

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

На основе проведенных исследований установлено, что основными реакциями децена-1, протекающими на цеолитных катализаторах в изученных условиях, были изомеризация и олигомеризация. При температурах более 200 °С наблюдали деструкцию как исходных олефинов, так и образовавшихся олигомеров.

Цеолит НУ с микропористой структурой проявляет высокую активность в олигомеризации децена. Конверсия олефина достигает 80-95%, селективность образования олигомеров составляет 60 - 80%. Следует отметить, что в составе олигомеров ~90% приходится на долю димеров децена. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров высших линейных α -олефинов.

Уменьшить пространственные ограничения, создаваемые микропористой кристаллической решеткой цеолита для объемных реагирующих молекул и продуктов реакции, можно, создавая в цеолитной структуре развитую систему мезопор. В качестве такого микромезопористого материала мы использовали цеолит Н-У-МММ, в пористой структуре которого в процессе его синтеза формируются мезо- и макропоры. Удельная поверхность этого цеолита по данным ртутной порометрии, составляет 7 м²/г, а объем пор 0,5 см³/г. Объем мезо- и макропор от общего объема пор составляет ~ 50 %. Транспортные поры, в основном, представлены порами с радиусом 50-100 нм и 100-1000 нм.

Использование в олигомеризации децена-1 цеолитного катализатора с микро-мезопористой структурой НУ-МММ привело к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением (степень олигомеризации $n = 2-5$) при сохранении высокой каталитической активности. Селективность образования олигомеров на цеолите НУ-МММ составляет 70-85%. В составе олигомеров уменьшается количество димеров и возрастает содержание олигомеров с $n \geq 3$.

Литература

1. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: Химия, технология и применение. М.: Техника.- 2006.- 192 с
2. М.Л. Павлов, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, И.Н. Павлова, А.Н. Хазипова. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ. Патент РФ № 2456238, опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГПС Mo-Bi-Co, В ПРОЦЕССЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ В ВЫСОКООКТАНОВЫЕ БЕНЗИНЫ

Н.Д. Власова¹, Нажису², Л.А. Егорова¹, В.И. Ерофеев²

Научные руководители доцент Л.А.Егорова¹, профессор В.И. Ерофеев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г.Томск, Россия

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

В последние годы на многих нефтеперерабатывающих комплексах происходит переход на выпуск высоколиквидных и более экологических по своим эксплуатационным характеристикам моторных топлив. В связи с этим, наиболее перспективными для производства высокооктановых бензинов класса «Евро-4, 5 и 6

могут быть модифицированные цеолитсодержащие катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5 [1-15]. В настоящей работе представлены результаты термогравиметрических исследований отработанных цеолитных катализаторов 1–3 % ГПС (Mo-Bi-Co)/Н-ЦКЕ-Г в процессе превращения прямогонных бензинов (ПБ). Синтез высококремнеземных цеолитов (Н-ЦКЕ-Г) проводили из щелочных алюмокремнегелей при 175–180 °С в течение 2-4 суток с использованием гексаметилендиамина в качестве органической структурообразующей добавки. Модифицирование проводили методом пропитки высококремнистого цеолита солянокислым раствором солей гетерополисиоединений (ГПС) системы (Mo-Bi-Co) в количестве 1-3 мас. % [6-7]. Физико-химические свойства синтезированных и отработанных катализаторов исследовали с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Согласно экспериментальным данным синтезированный катализатор соответствует типу MFI(ZSM-5). Исследования по превращению ПБ проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора в области 350–425 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Анализ газообразных и жидких продуктов процесса превращения ПБ проводили газохроматографическим методом [13-14]. В жидких продуктах превращения ПБ преобладают арены С₆–С₉ (в основном толуол и ксилолы, содержание бензола 1-2 %). С ростом концентрации ГПС в цеолитном катализаторе от 1 до 3 % в жидких продуктах процесса превращения прямогонных бензинов снижается суммарный выход ароматических углеводородов и октановое число. Наиболее оптимальной концентрацией является 1 % ГПС в цеолитном катализаторе, на котором выход аренов при 425 °С составляет 32,23 %, а октановое число равно 93,14 пунктов по исследовательскому методу. Среди газообразных продуктов процесса превращения ПБ преобладают, в основном, пропан и бутаны. Оценку зауглероживания отработанных цеолитных катализаторов, модифицированных ГПС (Mo-Bi-Co), проводили по результатам термического анализа. Анализ образцов осуществляли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter в воздушной атмосфере со скоростью нагрева 10 град/мин. Для оценки влияния концентрации модифицирующей добавки на зауглероживание термический анализ проводили на четырех образцах: 1-3 % ГПС (W-Bi-Co)/99-97 % Н-ЦКЕ-Г.

