

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Таблица 1

Результаты определения предельной температуры фильтруемости образцов дизельного топлива

№ образца	Предельная температура фильтруемости, °С
1	-33
2	-42
3	-43
4	-20
5	-33
6	-33
7	-34
8	-8

В таблице 2 представлены требования, предъявляемые [3] к наиболее важному и строго регламентированному низкотемпературному свойству дизельного топлива – предельной температуре фильтруемости.

Таблица 2

Требования к предельной температуре фильтруемости дизельного топлива различных марок согласно [3]

Наименование показателя	Значение для марки			
	Л	Е	З	А
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	-5	-15	-35	-45

Таким образом, анализируя данные представленные в таблицах 1 и 2, можно сделать вывод о том, что по своим низкотемпературным свойствам, согласно [3], образец № 8 соответствует марке Е (межсезонное), образцы № 1 и №№ 4-7 соответствуют марке З (зимнее), а образцы дизельного топлива № 2 и 3 удовлетворяют требованиям для марки А (арктическое).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90156.

Литература

1. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – Москва: Стандартинформ, 2006. – 14 с.
2. ГОСТ 22254-92. Топливо дизельное. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре. – Москва: Издательство стандартов, 1993. – 22 с.
3. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 23 с.
4. ГОСТ 5066-91. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации. – Москва: Издательство стандартов, 1993. – 20 с.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СЫРЬЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Красовская О.К.

Научный руководитель - доцент Е.С. Чернякова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Процесс каталитического риформинга является одним из способов повышения октанового числа бензиновой фракций, который позволяет получать высококачественное топливо, в виде высокооктанового бензина и ароматические углеводороды, являющиеся сырьем в нефтехимической промышленности. Кроме производства компонентов высокооктанового топлива в процессе каталитического риформинга также образуется водородсодержащий газ, необходимый для всех процессов гидропереработки. На процесс каталитического риформинга оказывают влияние множество факторов, к которым относятся давление, температура, кратность циркуляции, а также объемный расход. Помимо вышеперечисленных параметров на выход и качество продукта оказывает значительное влияние, используемое в данной технологии сырье. В зависимости от исходного сырья, поступающего на установку каталитического риформинга, можно проанализировать качественный и количественный выход целевого продукта.

Основным сырьем для процесса каталитического риформинга являются прямогонные бензиновые фракции, содержащие в составе парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды. Однако, нефтяное сырье с разных месторождений отличается по физическим и химическим свойствам [6], следовательно, состав бензиновой фракции, поступающей на риформинг, также будет отличаться по компонентам.

Повышение октанового числа целевого продукта в процессе каталитического риформинга обуславливается реакциями, протекающими на бифункциональных катализаторах, которые включают металлические (кристаллы платины) и кислотные (оксид алюминия) центры. На первых протекают реакции дегидрирования углеводородов циклического строения и дегидроциклизация высокомолекулярных алканов. Кислотные центры активируют реакции

изомеризаций и гидрокрекинга парафиновых углеводородов [4]. Помимо того, что катализаторы риформинга являются бифункциональными, они также могут быть биметаллическими, то есть содержать в составе сбалансированное содержание нескольких металлов, таких как рений, иридий или олово. Такие катализаторы отличаются повышенной активностью, селективностью и стабильностью, а также меньшей коксуемостью. Для усиления кислотной активности катализаторов, а, следовательно, для более эффективного процесса изомеризации сырья производители прибегают к промотированию катализаторов галоидами, такими как фтор или хлор. Так как состав сырья, поступаемого на установку каталитического риформинга, варьируется от парафинистого, то есть с высоким содержанием алканов в составе, до нафтенистого, с высоким содержанием углеводородов циклического строения, следовательно, эффективность различных катализаторов при применении разного вида сырья будет различной.

В данной работе рассматривается исследование влияния компонентного состава нефтяного сырья с разных месторождений на эффективность процесса каталитического риформинга с применением математической модели Activ, которая учитывает кинетические и физико-химические закономерности превращения углеводородов. Исследование влияния составов сырья на установку ЛЧ-35-11/1000 проводилось на катализаторе RG-682, который выполнен в форме экструдата с содержанием платины 0,3 % масс., рения 0,4 % масс., а также добавление в качестве электронного промотора – кристаллов рения. Производители утверждают, что на данном катализаторе существенно уменьшена доля реакций гидрокрекинга и, как следствие, их скорости. Помимо снижения крекирующей способности для данного типа катализаторов характерно повышение интенсивности скорости дегидроциклизации, что способствует улучшению качества целевого продукта [3].

