

УДК 665.75:665.666.4:665.652.86

## ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Иовик Юлия Александровна<sup>1</sup>,  
yuaiovik@ipc.tsc.ru

Кривцов Евгений Борисович<sup>1</sup>,  
john@ipc.tsc.ru

Головкин Анатолий Кузьмич<sup>1</sup>,  
golovko@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, Россия,  
634021, г. Томск, пр. Академический, 4.

**Актуальность исследования** обусловлена необходимостью поиска более дешевых чем гидроочистка методов переработки вакуумного газойля.

**Цель работы:** установление концентрационных зависимостей окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля.

**Объект:** вакуумный газойль Новокуйбышевского НПЗ.

**Методы:** окисление, жидкостно-адсорбционная хроматография, тонкослойная хроматография, рентгенофлуоресцентное определение содержания серы, вещественный анализ.

**Результаты.** Установлены оптимальные условия окисления вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ: продолжительность 90 мин, мольное соотношение  $S_0:H_2O_2=1:5$ , скорость перемешивания 2500 об/мин. Наибольшая эффективность адсорбционной очистки от продуктов окисления сераорганических соединений достигается при массовом соотношении «силикагель: объект исследования» = 1:1. Выявлено влияние количества окислителя и продолжительности процесса на выход продуктов окислительного обессеривания и содержание серы в них. Установлены закономерности окисления серосодержащих соединений вакуумного газойля: увеличение продолжительности окисления и мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$  не влияет на содержание насыщенных соединений; выходы моно- и биароматических соединений, содержание серы в них линейно снижаются. При продолжительности окисления 30 мин с увеличением мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$  увеличивается выход и содержание серы в три- и полиароматических соединениях вследствие накопления неадсорбированных продуктов окисления моно- и биароматических серосодержащих соединений. Увеличение продолжительности процесса приводит к развитию побочных реакций окисления моно- и биароматических углеводородов, продукты окисления которых выделяются в составе полиароматических углеводородов. Окисленные серосодержащие соединения в этих условиях выделяются в составе смол. Изменение содержания асфальтенов незначительно.

**Ключевые слова:**

Вакуумный газойль, окислительное обессеривание, пероксид водорода, серосодержащие соединения, смолы, масла.

### Введение

В настоящее время качество российских нефтяных запасов ухудшается: по причине отбора нефтедобывающими предприятиями легкоизвлекаемой нефти в общем балансе запасов высокими темпами растет доля тяжелых нефтей, добыча и переработка которых является весьма затруднительной, энергоемкой и низкорентабельной. Постепенно увеличивается доля высокосернистых и вязких нефтей. Остро стоит проблема выработки нефтяных месторождений – истощение некоторых составляет 70 % [1]. Таким образом, ухудшение качества сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы, ведет к закономерному уменьшению выхода необходимых народному хозяйству бензиновых, керосиновых и дизельных фракций; повышению доли мазута, а также дистиллятов, получаемых при его вакуумной перегонке (доля вакуумного газойля, выкипающего в пределах 360–500 °С, составляет 20–30 % мас. на исходную нефть) [2].

Необходимость углубления переработки нефти, в совокупности с ужесточением экологических требований к качеству топлива, обуславливает возрастающий интерес исследователей к разработке

альтернативных дорогостоящим промышленным методам очистки углеводородного сырья. Одним из перспективных способов удаления серосодержащих соединений из нефтепродуктов является окислительное обессеривание [3, 4]. Основным достоинством данного варианта обессеривания является возможность проводить процесс в мягких условиях – при комнатной температуре и атмосферном давлении, что значительно упрощает аппаратное оформление, а следовательно, и стоимость процесса по сравнению с традиционными методами гидрообессеривания [5]. Значительной экономии можно добиться путем замены дорогого водорода на более дешевые окислители, такие как кислород воздуха [6], пероксид водорода [7–12], различные органические пероксиды [13], озон [14] и др. В общем случае метод окислительного обессеривания позволяет нивелировать сложность выделения серосодержащих соединений, обусловленную их близкой полярностью с углеводородами, в смеси с которыми они находятся: образующиеся после окисления сульфоксиды и сульфоны легко извлекаются экстракцией, адсорбцией [15, 16]. Поскольку в литературе отсутствуют данные, детально описывающие состав продуктов окисления

вакуумного газойля, а также химические свойства серосодержащих соединений данной фракции, целью работы является установление концентрационных зависимостей окисления серосодержащих компонентов вакуумного газойля.

### Экспериментальная часть

**Таблица 1.** Характеристика вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

**Table 1.** Novokuibyshevsk refinery vacuum gasoil characteristics

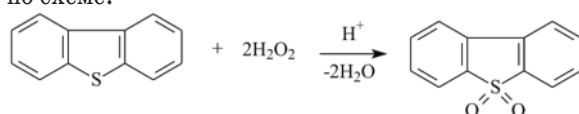
| Показатель/Index                                         | Значение/Value |
|----------------------------------------------------------|----------------|
| Элементный состав, % мас./Elemental composition, % wt.   |                |
| углерод/carbon                                           | 82,62          |
| водород/hydrogen                                         | 11,80          |
| азот/nitrogen                                            | 0,94           |
| кислород/oxygen                                          | 2,62           |
| сера/sulfur                                              | 2,04           |
| Н/С                                                      | 1,71           |
| Начало кипения, °С<br>Boiling point, °C                  | 201,00         |
| Фракционный состав, % мас./Fractional composition, % wt. |                |
| 200–360                                                  | 18,51          |
| >360                                                     | 81,49          |

В качестве объекта исследования выбран вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ, характеристики которого представлены в табл. 1. Исследуемый газойль содержит 2,04 % мас. серы. Согласно данным фракционного состава, объект исследования имеет температуру начала кипения 201 °С и представляет собой смесь атмосферного и вакуумного газойля в соотношении 1:4.

