

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

---

масла. При накоплении капль воды образуется обратная эмульсия (В/М). Существует ряд экспериментальных способов, которые позволяют определить тип полученной эмульсии.

1. Метод разбавления. При добавлении в пробирку с водой небольшого количества эмульсии, которое при незначительном встряхивании не будет равномерно распределяется в объеме воды, дисперсной средой является масло (эмульсия II типа). В дополнение к этому, на предметное стекло поместили каплю воды и каплю эмульсии и наклонили так, чтобы произошло соприкосновение капль между собой. Сделали вывод о том, что полученная нами эмульсия относится к типу В/М, так как капли не слились друг с другом.

2. Метод смачивания гидрофобной и гидрофильной поверхностей. При нанесении капли эмульсии на гидрофобную поверхность (парафин) капля растекается, а значит это эмульсия В/М (дисперсионная сред – масло). На фильтровальную бумагу нанесли каплю эмульсии, которая не всасывается бумагой, а значит, является эмульсией II рода.

3. Определение непрерывной фазы. На предметном стекле рядом с небольшим количеством кристаллов растворимого в воде красителя (Судан I) поместили каплю эмульсии [4]. При их соприкосновении дисперсионная среда (вода) окрашивается в красный цвет, а значит, наша эмульсия является обратной.

Проведенные эксперименты показали, что полученные обратные эмульсии обладают высокой агрегативной устойчивостью в течение нескольких недель, а значит они обладают рядом преимуществ перед буровыми растворами на водной основе: они не растворяют пластовую соль и в них не размокает глина, при этом сохраняется естественная проницаемость коллекторов и снижается время освоения скважин.

**Литература**

1. Глущенко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – Москва: Интерконтакт Наука, 2008. – 268 с.
2. Кольцов Л.В., Лосева М.А. Эмульсии: получение, свойства, разрушение. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2017. – 18 с.
3. Кольцов Л.В., Лосева М.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. – Самара: Изд-во СамГТУ, 2005. – 140 с.
4. Письменко В. Т., Калюкова Е. Н. Коллоидная химия. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 76 с.
5. Рошупкина И. Ю., Тупикова Е. Н. Эмульсии. – Самара: Изд-во СамГАУ, 2011. – 16 с.
6. Черных Е. И., Шестаков А. С., Пояркова Т. Н., Илюшина К. В., Фалалеева А. В. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел // Вестник ВГУ, Серия: Химия, Биология, 2016. - № 1. – С. 35 – 42.
7. Яруллин Р. С. Кнерельман Е. И., Давыдова Г. И., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Матковский П. Е., Алдошин С. М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C18-карбоновых кислот, их метиловых эфиров и триглицеридов // Вестник Казанского технологического университета, 2008. - № 6. С. 68 – 78.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА ВАКУУМНЫХ  
ДИСТИЛЛЯТОВ**

**А.А. Орешина, Г.Ю. Назарова**

Научный руководитель - профессор Е.Н. Ивашкина

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия**

Актуальность исследований в области разработки, модернизации и внедрения цеолитсодержащих катализаторов на нефтеперерабатывающие заводы растет с каждым годом. Такие катализаторы активно применяют в различных технологических процессах переработки нефти и нефтепродуктов [5,8]. Применение цеолитсодержащих катализаторов на установках крекинга обеспечивает высокую эффективность процесса и позволяет добиться увеличения выхода целевых продуктов при повышении октанового числа бензина, получаемого из тяжелого нефтяного сырья. Причем с увеличением плотности, молекулярной массы, содержания ароматических углеводородов и смол и др. в сырье процесса возрастает содержание кокса, образующегося на катализаторе [3], вызывая дезактивирующее действие и снижение выхода целевых продуктов. Для восстановления его активности проводят регенерацию в непрерывном режиме, которая представляет собой окисление кокса при оптимально подобранных условиях кислородсодержащими газами.

