

характер. В работе [1] было установлено, что увеличение температуры процесса переработки СГК на исходном катализаторе типа ZSM-5 марки КН-30 приводит к снижению содержания парафинов нормального и изостроения, увеличению содержания олефиновых и ароматических углеводородов. Влияние модифицирующего компонента приводит к снижению содержания н-парафинов (на 18,468 % об.) в наилучшей степени при температуре процесса 400 °С, наименьшее снижение содержания изопарафинов достигается при температуре 400 и 425 °С (на 6,686 и 6,662 % об. соответственно). По сравнению с исходным сырьем содержание нафтенов снижается, но дальнейшее увеличение температуры оказывает незначительное влияние. Наименьшее увеличение содержания олефинов наблюдается при температуре 400 °С. Модифицирование цеолитного катализатора способствует увеличению содержания ароматических углеводородов. Наибольшее увеличение содержания (на 35,490 % об.) наблюдается при температуре процесса 400 °С. Таким образом, состав продуктов переработки на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе зависит от температуры процесса. Наилучшие результаты достигаются при температуре процесса 400 °С, поскольку образуются наиболее ценные компоненты бензина. Данные закономерности могут быть объяснены тем, что никельсодержащие центры интенсифицируют реакции гидрирования-дегидрирования, а повышение температуры ускоряет протекание реакций, но при более высокой температуре равновесие нарушается и происходит дезактивация катализатора в результате закоксовывания.

литного катализатора способствует увеличению содержания ароматических углеводородов. Наибольшее увеличение содержания (на 35,490 % об.) наблюдается при температуре процесса 400 °С. Таким образом, состав продуктов переработки на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе зависит от температуры процесса. Наилучшие результаты достигаются при температуре процесса 400 °С, поскольку образуются наиболее ценные компоненты бензина. Данные закономерности могут быть объяснены тем, что никельсодержащие центры интенсифицируют реакции гидрирования-дегидрирования, а повышение температуры ускоряет протекание реакций, но при более высокой температуре равновесие нарушается и происходит дезактивация катализатора в результате закоксовывания.

Таблица 1. Углеводородный состав СГК и продуктов его переработки на модифицированном солями никеля цеолитном катализаторе

Класс углеводородов	Исходное сырье	Температура процесса, °С		
		375	400	425
		% об.		
Н-парафины	40,960	28,818	22,492	24,293
Изопарафины	37,736	22,639	31,050	31,074
Ароматические углеводороды	1,073	25,307	36,563	28,623
<i>в т.ч бензол</i>	<i>0,137</i>	<i>0,063</i>	<i>3,263</i>	<i>0,000</i>
Нафтены	19,551	16,559	7,724	6,448
Олефины	0,681	6,679	2,170	9,563

Список литературы

1. Богданов И.А., Алтынов А.А., Марданов К.Э., Киргина М.В. // Ползуновский вестник. – 2020. – № 3. – С. 60–65.

ВЛИЯНИЕ ТИПА АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ НА УДАЛЕНИЕ ДИБЕНЗОТИОФЕНОВ И БЕНЗОНАФТОТИОФЕНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

К. Н. Туралин, Д. О. Судаков, Н. И. Кривцова
Научный руководитель – к.т.н., доцент ОХИ Н. И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
dos12@tpu.ru

Гидроочистка – распространенный процесс переработки нефтяного сырья, который используется для удаления гетероатомных соединений.

При этом важно учитывать состав и содержание азотсодержащих соединений, поскольку их при-

сутствие может влиять на степень гидрообессеривания в конечном продукте.

Объектами исследования являлись вакуумный газойль, выделенный в процессе переработки парафинистой казахстанской и западносибирской нефти и гидроочищенный вакуумный газойль, полученный после установки глубокой переработки нефти.

Процесс осуществлялся в реакторе со стационарным слоем с использованием кобальт-молибденового катализатора. Основные параметры процесса: температура 380 °С, давление 5,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹, соотношение $H_2/\text{сырье} = 400 \text{ м}^3/\text{м}^3$.

В результате гидрооблагораживания степень удаления серы составила 82,80 отн. %, азота – 6,56 отн. %.