Анализ группового состава показал, что основная доля серосодержащих соединений концентрируется в маслах (табл. 2). Наибольшее количество серы определяется в составе полиароматических, моноароматических и биароматических углеводородов (0,35, 0,54 и 0,62 % мас. соответственно). Вероятно, основным типом серосодержащих компонентов вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ являются алкилзамещенные производные бензо- и дибензотиофена.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Окисление вакуумного газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты проводили при комнатной температуре в реакторе, снабженном мешалкой, скорость перемешивания – 2500 об/мин, продолжительность процесса составляла от 30 до 180 минут.

Согласно литературным данным (напр. [17]), процесс окисления сернистых соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, протекает по схеме:



**Таблица 2.** Групповой состав масел и содержание серы в компонентах вакуумного газойля

**Table 2.** Group composition and sulfur content in vacuum gas oil components

| Компонент<br>Component                | Показатель, % мас./Value, % wt. |                                                               |                             |
|---------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------|
|                                       | Выход<br>Yield                  | $S_{\text{на долю компонента}}$<br>$S_{\text{in components}}$ | $S_0$<br>$S_{\text{total}}$ |
| Масла, в т. ч.:/oil                   | 91,34                           | 1,68                                                          | 1,84                        |
| насыщенные УВ<br>saturated HC         | 48,39                           | 0,04                                                          | 0,10                        |
| моноароматические УВ<br>monoaromatics | 21,47                           | 0,54                                                          | 2,35                        |
| биароматические УВ<br>biaromatics     | 10,57                           | 0,62                                                          | 5,47                        |
| триароматические УВ<br>triaromatics   | 3,07                            | 0,12                                                          | 3,44                        |
| полиароматические УВ<br>polyaromatics | 7,84                            | 0,36                                                          | 4,24                        |
| Смолы/resins                          | 8,55                            | 0,35                                                          | 4,05                        |
| Асфальтены/asphaltenes                | 0,08                            | –                                                             | –                           |

Следовательно, для окисления 1 моль, например дибензотиофена, до соответствующего сульфона стехиометрически требуется 2 моль пероксида водорода. Мольное соотношение серы в вакуумном газойле к использованному количеству пероксида водорода менялось от 1:2 до 1:5, мольное отношение  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{НСООН}$  составляло 3:4 [7]. Полнота и скорость окисления сернистых соединений в полученной гетерогенной системе (смесь растворов пероксида водорода и муравьиной кислоты с вакуумной фракцией) в основном зависит от степени ее гомогенизации [18]. Эффективная гомогенизация достигалась высокой частотой оборотов мешалки в реакторе. Водную фазу удаляли декантацией, далее полученные образцы подвергали адсорбционной очистке на силикагеле при соотношении  $\text{SiO}_2:\text{ВГ}=1:1$ .

Вещественный состав исходного вакуумного газойля и продуктов окислительного обессеривания ВГ устанавливали по традиционной схеме (СТО 1246–2011). Содержание асфальтенов определяли «холодным» методом Гольде.

Определение содержания серы производилось в соответствии с ГОСТ Р 51947–2002 при помощи рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора «Спектроскан SL». Групповой состав масел устанавливали методом тонкослойной хроматографии (СТО 1245–2011). Навеску исследуемого образца наносили на пластины с адсорбентом – широкопористым силикагелем СТХ-1А. В камеру для хроматографирования наливали смесь гексана («хда», ОАО «Реактив», г. Новосибирск) и хлороформа («хч», ЗАО «ЭКОС-1») в соотношении 95:5, после чего туда помещали пластинки с нанесенными пробами. Полноту хроматографического разделения определяли в камере под действием ультрафиолетового облучения. Для определения групповой принадлежности компо-

нентов был использован свидетель, приготовленный из н-гексилбензола (моно-), 1,6-диметилнафталина (би-), фенантрена (три-) и хризена (поли-) в массовом соотношении 1:3:5:20. Выделенные фракции насыщенных, моно-, би-, три и полиароматических углеводородов экстрагировали с пластинки хлороформом. Затем растворитель отгонялся, проводилась сушка образцов до постоянной массы.