В качестве исходных данных для расчета были представлены составы нефтяного сырья с трех месторождений (шифр kg, ma, upn). На их основе сформирован файл с данными для программы Activ, основным критерием которого является вклад каждого компонента в детонационную стойкость смеси. В режиме «Исследование влияния состава сырья» выполнены расчеты для промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 (11 цикл работы). Исследуемые образцы сырья kg отличаются высоким содержанием изо-парафинов C9, сырье ma – повышенным значением ароматических углеводородов, сырье upn – высоким содержанием нафтеновых углеводородов до циклононана. В связи с этим наблюдается тенденция изменения накопления кокса на поверхности катализатора, а также качество и выход риформата (рис. 1).

В результате исследования можно сделать вывод, что в сравнении с исходным сырьем с установки ЛЧ-35-11/1000, характеризующимся полным отсутствием нафтеновых углеводородов до циклооктана, содержание ароматических соединений в составе риформата при переработке исходных образцов месторождения upn составляет 83,3 %, что превышает выходное значение содержания аренов исходного образца – 63,8 %. Повышенное содержание ароматических соединений в составе риформата объясняется высоким содержанием нафтеновых углеводородов, которые вступают в реакции дегидрирования, скорости которых превышают скорость реакций дегидроциклизаций парафинов, с образованием аренов.

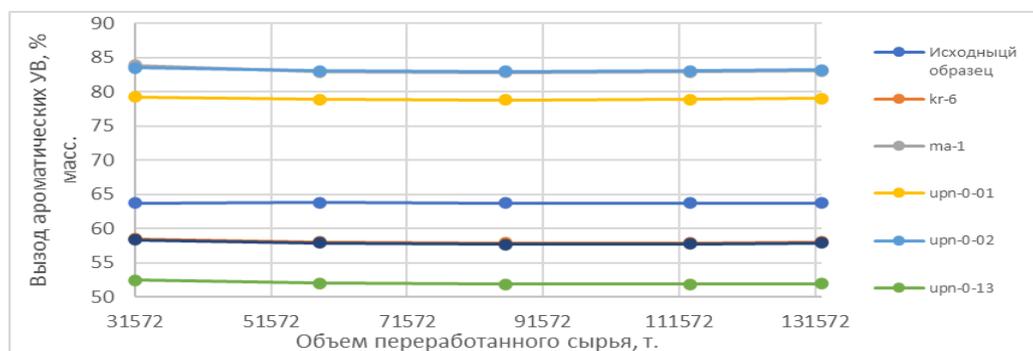


Рис. 1 Влияния состава сырья на содержание ароматических углеводородов в риформате

Таким образом, в результате проведенных исследований влияния состава сырья на установку ЛЧ-35-11/1000 каталитического риформинга можно предложить следующие рекомендации при использовании сырья месторождения (upn):

1. Внедрение в использование катализаторов с повышенной кислотностью, которые обеспечат снижение выхода аренов в риформате при постоянстве октанового числа за счет увеличения выхода продуктов реакций изомеризации и крекинга, протекающих на кислотных центрах [1];

2. Применение цеолитсодержащего катализатора, который позволит снизить температуру процесса каталитического риформинга, в результате чего уменьшится скорость реакций конденсации большого количества ароматических соединений, и как следствие, накопление кокса на поверхности катализатора [2]. Необходимо добавить, что помимо достоинств использования данного вида катализатора, к его недостаткам можно отнести достаточно высокую дезактивацию, что для малотоннажных производств может быть экономически неэффективно. Однако восстановление его активности может быть достигнуто путем окислительной регенерации [7];

3. Использования данного вида сырья в технологии ароматического риформинга, который предназначен для получения ароматических углеводородов, использующихся в качестве растворителей в химической промышленности (бензол, толуол, ксилол). Рассматриваемое сырье месторождения (upn) является идеальным источником ароматических соединений, так как содержит в риформате свыше 80 % аренов;

СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

4. Вариант переработки данного сырья в технологии топливного каталитического риформинга, с учетом его предварительной деароматизации. Технология извлечение большого количества ароматических углеводородов из сырья риформинга может быть реализована путем экстракции аренов из смесей различного состава с использованием триэтиленгликоля [5].

