

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

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

практически не влияет на результат процесса, но при этом, увеличиваются эксплуатационные расходы на циркуляцию и охлаждение изобутана.

Для определения влияния состава сырья на качество целевого продукта, проведен мониторинг действующей установки алкилирования. Результаты мониторинга представлены на рисунках 1,2.

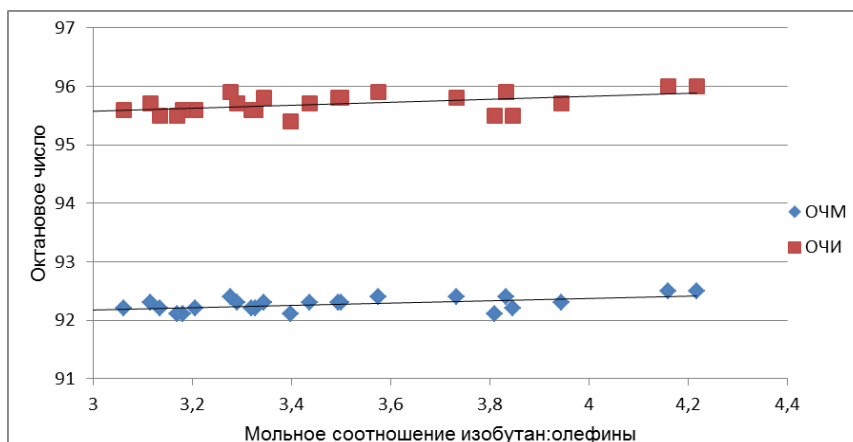


Рис. 1 Зависимость ОЧИ и ОЧМ от мольного соотношения изобутан:олефины (экспериментальные данные)

На рисунке 1 отображена зависимость октанового числа по моторному методу (ОЧМ) и октанового числа по исследовательскому методу (ОЧИ) от объемного соотношения изобутан:олефины.

Данные из графика подтверждают зависимость, описанную выше, избыток изобутана положительно сказывается на ОЧИ и ОЧМ, однако, учитывая постоянно изменяющиеся концентрации изобутана и олефинов во входных потоках, на рисунке 2 также приводится зависимость ОЧИ и ОЧМ от мольного соотношения изобутан : олефины.

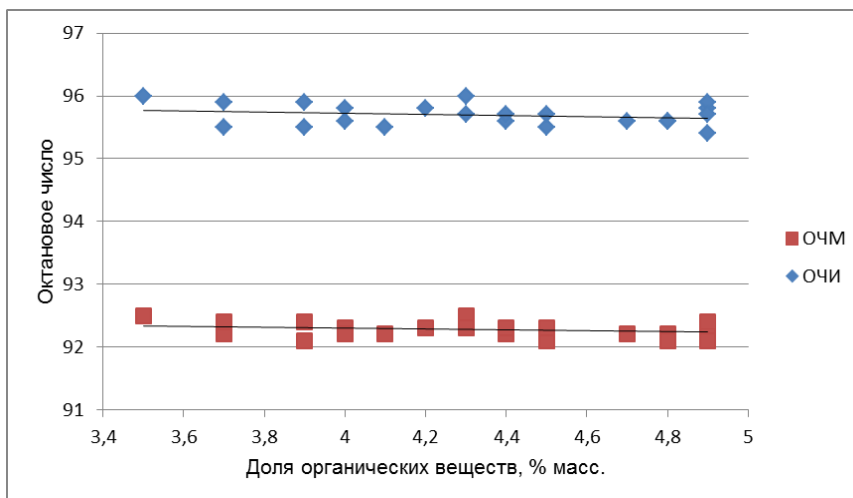


Рис. 2 Зависимость ОЧИ и ОЧМ от массовой доли органических веществ в отработанной серной кислоте (экспериментальные данные)

Для алкилирования углеводородных фракций С4 обычно применяется серная кислота, которая содержит от 90% до 98% моногидрата. При увеличении концентрации серной кислоты повышается октановое число алкилата (антидетонационные характеристики).

Использование серной кислоты с концентрацией выше 100 % приводит к усилению побочных реакций сульфирования. Серная кислота с концентрацией менее 86 % интенсифицирует побочные реакции полимеризации олефинов.

