

Рис.2 Октановое число изомеризата для разных технологий процесса

Реализация технологий с одним, двумя рециклами, в отличие от технологии за проход, позволяет увеличить октановое число продукта на 10 пунктов (рис.2). Наилучший результат по октановому числу достигается при использовании технологии с двумя рециклами (свыше 90 пунктов). Этот вариант установки один из наиболее оптимальных технических решений.

#### Литература

1. M.S. Gyngazova, E.D. Ivanchina, N.V. Chekantsev, Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process, Chem. Eng. J 238 (2014) 120 – 128.
2. Иванчина Э. Д., Чеканцев Н. В., Чузлов В. А., Смольянова Ю. А., Тураносов А. В. Оптимизация процесса изомеризации пентан-гексановой фракции с использованием комплексной математической модели HYSYS-IZOMER // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – Вып. 12. – С. 9 – 13.
3. Chekantsev, N.V.; Ivanchina, E.D. Mathematical modeling of pentane-hexane fraction isomerization process on si-2 catalyst. Abstracts XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18 – Malta, September 29 – October 3, 2008.
4. Chuzlov, V. A., Chekantsev, N. V.; Ivanchina, E. D. Development of Complex Mathematical Model of Light Naphtha Isomerization and Rectification Processes, Proc. Chem., 2014, 10, 236-243.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

А. А. Солопова

Научный руководитель, доцент И. М. Долганов  
Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Процесс компаундирования товарных бензинов является неотъемлемой частью в схеме современного нефтеперерабатывающего завода. Этот процесс позволяет получить высокооктановые бензины, отвечающие требованиям ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-2004) [2]. В настоящее время ведется поиск путей совершенствования технологии данного процесса для повышения качества получаемого бензина. Оптимизация процесса компаундирования осложняется наличием большого числа вовлекаемых компонентов. Так как молекулы и атомы взаимно влияют друг на друга, свойства индивидуальных компонентов в свободном состоянии отличаются от их свойств в смеси с другими углеводородами. Таким образом, детонационная стойкость не является аддитивным свойством, то есть октановые числа смешения потоков не равны сумме октановых чисел отдельных компонентов, входящих в состав потоков.

Причиной отклонения является наличие межмолекулярных взаимодействий между углеводородами, входящими в состав бензинов. Полярность молекул влияет на силы межмолекулярного взаимодействия компонентов бензиновой смеси. На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов Томского политехнического университета выявлена закономерность, объясняющая отклонение октановых чисел смешения в зависимости от концентрации углеводородов, которые наиболее склонны к межмолекулярному взаимодействию на основе экспериментальных данных – формулы (1, 2) и получена формула для расчета октанового числа смеси (3):

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j \quad (1);$$

$$V_i = a \left( \frac{D_i}{D_{max}} \right)^n \quad (2)$$

где  $C_i$  – концентрация углеводородов в смеси;  $a$  и  $n$  – кинетические параметры, которые определяют зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента  $D$ ;  $V_i$ ,  $V_j$  – величины, характеризующие склонность к межмолекулярному взаимодействию  $i$ -й и  $j$ -й молекул;  $D_{max}$  – максимальный дипольный момент молекул углеводородов;  $OC_{смеси}$  – октановое число смешения бензинов. [1]

С помощью компьютерной программы Compounding, разработанной на кафедре ХТТ и ХК ТПУ производился подбор рецептур бензинов с октановыми числами 92 и 95 и рассчитывалась их себестоимость. Программа позволяет прогнозировать октановые числа бензинов с учетом межмолекулярных взаимодействий углеводородов, в отличие от коммерческих пакетов, таких как: Blend Ratio Control, Aspen PIMS, Refinery and Petrochemical Modeling System, Blend Optimization and Supervisory System, которые не учитывают неаддитивность октановых чисел смешения. Применение этих программ в ряде случаев затруднительно, так как при проведении расчетов используются условные характеристики смешения, что приводит к значительным погрешностям.

**Таблица 1**

**Результаты подбора рецептур бензинов с октановыми числами 92 и 95**

	Рецептура, % масс.							
	АИ-92				АИ-95			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ГО БКК	31,7	30,8	30,8	31,7	26,9	26,9	16,3	26,9
Крекинг КТ-1	13,5	9,3	9,3	13,5	13,2	13,2	11,1	13,2
Риформат Л-35-11-1000	22	20,6	22,2	18,8	20	20	26	20,3
Риформат Л-35-11-600	7,7	7,2	3,8	3,2	2	7,4	4,6	7,1
Толуол концентрат	0	1	1	1,2	0	1,8	0,3	0
Изомеризат Изомалк-2	6,9	6,9	7,3	7	5	5	8,3	5
Изопентан	5,1	5,1	5,7	5,3	5	5	6,2	5
Алкилбензин	7,4	8	8	8,5	12,9	12,9	13,5	12,9
МТБЕ	0	0	0	0	5,6	2,8	4,7	4,5
АВТ-10 фр.нк.62	1,1	2,9	2,9	2,5	2,4	0,8	3,1	1,5
КПА С-100 фр62-85	1,1	2,9	2,9	2,9	2,5	1,1	2,7	0,5
КРА С400 Рафинаг	1	2,7	2,7	2,5	2,5	1,1	0,2	1,1
н-бутан	2,5	2,6	3,4	2,9	2	2	3	2
Стоимость, руб/т	18014,8	18295,7	18403,1	18062,5	20232,2	19616,6	20920,9	19936,4

