

Рис. ИК-спектры Ni- и Mo-содержащих каталитических систем: №1 – комнатная температура, №2 – термообработанный при $T 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

В результате работы были получены Ni- и полиоксомолибдат-содержащие каталитические системы. Следует отметить, что в отличие от традиционных катализаторов в качестве Mo-содержащего соединения использовали полиоксомолибдатное соединение – молибденовые сини. Синтезированные катализаторы были изучены комплексом физико-химических методов исследования: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект FWRN-2021-0004), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература

1. Badoga S. et al. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil //Catalysis Today. – 2017. – Т. 291. – С.160-171.
2. Cervantes-Gaxiola M. E. et al. Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an AlTiMg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene //Fuel. – 2013. – Т. 113. – С.733-743.
3. Mendoza-Nieto J. A. et al. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization //Fuel. – 2013. – Т. 110. – С.268-277.
4. Ninh T. K. T. et al. Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method //Applied Catalysis A: General. – 2014. – Т. 487. – С.210-218.
5. Нагиев Р. С. Разработка современных отечественных катализаторов гидроочистки на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / Р. С. Нагиев, Е. Б. Чернов // Башкирский химический журнал. – 2015. – № 2. – С. 38–40.

РАЗРАБОТКА ФОРМАЛИЗОВАННОЙ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА ГАЗОВ

Межова М.Ю., Назарова Г.Ю.

Научный руководитель доцент Г.Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Сегодня наблюдается растущая потребность в газах каталитического крекинга как в нефтехимическом сырье. Легкие олефины являются основными нефтехимическими продуктами, используемыми в производстве полимеров и других упаковочных материалов. В этом состоит актуальность прогнозирования состава газа крекинга, зависящего от параметров технологического режима и состава сырья. Особенно остро такая задача стоит для установок, интегрированных с нефтехимическими заводами. Вместе с тем, в литературе ограничены исследования по моделированию процесса каталитического крекинга на основе схемы превращений углеводородов, ориентированной на прогнозирование индивидуального состава газов крекинга. Так, в работе [1] в основе модели положена формализованная схема с участием псевдокомпонентов широкого фракционного состава (вакуумный газойль, бензин, кокс-1, кокс-2), а также легких олефинов — этилена и пропилена, при этом не учитывает углеводородный состав сырья и не позволяет прогнозировать содержание таких компонентов как изобутан и алкенов C_4 , содержание которых в бутан-бутиленовой фракции составляет ок.40 % мас.

Целью работы является разработка формализованной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга, ориентированной на прогнозирование индивидуального состава газов крекинга.

Для разработки реакционной схемы, ориентированной на прогнозирование состава газов каталитического крекинга, необходимо выполнить термодинамический анализ реакций процесса с участием компонентов сырья, газа, бензина и легкого газойля ($\Delta_r G^{\circ}_{768-893} < 0$). Для этого, на первом этапе, проанализирован компонентный состав газов

СЕКЦИЯ 11. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РЕСУРСОВ

каталитического крекинга. Согласно экспериментальным данным в составе газов крекинга присутствуют следующие компоненты: сухой газ (1,6 – 2,5 % мас.), пропилен (76 – 84 % мас.), пропан (16 – 24 % мас.) изобутан (44,8 – 51,5 % мас.), изобутилен (17,6 – 22 % мас.) и бутилен (21 – 25 % мас.). Преобладающими компонентами в газах крекинга является пропилен и изобутан, при этом незначительное количество составляет сухой газ, что обусловлено протеканием реакций крекинга по карбкатионному механизму.

Далее был изучен индивидуальный состав бензина каталитического крекинга для определения компонентов, участвующих в реакциях крекинга с образованием газов. Определено, что состав бензина характеризуется высоким содержанием изоалканов (17 % мас.), что было учтено при записи реакций крекинга для каждого компонента газа. С использованием справочных данных [2] определены термодинамические параметры реакций при технологических условиях процесса. При записи реакций учтены особенности механизма превращений углеводородов на кислотных катализаторах и стабильность образующихся карбкатионов.

На рисунке 1 показана зависимость изменения энергии Гиббса реакций, приводящих к образованию пропилена и изобутана, от температуры по высоте лифт-реактора.