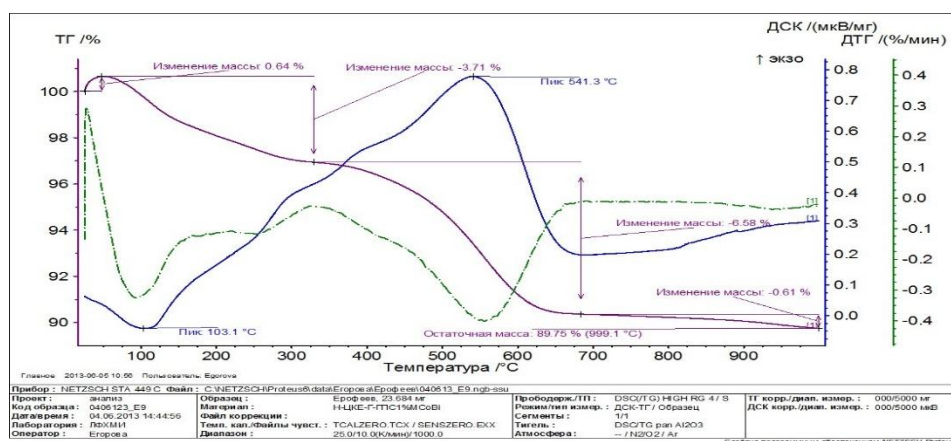


Рис. 1 Термогравиметрические кривые отработанного образца 1 % ГПС (Mo-Bi-Co)/ 99 % Н-ЦКЕ-Г в процессе превращения прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты бензина

СЕКЦИЯ 11. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Ход ДСК-кривых свидетельствует о том, что с повышением температуры начинаются процессы с выделением тепла. На термограммах в области 50-150 °С наблюдаются эндоэффекты, обусловленные удалением адсорбированных паров воды и углеводородов с катализатора. В области 250-650 °С наблюдаются широкие экзоэффекты, соответствующие выгоранию различных форм коксовых отложений с поверхности отработанного цеолитного катализатора, модифицированного 1-3 % ГПС, масса коксовых отложений составляет 6-9 %.

В области 200-400 °С, по-видимому, выгорает поверхностный («аморфный») рыхлый кокс, масса его примерно 2-3 % (рис. 1-2). В области температур 400 – 700 °С, по-видимому, выгорает так называемый более «плотный» кокс или коксовые отложения, находящиеся в порах цеолита. Масса его составляет 4,21 - 4,41 % мас.

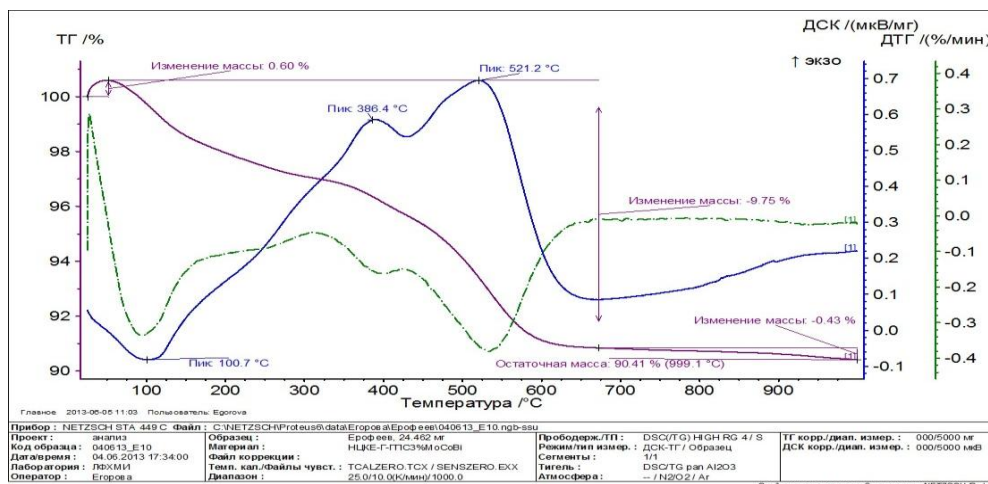


Рис. 2 Термогравиметрические кривые отработанного образца 3 % ГПС (Мо-Bi-Co)/97 % Н-ЦКЕ-Г, в процессе превращения прямогонных бензинов в высокооктановые компоненты бензина.

В области температур 300–700°С происходит выгорание кокса, о чем свидетельствует уменьшение массы образцов, сопровождающееся экзотермическим эффектом на ДСК-кривой (рис.2). Таким образом, с помощью термогравиметрического анализа исследованы закоксованные цеолитные катализаторы Н-ЦКЕ-Г, модифицированные 1-3 % ГПС (Мо-Bi-Co). Показано, что коксовые отложения с закоксованных катализаторов выгорают в двух областях температур: в области 200-400 °С и 400-650 °С.

