

с диспергированием. Кристаллическая структура кремнезема маршалита теоретически позволит повысить прочность материала. Поскольку кристаллический кремнезем менее реакционноспособен, чем аморфный, что может замедлять процессы силикатообразования, необходима частичная замена маршалита на аморфный микрокремнезем. В работе использован микрокремнезем, отход производства Братского завода ферросплавов дисперсностью частиц (75 %) менее 0,4 мкм. В таблице 1 представлен оксидный состав сырьевых материалов.

Таблица 1

Оксидный состав кремнеземистых сырьевых материалов

| Сырье | Содержание оксидов, масс. % | | | | | |
|----------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Δ п.п |
| Маршалит | 95,7 | 2,1 | 0,3 | 1,0 | 0,4 | 0,5 |
| Микрокремнезем | 91,7 | 1,2 | 0,9 | 0,5 | 0,9 | 4,4 |

В работе исследованы составы с пониженным содержанием щелочного компонента с соотношением SiO₂/Na₂O = 4,3; 5,7; 7,3. Технология синтеза пористого стеклокомпозита включает предварительное растворение едкого натрия в горячей воде (98 °С), далее в раствор вводятся предварительно смешанные навески маршалита и микрокремнезема и тщательно перемешиваются до однородной массы. Далее композиция помещается в металлические формы в печь на 850 °С и вспенивается в течении 30 минут. В результате экспериментов установлено, оптимальное соотношение SiO₂/Na₂O = 5,7, при котором формируется выраженная пористая структура. В таблице 2 представлены характеристики стеклокомпозита с SiO₂/Na₂O = 5,7.

Таблица 2

Свойства синтезированного стеклокомпозита с соотношением SiO₂/Na₂O = 5,7

| Прочность, МПа | Плотность, кг/м ³ | Водопоглощение, % |
|----------------|------------------------------|-------------------|
| 6,5±0,25 | 590±20 | 7 |

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FEMN-2022-0001).

Литература

1. Бубенков О. А. и др. Синтез мелкогранулированного пеностеклянного материала из природного аморфного оксида кремния с наноразмерной пористостью // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2010. – Т. 2. – №. 4. – С. 14-21.
2. Yu M. A. et al. influence of silica fume on the production process and properties of porous glass composite // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – №. 1. – С. 84-92.
3. Фадеев, А. В. Стандарты XXI века в области тепловой изоляции // Энергобезопасности и энергосбережение. – 2010. – Т.32. – № 2. – С. 16–17.

РАЗРАБОТКА РАСШИРЕННОЙ ФОРМАЛИЗОВАННОЙ СХЕМЫ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Тажмуликов Д.Б.¹, Пчелинцева И.В.²

Научные руководители: к.т.н., доцент Е.С. Чернякова, д.т.н., профессор Ивашкина Е.Н.

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

²ООО «Исследовательский центр ГазИнформПласт», г. Томск, Россия

Каталитический риформинг является одним из базовых процессов современной нефтепереработки в России и за рубежом уже более 60 лет. Основная цель процесса – улучшение октановых характеристик компонента автомобильных топлив. Каталитический риформинг не столько влияет на глубину переработки нефти, сколько является определяющим качеством автобензинов [1, 2]. Также в ходе процесса получают ценные продукты – сырье для других нефтехимических и химических процессов.

В качестве сырья каталитического риформинга используется прямогонная бензиновая фракция нефти с температурами кипения 85 – 180 или 105 – 180 °С. Реже могут применяться и бензины вторичного происхождения. Целевыми реакциями являются дегидрирование и дегидроциклизация циклоалканов до аренов, которые обладают высоким октановым числом. Помимо основных реакций, параллельно протекают побочные – гидрокрекинг алканов, а также реакции конденсации в ходе которых образуются нежелательные продукты (например, кокс, легкие углеводородные газы), выход которых должен быть минимизирован.

Прогресс в каталитическом риформинге за время его существования достиг определенного уровня: увеличение выхода целевого продукта более чем в 1,5 раза, разработка катализаторов и нового типа реакторных устройств, совершенствование технологического оформления процесса, что выразилось, в частности, в снижении рабочего давления более чем в 10 раз [1].

СЕКЦИЯ 8. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Каталитический риформинг довольно сложный процесс для изучения из-за многокомпонентного состава нефти (более 200 компонентов) и большого количества реакций, протекающих с участием этих компонентов на бифункциональном катализаторе, совмещающем в себе кислотную и металлическую функции. Реакции отличаются друг от друга порядком, могут идти в несколько стадий на разных центрах катализатора. Основной подход к изучению данного процесса - метод математического моделирования [3]. Математическая модель позволяет учесть особенности процесса, с её помощью можно подобрать подходящий катализатор, предсказать выход и качество продукта, проанализировать влияние сырья на материальный баланс процесса.

