



Рис. 1. Графики влияния концентрации  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  и температуры процесса на коэффициент газогидратного распределения  $X_e$

ки [2]. Исследовалась газовая смесь с составом, приближенным к составу природного газа:  $\text{CH}_4$  (80,05 мол. %) /  $\text{C}_2\text{H}_6$  (8 мол. %) /  $\text{C}_3\text{H}_8$  (0,5 мол. %) /  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (3 мол. %) /  $\text{N}_2$  (3 мол. %) /  $\text{CO}_2$  (5 мол. %) /  $\text{H}_2\text{S}$  (0,3 мол. %) /  $\text{Xe}$  (0,15 мол. %). Содержание  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  изменяли от 0,50 до 3,00 мол. %. Нормировка газовой смеси осуществлялась по  $\text{CH}_4$ .

Компоненты газовой смеси, в зависимости от диаметров молекул могут занимать большие и малые полости. Так, например, молекулы  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  могут адсорбироваться только в большие полости из-за своего большого диаметра.

### Список литературы

1. Hassanpouryouzband A. et al. Gas hydrates in sustainable chemistry // *Chem. Soc. Rev.*, 2020. – Vol. 49. – P. 5225–5309.
2. Фык М. И., Хрупко Е. И. Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений. – Харьков: Фолио, 2015. – 301 с.
3. Sloan E. D., Koh C. A. Clathrate hydrates of natural gases. 3rd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2008. – 752 p.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Д. О. Судаков

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, dos12@tpu.ru

В настоящее время в промышленности наиболее распространенным процессом удаления гетероатомов из нефтяного сырья является процесс гидроочистки. Он позволяет получать топливо требуемого качества и является гидро-

Молекулы ксенона заполняют, в основном, малые полости и имеют меньший радиус по сравнению с  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  (4,58 Å и 7,10 Å соответственно), который, в свою очередь, адсорбируется в большие полости [3].

Из полученных результатов следует, что компонент  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  почти не влияет на коэффициент газогидратного распределения  $X_e$ . Это связано с тем, что компонент  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  может влиять на замещение молекулами только больших полостей.

Выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-79-20286.

облагораживающим процессом на нефтеперерабатывающих заводах. В последнее время актуальность процесса гидроочистки очень высока, так как наблюдается тенденция к тому, что в пе-

**Таблица 1.** Содержание гетероатомных соединений в вакуумном газойле

Дата отбора пробы	Содержание, мас. %					
	S <sub>общ</sub>	БТ	ДБТ	N <sub>общ</sub>	БХ	ДБХ
исходный вакуумный газойль						
06.01.2021	1,589	0,6287	5,7404	0,620	0,1984	1,4282
09.01.2021	1,611	1,5174	5,7281	0,733	0,3961	1,4366
23.09.2021	1,794	0,9608	7,2879	0,633	0,3636	1,3488
гидроочищенный вакуумный газойль						
06.01.2021	0,126	0	0,2952	0,465	0,1895	1,1043
09.01.2021	0,124	0	0,4962	0,588	0,3840	1,1108
23.09.2021	0,122	0	0,5520	0,452	0,3472	1,0429

*БТ – бензотиофены, ДБТ – дибензотиофены; БХ – бензохинолины, ДБХ – дибензохинолины.*

переработку вовлекается все более тяжелое сырье, в частности, вакуумный газойль.

В большей мере процесс гидроочистки нацелен на удаление серосодержащих соединений в составе сырья, однако данный процесс необходимо рассматривать в комплексе с удалением азотсодержащих соединений. Известно, что азотсодержащие соединения блокируют активные центры катализатора, тем самым препятствуя гидрированию/гидрогенолизу серосодержащих соединений.

Таким образом, целью данной работы было рассмотреть комплексное удаление как серо-, так и азотсодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного газойля.

Объектом исследования являлся вакуумный газойль до и после процесса гидроочистки. Данный образец был взят с секции гидроочистки вакуумного дистиллята одного из российских нефтехимических заводов.

Условия проведения процесса: давление 0,4–0,8 МПа, температура 350–450 °С, объемная скорость 0,8–1,2 ч<sup>-1</sup>, циркуляция ВСГ 360–600 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья, концентрация водорода в циркуляционном газе не менее 95 % (об.), при этом содержание в нем сероводорода после метилдиэтаноламиновой очистки не более 0,003 % (об.).

В качестве катализаторов использовалась смесь, состоящая из нескольких слоев основного катализатора, в качестве которого применяет-

ся высокоэффективный кобальт молибденовый катализатор: форма четырехлистник, номинальный размер 2,4 мм × 2,8 мм.

Для определения серосодержащих соединений вакуумного газойля использовали спектрофотометр СРЕКТРОСКАН-S и Хроматограф «Кристалл-200М» с кварцевой капиллярной колонкой 25м × 0,22 мм, со стационарной фазой SE-54. Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД) линейное повышение температуры составляло от 50 до 290 °С, скорость нагрева колонки – 4 град/мин.

Выделение азотсодержащих соединений из образца вакуумного газойля проводили по методике, описанной в литературе [1].

Результаты представлены в таблице 1.

Степень удаления серы в процессе гидроочистки составила 92–93 % мас. Соединения бензотиофенового ряда удаляются полностью, остаточное содержание серы в гидроочищенном образце вакуумного газойля представлено гомологами дибензотиофенов.

Степень удаления азотсодержащих соединений оставила 25–28 % масс. Среди азотистых оснований легче подвергаются гидроочистке дибензохинолины, бензохинолины практически не претерпевают изменений.

Таким образом, удаление серы происходит более эффективно, по сравнению с азотом.

### Список литературы

1. Герасимова Н. Н. Азотсодержащие основания смол тяжёлой нефти Усинского месторождения / Н. Н. Герасимова, А. С. Классен,

Р. С. Мин, Т. А. Сагаченко // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2016. – Т. 24. – № 6. – С. 739–744.