



Рис. 1. Зависимости степеней извлечения для Xe и H₂S при непрерывном и направленном режиме

а также доли отбора, определяемой с помощью выражения: $\theta = l_{gh} / l_{feed}$

На рисунке 1 представлены зависимости степеней извлечения для двух наиболее гидратообразующих компонентов при непрерывной газогидратной кристаллизации. На графиках также приведены кривые для степеней извлечения при направленном режиме.

Из рисунков видно, что при долях отбора 0,5, 0,8 и 0,9 степень извлечения в непрерывном режиме оказывается выше, чем в направленном: для Xe в первом случае на 1 %, во втором – на 7 %, в третьем – на 10 %, а для H₂S в первом случае – на 0,8 %, во втором – на 1 %, в третьем – на 2,5 %.

Таким образом, непрерывный режим газогидратной кристаллизации показывает себя более эффективным по сравнению с направленным, а также он более приближен к промышленному. Далее будут проводиться исследования по повышению эффективности процесса путем модификации установки мембранным модулем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2021-0013.

ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

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 связи с постепенным истощением запасов легкой нефти наблюдается тенденция к увеличению добычи тяжелого нефтяного сырья и его дальнейшего вовлечения в переработку. Оно содержит в своем составе большое количество гетероатомных соединений, в том числе серо-, азот-, кислородсодержащих, наличие которых ухудшает качество получаемого

топлива. Также происходит ужесточение экологических норм, согласно которым содержание примесей в топливах регламентируется. По этим причинам актуальной задачей является изучение процесса гидроочистки, который нацелен на удаление гетероатомов в составе сырья.

Особое внимание стоит уделить азотсодержащим соединениям, ведь известно, что они

снижают активность катализатора, тем самым препятствуя реакциям гидрирования/гидрогенолиза серосодержащих соединений.

Азотистые соединения в зависимости от проявляемых свойств можно разделить на две группы: основные (производные пиридина) и нейтральные (производные пиррола).

Цель работы – сделать предположение о превращениях азотсодержащих соединений в ходе процесса гидроочистки вакуумного газойля.

Объектом исследования является образец вакуумного газойля (ВГ), взятый до и после секции гидроочистки вакуумного дистиллята на действующем нефтехимическом производстве.

Процесс проводился при следующих условиях: давление 0,8 МПа, температура 380 °С, объемная скорость 1 ч⁻¹, соотношение ВСГ/сырье 400 м³/м³, при содержании водорода в циркуляционном газе не менее 95 % (об.).

Содержание общего азота в исходном ВГ составило 0,61 % мас., в том числе основного азота – 0,03 % мас. Степень удаления азота в процессе гидроочистки составила 6,56 %.

В результате выделения азотсодержащих соединений из образца вакуумного газойля согласно методике [1], получили растворимые в

гексане (К-1) и гексанонерастворимые (К-2) высокомолекулярные азотистые основания (АО). Также методом экстракции рафината уксуснокислым раствором серной кислоты были выделены низкомолекулярные азотистые основания (К-3) (Табл. 1, 2).

В результате гидроочистки содержание высокомолекулярных азотистых оснований уменьшается значительно: для гексанорастворимых – в среднем на 23 %, для гексанонерастворимых – на 25 %. В случае низкомолекулярных азотистых оснований изменение выхода незначительно – он уменьшается на 4 %.

Соединения высокомолекулярных АО, сконцентрированные в смолах и асфальтенах образцов ВГ, являются более реакционноспособными и претерпевают наибольшие превращения в ходе гидроочистки. Низкомолекулярные концентраты АО, входящие в состав алифатических и нафтеновых углеводородов, оказались наиболее устойчивыми соединениями.

Высокомолекулярные АО подвергаются гидрированию до слабоосновных и нейтральных соединений, которые являются более устойчивыми и далее не вступают в реакцию при данных условиях гидроочистки.

