

Рис. 3 Зависимость активности катализатора от концентрации кокса

При описании процесса дезактивации катализатора учтены две основные составляющие накопления кокса на его поверхности: линейная зависимость падения активности катализатора, что выражается в снижении скорости целевых реакций процесса гидроочистки и экспоненциальная зависимость снижения скорости реакций коксообразования. Обе составляющие включены в уравнение 1 через значения активности катализатора A_0 и скорости его закоксовывания α_j , соответственно.

Литература

1. Krivtsova N.I., Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Ivanchina E.D., Kotkova E.P. Influence of technological parameters and hydrogen-containing gas consumption on the efficiency of middle distillates hydrodesulphurization process // Petroleum Science and Technology. – 2018. – Vol. 37. – Issue 2. – P. 181-189.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЕРЕРАБОТКУ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Д.Н. Логачева, А.Д. Стреляев, Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова

Научный руководитель - инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

В настоящее время нефть играет важную роль на мировой арене. В связи с этим её добыча является неотъемлемой частью нашей жизни. Нефть – это система, состоящая из различных гетероатомных органических соединений: сернистых, азотистых, кислородсодержащих и металлоорганических.

Азотистые соединения довольно стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные характеристики нефтепродуктов. Свои критические качества они проявляют на этапе переработки нефтяного сырья: вызывают смолообразование, потемнение нефтепродуктов и снижают активность катализаторов (происходит дезактивация катализатора за счёт перекрывания активных центров без возможности его дальнейшей регенерации). Азотистые соединения оказывают отрицательное влияние на стабильность и цвет нефтепродуктов, они склонны к образованию продуктов осмоления и уплотнения, что приводит к ухудшению эксплуатационных свойств дизельных и реактивных топлив.

Азотистые соединения являются поверхностно-активными веществами. Они во многом определяют смачивающую способность нефти, поверхностную активность на границах раздела фаз и обладают ингибирующими свойствами при коррозии металлов в процессе добычи, транспортировки и переработки нефти [6]. Некоторые азотистые соединения являются каталитическими ядами. На сегодняшний день является важным вопросом разработка новых или улучшение старых методов для извлечения азотсодержащих соединений для того, чтобы изучить свойства и механизмы (химические, физические, коллоидные) взаимодействия с другими группами углеводородов.

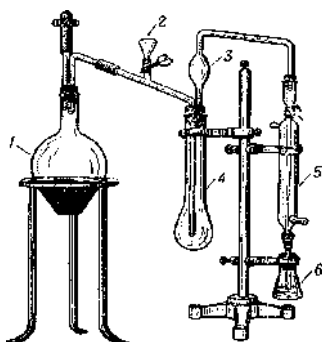
Азотсодержащие соединения являются производными аренов, следовательно, имеют сходную с ними молекулярную массу. Однако, в отличие от аренов азотистые соединения достигают максимального содержания в высококипящих фракциях нефти, в частности в тяжелых остатках. Среднее содержание азота в нефти составляет порядка 0,001 – 1,8%, максимально достигая 10% в высокосмолистых нефтях. В лёгких фракциях нефти азотистые соединения находятся в малых количествах или вовсе отсутствуют. С увеличением температуры кипения фракций обычно возрастает содержание азотсодержащих соединений, помимо этого изменяется и их структура: в лёгких и средних фракциях преимущественно содержатся пиридины, в тяжелых – их полиароматические производные, а в продуктах термической переработки преобладают анилины. Известно, что большая часть всего азота содержащегося в нефти (до 95%) сосредотачивается в смолисто-асфальтовой части.

Азотистые основания нефти - гомологи пиридина и его производных. Они являются гетероциклическими соединениями с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех [5]. До сих пор не известен механизм превращения исходного вещества в азотистые соединения. Существует органическая теория, согласно которой нефть образовалась из остатков древних животных и растений. При захоронении органического вещества (остатков зоопланктона и водорослей сопепелевого типа) в водно-осадочных отложениях происходит постепенное преобразование. Полагают, что анаэробное брожение протеинов приводит к образованию амидов и других

производных аминокислот и соединений, содержащих пиррольные кольца. При доступе воздуха дальнейшее изменение молекулы идёт с образованием аммиака [3].

Для изучения физико-химических свойств азотсодержащих соединений необходимо выделить их из исходного вещества. Для отделения азотсодержащих соединений применяется метод Кьельдаля (Рис.1), который позволяет выделить экстракт, содержащий азотистые соединения.

