

Другие технологические условия при алкилировании смесью пропилена с бутиленами близки к условиям алкилирования бутиленами [2].

Одними из способов уменьшения негативного влияния пропилена на качество алкилата - является повышение объёмного соотношения изобутан/олефины в сырье, путем увеличения расхода изобутановой фракции.

Численные исследования показали, что при увеличении содержания пропилена, октановое число алкилата снижается (табл. 2).

Таблица 2

Влияние отношения изобутан/олефины на октановое число алкилата при различной концентрации пропилена в сырье

Концентрация пропилена в сырье, % масс.	Отношение изобутан/олефины	ОЧИ алкилата	ОЧМ алкилата
0,05	10:1	96,04	91,87
	11:1	96,43	92,42
	12:1	96,55	92,81
	13:1	96,57	93,09
0,10	10:1	96,01	91,73
	11:1	96,23	92,26
	12:1	96,32	92,65
	13:1	96,35	92,92
0,30	10:1	95,29	91,21
	11:1	95,49	91,71
	12:1	95,56	92,05
	13:1	95,54	92,27

Таким образом, повышение отношения изобутан/олефины позволяет снизить негативное влияние пропилена на качество алкилата. Однако, для того чтобы использовать пропилен в качестве сырья наряду с бутиленами необходимо решить следующие технологические задачи: обеспечить дополнительный отвод тепла в связи с более высоким значением теплоты реакции алкилирования пропилена, увеличить расход серной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-5019.2016.8.

Литература

1. Дмитриченко О.И. [и др.]. Алкилат – идеальный компонент современных автомобильных бензинов// Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – Вып. 7. – С. 18-19: 2 рис. – ISSN 0233-5727.
3. Дорогочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г. Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. – М.: Химия, 1970– 216 с.
4. Технологический регламент установки сернокислотного алкилирования 25/12, ОАО «Газпромнефть-Омский НПЗ», ТР-2-009-213-14.
5. Nurmakanova A.E., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Dolganov I.A., Boychenko S.S., Procedia Chemistry, 2015 ,Volume 15, Pages 54-64.

ВЛИЯНИЕ НАНОРЕАГЕНТОВ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ТЕРМО И КАТКРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Н. В. Брославский¹, М. А. Морозов², С. П. Журавков³

Научный руководитель, старший научный сотрудник Т. А. Федущак

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Во всей структуре нефтеперерабатывающей индустрии, каталитический крекинг является - одним из наиболее важных процессов для вторичного облагораживания сырой нефти, в силу его хорошей адаптивности к сырью, сравнительно мягким эксплуатационным условиям и выходу продуктов с высокой добавленной стоимостью. В соответствии с материальным балансом термолиза [1] в 2011 году, общемировая мощность нефтеперерабатывающей промышленности была свыше 88 миллионов баррелей в день, из которых на установки каталитического крекинга приходилось почти 14.7 миллионов баррелей в день. При этом каткрекинг предоставляет около 45% мирового рынка бензина, а также вносит большой вклад в мировые рынки дизельного топлива. В условиях повышения в добываемой нефти доли тяжелого сырья, задача повышения выхода светлых фракций в ходе нефтепереработки приобретает особую значимость. Как известно, катализатор является одним из ключевых факторов для процесса каткрекинга, и различные катализаторы могут иметь значительные отличия по селективности продуктов и

степени конверсии сырья. А значит, замена катализатора в каткрекинге является наиболее экономичным и эффективным способом для получения на установках каткрекинга лучшего распределения продуктов [2-5].

Целью данной работы являлось исследование влияния твердофазных нанореагентов, в сочетании с физическими методами воздействия, на активирование НДС гудрона и фракции (дизель + газойль), в процессе их термо и каткрекинга.

Эксперименты выполнены на фракции (дизель + газойль) Калининградского НПЗ (соотношение ~ 50+50; плотность 0,858 г/см³) и на гудроне Новокуйбышевского НПЗ (плотность 0,987 г/см). В качестве нанореагентов использовали детонационный наноалмаз (НА), газофазный нанопорошок железа в пироуглеродной оболочке, Fe (C), наноразмерный дисульфид молибдена (MoS₂), полученный твердофазным способом в вертикальной вибрационной мельнице, из молибденита. Нанореагенты вводили в нефтяные образцы в условиях наложения ультразвукового воздействия (при частоте 22кГц), или в сочетании с постоянным магнитным полем (0,3 Тл). Крекинг образцов выполняли в реакторах-автоклавах объемом 10 см³ в периодическом режиме, в инертной среде аргона; продолжительность выдерживания автоклава при температуре 450 °С составляла 120 минут. Навеску каталитических добавок варьировали в интервале 0,1-0,5г. Эффективность действия добавок оценивали по количеству и составу светлых фракций в продуктах. После проведения термолитиза образцов, составляли материальный баланс продуктов по их агрегатному состоянию: газ, жидкость, твердые (кокс). Фракционный состав жидких продуктов определяли методом ДТА в инертной среде в диапазоне температур 20-600 °С.

