

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

Продолжение Таблицы

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
11	$5 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_3H_8 + CH_4 + C_2H_6$	-522,50	-284,81	-337,95
12	$5 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + 3 C_2H_6$	-515,26	-291,61	-326,29
13	$7 C_2H_4 = C_7H_8 + C_5H_{12} + 2 CH_4$	-637,82	-404,94	-375,42
14	$7 C_2H_4 = C_7H_8 + 2 C_3H_8 + CH_4$	-631,46	-382,45	-383,63
15	$7 C_2H_4 = C_7H_8 + C_4H_{10} + C_2H_6$	-631,23	-396,52	-374,29
16	$6 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_6H_{14} + 2 CH_4$	-625,04	-418,32	-353,97
17	$6 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_4H_{10} + CH_4 + C_3H_8$	-618,68	-396,55	-361,72
18	$6 C_2H_4 + C_3H_6 = C_7H_8 + C_2H_6 + 2 C_3H_8$	-611,67	-389,28	-359,41
19	$8 C_2H_4 = C_7H_8 + C_5H_{12} + CH_4 + C_3H_8$	-726,99	-509,42	-396,89
20	$8 C_2H_4 = C_7H_8 + 2 C_4H_{10} + CH_4$	-727,41	-508,26	-398,06
21	$8 C_2H_4 = C_7H_8 + 3 C_3H_8$	-720,63	-486,93	-405,10

Представленные результаты позволяют заключить, что в условиях проведения процесса цеоформинга н-пентана термодинамически возможно ($\Delta G < 0$) протекание всех рассмотренных реакций. Кроме того, из представленных результатов наглядно видно, что энергия Гиббса реакции возрастает с увеличением числа молей этилена участвующих в реакции, так наиболее вероятным является протекание реакции №21 (8 молей этилена), наименее вероятно протекание реакции №6 (1 моль этилена).

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

Литература

- Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смесевых компонентов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2019. №. 2. – С. 217-242.
- Ахмедов Б.М., Рахимов Б.Р. Производство бензина из газового конденсата по процессу цеоформинг // Электронный научный журнал «Вопросы науки и образования». – 2017. – №. 1. – С. 19-20.
- Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc. 2000, 19 с.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ
ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

К.А. Баклашкина

Научный руководитель - доцент М.А.Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Мировое потребление дизельного топлива растет, так как дизельные ДВС на 25-40% экономичнее, чем бензиновые. Дизельное топливо используется в качестве топливного горючего для быстроходной и тяжеловесной техники. Но в его составе, есть компоненты, которые отрицательно влияют на окружающую среду, такие как серо- и азотсодержащие соединения, а также полициклические арены. Удаление этих соединений проходит в ходе подготовки топлива на нефтеперерабатывающих заводах в блоке гидроочистки, где протекают реакции гидрогенолиза гетероатомных соединений и гидрирование полициклических аренов.

Исходя из мировых показателей добываемого углеводородного сырья, содержание сернистых соединений в нефтяных фракциях возрастает. Ввиду этого, первоочередной задачей сероочистительных блоков на нефте- и газоперерабатывающих предприятиях является поиск и создание альтернативных методов сероочистки или модернизация действующих установок. Среди таких способов удаления серы, развивающихся в промышленности выделяют экстракцию, адсорбцию, окисление, осаждение и алкилирование и другие. В рамках данной работы будет произведено сравнение процессов окислительного обессеривания, гетерогенного окислительного обессеривания и окислительного обессеривания на фталоцианине кобальта и гидроочистки по степени десульфурзации и аспектам ведения процесса.

Цель данной работы: произвести сравнительную оценку процессов обессеривания дизельной фракции.

Способ предусматривает двухфазное окисление дистиллята перекисью водорода (30 %) на базе водного раствора муравьиной кислоты (80 %) для преобразования тиофеновой серы в соответствующие сульфоны. Условия ведения процесса: температура -70°C, давление- 0,1 МПа, мольное соотношение $S_{общ}:H_2O_2:1:15$, Мольное соотношение $H_2O_2:HCOOH:3:4$. Выход продуктов окисления составил 95-97% масс.

Полученные после окисления образцы подвергались адсорбционной очистке. Адсорбция проводилась на стеклянной колонке при комнатной температуре. В качестве адсорбента был выбран силикагель марки АСКГ,

который предварительно был обезвожен при 190 °С в течение 6 часов. Колонку набивали “мокрым” способом. Соотношение образец-сорбент составляло 3:1. Остатки образца извлекались с поверхности адсорбента различными растворителями (гексан, смесь гексан-бензол (3:1 по объему), бензол, смесь бензол-спирт (1:1 по объему)) по мере повышения полярности извлекаемых углеводородов.

