

С использованием метода химической деструкции, установлено, что в составе асфальтенов мазута Усинской нефти присутствуют соединения, связанные между собой или с полициклическим ядром их макромолекул через сульфидные и эфирные мостики. Химическую деструкцию проводили по методике [65].

Выход продуктов деструкции растворенных в гексане равен 24,1%, что значительно больше, чем выход растворимых продуктов деструкции эфирных связей 9,6%, все это свидетельствует о том, что доля «серосвязанных» фрагментов выше доли фрагментов, содержащих эфирные связи.

По данным ГХ-МС анализа мы можем наблюдать, что в растворимых продуктах химической деструкции сульфидных и эфирных связей присутствуют алканы, изо-алканы, циклогексаны, а в продуктах деструкции сульфидных связей дополнительно установлены алкилбензолы, алкилтолуолы, алкилкселолы, фенилаканы, фенантроны, метилое эфиры.

Алканы нормального строения (m/z 57) в эфиросвязанных фрагментах представлены гомологами C_{16} - C_{26} . Циклопентаны (m/z 68,69) состоят из ряда C_{10} - C_{16} . В продуктах разрушения сульфидных мостиков алканы представлены гомологическим рядом C_{10} - C_{16} *n*-алканов и изоалканов C_{10} - C_{16} . Среди нафтенов присутствуют циклопентаны C_{10} - C_{16} и циклогексаны C_{15} - C_{33} (m/z 82,83). В составе моноциклических АУ продуктов деструкции сульфидных связей в молекулах смолистых веществ идентифицированы *n*-алкилбензолы C_{17} - C_{19} (m/z 91, 92), фенилалканы C_{15} - C_{20} (m/z 91) с различным положением фенильного заместителя в алкильной цепи, би- (m/z 105), три- (m/z 119) и тетраалкилзамещенные бензолы (m/z 133), представленные, соответственно, алкилтолуолами C_{16} - C_{19} , алкилксилолами C_{17} - C_{19} . Из этого можно сделать вывод, что в «серо» и «эфиросвязанных» фрагментах смол и асфальтенов присутствуют соединения основными представителями, которых являются нормальные алканы, моно-, би-, три- ароматические углеводороды, метиловые эфиры алифатических кислот, алифатические спирты. Сравнительный анализ идентифицированных соединений показал, что основная их часть связана через сульфидные мостики. Это может быть связано с тем, что большая часть эфирных мостиков разрушилась уже на стадии получения мазута, так как в основном находятся в периферии. А сульфидные связи защиты в ядре, поэтому разрушить их сложнее. Так же выявлено, что в структуре асфальтенов присутствуют фрагменты, связанные эфирными и сульфидными группами. Основными фрагментами, связанными посредством алифатических связей углерод-сера и углерод-кислород, являются алифатические, ароматические и гетероорганические соединения. Методом ГХ-МС определено, что во фрагментах асфальтенов присутствуют соединения связанные с ядром с их молекулы эфирными и сульфидными группами. Основными представителями являются нормальные и разветвленные алканы, моно- и полициклоалканы, моно-, би-, три- ароматические углеводороды.

Литература

1. Головки А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. // Геология и геофизика. – 2012. – Т. 53. – № 12. – С. 1786–1795.
2. Гринько А.А. Серосодержащие структурные фрагменты смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти: дис. канд. хим. наук / Учреждение Российской академии наук ИХН СО РАН. Томск, 2011. 177 с.
3. Сергун В.П., Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 13–18.
4. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука 1979. – 269 с.
5. Чешкова Т.В., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 8. – С. 6–15.
6. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F. et al. // Energy and Fuels. – 1999. – V.13. – № 2. – P. 207.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА К.А. Баклашкина

Научные руководители: доцент М.А. Самборская, инженер К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Серосодержащие соединения в составе дизельной фракции негативно сказываются на качестве топлива, поэтому их количество строго регламентируется. Они представлены меркаптанами, алкилсульфидами, тиоцикланами и производными тиофена. Серосодержащие соединения оказывают масштабное загрязняющее действие на окружающую среду, вызывают коррозию металлических частей, способствуют отравлению катализаторов в процессе обогащения топлива, а также ведут к разрушению каталитических нейтрализаторов, поэтому приоритетной задачей в процессе переработки является удаление серосодержащих соединений из нефтепродуктов. Снижение содержания серосодержащих соединений в топливе ведет к общему уменьшению выбросов диоксида серы, вызывающих раздражение слизистых оболочек дыхательных органов и образование кислотных дождей

Основным процессом, направленным на снижение содержания соединений серы, является каталитическая гидроочистка. Так же в ходе данного процесса происходит снижение содержания полициклоароматических аренов и соединений, содержащих азот и кислород. Полициклические арены влияют на работу двигателя, изменяя приемистость и дымность [3]. Азотсодержащие соединения отравляют катализатор в процессе обогащения дизельных фракций.