Литература

1. Восмерилов А.В. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах / А.В. Восмерилов, Л.М. Величина, Л.Л. Коробицына, Н.В. Антонова, А.И. Вагин, В.И. Ерофеев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 1997. – № 2. – С. 16-19.
2. Ерофеев В.И. Проблемы и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности России. // В сб.: Проблемы геологии и освоения недр. Труды XVII Межд. симпозиума им. акад. М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 150-летию со дня рождения акад. В.А. Обручева и 130-летию акад. М.А. Усова, основателей Сибирской горно-геологической

-
- школы. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. 2013. С. 44 – 47.
3. Ерофеев В.И. Комплексная переработка легкого углеводородного сырья в арены и высокооктановые бензины на цеолитсодержащих катализаторах / В.И. Ерофеев, И.С. Хомяков, Г.С. Боженкова, Е.В. Ерофеева, В.И. Снегирев // Газовая промышленность. – 2013. – № 12 (699). – С. 90-93.
 4. Ерофеев В.И., Хомяков И.С. Конверсия прямогонных бензинов в высокооктановые бензины на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных гетерополисоединениями Мо // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 1-8. – С. 1364-1368
 5. Медведев Ю.В. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе / Ю.В. Медведев, В.Г. Иванов, Н.И. Середа, Ю.И. Плыгалов, В.И. Ерофеев, С.Д. Коровин, М.В. Ерофеев, Э.А. Соснин, А.И. Суслов, В.Ф. Тарасенко, В.А. Истомин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
 6. Патент РФ № 2006112169/15, 12.04.2006. Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Синтетический цеолит и способ его получения // Патент России № 2313486. Оpubл.: 27.12.2007.
 7. Патент РФ № 2012130514/04, 17.07.2012. Ерофеев В.И., Егорова Л.А., Ерофеев М.В. Цеолитсодержащий катализатор, способ его получения и способ превращения прямогонной бензиновой фракции в высокооктановый компонент бензина с низким содержанием бензола // Патент России № 2493910. Оpubл.: 27.09.2013.
 8. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabov Yu.V. Pyrolysis of straight-run Naphtha on ZSM-5 Zeolites modified with alkaline-earth metal cations // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 2. – P. 235 – 237.
 9. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukhareno O.A. Effect of high-temperature treatment of Pentasils on their acid catalytic properties in conversion of straight-run Naphthas // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 11. – P. 1846 – 1849.
 10. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabova N.V. Effect of high-temperature steam treatment of high-silica zeolites of the ZSM-5 type on their acidity and selectivity of formation of lower olefins from straight –run naphthas. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – Issue 1. – P. 95–98.
 11. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
 12. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.
 13. Erofeev V.I. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines / V.I. Erofeev, A.S. Medvedev, L.M. Koval, I.S. Khomyakov, M.V. Erofeev, V.F. Tarasenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
 14. Erofeev V.I. Conversion of Gas-Condensate Straight-Run Gasolines to High-Octane Gasolines over Zeolite Catalysts Modified with Metal Nanopowders / V.I. Erofeev., A.S. Medvedev, I.S. Khomyakov, E.V. Erofeeva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – N 7 – P. 979 – 985.

15. Korobitsyna L.L. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites / L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, N.V. Antonova, A.V. Vosmerikov, V.I. Erofeev // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ОСТАТОЧНОЙ ОБВОДНЕННОСТИ ПРИ ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ

С.Н. Джалилова, В.И. Ерофеев

Научный руководитель профессор В.И. Ерофеев

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

В последние годы в связи с введением в 2008 г. нового Технического регламента в нефтяной и газовой промышленности установлены высокие технические и экологические показатели, предъявляемые к объему добычи и качеству углеводородного сырья и различных получаемых нефтепродуктов, поступающего от промыслов на заводскую переработку, а также в товарные парки. Теоретическим и экспериментальным исследованиям механизма образования, стабилизации и разрушения нефтяных эмульсий как гетерогенных систем посвящено значительное количество работ [1,2]. Многие проблемы, связанные с явлениями, протекающими на границе раздела нефть-вода, с коалесценцией и дроблением капель воды, расслоением и осаждением до сих пор не решены[3].

В настоящей работе приведены результаты сравнительного анализа методов расчета остаточной обводненности нефти при сложном осуществлении промышленного процесса, сравнение различных математических моделей процесса обезвоживания и обессоливания нефти, учитывающих конструктивные особенности аппарата и время осаждения капли, для повышения эффективности процессов обезвоживания и обессоливания нефти.

Обводненность нефти после процесса отстаивания в области ламинарного режима осаждения можно определить по следующей формуле [4]:

$$\frac{\omega_{\text{стесн}}}{\omega_{\text{своб}}} = \frac{1 - W_{\text{вых}}^2 - 1 - \frac{W_{\text{вых}}^2}{W_{\text{вх}}} 1 - W_{\text{вых}}^{4,7}}{1 - W_{\text{вых}}^2} \quad (1)$$

где $\omega_{\text{стесн}}, \omega_{\text{своб}}$ – скорости стесненного и свободного осаждения капли соответственно, м/с; $W_{\text{вх}}, W_{\text{вых}}$ – обводненность нефти на входе и выходе из аппарата соответственно, масс. доли.

Таблица 1

**Усредненные технологические параметры и обводненность нефти
на входе и выходе аппаратов**

Параметр, единица измерения	Аппарат		
	ТФС	ЭДГ	ХТ (I)
Давление, кгс/см ²	4,9	3,1	2,3
Температура, °С	15	30	39
Расход, т/час	183,3	217,8	52,4
Обводненность на входе, % масс.	20,9	2,2	20,9
Обводненность на выходе, % масс.	2,2	1,2	5,0