

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛА В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ

Гриценко Е.Ф., Аркенова С.Б., Назарова Г.Ю.

Научный руководитель профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Рост потребления нефти и нефтепродуктов, а также истощение нефтяных месторождений приводит к концу эпохе «лёгкой нефти». Сегодня в роли альтернативного ресурса выступает тяжелая нефть, которая характеризуется высокой вязкостью, а также повышенным содержанием сернистых и асфальто-смолистых соединений. Вследствие этого, для нефтеперерабатывающих компаний стоит задача повышения глубины переработки нефти [1]. Одновременно происходит ужесточение требований к качеству топлив и к его экологическим свойствам, описанным в регламенте Российской Федерации «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» [3]. Одним из основных процессов вторичной переработки нефти является каталитический крекинг, который позволяет получать ценный сжиженный углеводородный газ, компоненты высококачественного топлива (дизель, бензин) и тяжелый газойль. Сырьем для термокаталитической переработки выступает тяжелый вакуумный газойль, содержащий гетероатомные соединения (серу, кислород, азот) и некоторые металлы. Для улучшения эксплуатационных характеристик компонентов моторных топлив, а также уменьшения образования кокса и содержания оксидов серы в дымовых газах регенератора, сырье каталитического крекинга часто подвергают предварительной гидроочистке.

Параметры процесса гидроочистки зависят от качества сырья. Поэтому при построении математической модели гидрооблагораживания необходимы знания физико-химических свойств и состава вакуумного газойля.

Цель работы заключалась в определении физико-химических свойств и структурно-группового состава вакуумного газойля до и после гидроочистки.

Методы исследования включают: метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке «СПЕКТРОСКАН S», рефрактометрический метод на рефрактометре «Аббе», осцилляционный метод с использованием вискозиметра-плотномера Штабингера и $n - d - M$ метод.

Были проведены исследования изменений физико-химических свойств вакуумного газойля в процессе гидроочистки. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства сырья и продукта с установки гидроочистки

Образец	Молекулярная масса, г/моль	Средняя температура кипения по объёму, °С	Показатель преломления при 20 °С	Плотность при 20 °С, г/см ³	Массовая доля серы, % масс
Сырьё №1	344,8	400,83	1,5104	0,9110	1,797
Продукт №1	398,5	414,3	1,4982	0,8938	0,121
Сырьё №2	343,8	399,83	1,5094	0,9099	1,794
Продукт №2	385,2	421,33	1,4949	0,8931	0,121

Согласно полученным данным (таблица 1), массовая доля серы снизилась на 92-93 %, в связи с протеканием реакций гидрогенолиза сернистых соединений связей С – S (рисунок 1). В нефтях серосодержащие соединения представлены в виде меркаптанов, тиоэфиров, моно- и полициклических сульфидов. При этом тиофенолы и ароматические сульфиды труднее подвергаются гидрогенолизу, т.к. связь с ароматическим радикалом прочнее, чем с алифатическим.



Рис.1. Реакции гидрогенолиза [2]

Было установлено, что в результате гидроочистки снижаются показатель плотности с 0,9110-0,9099 г/см³ до 0,8938-0,8931 г/см³ и показатель преломления с 1,5104-1,5095 до 1,4982-1,4949. Изменения связаны с протеканием реакций насыщения ароматических колец и полициклических ароматических углеводородов соединений (рисунок 2).

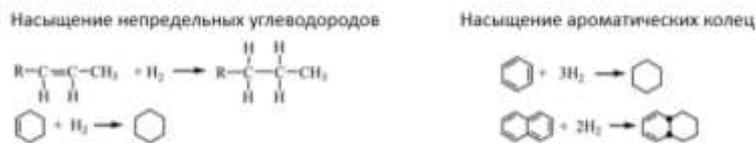


Рис.2. Реакции насыщения [2]

Для структурно-группового анализа нефтяных фракций с температурой кипения выше 220 °С используется метод n – d – М. Число колец и содержание углерода в различных структурных группах, входящих в состав «средней молекулы», вычисляются с применением формул и номограмм на основе значений удельной рефракции, плотности и молекулярной массы. Используя данные таблицы 1, был рассчитан структурно-групповой анализ вакуумного газойля. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Структурно-групповой состав вакуумного газойля с установки гидроочистки

Показатели	Сырье		Продукт	
	№1	№2	№1	№2
Содержание углерода в ароматических структурах, %	23,022	22,448	15,813	17,322
Содержание углерода в нафтеновых структурах, %	17,569	18,247	22,877	20,907
Содержание углерода в алкильных заместителях, %	59,409	59,305	61,310	61,771
Среднее число ареновых колец в молекуле	0,937	0,912	0,748	0,790
Среднее число нафтеновых колец в молекуле	0,983	1,008	1,540	1,372

По данным таблицы 2 можно сделать выводы, что в процессе гидрооблагораживания вакуумного газойля снижается среднее число ареновых колец, при этом увеличивается число нафтеновых колец в молекуле. Содержание углерода в алкильных заместителях становится несколько выше за счет реакций гидрогенолиза. В результате раскрытия циклов произошло перераспределение содержания углерода в ароматических и нафтеновых структурах.

Полученные данные будут использованы при разработке математической модели, которая позволит выбрать оптимальные параметры процесса и повысить степень гидрооблагораживания вакуумного газойля.

Литература

1. Башкирцева, Н. Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти / Н. Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 19 – С. 29 –299.
2. Солодова Н. Л. Гидроочистка топлив: учебно-методическое пособие Казанский государственный технологический университет (КГТУ) //Казань: Изд-во КГТУ. – 2008.
3. Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» [Электронный ресурс]: Таможенный союз от 18.10.20011 № 826 (ред. От 19.12.2019). – Доступ из справ. правовой системы «Кодекс».

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА NI-MO-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Жиров Н.¹, Журавков С.П.²

Научный руководитель кандидат химических наук А.С. Акимов¹

¹Институт химии нефти Сибирское отделение Российской академии наук, г. Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Добываемое в настоящий момент нефтяное сырьё в последние годы требует к себе всё большего внимания. Наряду с повышением требований к качеству и чистоте продуктов нефтехимического комплекса также постепенно снижаются исходные свойства сырья ввиду его утяжеления. В связи с этим остро встает вопрос о модернизации старых или разработке новых катализаторов, направленных главным образом на снижение содержания гетероатомных соединений в различных видах топлива, особенно бензинового и дизельного [1].

Целью данной работы был синтез каталитических систем на основе соединений никеля и молибдена, а также исследование влияния температуры на конечный фазовый состав и свойства получившихся систем.

Синтез проводился методом пропитки исходного носителя – γ - Al_2O_3 , с последующей сушкой и прокаливанием при различных температурах. Активность этих катализаторов определяется морфологией активной фазы носителя, которая зависит от метода его приготовления. γ - Al_2O_3 является типичным носителем для гидропроцессов ввиду своей невысокой стоимости, доступности, при этом обладая приемлемо высокими показателями по текстурным свойствам, что также оказывает воздействие на активность катализаторов на его основе [2].

Синтезированные системы были исследованы современными физико-химическими методами (в частности это ИК-спектроскопия и рентгенофазовый анализ (РФА)). ИК спектры катализаторов записывались на инфракрасном Фурье спектрометре фирмы WOMEM MB-102 (Канада), частотный диапазон записи – 2500 – 25000 нм. Для подготовки образцов к съемке использовалась стандартная методика таблетирования (формирование таблетки из смеси образец: KBr = 1,5:500). Фазовый состав катализаторов исследовали на исследовательском комплексе Bruker D8 Advance с