

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

И.В. Зырянова, Г.Ю. Назарова

Научный руководитель – доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Актуальность углубления переработки нефти всё более возрастает в связи с возрастанием спроса, со снижением прироста добычи нефти, увеличением затрат на добычу и транспортировку. Ограниченность запасов «традиционной нефти» ведёт к необходимости вовлечения в переработку тяжёлых и битумных нефтей [1,2].

Повышение эффективности переработки тяжёлых нефтяных остатков в светлые нефтепродукты на сегодняшний день является важной задачей [3]. С целью её решения в структуру переработки вводится процесс гидрокрекинга вакуумных газойлей, который, являясь вторичным процессом, позволяет выпускать широкий ассортимент продуктов. Заключается он в переработке легких и тяжелых дистиллятов первичной переработки в смеси с водородосодержащим газом на комплексных катализаторах.

Увеличение глубины переработки нефти, повышение качества выпускаемых нефтепродуктов, а также вовлечение в нефтепереработку всё более тяжелой и высокосернистой нефти обуславливает рост мощностей гидрокрекинга [4]. Продуктами гидрокрекинга вакуумного газойля по фракционному составу являются: углеводородный газ, бензиновая, керосиновая и дизельная фракции и остаток гидрокрекинга (фракция с началом кипения выше 360°C). Одним из основных направлений процесса является производство керосиновой и дизельной фракции.

Выход продуктов и их свойства зависят от состава сырья, условий проведения процесса гидрокрекинга и используемых катализаторов. В полученных гидрокрекингом керосиновой и дизельной фракциях наблюдается низкое содержание серы. Кроме того, керосиновая фракция характеризуется большим значением высоты некоптящего пламени, а дизельная фракция – высоким цетановым числом. Таким образом, керосиновая и дизельная фракции удовлетворяют практически всем требованиям, предъявляемым к товарным продуктам, что делает их наиболее ценными продуктами гидрокрекинга [5].

Типичным сырьем для гидрокрекинга является вакуумный газойль, получаемый вакуумной дистилляцией мазута. Вакуумный газойль при комнатной температуре представляет собой вязкую массу темно-коричневого цвета с зеленоватым оттенком плотностью более 0,9 г/см³, имеет температуру начала кипения около 360°C, а температуру конца кипения около 540°C что соответствует углеводородам C₁₆-C₅₀. С химической точки зрения вакуумный газойль представляет собой сложнейшую смесь различных углеводородов и гетероциклических соединений серы и азота, в силу этого традиционные аналитические методики не позволяют получить детальную информацию о его составе [4].

В процессе гидрокрекинга происходят следующие превращения:

- гидроочистка – из сырья удаляются серо- и азотсодержащие соединений;
- расщепление тяжелых молекул углеводородов на более мелкие;
- насыщение водородом непредельных углеводородов.

Целью работы является определение группового состава вакуумного газойля.

В основу методики положен ускоренный адсорбционный метод определения группового углеводородного состава нефтяных фракций. Однако оптимальные условия адсорбционного разделения изменены применительно к анализу широких фракций нефтей, содержащих значительные количества высокомолекулярных ароматических и смолистых компонентов.

Десорбцией при помощи растворителей с различной полярностью последовательно выделены следующие фракции:

Парафиново-нафтеновые углеводороды – G_п;
Ароматические углеводороды (моно- и бициклические, включающие нафтенно-ароматические структуры) – G_а;

Полициклические ароматические углеводороды (бензолные смолы); спиртобензолные смолы – G_{см};

Порядок расчета [6]: Содержание каждого компонента, вес. %:

$$G = \frac{100 \cdot a}{A} \quad (1)$$

где a – масса определяемого компонента, г;

A – масса навески, г.

Допустимые расхождения (относительно среднего арифметического) при определении содержания групповых компонентов составляют $\pm 10\%$.

В ходе эксперимента были исследованы образцы сырья 1 и 2 линии установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля для следующих дат: 11.03.17., 21.03.17., 31.03.17., 10.04.17., 20.04.17., 30.04.17.