Вместе с тем, эффективность процесса регенерации зависит от большого числа параметров работы сопряженной системы «реактор-регенератор», значительное влияние на эффективность регенерации оказывает количество и структура кокса, образующегося на катализаторе в реакторе.

Для оценки структуры и количества кокса, отлагающегося на катализаторе крекинга в реакторе, использована расчетная методика в соответствии [6], основанная на результатах анализа состава дымовых газов регенерации и суммарном расходе подаваемого воздуха на регенерацию. Ниже представлены расчетные формулы:

$$\begin{aligned} N_C &= G_v \cdot C_{CO_2} / 100 / V_m \\ N_H &= (G_v (C_{O_2}^0 - C_{O_2}) / 100 / V_m - G_v \cdot C_{CO_2} / 100 / V_m) \cdot 4 \\ M_k &= N_C \cdot M_C + N_H \cdot M_H \end{aligned}$$

где  $G_v$  – расход воздуха,  $\text{нм}^3/\text{ч}$ ,  $C_{CO_2}^0$  – концентрация кислорода в подаваемом воздухе, % об,  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в отходящих газах регенерации, % об.,  $V_m$  – молярный объем газа при н.у.,  $\text{м}^3/\text{кмоль}$ ,  $C_{CO_2}$  – концентрация диоксида углерода в отходящих газах (суммарное содержание CO и  $CO_2$ ), % об.,  $N_C$  – количество

атомов углерода в коксе, кмоль/ч;  $N_H$  – количество атомов водорода в коксе, кмоль/ч.,  $M_k$  – масса окисленного кокса, кг;  $M_C$ ,  $M_H$  – молярная масса углерода и водорода соответственно, кг/кмоль.

Проанализированы экспериментальные данные по составу дымовых газов с установки каталитического крекинга за период с 16.04.2018 по 20.10.2018 г.г.

Таблица 1

Результаты по определению количества окисленного кокса и его соотношения Н/С

Состав дымовых газов, % об.			Соотношение С/Н	Масса кокса, кг
CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>		
0,0–0,4	11,8–13,6	4,2–7,4	0,86–1,79	13047,66–15664,41

Результаты расчетов (табл. 1) показали, что соотношение С/Н в коксе изменяется в широком интервале от 0,86–1,79 ед., что свидетельствует о том, что кокс, образующийся на катализаторе, характеризуется низкой и средней плотностью в зависимости от состава сырья и условий каталитического крекинга в лифт-реакторе, оказывая влияние на эффективность процесса регенерации [2,4].

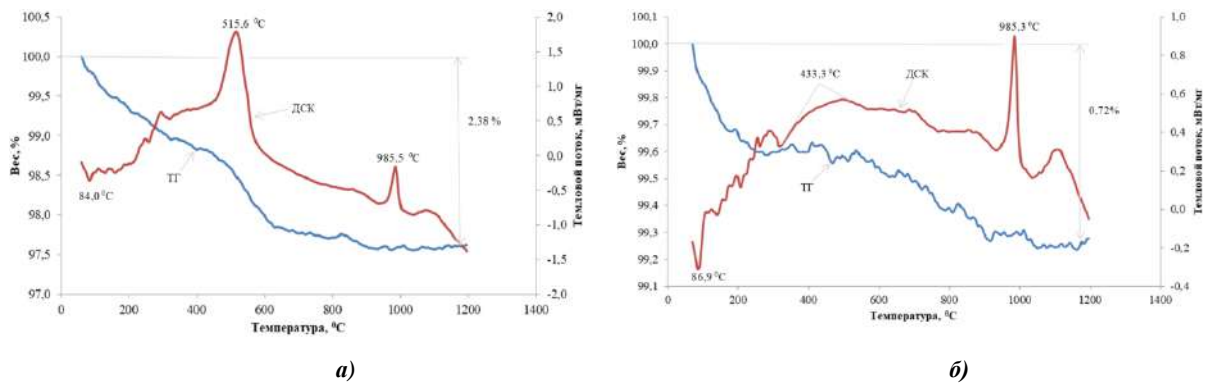


Рис. 1 Термограммы закоксованного (а) и регенерированного (б) катализаторов:

ДСК – кривая дифференциально-сканирующей калориметрии; ТГ – кривая термогравиметрии.

