durka T., Van Gerven T., Stankiewicz A. Microwaves in heterogeneous gas-phase catalysis: experimental and numerical approaches // Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 2009. Т. 32. № 9. С. 1301–1312. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900207>
9. Цодиков М.В., Передерий М.А., Бухтенко О.В., Жданова Т.Н., Чистяков А.В., Быков В.И., Мартынов Б.И., Залепугин Д.Ю., Марин В.П. Способ деструкции токсичных соединений // Патент РФ № 2428630 от 10.01.2011.
10. Цодиков М.В., Хаджиев С.Н., Передерий М.А., Кадиев Х.М., Чистяков А.В., Мартынов Б.И., Константинов Г.И., Марин В.П. Способ скоростной деструкции нефтяных остатков и загрязнений // Патент РФ № 2462500 от 27.09.2012.
11. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Bukhtenko O.V., Maksimov Yu.V., Kiryankin D.I., Vasil'kov A.Yu. Fe-containing nanoparticles used as effective catalysts of lignin reforming to syngas and hydrogen assisted by microwave irradiation // J. of Nanoparticle Research. 2018. V. 20. № 3. P. 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4185-7>

12. Zharova P., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V. Kraft lignin conversion into energy carriers under the action of electromagnetic radiation // *J. of Chemistry*. 2019. V. 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6480354>
13. Стром Д. Д., Лайнхэн Д. К., Робертс Б. К., Макмейкин Д. Л., Шин Д. М., Гриффин Д. У., Франц Д. А. Конверсия тяжелых ископаемых углеводородов и модернизация с использованием радиочастотной или микроволновой энергии // Патент РФ № 2636151 от 21.11.2017.
14. Wu Z., Zhao X., Zhang J., Li X., Zhang Y., Wang F. Ethanol/1, 4-dioxane/formic acid as synergistic solvents for the conversion of lignin into high-value added phenolic monomers // *Bioresource technology*. 2019. V. 278. P. 187–194. <https://doi:10.1016/j.biortech.2019.01.082>
15. Wang W., Ma Z., Zhao X., Liu S., Cai L., Shi S.Q., Ni Y. Effect of Various Microwave Absorbents on the Microwave-Assisted Lignin Depolymerization Process // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. V. 8. №. 43. P. 16086–16090. <https://doi:10.1021/acssuschemeng.0c04658>
16. Tsodikov M.V., Ellert O.G., Nikolaev S.A., Arapova O.V., Konstantinov G.I., Bukhtenko O.V., Vasil'kov A.Y. The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin // *Chem. Engineering J.* 2017. V. 309. P. 628–637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.031>
17. Арапова О.В., Эллерт О.Г., Борисов Р.С., Чистяков А.В., Васильков А.Ю., Цодиков М.В., Гехман А.Е. Влияние способа формирования никельсодержащего катализатора на конверсию лигнина в процессе жидкофазной гидродеполимеризации // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 1. С. 104–112 [Arapova O.V., Ellert O.G., Borisov R.S., Chistyakov A.V., Vasil'kov A.Y., Tsodikov M.V., Gekhman A.E. Effect of the Method of Synthesizing a Nickel-Containing Catalyst on Lignin Conversion in Liquid-Phase Hydrodepolymerization // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. №. 1. P. 111–119]. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010055>
18. Передерий М.А., Носкова Ю.А., Карасева Н.С., Коновалов П.Н. Новые углеродные сорбенты // *Химия твердого топлива*. 2009. №. 6. С. 36–46.
19. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Константинов Г.И., Передерий М.А., Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М. // Патент РФ №2535211.2014. Б.И. №34.
20. Tsodikov M.V., Konstantinov G.I., Chistyakov A.V., Arapova O.V., Perederii M.A. Utilization of petroleum residues under microwave irradiation // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 292. P. 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.028>