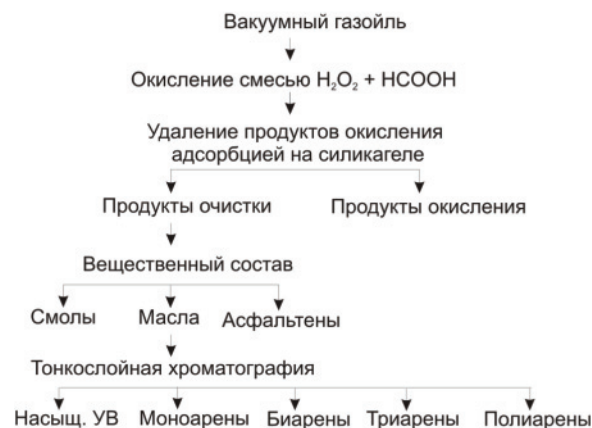


Рис. 1. Схема эксперимента

Fig. 1. Experimental procedure

### Обсуждение результатов

Для установления оптимальных условий адсорбционной очистки вакуумного газойля от продуктов окисления проводился подбор оптимального количества адсорбента. Установлено, что с увеличением массового соотношения «вакуумный газойль: силикагель» с 1:1 до 4:1 степень удаления серы снижается с 11,5 до 8,7 % отн., при этом выход продуктов адсорбционной очистки увеличивается на 4 %. При очистке вакуумного газойля на силикагеле в первую очередь адсорбируются наиболее полярные компоненты – смолы, полициклические ароматические и гетероатомные соединения, при этом «излишек» менее полярных гетероатомных соединений не адсорбируется. Склонность серосодержащих соединений вакуумного газойля к адсорбции увеличивается в ряду: алифатические и циклические сульфиды – ароматические сульфиды – тиофены – бензотиофены – дибензотиофены [19]. Вышеперечисленное позволяет предполагать, что адсорбционная очистка исходного газойля позволяет удалить практически полностью только наиболее полярные серосодержащие компоненты – смолы. Оптимальным принято соотношение  $\text{SiO}_2:\text{ВГ}=1:1$ , которое и использовалось в дальнейшей работе.

При увеличении количества окислителя и продолжительности процесса выход продуктов окислительного обессеривания снижается (табл. 3). Это объясняется накоплением полярных продуктов окисления, адсорбирующихся на силикагеле (от 17,6 до 29,9 % мас.).

Таблица 3. Выход продуктов окислительного обессеривания  
Table 3. Yield of vacuum gasoil oxidative desulfurization products

| Мольное соотношение<br>Molar ratio $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2$ | Выход, % мас./Yield, % wt. |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------------|------|------|------|------|
|                                                                      | 30                         | 60   | 90   | 120  | 180  |
|                                                                      | мин/min                    |      |      |      |      |
| 1:2                                                                  | 82,4                       | 79,3 | 78,8 | 78,1 | 77,8 |
| 1:3                                                                  | 81,7                       | 78,9 | 78,5 | 78,4 | 74,5 |
| 1:4                                                                  | 80,8                       | 77,7 | 77,0 | 76,6 | 73,4 |
| 1:5                                                                  | 78,8                       | 75,4 | 72,8 | 70,3 | 70,1 |

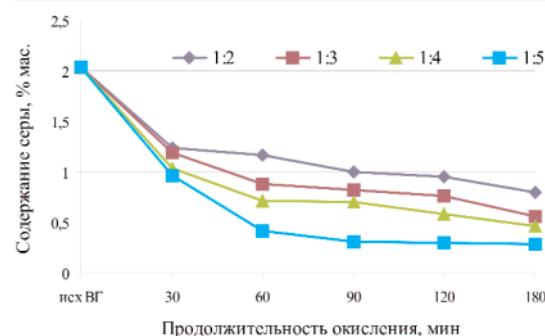


Рис. 2. Содержание серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля

Fig. 2. Sulfur content in products of vacuum gas oil oxidative desulfurization

Результаты определения содержания серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ представлены на рис. 2. Установлено, что увеличение продолжительности обработки газойля смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты в шесть раз (с 30 до 180 мин) способствует увеличению глубины окисления серосодержащих соединений. При использовании стехиометрического количества окислителя (мольное соотношение  $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:2$ ) степень удаления серы повышается на 14 % отн. (содержание серы в продуктах окислительного обессеривания снижается с 1,24 до 0,96 % мас. соответственно). Применение избытка окислителя (мольное соотношение  $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:5$ ) позволяет удалить значительно больше серы из состава сырья – содержание серы в продуктах окислительного обессеривания снижается с 0,80 до 0,29 % мас., степень удаления серы повышается на 25 % отн. Таким образом, добавление избытка окислителя влияет на полноту окисления в меньшей степени, чем повышение продолжительности окисления, что согласуется с литературными данными [5]. Площадь раздела фаз определяется скоростью перемешивания образца, т. е. степенью гомогенизации, поскольку скорость для всех экспериментов постоянная, то и площадь поверхности с увеличением количества окислителя практически не изменяется. Большую роль играет продолжительность окисления: чем она выше, тем больше молекул оказывается на границе раздела несмешивающихся фаз и подвергается окислению. При мольном соотношении  $\text{S}_0:\text{H}_2\text{O}_2=1:5$  окисление продолжительностью более 90 мин нецелесообразно, поскольку

степень удаления серы изменяется незначительно (на 1 % при увеличении времени окисления в два раза). Вероятно, при такой продолжительности окисления достигается максимально возможная для выбранных экспериментальных условий глубина окисления.

Наиболее эффективным оказывается совокупное влияние добавления избытка окислителя и увеличение длительности окисления – удаётся удалить серы более 89 % отн. (мольное соотношение  $S_0:H_2O_2=1:5$ , продолжительность окисления 90 мин). Данные условия окислительного обессеривания вакуумного газойля приняты оптимальными.