Как следует из гистограмм материального баланса, приведенных на рис. 1, газовые продукты, образовавшиеся при термолитизе образцов (дизель+газойль; образец 1), присутствуют в количестве 17-20 %. В несколько большем диапазоне изменяется выход жидких продуктов (27-35 %; рис.1). Влияние условий термолитиза (рис.2) более явно отражается на фракционном составе жидких продуктов образца 1. Доля бензиновой фракции в жидких продуктах составляет 50-75 %. На образование бензиновых фракций в большей мере оказывает влияние система T+Y3+(НА+MoS₂). Гистограмма на рис.2 позволяет сделать вывод о том, что в исследованных условиях, бензин преимущественным образом образуется из газойля и в меньшей мере – из дизельной фракции исходного образца 1. В отличие от простого термокрекинга (Т), предварительная УЗ-обработка образца 1, а также его сочетание с каталитической системой (НА+MoS₂), способствуют повышению содержания бензиновой фракции в жидких продуктах термолитиза (60, 65, 75 % соответственно, рис.2). Аналогичным образом можно интерпретировать результаты, полученные на гудроне. По сравнению с результатами по термолитизу образца 1, выход кокса на гудроне ниже, а жидких фракций на 20 % выше (для варианта его предварительной УЗ-обработки; рис.3).

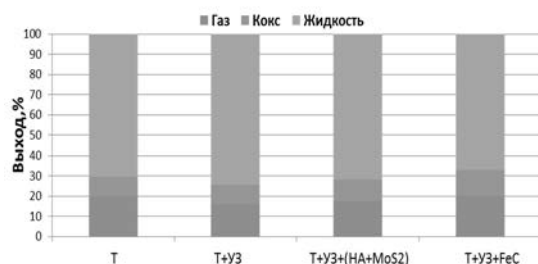


Рис.1. Материальный баланс термолитиза (дизель+газойль; образец 1)

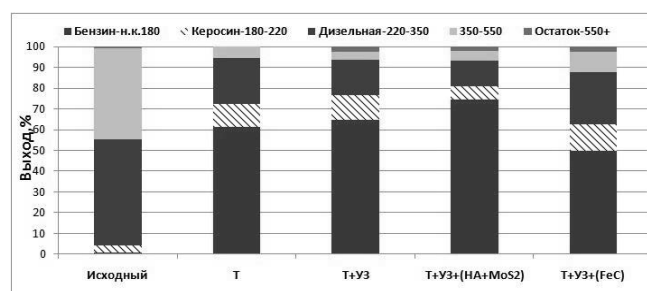


Рис.2. Фракционный состав жидких фракций, полученных в ходе термо и каткрекинга образца 1

Фракционный состав жидких продуктов для образцов данного ряда, представлен, главным образом, бензиновой фракцией, которая (как следует из сравнения с составом собственно гудрона, рис. 4) образуется из газойлевой фракции образца.

Интересно также сравнить результаты выполненных экспериментов с литературными сведениями, которые касаются инициированного термолитиза того же гудрона [6]. Фракционный состав продуктов крекинга гудрона Новокуйбышевского НПЗ, полученных в аналогичных экспериментальных условиях (450°С; 2ч), но в присутствии инициаторов, свидетельствует об увеличении содержания фракций с температурой начала кипения 200 °С, лишь на 9,46 % масс. Реализация термо и каткрекинга гудрона в условиях, использованных в данной работе, обеспечила повышение вклада бензиновой фракции на 50-60 % (фракция до 180 °С).