В рассматриваемом процессе алкилирования, концентрация серной кислоты снижается по двум причинам:

а) вследствие накопления в ней высокомолекулярных органических соединений (кислых и нейтральных сложных эфиров серной кислоты, высокомолекулярных углеводов);

б) в результате разбавления кислоты водой, которая попадает в реактор с сырьем, а также образуется в результате некоторых побочных реакций [2].

Снижение концентрации за счет разбавления водой, резко снижает каталитическую активность серной кислоты, именно поэтому, оптимальный режим работы реактора должен способствовать минимальному

образованию воды. А также, из емкостей для накопления ББФ и изобутановой фракции, необходимо постоянно отводить воду.

Из рис. 2 видно, что при увеличении доли органических веществ в кислоте, октановое число алкилата снижается, что подтверждает описанные выше закономерности.

Литература

1. Дорогочинский А. З., Лютер А. В., Вольпова Е. Г., Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. – М.: Химия, 1970– 216 с.
2. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Нурмаканова А.Е., Бойченко С.С., Храпов Д.В., Короткова Н.В., Есипенко Р.В., Использование математической модели процесса алкилирования изобутана олефинами для мониторинга работы промышленной установки и тренинга технологического персонала в ОАО «Газпромнефть–Омский НПЗ». – Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2016. – №2. – с.33-43.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Бердникова, В.В. Машнич, М.В. Майлин

Научные руководители: научный сотрудник Е.В. Францина, доцент Н.И. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время активно исследуются регионы Арктики. Для исследований применяется высоконагруженная техника, для которой необходимо дизельное топливо с улучшенными низкотемпературными характеристиками. В данной работе исследован состав дизельных фракций методами хроматографии и ИК-спектроскопии.

Объектом исследования выбраны 3 дизельные фракции различного углеводородного состава, основные эксплуатационные характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

Эксплуатационные характеристики фракций

Характеристика	Дизельная фракция 1 (ДФ 1)	Дизельная фракция 2 (ДФ 2)	Дизельная фракция 3 (ДФ 3)
Температура помутнения $T_{п}, ^\circ\text{C}$	-9	-5	-11
Температура застывания, $T_{з}, ^\circ\text{C}$	-25	-21	-15
Цетановый индекс (ГОСТ)	48	50	55

Для разделения дизельной фракции (ДФ) использовали стандартную методику разделения нефти, которая соответствует ГОСТ 11858-66 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтово-смолистых веществ».

Навеску ДФ разбавляли 40-кратным по объему количеством н-гексана и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов раствор помещали в темное место на 24 ч. После отфильтровывали асфальтены, из полученного фильтрата отгоняли растворитель. Затем смесь масел и смол разделяли хроматографически. В адсорбционную колонку насыпали силикагель. Весовое соотношение силикагеля к исследуемому образцу составляло 1:40. Сорбент заполняли растворителем, объемом 200-250 мл. Далее в колонку заливали раствор исследуемого образца. Для десорбции масел в резервуар колонки заливали смесь бензола и петролейного эфира в соотношении 3:7. Смолистые вещества элюировали спиртобензольной смесью в соотношении 1:1. Растворители отгоняли на роторном испарителе. Полученные фракции анализировали на ИК-спектрометре.

Соединений, относящихся по способу выделения к асфальтенам, во всех трех фракциях не удалось обнаружить, но наблюдались изменения массы фильтра, которое определили, как механические примеси (таб. 2). Максимальное содержание примесей наблюдается в дизельной фракции 3. Наибольшим содержанием смол характеризуется дизельная фракция 1.

Таблица 2

Компонентный состав дизельных фракций

Образец	Мех примеси, %отн.	Масла, %отн.	Смолы, %отн.	Потери, %
ДФ 1	0,25	95,2	2,52	2
ДФ 2	0,85	95,5	0,65	3
ДФ 3	1,92	96,1	0,98	1

Полученные хроматографически смолы и масла были исследованы с помощью метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 в области 400 – 4000 cm^{-1} . Образцы в растворе четыреххлористого углерода наносили в виде пленки на пластинки из бромиды калия. Обработку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation. Электронные спектры поглощения получали на спекрофотометре «Uvikon 943» в ультрафиолетовой области $\lambda = 190-400$ нм и видимой области $\lambda = 400- 700$ нм.