Изменение вещественного состава продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ представлено в табл. 4. Установлено, что при окислительном обессеривании происходит снижение содержания масел как с увеличением мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$ , так и с увеличением продолжительности окисления. Показано, что в результате окислительного обессеривания вакуумного газойля при мольном соотношении  $S_0:H_2O_2=1:5$  и продолжительности перемешивания 180 мин потери масляной фракции оказываются значительными (30 % мас.).

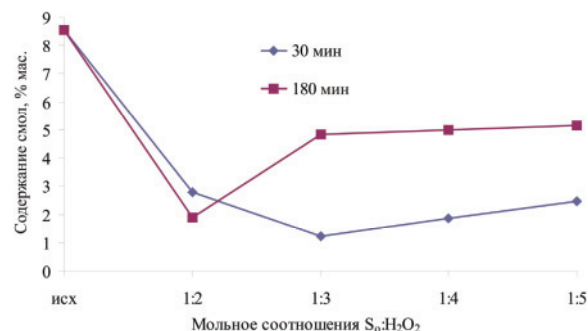
**Таблица 4.** Вещественный состав продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля

**Table 4.** Material composition of vacuum gas oil oxidative desulfurization products

| Мольное соотношение<br>Molar ratio<br>$S_0:H_2O_2$                  | Выход,<br>% мас.<br>Yield,<br>% wt. | Содержание, % мас. Content, % wt.                     |               |                 |                           |
|---------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------|-----------------|---------------------------|
|                                                                     |                                     | $S_0$ продуктов очистки<br>$S_{in}$ refinery products | Масла<br>Oils | Смолы<br>Resins | Асфальтены<br>Asphaltenes |
| Исходный ВГ<br>Initial VGO                                          | –                                   | 2,04                                                  | 91,34         | 8,55            | 0,08                      |
| продолжительность окисления 30 минут<br>oxidation duration 30 min   |                                     |                                                       |               |                 |                           |
| 1:2                                                                 | 82,43                               | 1,24                                                  | 79,59         | 2,79            | 0,05                      |
| 1:3                                                                 | 81,70                               | 1,19                                                  | 80,44         | 1,21            | 0,05                      |
| 1:4                                                                 | 80,80                               | 1,03                                                  | 78,88         | 1,86            | 0,06                      |
| 1:5                                                                 | 78,84                               | 0,96                                                  | 76,32         | 2,48            | 0,04                      |
| продолжительность окисления 180 минут<br>oxidation duration 180 min |                                     |                                                       |               |                 |                           |
| 1:2                                                                 | 77,80                               | 0,80                                                  | 75,87         | 1,90            | 0,03                      |
| 1:3                                                                 | 74,51                               | 0,56                                                  | 69,63         | 4,86            | 0,02                      |
| 1:4                                                                 | 73,42                               | 0,47                                                  | 68,38         | 5,00            | 0,04                      |
| 1:5                                                                 | 70,12                               | 0,29                                                  | 64,93         | 5,17            | 0,02                      |

Изменение содержания смол представлено на рис. 3. Максимальное снижение содержания смол при тридцатиминутном окислении наблюдается в точке  $S_0:H_2O_2=1:3$ , для 180 минут – в точке  $S_0:H_2O_2=1:2$ . Появление точек экстремума объясняется, вероятно, тем, что количество адсорбционных центров на поверхности силикагеля ограничено и адсорбционная очистка продуктов окисления вакуумного газойля в данных условиях проводится максимально эффективно. Увеличение количе-

ства окислителя приводит к увеличению количества смол в составе продуктов окислительного обессеривания. Вероятно, использованное количество силикагеля не способно полностью адсорбировать образовавшиеся высокополярные продукты окисления компонентов вакуумного газойля, которые при определении вещественного состава из-за близкой полярности элюируются совместно со смолами.



**Рис. 3.** Содержание смол в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля

**Fig. 3.** Resin content in product of vacuum gas oil oxidative desulfurization

Изменение содержания асфальтенов незначительно (табл. 4), что, вероятно, обусловлено их низким исходным содержанием. Так как полученные количества асфальтенов малы (от 0,02 до 0,08 % мас.), их дальнейшее исследование не проводилось.

По результатам анализа вещественного состава продуктов окислительного обессеривания установлено, что происходит линейное снижение содержания всех компонентов газойля как с увеличением мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$ , так и при увеличении продолжительности окисления. Накопление не подвергнувшихся адсорбции высокополярных окисленных серосодержащих соединений вакуумного газойля происходит в смолах.

Полученные результаты согласуются с результатами определения содержания серы в компонентах вакуумного газойля (рис. 4). Содержание серы в маслах линейно снижается: для мольного соотношения  $S_0:H_2O_2=1:5$  степень удаления серы повышается на 14,9 % отн. при 30 мин и на 39,4 % отн. при 180 мин окисления по сравнению со стехиометрическим количеством окислителя. Для продуктов окисления при мольных соотношениях выше  $S_0:H_2O_2=1:3$  (при 30 мин) и  $S_0:H_2O_2=1:2$  (при продолжительности 180 мин) наблюдается увеличение содержания серы в смолах, т. е., вероятно, как указано выше, в составе смол накапливаются неадсорбированные окисленные серосодержащие соединения.