Результаты расчетов приведены в таблицах 1 и 2.

Среднее содержание вес. %: парафины+нафтены составляет 63,08; для ароматики – 29,00; для смол – 7,92.

По полученным данным видно, что сырье 1 и 2 линии слабо различается по составу. Так в сырье линии 1 содержится на 0,69 вес. % больше, чем в сырье линии 2. В сырье линии 2 больше: на 0,60 вес.% ароматических соединений; на 0,09 вес.% смол.

Состав сырья непосредственно влияет на качество и выход продуктов, а также на процессы коксообразования на катализаторе. Коксообразование зависит от реакций конденсации. Конденсация ароматических ядер дает полициклические ароматические углеводороды высокого молекулярного веса. Большое содержание смол

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

приводит к увеличенному коксообразованию на катализаторе, что вызывает понижение производительности установки.

Таблица 1

Групповой состав сырья линии 1

	11.03.17	21.03.17	31.03.17	10.04.17	20.04.17	30.04.17
Гп, вес. %	62,88	61,96	62,38	62,86	62,48	62,27
GA, вес. %	29,44	30,46	28,58	29,23	28,60	29,85
Gcm, вес. %	7,68	7,57	9,04	7,87	7,92	7,88
Сумма, вес. %	100	100	100	100	100	100

Среднее содержание вес. %: парафины+нафтены составляет 62,39; для ароматики – 29,60; для смол – 8,01.

Таблица 2

Групповой состав сырья линии 2

	11.03.17	21.03.17	31.03.17	10.04.17	20.04.17	30.04.17
Гп, вес. %	64,66	62,11	63,07	62,67	61,71	61,25
GA, вес. %	27,38	27,92	29,78	30,30	29,57	30,48
Gcm, вес. %	7,96	7,97	7,14	7,03	8,73	8,27
Сумма, вес. %	100	100	100	100	100	100

Таким образом, исследование состава сырья процесса гидрокрекинга (вакуумного газойля) в дальнейшем будут использованы для разработки формализованной схемы превращений углеводородов в процессе гидрокрекинга, которая станет основой математической модели, применимой для оптимизации, контроля катализатора и повышения эффективности процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Литература

1. Мальцева А.Г., Гарифуллина Э.В. Технологии глубокой переработки нефти: каталитический крекинг и гидрокрекинг // Научный электронный архив. URL: <http://www.econf.rae.ru/pdf/2014/12/3971.pdf> (дата обращения: 18.01.2018).
2. Францина Е.В., Белинская Н.С., Луценко А.В., Майлин М.В., Афанасьева Д.А. Влияние технологических параметров процесса каталитической депарафинизации среднестиллятных фракций на его эффективность // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – №11. – С. 25-31.
3. Францина Е.В., Афанасьева Д.А., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Белинская Н.С. Прогнозирование увеличения сырьевой базы процесса каталитической депарафинизации методом математического моделирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017 – №. 3. – С. 33-41.
4. Дик П.П. NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: Дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 2017 г. – 136 с.
5. Дик П.П. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/AAC-Al₂O₃ катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17. – № 5. – С. 359-372.
6. Богомолов А.И., Темяко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие). – Л.: Недра, 1984. – с. 153-156.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В
ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Е.Р. Кислицкая

Научный руководитель – доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Изначально нефть в своем составе содержит значительное количество соединений серы, азота и кислорода. На стадии первичной переработки, когда нефть разделяют на фракции, эти соединения переходят в нефтяные дистилляты.

В нефтепродуктах встречаются сернистые соединения следующих классов [1]:

1. Меркаптаны (RSH)
2. Сульфиды (RSR)
3. Дисульфиды (RSSR)
4. Тиофены

Повышенное содержание данных веществ оказывает негативное воздействие на аппаратуру, вызывая ее коррозию, повышает токсичность топлива тем самым, снижая его качество [2]. Также серо-, кислород- и азотосодержащие соединения негативно влияют на дальнейший стадии переработки, отравляя катализаторы, ухудшая качество и выход целевых продуктов