Для построения математической модели процесса были взяты данные, полученные в ходе промышленной работы установки.

Наблюдаемую скорость превращения индивидуальных серосодержащих веществ, с учётом влияния сероводорода, описывали уравнением типа Ленгмюра-Хиншелвуда [1].

Разработанная математическая модель процесса гидроочистки вакуумного газойля позво-

лила оценить влияние температуры и состава сырья на содержание сернистых соединений в получаемом продукте.

Модель можно считать адекватной, т.к. относительная погрешность расчета содержания гетероатомов не превысила 6,5 и 8,9 % по общему содержанию серы и азота в гидрогенизате.

Наиболее простым сероароматическим компонентом исходного образца вакуумного газойля является бензотиофен. Количественное определение обнаруженных сероароматических соединений показало, что на долю дибензотиофена и его алкильных гомологов приходится 53 отн. %, из них около 43 отн. % представлено химически малоактивными C_2 -производными. Неидентифицированные сероароматические соединения относятся к изомерам бензонафтотиофена.

Исследована зависимость содержания дибензотиофенов и бензонафтотиофенов от содержания основных и нейтральных азотистых соединений (C_{AO} и C_{HAC}) (рис. 1, 2).

Согласно полученным результатам при увеличении содержания нейтрального азота в исходном вакуумном газойле происходит незначительное ингибирование реакций гидродеазотирования. Таким образом, большим ингиби-

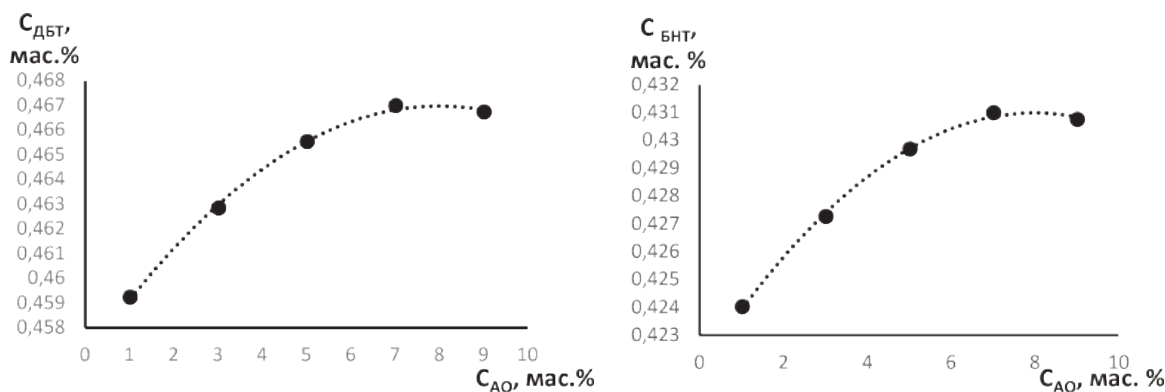


Рис. 1. Зависимость содержания сернистых соединений от концентрации основного азота

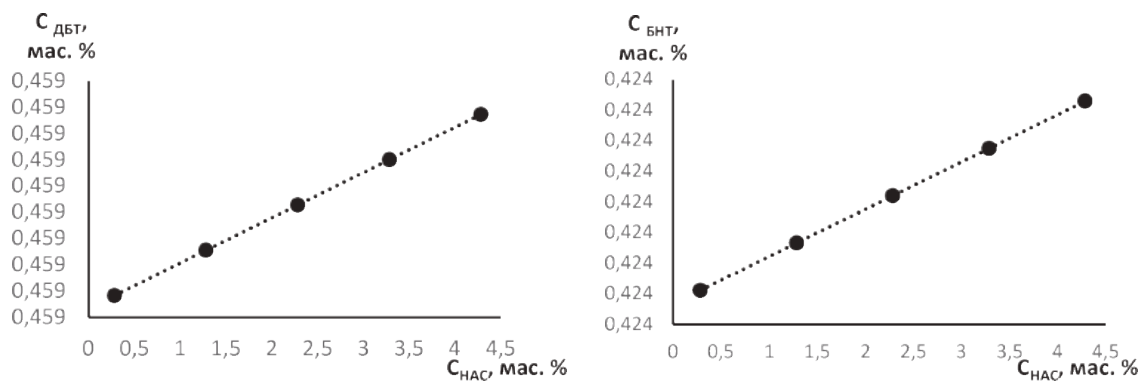


Рис. 2. Зависимость содержания сернистых соединений от концентрации нейтрального азота

рующим эффектом обладают азотсодержащие соединения основного характера. Кривая зависимости остаточного содержания серы в гидрогенизате от концентрации основного азота

носит нелинейный характер с максимумом при концентрации азотистых оснований 7 мас. %.

