

способность и метановое число получаемого топливного газа [1].

Методом сорбционно-гидролитического осаждения была приготовлена серия 1 масс. % Rh-катализаторов, нанесенных на разные коммерческие носители: $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 (рутил). Главная идея этого метода синтеза катализаторов заключается в том, чтобы приготовить раствор, содержащий соль родия (III) и щелочной агент (карбонат натрия), который является метастабильным при комнатной температуре по отношению к гомогенному осаждению гидроксида родия (III), однако при внесении носителя в эту систему инициируется гидролиз родия (III) и гетерогенное нанесение частиц получаемого гидроксида металла, что приводит к его равномерному осаждению на поверхности носителя [2]. Далее получаемый гидроксид родия (III) на поверхности носителя восстанавливается до металлического родия в токе водорода при температуре дальнейшей работы катализатора в реакции НТПК «жирных» углеводородов.

Свойства приготовленных катализаторов были исследованы в НТПК пропана в избытке метана (модельный ПНГ) при температурах 200–400 °С. Эксперименты проводились в кварцевом U-образном реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем катализатора. Скорость потока реакционной смеси задавалась равной 2500 мл·ч⁻¹/г_{cat}. Концентрации реагентов и продуктов определяли с помощью хроматографа Хромос

ГХ-1000, оборудованного двумя детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором. Катализаторы были активны и стабильны и обеспечивали полную конверсию C₂₊-углеводородов в CH₄, CO₂ и H₂ при T=300–350 °С и мольной долей воды в исходном газе равной 40 %.

Стоит отметить, что при НТПК пропана на родиевых образцах в диапазоне низких температур (до 300 °С) наблюдается увеличивается концентрация этана в реакционной смеси [3], что не наблюдается в присутствии других катализаторов паровой конверсии углеводородов. Таким образом, этан является промежуточным продуктом реакции и Rh катализаторы способствуют его накоплению в получаемом газе. Известно, что этан обладает большей теплотворной способностью по сравнению с метаном и водородом, и его образование благоприятно сказывается на топливных характеристиках получаемой смеси. Образование этана в качестве промежуточного продукта возможно вследствие протекания параллельной реакции гидрогенолиза, которая в присутствии водяных паров протекает менее интенсивно для этана по сравнению с пропаном и позволяет увеличивать концентрацию этана в диапазоне низких температур (до 300 °С). Выбор оптимального катализатора и условий проведения реакции позволит варьировать количество получаемого этана, а также топливные характеристики продукта при НТПК ПНГ на Rh катализаторах.

Список литературы

1. Zyryanova M. M., Snytnikov P. V., Shigarov A. B., Belyaev V. D., Kirillov V. A., Sobyatin V. A. // *Fuel*, 2014. – V. XXX. – P. 1–7.
2. Shoynkhorova T. B., Simonov P. A., Potemkin D. I., Snytnikov P. V., Belyaev V. D., Ishchenko A. V., Svintsitskiy D. A., Sobyatin V. A. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018. – V. 237. – P. 237–244.
3. Lin Yu, Katsutoshi Sato, Katsutoshi Nagaoka // *ChemCatChem*, 2019. – V. 11. – P. 1472–1479.

СОСТАВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ГИДРООЧИСТКИ

Ч.С. Э. Хертек

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, khertekchaisuu@gmail.com

Наиболее распространенным процессом для удаления сернистых соединений из нефтепродуктов является процесс гидроочистки. Ос-

новным назначением гидроочистки вакуумного газойля является гидрообессеривание с целью

Таблица 1. Содержание серы в сернистых соединениях вакуумного газойля

Дата отбора пробы	Содержание, % мас.									
	S _{общ}	C ₁ БТ	C ₂ БТ	C ₃ БТ	C ₄ БТ	(C ₅ +C ₆) БТ	ДБТ	C ₁ ДБТ	C ₂ ДБТ	(C ₃ +C ₄) ДБТ
исходный вакуумный газойль										
6.01.21	1,5893	0	0,0002	0,0038	0,0233	0,0726	0,0183	0,1596	0,3706	0,3051
9.01.21	1,6109	0,0001	0,0008	0,0143	0,0585	0,1683	0,0491	0,2616	0,3641	0,1951
12.01.21	1,6081	0	0,0006	0,0114	0,0434	0,1192	0,0475	0,2403	0,3399	0,3139
20.09.21	1,7970	0	0,0067	0,0431	0,1422	0,2566	0,0829	0,2698	0,3251	0,1568
23.09.21	1,7940	0	0,0014	0,0108	0,0405	0,1011	0,0486	0,2453	0,3894	0,4058
гидроочищенный вакуумный газойль										
6.01.21	0,126	0	0	0	0	0	0	0,0023	0,0142	0,0262
9.01.21	0,1243	0	0	0	0	0	0	0,0041	0,0304	0,0377
12.01.21	0,1257	0	0	0	0	0	0	0,0043	0,0258	0,0376
20.09.21	0,1214	0	0	0	0	0	0	0,0184	0,0187	0,0299
23.09.21	0,1215	0	0	0	0	0	0	0,0101	0,0427	0,0287

S_{общ} – общая сера; C₁–C₆ – алкильные заместители; БТ – бензотиофены; ДБТ – дибензотиофены.