Установлено, что при продолжительности окисления 180 мин и обработке избытком окислителя содержание серы в смолах становится сопоставимо с таковым в маслах. Вероятно, окисление смесью муравьиной кислоты и пероксида водорода



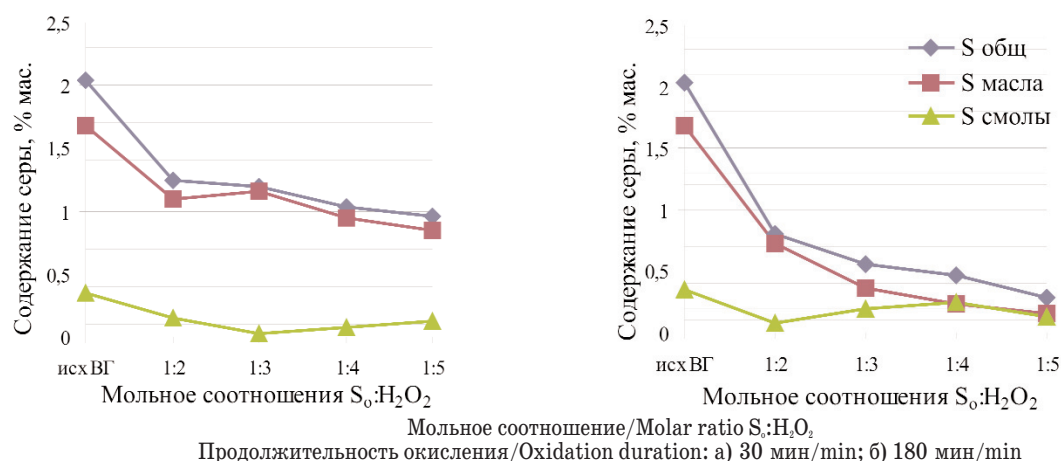


Рис. 4. Содержание серы в компонентах продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля

Fig 4. Sulfur content in components of products of vacuum gas oil oxidative desulfurization

в данных условиях протекает достаточно полно, но на этапе адсорбционной очистки полученные высокополярные окисленные соединения полностью удалить не удастся, что и сказывается на результатах определения серы в продуктах обессеривания, а именно в их смолистой части. Таким образом, путем подбора более селективного и емкого адсорбента степень удаления серы использованным в данной работе окислителем можно повысить.

В табл. 5 представлен суммарный выход компонентов (смол, асфальтенов и отдельных групп углеводородов) продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля. Установлено, что окисление с последующей адсорбционной очисткой приводит к уменьшению содержания всех групп соединений в сравнении с исходным вакуумным газойлем, что подтверждает наличие серосодержащих структур в каждой из них. Содержание насыщенных соединений в продуктах окислительного обессеривания практически не изменяется вне зависимости от количества окислителя и продолжительности окисления (колебание в пределах 1 % мас. объясняется, вероятно, погрешностью при выполнении анализа и взвешивании). Содержание моно-, би- и триароматических соединений снижается: максимально для мольного соотношения  $S_0:H_2O_2=1:5$  и продолжительности окисления 180 мин на 35,1, 61,8, 78,2 и 23,6 % отн. соответственно.

Снижение выхода триароматических соединений оказывается наиболее существенным: удаляется в четыре раза больше триароматических соединений с увеличением количества окислителя в два с половиной раза (по сравнению со стехиометрическим соотношением), тогда как для других групп снижение содержания не превышает 20 % отн. Данный факт говорит о том, что триароматические соединения окисляются легче, чем би- и моно-, что согласуется с литературными данными. Авторами [20] было установлено, что ряд устойчивости различных классов ароматических соединений в процессе окислительного обессеривания

имеет вид: алкилбензолы > алкилнафталины > алкилфенатрены. Увеличение содержания полиароматических соединений (ПАУ) объясняется, вероятно, попаданием в их состав неадсорбированных продуктов окисления других групп углеводородов (моно-, би- и триаренов).

Таблица 5. Материальный баланс продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ

Table 5. Material balance of vacuum gasoil oxidative desulfurization products

| Мольное соотношение<br>Molar ratio<br>$S_0:H_2O_2$                  | Содержание, % мас.<br>Content, % wt. |       |       |      |      |                 |               |       |
|---------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|---------------|-------|
|                                                                     | 1                                    | 2     | 3     | 4    | 5    | Смолы<br>Resins | Асф.<br>Asph. | 6     |
| Исходный ВГ<br>Initial VGO                                          | 48,39                                | 21,47 | 10,57 | 3,07 | 7,84 | 8,55            | 0,08          | 0,03  |
| продолжительность окисления 30 минут<br>oxidation duration 30 min   |                                      |       |       |      |      |                 |               |       |
| 1:2                                                                 | 39,10                                | 21,14 | 9,33  | 2,55 | 7,43 | 2,79            | 0,05          | 17,57 |
| 1:3                                                                 | 40,92                                | 21,03 | 9,18  | 2,18 | 7,13 | 1,21            | 0,05          | 18,30 |
| 1:4                                                                 | 40,93                                | 20,92 | 8,24  | 1,52 | 7,27 | 1,86            | 0,06          | 19,20 |
| 1:5                                                                 | 40,96                                | 18,73 | 7,72  | 0,76 | 8,15 | 2,48            | 0,04          | 21,16 |
| продолжительность окисления 180 минут<br>oxidation duration 180 min |                                      |       |       |      |      |                 |               |       |
| 1:2                                                                 | 39,85                                | 21,37 | 7,33  | 3,05 | 4,27 | 1,90            | 0,03          | 22,20 |
| 1:3                                                                 | 39,71                                | 18,09 | 5,04  | 2,24 | 4,55 | 4,86            | 0,02          | 25,49 |
| 1:4                                                                 | 39,40                                | 17,23 | 5,22  | 1,83 | 4,70 | 5,00            | 0,04          | 26,58 |
| 1:5                                                                 | 40,24                                | 13,99 | 4,04  | 0,67 | 5,99 | 5,17            | 0,02          | 29,88 |