Сырье с других месторождение (кг, ма) также различны по составам и, следовательно, для их использования на рассматриваемой установке ЛЧ-35-11/1000 следует предусмотреть различные варианты модернизаций технологий процесса каталитического риформинга, переработки сырья, а также применения других типов катализаторов, которые будут повышать качество и количество целевого продукта – риформата.

Литература

1. Белый А.С., Смоликов М. Д. и др. Катализаторы риформинга серии ПР. Разработка и освоение технологии производства// Neftegaz. ru. – 2020. – №3. – С. 38 – 42;
2. Ганцев А.В., Аюпов Э.Р. Применение цеолитсодержащего катализатора в процессе каталитического риформинга // Universum: химия и биология. – 2019. – №12 (66). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenienie-tseolitsoderzhashego-katalizatora-v-protse-sses-kataliticheskogo-riforinga> (дата обращения: 12.03.2021);
3. Крачилов Д.К. и др. Анализ показателей российских и зарубежных катализаторов риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах// Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 3. – С. 4 – 6;
4. Ластовкин Г.А.// Промышленные установки каталитического риформинга. Л.: Химия, 1984. 231 с.
5. Патент РФ № 2501842С1, 20.12.2013. Способ деароматизации бензиновой фракций – сырья пиролиза // Патент России № 2012130647. 2012./Каратун. О.Н., Капизова Н.Б., Морозов А.Ю.;
6. Сибирская нефть: просто о сложном; электрон. журнал. 2015. N1. URL: <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2015-july-august-projects/1108606/> (дата обращения: 12.03.2021);
7. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции в высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах: автореф. дис. Томск. канд.хим.наук. Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, 2014.

ФОРМАЛИЗАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ПРОЦЕССА ЦЕОФОРМИНГ

Лукьянов Д.М., Киргина М.В.

Научный руководитель - доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Стабильный газовый конденсат – жидкая смесь углеводородов, находящаяся в газообразном состоянии в пластовых условиях, из которой выделены легкие углеводороды C₁-C₄ [1]. Стабильный газовый конденсат является перспективным углеводородным сырьем, в связи с чем, поиск рациональных методов и технологий использования данного сырья является одной из приоритетных задач.

Одним из возможных направлений переработки газового конденсата является получение компонентов моторных топлив с помощью цеоформинга – процесса переработки относительно легких углеводородов с использованием цеолитного катализатора с целью повышения октанового числа.

В данной работе цеоформинг образца стабильного газового конденсата проводился на лабораторной установке в интервале температур 325-425 °С с шагом в 25 °С при давлении 0,25 МПа. Определение состава продуктов проводилось с использованием газо-жидкостной хроматографии в соответствии с [1]. Полученные хроматограммы содержат от 217 до 266 веществ. Причем массовые доли значительной части компонентов близки к нулевому значению. В связи с этим формализация полученных данных является необходимым этапом для создания кинетической модели процесса.

Цель работы – провести формализацию составов продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата, а также разработать компьютерную программу для автоматизации процесса обработки хроматограмм.

Список из уникальных наименований веществ, полученный объединением пяти хроматограмм содержал 371 строку. Процесс формализации проводился последовательной группировкой индивидуальных веществ и сложением их массовых долей в соответствующие «псевдокомпоненты». Отнесение индивидуальных веществ в псевдокомпонент определялось следующими критериями:

Принадлежность вещества одному классу: парафин, изопарафин, нафтен, ароматический углеводород, олефин. Незначительные по массовой доле алкины и кислородсодержащие соединения были отнесены к олефинам (их присутствие, возможно, является ошибкой хроматографа).

Изомерия по углеродному скелету.

Приоритет имели вещества с наибольшим числом атомов углерода.

Приоритет имели вещества с наименьшей массовой долей по результатам хроматографии (не касается олефинов – промежуточных веществ, активно образующихся и расходующихся в ходе процесса).

В ходе формализации был получен список из 50-ти компонентов. Он включает 29 индивидуальных веществ: пропан, н-бутан, н-пентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, изобутан, изопентан, 2,2-диметилпропан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 3-этилпентан, 2,2,3-триметилбутан, циклопентан, метилциклопентан, этилциклопентан, циклогексан, метилциклогексан, бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, этилбензол, пропен, бутен-1, изобутен. Кроме индивидуальных веществ список включает 21 псевдокомпонент:

1. углеводородные газы C₁-C₂;

2. P₉₊ (н-парафины с числом атомов углерода 9 и более);