Установлено, что наиболее вероятной реакцией, приводящей образованию пропилена, является реакция крекинга 3-метилгексана ($\Delta rG^{\circ}_{768-893} = -(29,2-47,4)$ кДж/моль). Для образования изобутана было выбрано две реакции: реакция крекинга 2-метилгептана и реакция переноса водорода ($C_6H_{14} + i-C_4H_8$), характеризующаяся наибольшей термодинамической вероятностью ($\Delta rG^{\circ}_{768-893} = -(72,9-102,7)$ кДж/моль). Определено, что крекинг 3-метилпентана приводит к образованию сухого газа (этана). Наиболее термодинамически вероятными реакциями образования пропана являются реакции крекинга 2-метилгексана, для образования бутана – крекинг 2-метилгептана и 3-метилгексана. Образование изобутилена и бутилена наиболее вероятно происходит в результате протекания реакций крекинга 3-метилпентана, 2-метилгексана и 2-метилгептана. В таблице приведены термодинамически наиболее вероятные реакции образования углеводородов C_1-C_4 .

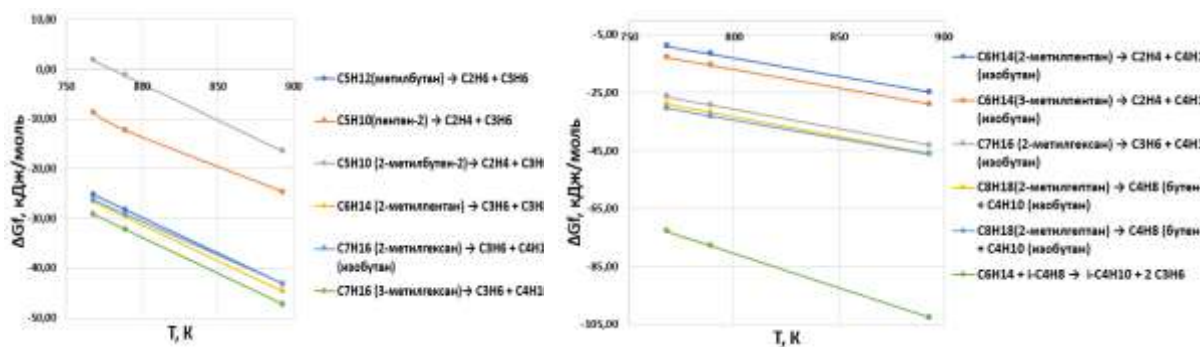


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса реакций, приводящих к образованию пропилена и изобутана, от температуры по высоте лифт-реактора

На основании термодинамического анализа была разработана реакционная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга, которая учитывает реакции образования индивидуальных компонентов газов крекинга в соответствии с механизмом протекания реакций из компонентов сырья: насыщенных углеводородов, ароматических УВ и смол. Вероятность этих реакций подтверждается термодинамическими, изобарно-изотермическими потенциалами. Реакции прописаны на основании компонентного состава бензиновой фракции.

Таблица

Реакции, приводящие к образованию газов крекинга

Реакции	$\Delta rH^{\circ}_{768-893}$, кДж/моль	$\Delta rG^{\circ}_{768-893}$, кДж/моль
$C_{16}H_{32} \rightarrow C_{12}H_{24} + C_4H_8$	68,7-66,9	-(32,4-48,7)
C_6H_{14} (3-метилпентан) \rightarrow $C_2H_6 + C_4H_8$ (бутен – 2)	72,8-70,9	-(31,9-48,9)
C_7H_{16} (3-метилгексан) \rightarrow $C_3H_6 + C_4H_{10}$	82,7-81,3	-(29,2-47,4)
C_7H_{16} (2-метилгексан) \rightarrow $C_3H_8 + C_4H_8$ (изобутилен)	70,8-69,4	-(34,7-51,8)
C_8H_{18} (2-метилгептан) \rightarrow C_4H_8 (бутен-2) + C_4H_{10} (изобутан)	67,8-66,1	-(30,5-46,3)
C_8H_{18} (2-метилгептан) \rightarrow C_4H_{10} (бутан) + C_4H_8 (изобутилен)	69,2-67,9	-(40,5-58,2)
C_6H_{14} (гексан) + C_4H_8 (изобутилен) \rightarrow C_4H_{10} (изобутан) + 2 C_3H_6	109,8-108,8	-(72,9-102,7)