Преимущество окислительного обессеривания по сравнению с гидроочисткой заключается в том, что огнеупорные трудно десульфлируемые дибензтиофены легко окисляются при атмосферном давлении, температуре до 50°С и без использования водорода. Окислительное обессеривание протекает с высокой конверсией ароматических соединений. Так же стоит отметить, что процесс жидкофазный. При разделении продуктов реакции происходит незначительное уменьшения количества дизельного топлива в связи с тем, что отделяемый комплекс содержит продукты окисления его компонентов. Поскольку гетерогенные каталитические процессы эффективнее гомогенных, не требуют применения вредных окислительных смесей и, соответственно, блока отделения очищенного топлива, были исследованы процессы обессеривания на катализаторах. Эксперименты выполнялись на традиционном катализаторе гидроочистки ГДК-202 и на металлокомплексном катализаторе (Со) на различных носителях.

Гидроочистка дизельной фракции проводилась на лабораторной каталитической установке при условиях, близких к промышленным условиям процесса: объемная скорость потока жидкого сырья 0.05 мл/мин, давление 3.3 МПа, соотношение водород/сырье = 300/1, температура 350° С. Масса загруженного катализатора ГДК-202 – 5 г, размер гранул – 0.5-2 мм. Объем реактора – 10 см³.

Перед началом процесса гидроочистки катализатор подвергали сульфидированию непосредственно в реакторе, применяя для этого прямогонную дизельную фракцию, содержащую 0.814%мас. сульфидной серы. Сульфидирование проводили по методике, представленной в статье Борескова Г.К. Процесс проводили до резкого увеличения концентрации сероводорода в газообразных продуктах, что свидетельствовало о насыщении металлической фазы катализатора серой [1].

Гетерофазное окислительное обессеривание проводили на фталоцианине кобальта, нанесенного на углеродный материал СИБУНИТ и цеолиты. В ходе промышленных испытаний СИБУНИТ показал, что обладают повышенную активность и избирательность, а также более длительный срок службы. При этом высокая эффективность катализаторов, нанесенных на СИБУНИТ, достигается благодаря оптимальной пористой структуре носителя. Основными преимуществами является химическая чистота, высокая сорбционная емкость, высокая механическая стойкость, химическая и термическая стойкость. Цеолиты также широко используются как катализаторы и носители активных компонентов катализаторов.

Перед проведением процесса катализатор активировали в токе инертного газа при температуре 600 °С и давлении 6 атм. Гетерофазное окислительное обессеривание дизельной фракции проводилось на лабораторной каталитической установке при температуре 250 °С, давлении 6 атм., объемной скорости подачи сырья 0,33 мл/мин, размер гранул катализатора составляет 0.5-2 мм.

Результаты эксперимента показали, что скорость гетерофазного обессеривания на металлокомплексном соединении составляет 0.23 % мас./сек, для гомофазного обессеривания окислительной смесью 0,06 % мас./сек, для процесса гидроочистки 0,05-0,06% мас./сек. Оптимальное время пребывания для гетерофазного процесса составляет 400 с, для гомофазного процесса 1500 с, для процесса гидроочистки от 1500 до 1800 с. Поэтому перспективным методом для исследования и разработки технологии является гетерофазный процесс десульфурзации.

Литература

1. Боресков Г.К. Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. – Новосибирск: Наука.1970. — с. 5–15.

СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

А.Т. Бальжанова, Н.Е. Белозерцева

Научный руководитель - аспирант ОХИ ИШПР Н.Е. Белозерцева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Непрерывное развитие экономики в современном мире требует увеличения объемов потребления моторных топлив, что влечет за собой такие последствия, как истощение невозобновляемых природных ресурсов, повышение цен на углеводородное сырье и загрязнение окружающей среды. Поэтому многие развитые государства столкнулись с проблемой поиска альтернативных источников энергии, относящихся к возобновляемым ресурсам, способным заменить собой традиционные источники энергии. Одним из наиболее популярных видов альтернативного топлива является экологически чистое и безопасное в эксплуатации биодизельное топливо (БиоДТ), производство которого позволяет утилизировать пищевые и производственные отходы, такие как, например, отработанные масла.

К преимуществам БиоДТ в сравнении с традиционным дизельным топливом можно отнести низкое содержание или полное отсутствие ароматических углеводородов и сернистых соединений, хорошие показатели воспламеняемости и способность к биологическому распаду. При сгорании БиоДТ выделяется количество углекислого газа аналогичное потребленному из атмосферы растением за период его жизни. БиоДТ, несмотря на значительно меньшее содержание серы, характеризуется хорошей смазывающей способностью. Оно может применяться для эксплуатации, как в чистом виде, так и в виде смеси с дизельным топливом. БиоДТ – единственное