На территории Российской Федерации с 1 января 2017 года разрешен выпуск дизельного топлива только 5-го класса экологической опасности. Показатели качества декларируются на соответствие Техническому регламенту Таможенного союза (ТР ТС 013/2011 от 18.10.2011 №826) [2].

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

Производство дизельного топлива в соответствии с требованиями современных европейских экологических стандартов на отечественных нефтеперерабатывающих заводах возможно только после модернизации действующих установок гидроочистки дизельного топлива.

Увеличить степень десульфурзации возможно тремя путями: 1) произвести модернизацию действующих установок гидроочистки; 2) использовать высокоэффективные катализаторы; 3) ввести дополнительный блок десульфурации. Конверсия серосодержащих соединений происходит в таких процессах, как окислительное обессеривание, адсорбция, экстракция, озонирование, ультразвуковое воздействие. Перспективным методом десульфурации является процесс окислительного обессеривания [1]. Наибольшей популярностью в качестве окислительного агента пользуется пероксид водорода, так как он является дешевым, не загрязняющим окружающую среду и коммерчески доступным. Данный процесс протекает при атмосферном давлении и температуре до 100°C, с высокой конверсией ароматических соединений и без использования водорода. Основной недостаток – протекание процесса в жидкой фазе. При разделении продуктов реакции происходит незначительное снижение содержания дизельного топлива, в связи с тем, что отделяемый комплекс содержит окисленные серосодержащие углеводороды.

В связи с этим особую актуальность приобретает поиск инновационных методов десульфурации или высокоэффективных катализаторов для гидрогенизационных процессов. Поэтому целью данной работы стало произвести сравнительный анализ технологии процесса гидроочистки и окислительного обессеривания.

В качестве объектов для исследования были выбраны три образца прямогонной дизельной фракции с разным содержанием серы: 1,730 %масс., 0,243%масс., 0,074 %масс. Для исходных образцов были определены содержание общей серы, общего азота и групповой углеводородный состав. Затем образцы подверглись окислительному обессериванию, параметры процесса окисления: мольное соотношение $S_{\text{общ}}:H_2O_2=1:15$, мольное соотношение $H_2O_2:HCOOH=3:4$, скорость вращения мешалки в реакторе= 2100 об/мин. Далее исходные образцы и образцы после окислительного обессеривания подверглись процессу гидроочистки. Процесс проводился на лабораторной каталитической установке, условия были выбраны приближенными к промышленным: объемная скорость потока жидкого сырья 0,05 мл/мин, давление 3,3 МПа, соотношение водород/сырье = 600/1, температура 350°C. Гидроочистку проводили на катализаторе ГКД-202. Объем реактора равен 10 см³.

Экспериментальные исследования показали, что процесс окислительного обессеривания может быть, как альтернативой, так и дополнением к процессу гидроочистки (табл.1). Окислительное обессеривание позволяет удалить более чем 86% мас. соединений серы, гидроочистка более чем 71%, при совмещении процесса окислительного обессеривания с гидроочисткой степень конверсии более чем 87%. Наибольшая степень извлечения наблюдается для образца №1 и для всех трех образцов при совмещении процессов гидроочистки и окислительного обессеривания. Например: у образца №1 после окислительного обессеривания содержание серы снижается в 8,7 раза, после гидроочистки в 9 раз, при совмещении процессов в 23 раза. Изменение содержание серы отражено в таблице 1.

Таблица 1

Изменение содержания общего серы (% масс.)

Образец	Исходное содержание	После окислительного обессеривания	После гидроочистки	После совмещения
1	1,730	0,200	0,193	0,074
2	0,243	0,035	0,070	0,019
3	0,074	0,051	0,013	0,009

В связи с тем, что азот отравляет каталитические центры катализатора в ходе проведения процесса гидроочистки, снижение его содержания в предшествующих процессах положительно скажется на сроке службы катализатора.

Также было определено содержание азота с помощью элементного анализатора Vario EL Cube (Германия). Результаты представлены в таблице 2. Можно обратить внимание, что содержание азота снижается больше при совмещении процессов. Наибольшее исходное содержание азота в образце №2, также степень конверсии азота для этого образца выше. Для образца №1 степень деазотирования при окислительном обессеривании составляет 27,9 %масс., при гидроочистке 26,4 %масс., при совмещении 62,1 %масс. Для образца №2 степень деазотирования при окислительном обессеривании составляет 30,4% масс., при гидроочистке 62,2 %масс., при совмещении 68,0%масс. Для образца №3 степень деазотирования при окислительном обессеривании составляет 21,8 %масс., при гидроочистке 32,2 %масс., при совмещении 58,9 %масс.

Таблица 2

Изменение содержания общего азота (% масс.)