Список литературы

1. Mederos F.S., Rodriguez M.A., Ancheyta J., Arce E. *Dynamic modeling and simulation of catalytic hydrotreating reactors // Energy Fuels*. – 2006. – V. 20. – № 3. – P. 936.

ПРЕД-РЕФОРМИНГ ПРОПАНА НА Rh СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАН-ВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

А. С. Урлуков¹, С. И. Усков¹, И. А. Гаркуль², Д. И. Потемкин¹, Е. Ю. Филатов², П. В. Снытников¹
Научный руководитель – к.х.н., н.с. С. И. Усков

¹ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
aurlukov@mail.ru

²ФГБУН Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3

Реакция низкотемпературной (200–400 °С) паровой конверсии пропана приводит к образованию водорода, диоксида углерода и метана. Образование метана выгодно, например, при утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ): возможно получать смеси, обогащенные метаном, для их дальнейшего использования в качестве топлива непосредственно на месторождении [1]. Также пропан является оптимальным источником для получения водорода, так как легко сжижается при нормальной температуре и относительно невысоком давлении, что облегчает его хранение и транспортировку [2]. В данной работе были исследованы свойства родий-содержащих катализаторов в реакции паровой конверсии модельного ПНГ, содержащего пропан в избытке метана, для получения топливных смесей, обогащенных метаном, а также были исследованы биметаллические родий-медные и родий-цинковые катализаторы в реакции паровой конверсии пропана при низких температурах (300–500 °С) для получения смесей с высоким содержанием водорода.

Ряд Rh-катализаторов был приготовлен методом сорбционно-гидролитического осаждения [3]. В качестве носителей использовали смешанные оксиды церия-циркония разного состава $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,5}\text{Y}_{0,05}\text{La}_{0,05}\text{O}_2$. Свойства полученных катализаторов исследовали в паровой конверсии пропан-метановой

смеси при температурах 200–400 °С и скорости потока 2500 ч⁻¹. Катализаторы были стабильны и обеспечивали полную конверсию пропана при T = 320–350 °С. Было показано, что одним из продуктов паровой конверсии пропана является этан, наличие которого в топливной смеси положительно влияет на ее характеристики (метановое число, теплотворная способность, число Воббе и пр.)

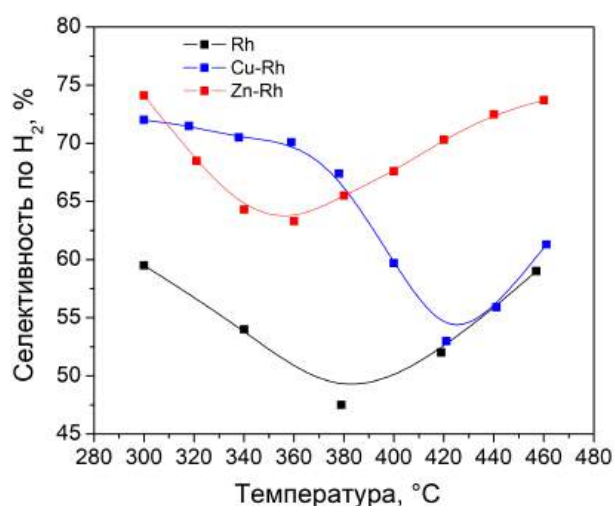


Рис. 1. Зависимость селективности по водороду в реакции паровой конверсии пропана от температуры на биметаллических Cu–Rh и Zn–Rh катализаторах и монометаллическом Rh катализаторе. Условия: 1 атм, GHSV = 40000 ч⁻¹