Для экспериментального определения количества и структуры кокса на закоксованном и регенерированном катализаторах использован метод ТГ-ДСК (термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия) [7] с применением NETZSCH STA 449 F3, который позволяет одновременно снимать гравиметрический анализ регистрации изменения массы и тепловые эффекты, происходящие при изменении температуры и времени. Нагрев образцов осуществлялся от 50 до 1200 °С со скоростью 10 град/мин в атмосфере воздуха, в корундовых тиглях. Результаты анализов представлены на рисунке 1.

На кривой ДСК закоксованного и регенерированного катализаторов в интервале температур от 0 до 1200 °С присутствуют эндо- и экзотермические эффекты. На начальной стадии анализа происходит десорбция паров и углеводородов, увлеченных с катализатором из зоны десорбции, о чем свидетельствует эндотермический пик при температуре 84,0 °С – для закоксованного катализатора и 86,9 °С – для регенерированного катализатора. При температуре 515,6°С – для закоксованного катализатора и 433,3 °С – для регенерированного катализатора наблюдаются выраженные экзотермические пики, характеризующие удаление углеродистых отложений, причем коксовые отложения имеют аморфную (рыхлую) структуру, поскольку в интервале температур до 740 °С происходит окисление кокса данного типа, что подтверждает результаты расчетной методики.

Вместе с тем, температуру регенерации в промышленных условиях организуют не выше 730 °С, поскольку термостабильность цеолитсодержащих катализаторов ограничена. Так, например, температура начала деструкции цеолита Y в составе матрицы наблюдается при температурах около 780 °С при содержании редкоземельных элементов 8 % [1], при этом содержание редкоземельных элементов в исследуемом катализаторе может изменяться в интервале 0 – 8 % мас. По положению максимума экзотермического эффекта судят о разрушении кристаллической структуры цеолита. На кривой ДСК представлен выраженный экзотермический пик при температурах 985,3 – 985,5 °С, который соответствует разрушению кристаллической структуры цеолитсодержащего катализатора [7], происходит спекание микрокристаллов.

Уменьшение массы катализатора (рис. 1) до температур регенерации (680 °С), характерной для промышленных условий составило 2,19 % – для закоксованного катализатора и 0,48 % – для регенерированного катализатора. В таблице 2 представлены результаты термического анализа катализаторов.

Таблица 2

Результаты термического анализа катализаторов

Тип катализатора	Паровая влага, %	Содержание аморфного кокса, %	Температура разрушения структуры цеолита, °С
Закоксованный катализатор (рис. 1а))	0,37	1,82	985,5
Регенерированный катализатор (рис. 1б))	0,18	0,30	985,3

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

---

Выполненные исследования позволяют косвенно оценить эффективность процесса регенерации, в соответствии с результатами ТГ-ДСК регенерированного катализатора содержание кокса на нем снижается в 5,5 раз, что говорит о практически полном отсутствии кокса. Эффективность процесса регенерации относительно начального содержания кокса на нем составила 83,52 %.

Таким образом, численные и экспериментальные исследования процесса регенерации цеолитсодержащего катализатора крекинга позволили оценить структуру и количество кокса, образующегося на катализаторе в процессе каталитического крекинга, соотношение С/Н в котором изменяется в широком диапазоне 0,86–1,79 ед., а также оценить эффективность проведения регенерации по количеству окисленного кокса, которая составила 83,52 %.

Результаты работы будут использованы при разработке математической модели процесса регенерации цеолитсодержащего катализатора, учитывающей влияние структуры кокса, образующегося на катализаторе на эффективность стадии регенерации катализатора.