1 – насыщенные соединения, 2 – моноароматические соединения, 3 – биароматические соединения, 4 – триароматические соединения, 5 – полиароматические соединения, 6 – полярные продукты окисления

1 – saturated hydrocarbons, 2 – monoaromatic compounds, 3 – biaromatic compounds, 4 – triaromatic compounds, 5 – polyaromatic compounds, 6 – oxidation polar product

В табл. 6 представлены результаты определения содержания серы в компонентах продуктов окислительного обессеривания вакуумного газойля (продолжительность процесса 30 и 180 мин). Окислительное обессеривание приводит к удале-

нию сернистых соединений из всех компонентов газойля. Увеличение количества окислителя значительно ускоряет окисление сернистых соединений вакуумного газойля (степень удаления сернистых соединений при обработке вакуумного газойля стехиометрическим количеством окислителя в течении 180 мин и избытком окислителя в течении 30 мин практически совпадает). Увеличение продолжительности окисления позволяет значительно углубить окисление серосодержащих соединений: для мольного соотношения  $S_0:H_2O_2=1:2$  в 1,5–2,5 раза, при этом неадсорбированные продукты окисления моно- и биароматических серосодержащих соединений попадают в состав фракции триароматических соединений. Увеличение глубины окисления сернистых соединений при избытке окислителя составляет от 2,5 до 10 раз.

**Таблица 6.** Содержание серы в продуктах окислительного обессеривания вакуумного газойля

**Table 6.** Sulfur content in products of vacuum gas oil oxidative desulfurization

| Мольное соотношение<br>Molar ratio $S_0:H_2O_2$                     | Содержание, % мас./Content, % wt. |      |      |      |      |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------|------|------|------|
|                                                                     | 1                                 | 2    | 3    | 4    | 5    |
| Исходный ВГ/Initial VGO                                             | 0,04                              | 0,54 | 0,62 | 0,12 | 0,36 |
| продолжительность окисления 30 минут<br>oxidation duration 30 min   |                                   |      |      |      |      |
| 1:2                                                                 | 0,03                              | 0,52 | 0,30 | 0,08 | 0,16 |
| 1:5                                                                 | 0,04                              | 0,33 | 0,24 | 0,12 | 0,11 |
| продолжительность окисления 180 минут<br>oxidation duration 180 min |                                   |      |      |      |      |
| 1:2                                                                 | 0,06                              | 0,24 | 0,21 | 0,15 | 0,06 |
| 1:5                                                                 | 0,01                              | 0,03 | 0,06 | 0,05 | 0,01 |

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

1 – saturated hydrocarbons, 2 – monoaromatic compounds, 3 – biaromatic compounds, 4 – triaromatic compounds, 5 – polyaromatic compounds

На основе данных, представленных в табл. 5, 6, можно заключить, что увеличение мольного соотношения «сера в образце: окислитель» по-разному сказывается на изменении содержания серы в отдельных компонентах масел при различном времени окисления. Содержание моно- и биароматических соединений линейно снижается как с увеличением продолжительности окисления, так и с увеличением мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$ . При мольном соотношении  $S_0:H_2O_2=1:5$  в составе полиароматических соединений происходит концентрирование продуктов окисления наиболее устойчивых ароматических углеводородов, тогда как окисленные неадсорбированные серосодержащие соединения выделяются в составе смол.

Таким образом, окислительное обессеривание вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ при мольном соотношении  $S_0:H_2O_2=1:5$  и времени окисления 180 мин позволяет достигнуть высокой степени удаления серы из всех групп соединений масел (от 58 до 97 % отн.), концентрирование окисленных неадсорбированных ароматических соединений при этом происходит в составе полиароматических углеводородов, окисленных неадсорбированных серосодержащих соединений – в составе смол. Наименьшей степенью удаления серы характеризуются триароматические компоненты, что позволяет предположить, что оставшиеся триароматические сернистые соединения представляют собой стерически затрудненные для процессов окисления гомологи дибензотиофена.

### Заключение

Установлено, что оптимальными условиями окисления серосодержащих соединений вакуумного газойля Новокуйбышевского НПЗ являются: продолжительность 90 мин, мольное соотношение  $S_0:H_2O_2=1:5$ , скорость перемешивания 2500 об/мин. Наибольшая эффективность адсорбционной очистки от продуктов окисления сераорганических соединений достигается при массовом соотношении «адсорбент: объект исследования» = 1:1.

Увеличение мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$  и продолжительности окисления приводит к снижению выхода и содержания серы во всех компонентах газойля (маслах, смолах, асфальтенах).

Показано, что различные группы соединений масел обладают разной устойчивостью к окислению: увеличение продолжительности окисления и мольного соотношения  $S_0:H_2O_2$  не влияет на содержание насыщенных соединений; выходы моно- и биароматических соединений, содержание серы в них линейно снижаются.

