

СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Полученные результаты по выходу и ПТФ дизельного топлива можно интерпретировать, опираясь и на численные значения объема используемого катализатора (табл. 4).

Таблица 4

Параметры установок процесса каталитической депарафинизации

	Ачинский НПЗ	ООО «КИНЕФ»
Объем катализатора депарафинизации, м ³	80	115
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,2-1,5	2,7

Объем катализатора депарафинизации в Ачинске меньше, следовательно, время контакта, по сравнению с Киришским НПЗ, меньше, что, в свою очередь, приводит к большему выходу продукта, но худшему значению ПТФ дизельного топлива.

Таким образом, при использовании одинакового давления на двух различных установках установлена причина применения различных технологических параметров при работе установок каталитической депарафинизации Ачинского НПЗ и Киришского НПЗ.

Наиболее весомой причиной оказалось используемое сырье. Так, на Ачинском НПЗ используется более легкое и менее серо- и азот-содержащее сырье, чем на заводе в г. Кириши.

Литература

1. Агаев С.Г., Глазунов А.М. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: монография. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – 145 с.
2. Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Луценко А.С., Аверьянова Е.В. Прогнозирование активности катализатора процесса депарафинизации дизельных топлив на установке ООО «КИНЕФ» методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017 – №. 4. – С. 13-18.
3. Францина Е.А., Белинская Н.С., Луценко А.В., Майлин М.В., Афанасьева Д.А. Влияние технологических параметров процесса каталитической депарафинизации среднестиллятных фракций на его эффективность // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017 – №. 11. – С. 25-31.
4. Нефтепереработка в России: курс на модернизацию. Московский нефтегазовый Центр ЕУ. – 2014.- С. 1-24.
5. Шаталов К.В., Лихтерова Н.М., Серегин Е.П. Качество отечественных топлив для реактивных двигателей // Технологии нефти и газа. – 2016. - № 1 (102). - С. 3-6.

УДАЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ

К.А. Баклашкина

Научные руководители: доцент Е.М. Юрьев, инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Дизельное топливо – это нефтяная фракция, состоящая из широкого ряда углеводородных групп, таких как парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды (УВ), гетероциклические группы УВ, в состав которых входят сера, азот и кислород. Наиболее широкий интерес вызывает изучение сернистых соединений. Они представлены в основном тиофенами, бензотиофенами, дибензотиофенами. Сернистые соединения (СС) оказывают масштабное загрязняющее действие на окружающую среду, вызывают коррозию металлических частей, способствуют отравлению катализаторов в процессе облагораживания топлива, а также ведут к разрушению каталитических нейтрализаторов, поэтому приоритетной задачей в процессе переработки является удаление СС из нефтепродуктов. В настоящее время идет интенсивная дизелизация транспорта, спрос на этот вид топлива в течение последних трех лет уверенно растет. Так, потребление дизельного топлива, отвечающего требованиям техрегламента, с 2015 по 2017 год увеличилось на 10% и достигло 31,8 млн. тонн [7].

Главной целью современной нефтепереработки является получение топлив высокого качества, которые отвечают природоохранным требованиям и конструкционным особенностям современных двигателей. СС - это основная причина образования агрессивного и токсичного сернистого ангидрида. Снижение содержания СС в топливе ведет к общему уменьшению выбросов SO₂, вызывающих раздражение слизистых оболочек дыхательных органов и образование кислотных дождей. Прямогонные дистилляты подвергают процессам каталитического облагораживания. Это, прежде всего, гидроочистка, риформинг, гидрообессеривание, гидрокрекинг и другие. В процессе гидроочистки происходит удаление из дизельной фракции гетероциклических органических соединений, содержащих серу и азот [3,4,6].

В дизельных топливах, произведенных на территории РФ, содержание ароматических углеводородов колеблется в пределах 20-35%[2]. При увеличении количества ароматических УВ, входящих в состав дизельного топлива, происходит увеличение содержания полициклических ароматических УВ, твердых частиц и несгоревших углеводородов в отработавших газах. Также доказано, что ароматические УВ, присутствующие в топливе, влияют на образование NO_x [5].

Процесс гидрообессеривания сильно тормозится аммиаком и азотистыми основаниями, которые присутствуют в дизельном топливе в количестве от 0,01 до 1,5 масс. %. Снижение скорости удаления серы также происходит из-за эффекта нефтяной матрицы. Под этим названием подразумевается влияние сернистых соединений, в результате которого малолетучие и плохо разлагаемые СС – алкилзамещенные фенантро- и

нафтобензтиофены – блокируют гидрирование легкокипящих соединений. Сами СС не гидрируются из-за стерических препятствий, возникающих у атомов серы в этих соединениях при их координации на активных центрах гетерогенных катализаторов [1].