подготовки сырья для дальнейшей переработки на установке каталитического крекинга.

В последнее время происходит утяжеление сырья (нефти), соответственно, выход фракций утяжеляется и все больше гидроочистке подвергаются тяжелые фракции, так и фракции вторичного происхождения. Утяжеление сырья приводит к снижению степени его очистки от сернистых соединений, так как с увеличением молярной массы доля серы увеличивается. Поэтому актуальным является тема гидроочистки вакуумного газойля и степень удаления из него сернистых соединений.

Цель работы – изучить содержание состава серосодержащих соединений вакуумного газойля и продуктов его гидроочистки, а также степень их удаления.

Объектом исследования является вакуумный газойль до гидроочистки и стабильный вакуумный газойль, получаемый после установки гидроочистки. Процесс гидроочистки проводят при следующих условиях: температуре 350–430 °С, давлении 3,0–6,0 МПа, циркуляции водородсодержащего газа 100–600 м³/м³ и объемной скорости подачи сырья 3–10 ч⁻¹ с использованием катализатора [1].

В качестве катализаторов данного процесса используют такие катализаторы, которые отличаются стойкостью к отравлению ядами и тяже-

лыми металлами. В данном случае в качестве основного слоя катализаторной системы используется высокоэффективный кобальт молибденовый катализатор: форма четырехлистник, номинальный размер 2,4 мм × 2,8 мм.

Для анализа вакуумного газойля использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S и Хроматограф «Кристалл-200М» с кварцевой капиллярной колонки 25 м × 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, а скорость нагрева колонки – 4 град/мин.

Результаты определения состава сернистых соединений вакуумного газойля и продуктов его гидроочистки приведены в таблице 1.

Общее содержание серы является суммой детектируемых индивидуальных компонентов серы, разницу по содержанию общей серы в образце и идентифицируемой можно отнести к сульфидам и дисульфидам.

По результатам исследования степень удаления серы в процессе гидроочистки составила 92–93 % мас. Остаточное содержание серы, после процесса гидроочистки представлено гомологами дибензотиофена, степень удаления которых снижается с увеличением размера алкильных заместителей.

Список литературы

1. Ахметов С. А. *Технология глубокой переработки нефти и газа*. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.

ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Ю. В. Хомякова, П. В. Гладыш, С. Б. Аркенова, Т. А. Калиев
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Е. Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, yvh6@tpu.ru*

Различные соединения серы, кислорода и азота негативно сказываются на качестве нефтепродуктов и работе промышленных установок при переработке углеводородного сырья. Так, например, наличие серы в нефтяных фракциях приводит к активному образованию смол и нагара, коррозии металлов, ухудшению детонационных свойств бензинов и другим негативным воздействиям. Процесс гидроочистки является одним из наиболее эффективных и распространенных способов очистки топлива от данных соединений.

Гидроочистка – это химический процесс превращения серо-, азот- и кислородсодержащих веществ в реакциях с водородом в условиях высоких давления и температуры. Один из основных типов химических превращений во время процесса гидроочистки топливных фракций – гидрогенолиз сернистых соединений (рис. 1).

Реакция гидрогенолиза, в данном случае, заключается в гидрировании связи C–S и получении на выходе углеводородов и сероводорода. Реакционная способность S-соединений определяется термодинамическими факторами (прочность связи C–S) и кинетическими (изменение скорости гидрогенолиза в присутствии других соединений) [1].

Целью настоящей работы является определение содержания сернистых соединений в вакуумном дистилляте до и после процесса гидроочистки.

Процесс гидроочистки вакуумных дистиллятов промышленности протекает при темпе-

ратуре 350–400 °С и давлении 4–5 МПа в присутствии алюмокобальтмолибденовых либо алюмоникельмолибденовых катализаторов. Основное назначение процесса – гидрооблагораживание сырья процесса каталитического крекинга.

Наряду с реакциями гидрогенолиза в данном процессе протекают следующие химические превращения: гидрирование непредельных углеводородов (олефины превращаются в алканы) и гидрирование и деалкилирование ароматических углеводородов (ароматические углеводороды превращаются в циклоалканы и алканы) [1].

Для достижения поставленной цели были проанализированы несколько образцов с установки гидроочистки. Результаты представлены в таблице 1.

Для проведения исследований был использован рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор СПЕКТРОСКАН S. Принцип действия анализатора основан на облучении образца источником рентгеновского излучения, измерении характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнении полученного сигнала счетчика импульсов с сигналами счетчика калибровочных образцов [2].

Полученные результаты показали, что глубина гидроочистки составляет 92–93 %. В первую очередь гидрируются меркаптаны, сульфиды и дисульфиды. Остаточное содержание серы представлено такими трудногидрируемыми со-

Таблица 1. Результаты определения массовой доли серы в вакуумном газойле до и после процесса гидроочистки

Показатель	Негидроочищенный вакуумный газойль		Гидроочищенный вакуумный газойль	
	НВГ-1	НВГ-2	ВГ-1	ВГ-2
Содержание серы, % мас.	1,6081	1,7970	0,1257	0,1214