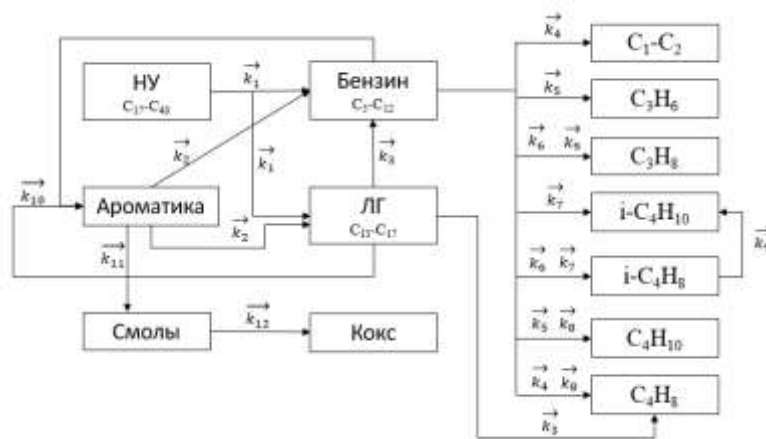


Рис.2. Формализованная схема превращений углеводородов в процессе каталитического крекинга

Реакции k_1, k_2 приводят к образованию компонентов бензина и легкого газойля из насыщенных ароматических углеводородов сырья каталитического крекинга, реакция k_3 – реакция получения бутилена и компонентов бензина в результате крекинга компонентов легкого газойля, реакции k_4-k_8 – реакции образования индивидуальных компонентов газов крекинга из компонентов бензина, реакция k_9 – реакция образования изобутана в результате переноса водорода, реакция k_{10} – реакция конденсации ароматических углеводородов легкого газойля с насыщенными углеводородами бензина, приводящая к образованию ароматических углеводородов сырья. Из последних рассмотрено получение смолистых компонентов сырья в результате реакции конденсации (k_{11}). Схема позволяет прогнозировать количество кокса (k_{12}), который образуется при протекании побочных реакция процесса каталитического крекинга.

Результаты будут использованы при разработке математической модели, ориентированной на прогнозирование газов крекинга. Разработка и применение математической модели с расширенной схемой превращений углеводородов до газов обеспечит прогнозирование выхода и состава целевых продуктов процесса (бензиновой фракции и газов) в зависимости от состава сырья, технологических режимов работы аппаратов и активности катализатора.

Литература

1. Исламов, Г. И. Обзор и анализ математических моделей процесса каталитического крекинга / Г. И. Исламов, И. М. Губайдуллин // Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики 2019. – 2019. – С.175–180.
2. Сталл, Д. Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. – М.: Мир, 1971. — 806 с.

ВОВЛЕЧЕНИЕ РАФИНАТА И ДЕАСФАЛЬТИЗАТА ВАКУУМНОГО ОСТАТКА НА УСТАНОВКУ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Нафо Б.Д., Назарова Г.Ю.

Научный руководитель доцент Г.Ю. Назарова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На сегодняшний день в условиях введения комплексов глубокой переработки нефти на НПЗ на базе гидрокрекинга возникает проблема дефицита традиционного сырья для технологии каталитического крекинга и необходимость расширения сырьевой базы процесса. При использовании прямогонного вакуумного газойля дефицит сырья может достигать 40-50 %.

На установках, в качестве сырья каталитического крекинга обычно использует вакуумный газойль с температурой кипения 370–540 °С. В настоящее время особенно актуальны исследования, направленные на вовлечение в переработку на установках каталитического крекинга и других нефтяных фракции, таких как дистилляты смазочных масел, атмосферные газойли, газойли коксования, остатки процесса гидрокрекинга, масло пиролиза шин, парафиновые гачи, деасфальтизированные нефтяные остатки и др. [1-4]. Вовлечение рафината осветленного масла повышает выход сжиженного нефтяного газа и бензина при снижении кокса на катализаторе. Увеличение выхода продуктов крекинга при переработке вакуумного газойля с рафинатом осветленного масла улучшает экономику работы установки крекинга. В работе [5] вакуумные остатки из Китая (Daqing и Dagang) подвергали глубокому фракционированию растворителем с использованием сверхкритической флюидной экстракции и фракционирования для получения деасфальтизата с четырьмя уровнями выхода: 30, 40, 50 и 60 мас. %, которые являлись сырьем лабораторной установки.

Учитывая широкий спектр низкокачественных нефтяных фракций на НПЗ, являющихся потенциальным сырьем каталитического крекинга, важно оценить целесообразность их вовлечения и оптимальное количество с учетом типа применяемых катализаторов. Исследования состава, структуры и физико-химических свойств тяжёлого