Метод Кьельдаля позволяет извлечь азотсодержащие соединения путём обработки серной кислотой исходной органической смеси, которая содержит азот. В результате азотистые соединения переходят в сульфат аммония, который при действии раствора щелочи образует аммиак. После газ поглощается титрованным раствором кислоты, а затем избыток кислоты титруют раствором щелочи. Для определения содержания азота в исследуемом веществе необходимо измерить количество серной кислоты, вступившей в реакцию [2].



- 1 – колба для кипячения воды;
- 2 – воронка для приливания щёлочи;
- 3 – насадка Кьельдаля;
- 4 – колба Кьельдаля;
- 5 – прямой холодильник;
- 6 – колба-приёмник.

Рис. 1 Схема установки для определения содержания азота методом Кьельдаля

Сейчас азотистые соединения в нефти изучены недостаточно для наглядного представления их свойств и механизмов взаимодействия с другими группами углеводородов. Наиболее изученными азотсодержащими соединениями являются порфирины. Порфирины — это тетрапиррольные соединения, производные порфина, образованного четырьмя пиррольными ядрами. С помощью порфиринов осуществляются важнейшие функции в живой природе (фотосинтез, перенос кислорода, транспорт электронов). Количество и состав извлекаемых порфиринов зависит от свойств кислоты, а так же от структурных особенностей порфиринов [1].

В настоящее время изучены следующие методы выделения порфиринов:

1. Метод обработки концентрированными кислотами. Нефть и нефтяные компоненты обрабатывают сильными кислотами, в результате чего происходит деметаллирование металлопорфиринов с дальнейшим переходом их в кислотную фазу. Концентрированной серной кислотой достигаются наилучшие результаты при деметаллизации. В виде металлокомплексов остается лишь малая часть, а большая часть превращается в свободные основания.

2. Метод селективной экстракции. Данный метод экстракции металлопорфиринов несмешивающимися с нефтью растворителями предполагает дальнейшую очистку экстракта. Селективные растворители выполняют свою роль при очень мягких условиях, что гарантирует отсутствие химических превращений. Например, диметилформамид является лучшим растворителем, к тому же с ним экстрагируются все металлопорфирины в полном объеме.

3. Метод комплексообразования с кислотами Льюиса (в основном используются галогениды металлов). Метод заключается в образовании металлопорфиринов, нерасворяющихся в углеводородных системах, с последующим выделением, разрушением и регенерацией. Для разделения на комплексы ванадила и никеля металлопорфирины, которые пригодны для дальнейшего исследования, подвергают хроматографическому разделению. Данный метод позволяет выделить металлопорфирины даже в незначительной концентрации [4].

Электронные спектры поглощения являются ключевой характеристикой порфиринов. По интенсивности и форме полос можно сказать о структуре исследуемой молекулы. Из известных методов анализа многокомпонентных смесей наиболее полную информацию может описать масс-спектрометрия.

В качестве объекта исследования выбран прямогонный мазут с содержанием асфальтенов 9% мас. Порфирины экстрагировали серноокислым методом из предварительно выделенных «холодным» методом Гольде асфальтенов. Экстракт нейтрализовали едким натром, после чего с помощью четыреххлористого углерода из полученного раствора выделяли порфирины. С помощью колоночной хроматографии проводили разделение порфириновых фракций. В качестве элюента использовали раствор изопропилового спирта в бензоле. Были получены следующие фракции порфиринов: родо-, этио-, филлопорфирины, а также порфирины смешанного типа ДФЭП (Рис. 2).

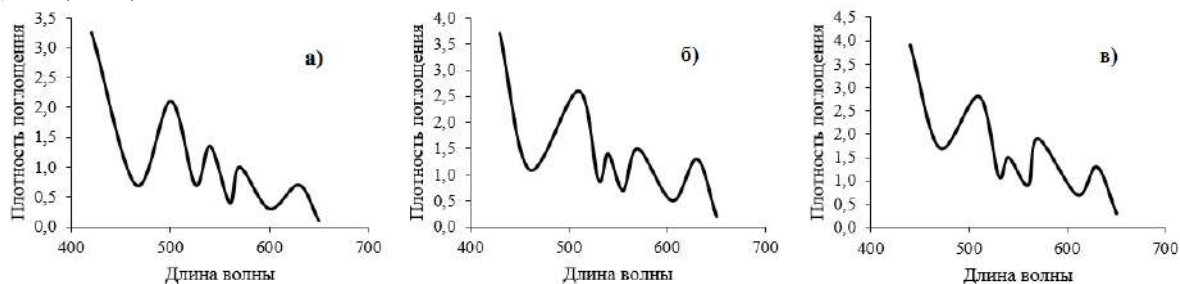


Рис.2 Фракции порфиринов: а) родо-, б) этио-, в) филлопорфирины

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

Регистрация спектров порфириновых фракций проводилась на спектрофотометре Carry 600 Series FTIR Spectrometer фирмы Agilent Technologie от 420 до 650 нм.