При продолжительности окисления 30 мин увеличивается выход и содержание серы в три- и полиароматических соединениях вследствие накопления неадсорбированных продуктов окисления моно- и биароматических сернистых соединений. Увеличение продолжительности процесса приводит к развитию побочных реакций окисления моно- и биароматических углеводородов, продукты окисления которых выделяются в составе ПАУ. Окисленные сернистые соединения в этих условиях выделяются в составе смол.

Работа выполнена по гос. заданию, проект V.46.2.2. «Разработка безводородных способов термодеструкции компонентов тяжелого нефтяного и углеродсодержащего сырья на основе данных об их составе и структурной организации, стабильности и реакционной способности».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стратегия развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2030 года (проект). URL: [http://mgri-rggru.ru/news/strategiya\\_msb.pdf](http://mgri-rggru.ru/news/strategiya_msb.pdf) (дата обращения: 01.10.2017).
2. Чернышева Е. Современные аспекты развития нефтепереработки в России // Бурение и нефть. – 2015. – № 5. – С. 4–10.
3. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review / B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, J.L.G. Fierro // Catalysis Science & Technology. – 2011. – № 1. – P. 23–42.
4. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review / A.W. Bhutto, R. Abro, S. Gao, G. Yu // Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers. – 2016. – V. 62. – P. 1–14.
5. Oxidative desulfurization of fuel oils / J. Zongxuan, L. Hongying, Z. Yongna, L. Can // Chinese journal of catalyses. – 2011. – № 5. – P. 707–715.
6. Влияние природы сернистых соединений на их реакционную способность в процессе окислительного обессеривания углеводородных топлив кислородом на модифицированном CuZnAlO-катализаторе / С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, А.А. Сараев и др. // Кинетика и катализ. – 2017. – № 1. – С. 62–77.
7. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid / Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu // Energy and fuels. – 2005. – № 19. – P. 447–452.
8. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / L. Lu, Sh. Cheng, J. Gao, G. Gao, M. He // Energy and fuels. – 2007. – № 21. – P. 383–384.
9. Пероксидное окислительное обессеривание смеси негидроочищенного вакуумного газойля и дизельной фракции / Э.В. Рахманов, А.А. Домашкин, Ж.К. Мылтыкбаева, Ж. Каирбеков и др. // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 5. – С. 514–516.
10. Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction // Energy and fuels. – 2004. – V. 18. – № 1. – P. 37–40.
11. Zhao H., Baker G.A., Zhang Q. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction // Fuel. – 2017. – № 189. – P. 334–339.
12. Oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization / A.E. Sy Choi, S. Rocas, N. Dugos, M.-W. Wan // Fuel. – 2016. – № 180. – P. 127–136.
13. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Российский химический журнал (журнал Российского химического общества имени Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. 3. – № 4. – С. 32–40.
14. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озонокислородной смесью // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 157–161.
15. Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate / M.A. Safa, R. Al-Majren, T. Al-Shamary et al. // Fuel. – 2017. – № 194. – P. 123–128.
16. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction / Sh. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian et al. // Energy and fuels. – 2000. – № 14. – P. 1232–1239.
17. Deep desulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques / Mohammad Farhat Ali, Abdullah Al-Malki, Bassam El-Ali et al. // Fuel. – 2006. – № 85. – P. 1354–1363.
18. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels / J.M. Campos-Martin, V.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, J.L.G. Fierro // Journal of chemical technology and biotechnology. – 2010. – V. 85. – № 7. – P. 879–890.
19. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 7. – С. 42–46.
20. Кривцов Е.Б., Головкин А.К. Кинетика окислительного обессеривания дизельной фракции нефти смесью пероксид водорода муравьиная кислота // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 52–58.

Поступила 10.04.2018 г.

## Информация об авторах

**Иовик Ю.А.**, аспирант, инженер-исследователь лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

**Кривцов Е.Б.**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

**Головкин А.К.**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

UDC 665.75:665.666.4:665.652.86

## CHARACTERISTICS OF OXIDATIVE DESULFURIZATION OF VACUUM GAS OIL

Yulia A. Iovik<sup>1</sup>,  
yuaiovik@ipc.tsc.ru

Evgeniy B. Krivtsov<sup>1</sup>,  
john@ipc.tsc.ru

Anatoliy K. Golovko<sup>1</sup>,  
golovko@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Institute of Petroleum Chemistry,  
4, Akademicheskii avenue, Tomsk, 634021, Russia.

**The relevance** of the research is caused by the need to develop the methods that are cheaper than hydrodesulfurization for refining vacuum gas oil.

**The main aim** is to establish concentrating relations of oxidation of VGO sulfur-containing constituents.

**Object** of the research is Novokuibyshevsk oil refinery vacuum gas oil.

**Methods:** oxidation, liquid-adsorption chromatography, thin-layer chromatography, X-ray fluorescence determination of sulfur content, material analysis.