**Литература**

1. Doronin V.P., Sorokina T.P., Lipin P.V., Potapenko O.V., Korotkova N.V., Gordenko V.I. Development and introduction of zeolite containing catalysts for cracking with controlled contents of rare earth elements // *Catalysis in Industry*. Moscow. – 2015. – V.7. – P.12 – 16.
2. Гынгазова М.С., Чеканцев Н.В., Короленко М.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Оптимизация кратности циркуляции катализатора в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем сочетанием натурального и вычислительного экспериментов // *Инженерные проблемы. Эксплуатация и производство. Катализ в промышленности*. – Томск, 2012. – №2. – 35 – 41С.
3. Ершов Д.С., Хафизов А.Р., Мустафин И.А., Станкевич К.Е., Ганцев А.В., Сидоров Г.М. Современное состояние и тенденции развития процесса каталитического крекинга // *Фундаментальные исследования*. – Пенза, 2017. – №12. – С. 282 – 286.
4. Зинин И.К. Оптимизация процессов регенерации катализаторов риформинга, дегидрирования, гидроочистки в аппаратах циркуляционных контуров: Дис. на соискание ученой степени канд. тех. наук. – Томск, 2016г. – 166 с.
5. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. // *Каталитическая химия. Основы катализа*. – Москва, 2014. – Часть 1. – 112 с.
6. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: учебное пособие / Под ред. А.В. Кравцов и др. – Томск: Издательство ТПУ, 2004. – 170 с.
7. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья – М.:Недра, 1987. – 176с.
8. Шайдулина А.А., Кондрашева Н.К., Георгиева Э.Ю. Изучение свойств отечественных цеолитсодержащих катализаторов крекинга // *Научное издание «Известия СПбГТИ(ТУ)»*. – Санкт-Петербург, 2017. - №38. – С. 64 – 68.

**ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И  
ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ НА  
ОСНОВЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ**

**М.А. Пасюкова, А.А. Солопова, И.О. Долганова**

Научный руководитель - доцент И. М. Долганов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

Процесс сульфирования в настоящее время – основной путь по производству линейных алкилбензолсульфонатов (ЛАБС), которые в свою очередь являются главным компонентом при производстве поверхностно – активных веществ (ПАВ), используемых в качестве компонентов бытовых моющих средств. Вследствие постоянного роста потребления ПАВ, наблюдаемого на мировом рынке, процесс сульфирования заслуживает большого внимания с целью исследования и оптимизации, а так же повышения экономической выгоды.

Производство ЛАБС состоит из нескольких последовательных стадий. Сырьем являются линейные алканы с длиной цепи от 9 до 14 атомов углерода, которые поступают на установку дегидрирования для получения полиолефинов. Далее полиолефины гидрируются с получением моноолефинов, необходимых для процесса алкилирования. Бензол алкилируются моноолефинами в присутствии фторводородной кислоты с получением линейных алкилбензолов. Линейные алкилбензолы в свою очередь поступают на установку сульфирования, где вступают в реакцию с серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе. Полученная алкилбензолсульфокислота ощелачивается с помощью гидроксида натрия [2].

Побочным продуктом процесса сульфирования является так называемый высоковязкий компонент, накопление которого в трубах реактора приводит к возникновению диффузионных осложнений, ведущих к нарушению равномерности течения пленки, что приводит к ухудшению качества продукта, так как процесс сульфирования проходит не в полной мере. Когда концентрация высоковязкого компонента достигает критического значения, производится промывка реактора водой, что позволяет избавиться от высоковязкого компонента.

Целью данной работы является моделирование процесса сульфирования ЛАБ в многотрубном пленочном реакторе с целью исследования продолжительности межпромывочных циклов.

Для исследования было выбрано 4 межпромывочных цикла (табл. 1). Необходимость промывки трубок реактора на производстве определяется значением давления в реакторе. Величина давления зависит от количества высоковязкого компонента, накопленного в трубах.