Метод математического моделирования широко используется для изучения таких сложных процессов, как каталитический риформинг, и уже существует несколько моделей риформинга, созданных разными учеными []. Одна из таких моделей разработана в Томском политехническом университете в рамках научной школы профессоров А.В. Кравцова и Э.Д. Иванчиной, она успешно применяется для изучения и прогнозирования эффективности процесса на протяжении более 20 лет [4]. Вместе с тем, приоритетным направлением развития нефтеперерабатывающего сектора России является углубленная переработка нефти: вводятся в эксплуатацию установки каталитического крекинга, гидрокрекинга, коксования и других процессов. В ходе данных процессов получают низкооктановые компоненты, которые потом могут использоваться в качестве сырья каталитического риформинга. Усложнение состава используемого в риформинге сырья потребовало усовершенствования существующей модели в части расширения схемы превращений углеводородов новыми компонентами.

Цель данной работы заключалась в разработке новой формализованной схемы превращений углеводородов в процессе каталитического риформинга бензинов при переработке тяжелой нефти гидрокрекинга.

Первым этапом модификации математической модели каталитического риформинга является разработка расширенной формализованной схемы реакций, которая учитывает новые компоненты сырья.

Таким образом, для начала необходимо было проанализировать экспериментальные данные с промышленных установок риформинга (образцы 1-4) и тяжелую нефть с установки гидрокрекинга (образец 5), которая вовлекается в процесс риформинга в качестве дополнительного потока. Групповое распределение углеводородов в исследуемых образцах представлено в таблице.

Таблица

Распределение углеводородов по группам в образцах нефти*

| Образец сырья | Группа углеводородов, % масс. | | | | |
|---------------------|-------------------------------|-----------|-------------|-------|---------|
| | Алканы | Изоалканы | Циклоалканы | Арены | Олефины |
| Сырьё 1 | 23,74 | 28,70 | 35,47 | 11,50 | 0,14 |
| Сырьё 2 | 25,08 | 32,52 | 30,21 | 11,85 | 0,05 |
| Сырьё 3 | 21,75 | 30,18 | 37,30 | 9,39 | 0,11 |
| Сырьё 4 | 19,61 | 28,19 | 35,56 | 15,84 | 0,51 |
| Нефтя гидрокрекинга | 8,57 | 27,31 | 42,65 | 8,70 | 12,77 |

* метод испытаний – хроматографический, с программным обеспечением Аналитик 2.6, метод обработки – детальный углеводородный анализ до C15

Как видно из таблицы, первые четыре образца нефти похожи между собой по процентному содержанию тех или иных углеводородов в группах. Пятый образец заметно выделяется на фоне классической прямогонной нефти – сырья риформинга повышенным содержанием олефинов и пониженным содержанием алканов, но несмотря на этот факт, сырье может быть использовано для вовлечения в процесс риформинга. Главную ценность в сырье риформинга представляет группа циклоалканов, и как видно из Таблицы 1, в пятый образец сырья характеризуется их повышенным содержанием по сравнению с остальными.

Рассматривая образцы по компонентам и учитывая количество атомов углерода в них, было выявлено содержание углеводородов до C₁₂₊ (порядка 1,00 % масс.). По этой причине необходимо усовершенствовать формализованную схему превращений процесса риформинга с учетом реакций углеводородов, входящих в состав новых видов сырья, вовлекаемых в переработку, а также индивидуальных компонентов до C₁₂₊.

На основании имеющихся данных о составах сырья, а также на основе результатов литературного обзора, был составлен список химических реакций с участием компонентов C₁–C₁₂, который включает в себя около 200 реакций. Учитывались именно те реакции, которые возможны при технологических условиях каталитического риформинга на платиносодержащем катализаторе [5]. Усовершенствованная формализованная схема реакций процесса, которая включает в себя реакции с участием олефиновых углеводородов, представлена на рисунке 1.