**Results.** The authors have determined the optimal conditions for oxidative desulfurization of vacuum gas oil sulfur compounds: duration 90 min,  $S_0:H_2O_2$  molar ratio 1:5, stirring speed 2500 rpm. The greatest efficiency of adsorption purification from oxidation products of sulfurorganic compounds is achieved at a mass ratio of «silica gel: object of study»=1:1. The influence of oxidant amount and process duration on the yield of oxidative desulfurization products and the sulfur content in them is shown. The authors determined the oxidation basic patterns of sulfur-containing compounds of oils of vacuum gas oil: increasing of oxidation duration and the molar ratio  $S_0:H_2O_2$  does not affect the content of saturated compounds; the yields of mono- and bi-aromatic compounds, the sulfur content in them decreases linearly. With an oxidation time of 30 minutes with increasing molar ratio  $S_0:H_2O_2$ , the yield and sulfur content of tri and polyaromatic compounds increases due to the accumulation of unadsorbed oxidation products of mono- and bi-aromatic sulfur-containing compounds. The increase in the process duration leads to the development of oxidation side reactions of mono- and biaromatic hydrocarbons, the oxidation products of which are segregated in the composition of polyaromatic hydrocarbons. The oxidized sulfur-containing compounds under these conditions are segregated in the resin composition. Changing of asphaltene content is insufficient.

**Key words:**

Vacuum gasoil, oxidative desulfurization, hydrogen peroxide, sulfur compounds, resins, oils.

The research was carried out by the State task, project V.46.2.2. Development of hydrogen-free methods of thermal decomposition of heavy oil and carbonaceous stock components based on the data on their structure, stability and reactivity.

## REFERENCES

1. *Strategiya razvitiya mineralno-syrevooy bazy Rossiiskoy Federatsii do 2030 goda* (proekt) [The development strategy of the mineral resource base of the Russian Federation until 2030]. Available at: [http://mgri-rggru.ru/news/strategiya\\_msb.pdf](http://mgri-rggru.ru/news/strategiya_msb.pdf) (accessed 1 October 2017).
2. Chernyshova E. Modern aspects of oil refining development in Russia. *Drilling and oil*, 2015, no. 5, pp. 4–8. In Rus.
3. Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, 2011, no. 1, pp. 23–42.
4. Bhutto A.W., Abro R., Gao S., Yu G. Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: a review. *Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers*, 2016, vol. 62, pp. 1–14.
5. Zongxuan J., Hongying L., Yongna Z., Can L. Oxidative desulfurization of fuel oils. *Chinese journal of catalyses*, 2011, no. 5, pp. 707–715.
6. Yashnik S.A., Salnikov A.V., Kerzhentsev M.A., Saraev A.A. Effect of the nature of sulfur compounds on their reactivity in the oxidative desulfurization of hydrocarbon fuels with oxygen over a modified CuZnAlO catalyst. *Kinetics and Catalysis*, 2017, vol. 58, no. 1, pp. 58–72.
7. Guoxian Yu, Shanxiang Lu, Hui Chen, Zhongnan Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid. *Energy and fuels*, 2005, no. 19, pp. 447–452.
8. Lu L., Cheng Sh., Gao J., Gao G., He M. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the present of  $H_2O_2$ . *Energy and fuels*, 2007, no. 21, pp. 383–384.
9. Rakhmanov E.V., Domashkin A.A., Myltykbaeva Z.K., Kairbekov Z. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydro-treated vacuum gas oil and diesel fraction. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 8, pp. 742–744.
10. Yasuhiro Shiraishi, Takayuki Hirai. Desulfurization of vacuum gas oil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Energy and fuels*, 2004, vol. 18, no. 1, pp. 37–40.
11. Zhao H., Baker G.A., Zhang Q. Design rules of ionic liquids tasked for highly efficient fuel desulfurization by mild oxidative extraction. *Fuel*, 2017, no. 189, pp. 334–339.
12. Sy Choi A.E., Roces S., Dugos N., Wan M.-W. Oxidation by  $H_2O_2$  of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, 2016, no. 180, pp. 127–136.
13. Anisomov A.V., Tarakanova A.V. Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 6, pp. 1264–1273.
14. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction of oil with a ozone-oxygen mixture. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 321, no. 3, pp. 157–161. In Rus.



15. Safa M.A., Al-Majren R., Al-Shamary T. Removal of sulfone compounds formed in oxidative desulfurization of middle distillate. *Fuel*, 2017, no. 194, pp. 123–128.
16. Otsuki Sh., Nonaka T., Takashima N., Qian W. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy and fuels*, 2000, no. 14, pp. 1232–1239.
17. Mohammad Farhat Ali, Abdullah Al-Malki, Bassam El-Ali. Deep desulfurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques. *Fuel*, 2006, no. 85, pp. 1354–1363.
18. Campos-Martin J.M., Capel-Sanchez V.C., Perez-Presas P., Fierro J.L.G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 2010, vol. 85, no. 7, pp. 879–890.
19. Kharlampidi Kh.E. Sulfur-organic oil compounds. Refining and modification methods. *Soros Education Journal*, 2000, vol. 6, no. 7, pp. 42–46. In Rus.
20. Krivtsov E.B., Golovko A.K. The kinetics of oxidative desulfurization of diesel fraction with a hydrogen peroxide-formic acid mixture. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 51–57.

*Received: 10 April 2018.*

#### Information about the authors

**Yulia A. Iovik**, postgraduate, engineer-researcher, Institute of Petroleum Chemistry.

**Evgeniy B. Krivtsov**, Cand. Sc., scientific researcher, Institute of Petroleum Chemistry.

**Anatoliy K. Golovko**, Dr. Sc., head of laboratory, professor, Institute of Petroleum Chemistry.