**Таблица 2**

**Показатели качества бензинов**

Характеристики автомобильного бензина	АИ-92				АИ-95				Требуемый показатель
	1	2	3	4	1	2	3	4	
Давление насыщенных паров, кПа	66,91	65,24	69,16	68,5	63,45	63,37	66,3	63,85	Не более 100
Объемная доля бензола, %	1	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,9	0,9	Не более 1
Объемная доля ароматических углеводородов, %	34,94	32,89	32,034	30,8	28,6	33,7	32,1	31,9	Не более 35
Объемная доля олефиновых углеводородов, %	11,19	10,15	10,15	11,2	9,9	9,8	6,7	9,9	Не более 18
Массовая доля серы, мг/кг	10	8	8	10	9	9	7	9	Не более 10

Точно определив октановое число смешения каждого потока, можно оптимально рассчитать соотношение потоков, вовлекаемых в процесс смешения бензинов, что позволит снизить материальные затраты, а также позволит сэкономить временной ресурс и тем самым избежать вероятности получения некондиционных

партий бензина. В базе данных компьютерной моделирующей системы Compounding есть информация по октановым числам индивидуальных углеводородов, входящих в состав бензина.

Производился подбор рецептур для АИ-92 и АИ-95 с целью снижения их себестоимости. Такого результата можно добиться снижением содержания дорогостоящих компонентов. При этом учитывалось соответствие характеристик автомобильных бензинов экологическим и техническим стандартам.

В представленных выше таблицах приведены результаты расчетов 4 вариантов рецептур бензинов с октановыми числами 92 и 95, рассчитана их себестоимость и показатели качества. Каждый вариант соответствует ГОСТ Р 51866-2002. Для бензина 92 рецептурой с наиболее низкой стоимостью является вариант 4 и составляет 18062,5 рублей, а для бензина 95 – 2 вариант и составляет 19616,6 рублей. Такой результат достигается за счет использования большего объема потоков с относительно низкой стоимостью, таких как ГО БКК и крекинг КТ-1.

Таким образом, были разработаны оптимальные рецептуры смешения для бензина марки АИ-95 и АИ-92 с использованием компьютерной моделирующей системы, при этом каждая рецептура соответствует техническим и экологическим стандартам. Необходимость и целесообразность учета состава сырья и неаддитивности октановых чисел смешения при разработке рецептур подтверждаются результатами проведенных расчетов.

#### Литература

1. Сахневич Б. В., Киргина М. В., Чеканцев Н. В., Иванчина Э. Д. Разработка модуля автоматизированной обработки данных хроматографического анализа для повышения эффективности процесса компаундирования товарных бензинов// Известия Томского политехнического университета. – 2014 – Т324. – №3 – С127–135
2. ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228 – 2004). Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ МАССИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ж. Е. Старкова<sup>1,2</sup>, М. А. Морозов<sup>2</sup>, А. С. Акимов<sup>2</sup>

Научный руководитель, старший научный сотрудник Т. А. Федущак

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Одним из важнейших показателей качества дизельного топлива, строго регламентируемых в соответствующих ГОСТах, является концентрация сернистых соединений. Повышенное содержание сернистых соединений в дизельном топливе приводит к выбросам отработанных газов высокой токсичности, и преждевременному изнашиванию двигателя. С 2015 года на Российских НПЗ введён стандарт ЕВРО 5, ограничивающий содержание серы в дизельном топливе до ультранизкого уровня (10 ppm)[1-4]. Для получения малосернистого дизельного топлива в России на различных НПЗ, в основном используют импортные катализаторы. Отечественные катализаторы не обладают достаточной активностью. Покупка катализаторов за рубежом предполагает высокие затраты, экономически невыгодные для экономики страны. Поэтому, в настоящее время в России существует острая необходимость в конкурентоспособных отечественных катализаторах, обладающих высокой активностью в гидрогенизационных процессах. Известно, что активность каталитических систем тесно связана с химическим и структурным состоянием их поверхности.

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи между составом, морфологией и каталитическими свойствами бикомпонентных массивных сульфидных катализаторов в реакции гидродесульфирования дибензтиофена.

Электронные микрофотографии образцов (ПЭМ-снимки) получали на просвечивающем микроскопе JEM 2010 производства фирмы JEOL (Япония). Рентгеноструктурный анализ (РСА) каталитических систем выполняли на приборе D8 Discover (Bruker, Германия; монохроматизированное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

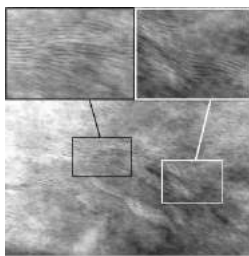


Рис.1. Типичный ПЭМ-снимок для  $\text{MoS}_2$ - $\text{Co/Ni}$  образцов

Активность катализаторов в реакции гидрогенолиза дибензтиофена определяли в реакторе закрытого типа «Autoclave Engineers Bolted Closure», объемом 100 мл, при температуре 340°C, давлении водорода 3,5 МПа, скорости перемешивания 600 об/мин, объеме раствора дибензтиофена (ДБТ) 80 мл, его исходная концентрация в пересчете на серу 500 ppm. Пробы отбирали через промежутки времени в 0,5; 1; 2; 3; 4 и 6 часов. Контроль за изменением концентрации дибензтиофена осуществляли методом УФ-спектроскопии на аналитической длине волны  $\lambda_{\text{макс}}=324$  нм. Анализ компонентного состава органических соединений в пробах проводили с помощью хромато-масс-спектрометрического «ГХ/МС»-метода, с использованием магнитного хромато-масс-спектрометра DFS фирмы «Thermo Scientific» (Германия). Заключение об активности каталитических систем выполняли, в соответствии со значениями константы скорости превращения ДБТ и содержанием остаточной серы (анализатор серы OXFORD Instruments Lab

– X 3500 SCL) в гидродесульфуризатах в модельной реакции. Образцы состава  $\text{Co/Ni+MoS}_2$  были приготовлены при двух временах механоактивации (МА; 4 и 8 часов) и различных соотношениях