Образец	Исходное содержание	После окислительного обессеривания	После гидроочистки	После совмещения
№1	0,5427	0,3911	0,3996	0,2057
№2	0,5612	0,3908	0,2121	0,1798
№3	0,5525	0,4321	0,3746	0,2271

В процессе окислительного обессеривания протекают реакции деструктуризации полиароматических соединений и гидрирования углеводородов, в связи с этим возрастает количество насыщенных углеводородов. Результаты определения группового углеводородного состава представлены в таблице 3.

Для образца с содержанием серы 1,73 %масс. полиароматических соединений после окислительного обессеривания снижается на 1%масс., при проведении гидроочистки на 0,48 %масс., а при совмещении процессов на 1,14 %масс. Для образца с содержанием общей серы 0,243 %масс. количество полиароматических соединений после окислительного обессеривания снижается на 2,74 %масс. соответственно, при гидроочистке на 6,76 %масс, при совмещении на 7,47 %масс. Для образца с наименьшим содержанием серы наблюдается снижение содержания полиароматических соединений после окислительного обессеривания на 0,87 %масс., после гидроочистки на 4,53 %масс., после совмещения на 4,56 %масс.

Таблица 3

Изменение содержания полиароматических углеводов (%масс.)

Образец	Исходное содержание	После окислительного обессеривания	После гидроочистки	После совмещения
№1	10,60	9,60	10,12	9,46
№2	37,43	34,69	30,67	29,96
№3	31,85	30,98	27,32	27,29

Выводы

В данной работе показана эффективность процесса окислительного обессеривания. Данный негидрогенизационный процесс позволяет перерабатывать газойль каталитического крекинга в дизельное топливо, соответствующее экологическим требованиям.

Окисление дизельной фракции при помощи смеси пероксида водорода и муравьиной кислоты позволяет в достаточной мере удалять содержащиеся во фракции сернистые соединения. Показано, что степень конверсии серы составляет до 92% масс. Окисление фракции приводит к преимущественному окислению сернистых соединений и ароматических углеводов.

В данной работе было установлено, что в ходе процесса окислительного обессеривания протекают реакции деазотирования. Наибольшая степень конверсии азота для образца №1, она составляет 30,4 %масс. По мере снижения содержания серы и азота в исходном образце снижается степень конверсии. При совмещении процесса окислительного обессеривания и гидроочистки степень деазотирования достигает 68% масс.

Экспериментально выяснено, что конверсия серы и азота при совмещении процесса гидроочистки с окислительным обессериванием гораздо выше, чем при проведении гидроочистки и окислительного обессеривания по-отдельности, что подтверждает эффективность совмещения процессов.

Литература

1. Pawelec B. et al. Toward near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catalysis Science & Technology. – 2011. – № 1. – P. 23-42.
2. Булгаков С.В. Особенности производства гидроочищенного дизельного топлива стандарта ЕВРО – 5 // Современные автомобильные материалы и технологии (САМИТ – 2017). URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=30530713> (дата обращения 20.02.2018).
3. Основы эффективного использования энергоресурсов: теория и практика/ под ред. В. Л. Ганжа. – Минск: Белорусская наука, 2007. – 450 с.

МОНИТОРИНГ РАБОТЫ УСТАНОВКИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

А.В. Беккер, А.Е. Нурмаканова, И.О. Долганова

Научный руководитель - профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Повышение эффективности действующих промышленных производств достигается, в основном, за счет внедрения прогрессивных технологий или снижения издержек действующего производства. Для любого химического, а, в частности, нефтехимического производства огромную роль играет технологический режим работы для любой установки и качество исходного сырья, соответственно, достичь повышения эффективности производства возможно за счет оптимизация режима и контроля качества сырья на входе.

Для процесса алкилирования изобутана олефинами исходным сырьем являются бутан-бутиленовая фракция, изобутан и серная кислота, используемая в качестве катализатора. Концентрация кислоты оказывает различное влияние на качество алкилата, в зависимости от эффективности перемешивания в реакторе и содержания воды в кислоте. Вода в реактор поступает вместе с исходным сырьем, а также образуется в ходе побочных реакций. В сернокислотном алкилировании лучшее качество и высокий выход алкилата получают при концентрации кислоты 93-95% моногидрата, 12% воды, а остальная часть - углеводородные разбавители.

Содержание воды в кислоте снижает его каталитическую активность примерно в 3-5 раз больше, чем углеводородные разбавители, таким образом, 88% кислота, содержащей 5% воды гораздо менее эффективна, чем катализатор, такой же концентрации кислоты, содержащей 2% воды [1].

В реакции алкилирования, стехиометрическое соотношение изобутан:олефины - 1:1, несмотря на это, в реакционной смеси необходимо постоянно поддерживать избыток изобутана. Избыток изобутана позволяет подавить побочные реакции процесса – полимеризации и деалкилирования. Соотношение изобутана - олефины обычно составляет от 7:1 до 12:1 (объемных). Повышение избытка изобутана более 12:1 неэффективно и