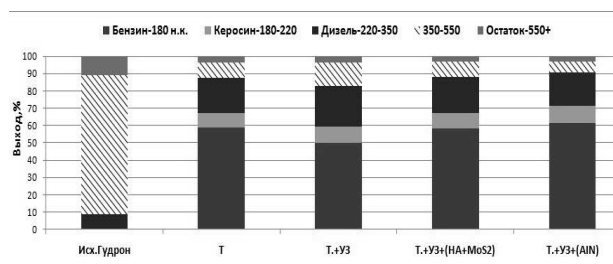
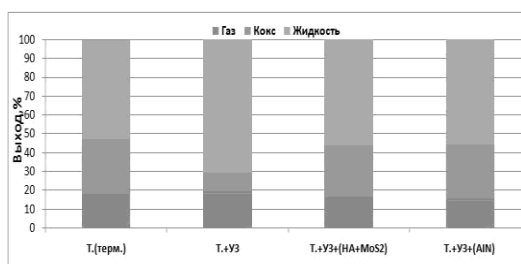


Рис. 3. Материальный баланс термолиза гудрона

Рис. 4. Фракционный состав жидких фракций полученных в ходе термо и каткрекинга гудрона

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, для более легкого образца 1 (дизель + газойль), сонохимическая обработка в сочетании с нанореагентами, проявляет отклик в виде изменения фракционного состава жидких продуктов, и увеличения в них бензиновой фракции. В то же время, отклик на аналогичные воздействия гудрона, отражается в изменении материального баланса продуктов, в частности, за счет снижения присутствующего в продукте (Т+УЗ) количества кокса (рис.3), полученного при ультразвуковой обработке гудрона. В работе также обсуждаются вопросы компонентного состава газовых фракций, влияния магнитного поля, возможные механизмы термokatалитических превращений, пути интенсификации воздействия на НДС.

Литература

1. Kai Xiong, Chunxi Lu, Zhifeng Wang, Xionghou Gao. Kinetic study of catalytic cracking of heavy oil over an in-situ crystallized catalyst//Fuel. – 2015. – № 142 – P.65
2. M.J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramirez. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst//Catalysis Today. – 2014 – №220-222 – P.274-294
3. M.J. Angeles, C. Leyva, J. Ancheyta, S. Ramirez. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst//Catalysis Today. – 2014. – №220 – P.274.
4. Hugo Ortiz-Moreno, Jorge Ramirez, Felipe Sanchez-Minero. Hydrocracking of Maya crude oil in a slurry-phase batch reactor//Fuel. – 2014 – №130 – P.263-272
5. Young Gul Hura, Min-Sung Kim, Dae-Won Lee. Hydrocracking of vacuum residue into lighter fuel oils using nanosheet-structured WS₂ catalyst//Fuel. – 2014 – №137 – P.237-244.
6. Ю.О. Карпов, Е.Б. Кривцов, А.К. Головки. Влияние условий крекинга на состав продуктов высокосернистого вакуумного газойля//Фундаментальные исследования. – 2014. – №9 – С.752.

МИКРО И МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЕ ЦЕОЛИТЫ Y В СИНТЕЗЕ ОЛИГОМЕРОВ ДЕЦЕНА-ОСНОВЫ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ МАСЕЛ

С. В. Бубенов¹, В. Р. Бикбаева², Н. Г. Григорьева¹

¹Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа

²Уфимский Государственный Нефтяной Технический университет, г. Уфа

Смазочные материалы играют ключевую роль в безопасной и надежной работе современной техники. Современные смазочные масла производят на нефтяной и синтетической основе. Основные преимущества синтетических масел перед нефтяными - их высокая термоокислительная стабильность, улучшенная смазочная способность, меньшая испаряемость при работе в двигателях, более пологая вязкостно-температурная кривая. Среди синтетических наиболее востребованными являются - поли-α-олефиновые масла, которые обладают наилучшим сочетанием физико-химических свойств [1]. Важным свойством поли-α-олефинов (ПАО) является низкая температура застывания (-70 - -80°C), что особенно актуально при работе в условиях Крайнего Севера.

Промышленное производство ПАО включает стадии олигомеризации α-олефинов C₈-C₁₄, гидрирование полученных олигомеров и их разделение на фракции [1]. Традиционными кислотными катализаторами процессов катионной олигомеризации являются - комплексы хлорида алюминия или фторида бора. Применение указанных катализаторов приводит к многостадийности процессов, образованию отходов и побочных продуктов, высокой коррозионной опасности и токсичности, и в итоге к увеличению затрат на производство.

Поэтому во всем мире ведется поиск и разработка новых, эффективных способов олигомеризации олефинов, позволяющих решить существующие технологические и экологические проблемы.

Цель данной работы - разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации децена-1 в присутствии цеолитных катализаторов с микропористой и комбинированной микро- мезопористой структурой.

Методы исследования. В качестве микропористого катализатора исследовали цеолит H-Y, микро-мезопористый-гранулированный без связующих веществ цеолит H-Y-МММ, в пористой структуре которого сочетается микропористая структура самого цеолита Y и мезопоры (а также макропоры), сформировавшиеся между сростками кристаллов цеолита [2]. Фазовый состав цеолитов охарактеризован с помощью рентгенофазового анализа; пористая структура - методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и