Таблица 1. Выходы полученных концентратов АО

Дата отбора пробы	w, мас. %		
	К-1	К-2	К-3
ВГ до гидроочистки			
06.01.2021	1,428	0,234	0,198
09.01.2021	1,437	0,367	0,396
23.09.2021	1,349	0,185	0,364
ВГ после гидроочистки			
06.01.2021	1,104	0,172	0,190
09.01.2021	1,111	0,294	0,384
23.09.2021	1,043	0,134	0,347

Таблица 2. Изменение выхода концентратов

Дата отбора пробы	$\Delta w_{\text{абс}}, \text{ мас. \%}$			$\Delta w_{\text{отн}}, \text{ \%}$		
	К-1	К-2	К-3	К-1	К-2	К-3
06.01.2021	0,324	0,062	0,008	22,69	26,50	4,04
09.01.2021	0,326	0,073	0,012	22,69	19,89	3,03
23.09.2021	0,306	0,051	0,017	22,68	27,57	4,67

Список литературы

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

ВЛИЯНИЕ PVT УСЛОВИЙ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ПЕНТАН-МЕТАНОВОЕ СООТНОШЕНИЕ ВЫХОДА ПРОДУКТА

Б. Ф. Султанов, Т. Р. Кадыров, Р. В. Лесковский, А. В. Елышев
Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Н. О. Азарапин

*Тюменский государственный университет
Технологический парк, Лаборатория цифрового катализа
625003, Тюменская обл., Тюмень, ул. Ленина 15, b.f.sultanov@utmn.ru*

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) известен достаточно давно, однако, до настоящего времени применяющиеся технологии отличаются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также недостаточно высокой технологической эффективностью. Это связано с тем, что в традиционных каталитических системах (гранулированные катализаторы, монокристаллические блоки) сложно реализовать эффективное управление тепловыми режимами протекания ключевых реакций, которые обладают высокими тепловыми эффектами и высокой чувствительностью к температуре. Такие каталитические системы характеризуются существенным диффузионным торможением каталитических реакций, и низкой теплопроводностью. Последний фактор обуславливает высокую сложность управления тепловыми режимами протекания целевых реакций в силу их высоких тепловых эффектов, приводящей к необходимости использования дорогих и сложных в управлении реакторов с чрезвычайно большим числом трубок.

Среди переходных металлов-кандидатов только катализаторы на основе Co и Fe были разработаны для промышленного использования, в силу их дешевизны, высокой активности и избирательности. Кинетическое описание реакции СФТ очень важно для производственной практики, как предпосылка для проектирования, оптимизации и моделирования промышленных процессов. В то же время, исследование модели, а не самого процесса даёт возможность сравнительно быстро и без больших материальных затрат изучать его свойства и поведение в любых ситуациях.

Главной целью моделирования (конструирование модели и её применение для решения

поставленной задачи) технологических процессов является прогнозирование свойств и поведения процесса в технологической системе в рамках экспериментальных и реальных условий.

Для решения инженерных задач в части реакторного исполнения синтеза Фишера-Тропша перспективно применение вычислительной гидродинамики (CFD). Зная параметры протекания процесса в экспериментальном реакторе можно увеличить его масштаб в программе, так как процессы подчиняются одним и тем же физическим уравнениям и подтвердить эффективность данного типа реактора или катализатора в масштабах производства без существенных финансовых затрат.

В рамках научного исследования была построена математическая модель реактора синтеза Фишера-Тропша на основе экспериментального образца [1]. Особенностью реактора является отсек, наполненный керамическими шарами для стабилизации потока синтез-газа. С помощью модели было установлено влияние давления в реакторе на выход продуктов C_5H_{12} и $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{C}_5\text{H}_{12}$. При повторении моделью экспериментальных условий (Т поступающего газа 420 К, Р в реакторе 20 бар) была достигнута погрешность ~ 4 %. В данных условиях соотношение $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{C}_5\text{H}_{12}$ равно 1,31. При увеличении Р в модели до 30 бар соотношение $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{C}_5\text{H}_{12}$ уменьшается до 1,28. При уменьшении Р в модели до 10 бар соотношение $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{C}_5\text{H}_{12}$ равно 1,25.

Таким образом, с помощью CFD установлено, что оптимальное Р для синтеза Фишера-Тропша равно 20 бар для реактора на Co катализаторе с отсеком, наполненным керамическими шарами для стабилизации потока синтез-газа.