Литература

1. Березина Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов – М.: Ивановский государственный химико-технологический университет, 2010. – 28–29 с.
2. ГОСТ 23327-98. Межгосударственный стандарт молоко и молочные продукты. – Москва: Изд-во стандартов, 2000.
3. Гутельмахер Б.Л. Метаболизм планктона как еденного целого: Автореферт. Дис. на соискание ученой степени доктора биологических наук. – Ленинград, 1983 г. – 4 с.
4. Милордов Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: Автореферт. Дис. на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Казань, 2016 г. – 16 с.
5. Удмуртский государственный университет Практикум по химии нефти и газа. – Уфа, 2004 г. – 25 с.
6. Rogacki G. The Journal of Supercritical Fluids – 2017. – Vol. 128. – P. 1–5.

ОЦЕНКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ УСТАНОВКИ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ АО «АНПЗ» С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

А.С. Луценко, Н.С. Белинская, Е.В. Францина

Научный руководитель - профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Оптимизация работы процессов нефтепереработки с применением моделирования, хотя и имеет свои ограничения в применении, является одним из наименее затратных способов повышения эффективности их эксплуатации, поскольку реализация не требует затраты больших ресурсов. Улучшающие технические изменения в конструкции аппаратов, техническое перевооружение установок, модернизация, замена катализаторов связаны с затратами по времени и ресурсам мероприятиями: вовлечением большого количества персонала различных служб, как на стадии проектирования, так и на стадии реализации, остановом производства или части производства на время проведения ремонтных операций, с возможным привлечением сторонних организаций для выполнения работ.

Модели процессов нефтепереработки направлены, как правило, на решение следующих задач:

- задачи оптимизации (расчёт оптимального режима в зависимости от поступающего сырья)

- прогностические задачи (расчёт объёма продукта, который возможно произвести при заданных условиях, планирование сроков останова на регенерацию или замену катализатора и т.д.)

- образовательные задачи (обучение студентов технических образовательных учреждений, персонала предприятий).

В настоящей статье представлены расчёты с помощью модели установки каталитической гидродепарафинизации средних дистиллятов, функционирующей на АО «АНПЗ» г. Ачинск. Установка предназначена для получения низкотемпературного зимнего и арктического дизельного топлива.

За основу модели была принята модель аналогичной промышленной установки, описанной в [2]. В модель заложена схема аналогичная схеме превращений углеводородного сырья [1,2]. Остальные параметры такие как, схема загрузки катализаторов, толщина слоев катализатора, состав сырья, состав водородсодержащего газа, конструктивные параметры аппарата были учтены при построении модели.

Модель включает в себя функцию оптимизации температуры процесса по температуре застывания продукта. Расчет оптимальной температуры осуществляется путем совершения итераций с определенным шагом до момента выполнения условия оптимизации.

В соответствии с коммерческим планом на установке могут производиться несколько видов компонентов ДТ с заданными низкотемпературными свойствами согласно технологическому регламенту производства. В дальнейшем компоненты направляются на смешение для получения готового продукта. В настоящем исследовании оптимизационный расчет производили на компонент ДТ 2-го класса с температурой застывания $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Расчет произведен на объём сырья в 1,1 млн. тонн, что соответствует одному расчетному году эксплуатации в режиме производства компонентов зимнего ДТ. По истечении данного периода катализатор был заменен.

С помощью математической модели процесса депарафинизации были проведены следующие расчеты в заводских и оптимальных режимах: расчет оптимального температурного режима; расчет относительной активности катализатора; выходы дизельной фракции.

На рис. 1 представлена динамика температурных режимов процесса: заводской и оптимальный, полученный расчетом на модели.

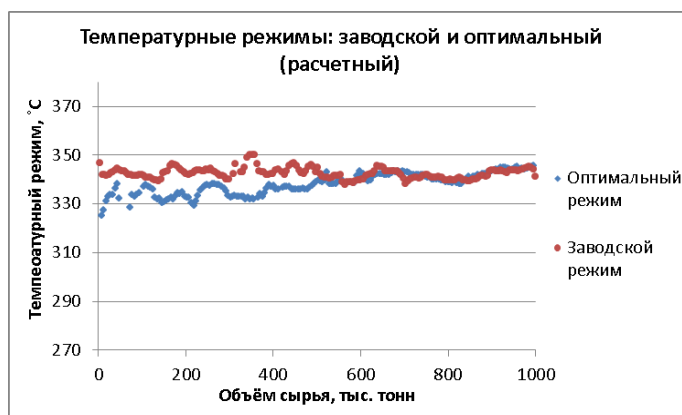


Рис. 1 Текущая и оптимальная температура