Работы по гетероатомным соединениям представлены в большом количестве для нефтей и большинство из них является зарубежными. Поэтому целью данной работы стало исследование изменения содержания сероорганических соединений дизельной фракции в процессе окислительного обессеривания. Данная работа предполагает проведение процесса окислительного обессеривания как эффективного способа удаления серосодержащих соединений.

Объектом исследования была выбрана проба прямогонной дизельной фракции с установки вакуумной перегонки ($T_{н.к.}=186^{\circ}\text{C}$) с содержанием общей серы 1,730 мас. %.

Анализ содержания общей серы в испытуемом образце проводился при помощи спектрофотометра Спектроскан S. Окисление дизельной фракции проводилось смесью H_2O_2 и HCOOH в термостатируемом реакторе при температуре 35°C .

Параметры процесса окисления представлены ниже в таблице 1.

Таблица 1

Параметры процесса окисления

Параметры	Значение	Параметры	Значение
Время проведения окисления, ч	0,5-8	Мольное соотношение $\text{S}_{\text{общ}}:\text{H}_2\text{O}_2$	1:15
Скорость вращения мешалки в реакторе, об/мин	2100	Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH}$	3:4

Полученные после окисления образцы подвергались адсорбционной очистке. Адсорбция проводилась на стеклянной колонке при комнатной температуре. Адсорбентом служил силикагель марки АСКГ, который предварительно был высушен при 170°C в течение 6 часов. Колонку набивали “мокрым” способом. Соотношение образец: адсорбент составляло 3:1. Остатки образца смывались с силикагеля растворителями (гексан, смесь гексан + бензол (3:1 по объему), бензол, смесь бензол + этиловый спирт (1:1 по объему)), которые затем отгонялись на вакуумном испарителе. Продуктом окислительного обессеривания является дизельное топливо с пониженным содержанием серы. Выход дизельной фракции после окислительного обессеривания составил 95 – 97% мас.

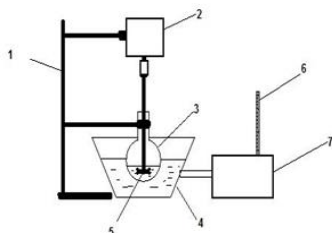


Рис. 1 Принципиальная схема термостатируемого реактора:

- 1 – штатив;
- 2 – мешалка с регулятором скорости;
- 3 – реактор;
- 4 – водяная баня
- 5 – мешалка;
- 6 – термометр;
- 7 – термостат

В качестве окислителя системы использовали смесь H_2O_2 и HCOOH . При проведении окислительного обессеривания в период от 0 до 0,5 часов наблюдалось резкое уменьшение содержания сероорганических соединений в дизельном топливе. Степень конверсии СС в этот период равна 0,75. При продолжении процесса окисления до 8 часов степень конверсии СС составляет 0,92.

Извлечение серы из образца за 4 часа составляет 0,88, то есть в период от 4 до 8 часов степень конверсии серы составила всего 0,04. Следовательно, оптимальное время проведения процесса окислительного обессеривания дизельного топлива равно 4 часа (рис.2).