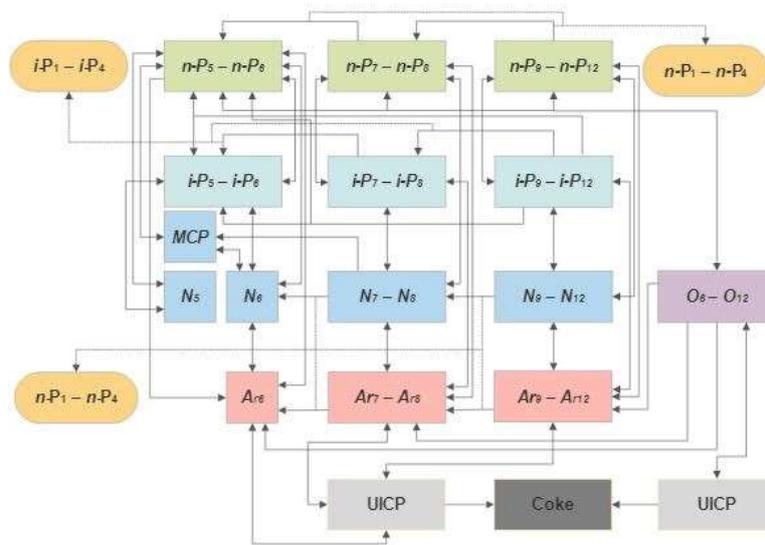


Рис. Формализованная схема превращений углеводородов в каталитическом риформинге

n-P_j – нормальные алканы (парафины), *i-P_j* – алканы изомерного строения (изопарафины), *N_j* – нафтены (циклоалканы), *Ar_j* – ароматические углеводороды (арены), *O_j* – олефины, *j* – количество атомов углерода, MCP – метилциклопентан, UICP – непредельные промежуточные продукты уплотнения (НППУ), Coke – кокс

Данная схема содержит как обратимые, так и необратимые реакции. Большинство реакций являются обратимыми, кроме реакций гидрокрекинга и деалкилирования. Следующим этапом совершенствования модели будет составление кинетических уравнений реакций согласно данной схеме, формирование матрицы реакций, а также составление уравнения модели реактора.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-71-10015-п.

Литература

1. Белый А. С. Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти // Катализ в промышленности. – 2014. – №. 5. – С. 23-28.
2. World Oil Outlook 2022 Organization of the Petroleum Exporting Countries [Электронный ресурс] – 1 компьютерный файл (pdf; 13 286 KB). – Режим доступа: <https://woo.opec.org/pdf-download/>
3. Ancheyta J. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. – John Wiley & Sons, 2011.
4. Gyngazova M. S. et al. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Т. 176. – С. 134-143.
5. Yusuf A. Z. et al. Modelling, simulation and sensitivity analysis of naphtha catalytic reforming reactions // Computers & Chemical Engineering. – 2019. – Т. 130. – С. 106531.

ГАЗЫ НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БАЙСУНСКОГО ПРОГИБА

Турсунова А. А.

Научный руководитель доцент М.Г. Юлдашева

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
г. Ташкент, Узбекистан

В административном отношении месторождение «Мустакилликнинг 25 йиллиги» располагается в пределах Байсунского района Сурхандарьинской области Республики Узбекистан. В орографическом отношении площадь представляет собой овражно-балочный рельеф. Общий наклон поверхности обращен к югу. На юго-западе площади имеются овраги Кунь-Кумаз и Шурсай, по которым протекают воды Кафрунса. На северо-востоке протекает речка Пуль - Хаким. На площади имеются родники и колодцы с пресной водой, пригодной для питья. Имеются ирригационные сооружения, каналы и холмы. В районе доминирует засушливый полупустынный климат, и оазисы жизни сосредоточены в речных долинах [4].

Определение углеводородных компонентов (от C₁ до C₆) и не углеводородных (CO₂, N₂ и O₂) газов осуществляется на хроматографе марки «Кристалл люкс 4000М» (Россия) с пламенно-ионизационным детектором и программным обеспечением. Колонка (d = 0,3 см, длина 3 м) заполнена активированной окисью алюминия (зернение 0,25–0,50 мм). Режим работы: температура - от 80 до 180 °С, скорость повышения температуры – 17 °С/мин., время анализа 25 минут, газ-носитель – гелий. Определение не углеводородных компонентов (водород, гелий): режим работы: температура - от 50 до 150 °С, скорость повышения температуры – 15 °С/мин., время анализа 20 минут, расход газа-носителя – аргон. Относительная погрешность определения не превышает 3 % [1].

Для расчета калибровочных коэффициентов используется градуировочная смесь (баллон № SD12-4, вместимость 10 дм³) ГП «Центра по оказанию метрологических услуг» агентства «Узстандарт» (ноябрь 2019 г).