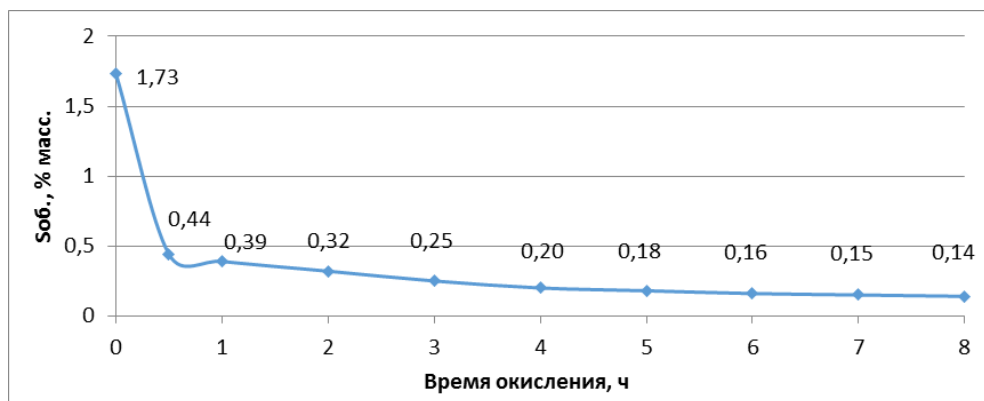


Рис. 2 Изменение содержания серы общей в зависимости от времени окисления

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Окисление дизельной фракции при помощи смеси муравьиной кислоты и пероксида водорода с последующей адсорбционной очисткой позволяет в достаточной мере удалять содержащиеся во фракции СС. В связи с этим, мы предполагаем, что процесс окислительного обессеривания целесообразнее проводить с процессом гидроочистки. Так как целевой реакцией этого процесса является десульфуризация дизельного топлива и, в значительно меньшей степени, протекает процесс деароматизации, следовательно, основной расход ВСГ идет именно на целевую реакцию. Поэтому, если отправлять частично обессеренное сырье на гидроочистку, затраты на ВСГ значительно снизятся.

Оптимальное время проведения процесса окислительного обессеривания составляет 4 часа.

Литература

1. Mayo S., Brewoord E., Gerritsen L., Plantenga F. // Hydrocarbon Process. 2001. V. 2. P. 84A.
2. Montagne X. Влияние качества дизельного топлива на содержание вредных веществ в выхлопных газах дизельного топлива//Переработка нефти и нефтехимии. – М.,1993. - №12. - с.25-30.
3. Schmitter J. M. et al. Identification of nitrogen bases in a coker gas oil and influence of catalytic hydrotreatment on their composition //Fuel. – 1984. – Т. 63. – №. 4. – С. 557-564.
4. Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды (обзор) // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
5. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 215 с.
6. Величина Л.М., Восьмериков А.В. Современное состояние проблемы производства малосернистых моторных топлив в мире и пути ее решения // Химическая технология. – 2005. – № 10. – С. 7–15.
7. Спрос на бензин и авиатопливо в 2017 году вырастет впервые за 4 года. Обзор //interfax.ru:независимое информационное агентство.2017. 20 нояб. URL:<http://www.interfax.ru/business/588115>

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА**

Е.К. Бедарева

Научный руководитель – доцент Белинская Н.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Цель работы – исследование процесса каталитической депарафинизации с использованием математической модели. Актуальность работы заключается в растущем спросе на низкозастывающие продукты [1]. Сырьем процесса депарафинизации является смесь прямогонной дизельной фракции и атмосферного газойля. Продукты процесса включают: стабильный бензин; компоненты дизельных топлив: фракция 180–240 °С, фракция 240–340 °С; фракция >340 °С.

С использованием математической модели [2,3] было исследовано влияние температуры на процесс каталитической депарафинизации, а также на содержание n-парафинов в продукте, ПТФ и выход продукта (ДТ).

Исходными данными для расчетов являются составы сырья и соотношения смешиваемых сырьевых потоков при двух вариантах работы установки депарафинизации. В таблице 1 представлены соотношения фракций в смесевом сырье процесса депарафинизации для двух вариантов работы установки.

Таблица 1

Соотношения фракций в смесевом сырье процесса депарафинизации

Фракция	Проектные варианты работы установки каталитической депарафинизации	
	Вариант 1	Вариант 2
Дизельная фракция, %	75	0
Атмосферный газойль, %	21	93
Бензин висбрекинга, %	4	7

Диапазон варьирования температуры выбран в интервале 320-360 °С с шагом 10. Расход сырья=320 м³/ч, расход ВСГ=15000 м³/ч, Давление=6,9 МПа.

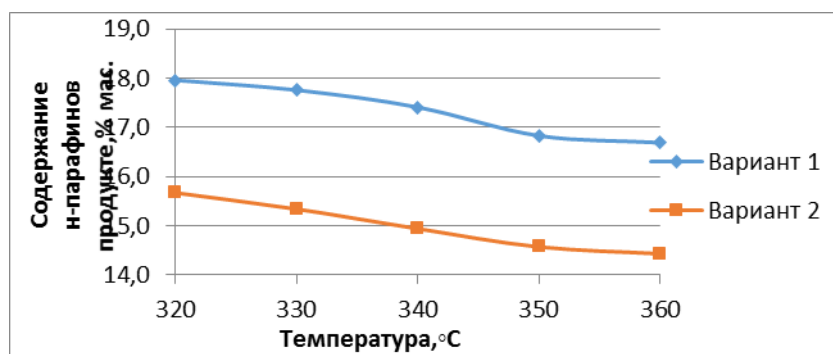


Рис. 1. Зависимость содержания n-парафинов от температуры процесса