

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-protseste-kataliticheskogo-riforminga> (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);

3. метилгексаны;
4. диметилпентаны;
5. I₇ (изопарафины с числом атомов углерода 7);
6. I₈ (изопарафины с числом атомов углерода 8);
7. I₉₊ (изопарафины с числом атомов углерода 9 и более);
8. диметилциклопентаны;
9. N₈ (нафтены с числом атомов углерода 8);
10. N₉₊ (нафтены с числом атомов углерода 9 и более);
11. A₉₊ (ароматические углеводороды с числом атомов углерода 9 и более);
12. бутены-2;
13. бутадиены;
14. O₄ (олефины с числом атомов углерода 4);
15. пентены;
16. O₅ (олефины с числом атомов углерода 5);
17. гексены;
18. O₆ (олефины с числом атомов углерода 6);
19. гептены;
20. O₇ (олефины с числом атомов углерода 7);
21. O₈₊ (олефины с числом атомов углерода 8 и более).

Для упрощения процедуры получения формализованного состава из хроматограмм процесса цеоформинга была создана компьютерная программа с графическим интерфейсом. Группировка индивидуальных веществ программой осуществляется с помощью подготовленной базы данных, имеющей 3 поля: «Ключ» (индивидуальное вещество), «численно-буквенное обозначение», «компонент». Предусмотрена возможность добавления новых веществ, которые могут быть в хроматограммах других продуктов процесса.

С использованием разработанной программы были обработаны хроматограммы продуктов цеоформинга исследуемого образца стабильного газового конденсата, полученных в интервале температур 325-425 °С. На основании результатов формализации можно выделить следующие зависимости состава продуктов цеоформинга исследуемого образца от температуры:

1) Выход изопентана имеет максимум при температуре 350 °С. Выход более тяжелых изопарафинов (метилпентаны и метилгексаны) уменьшается с ростом температуры. Таким образом, изопарафины C₅-C₇ являются основными продуктами процесса цеоформинг при температурах 325-350 °С.

2) С ростом температуры выходы толуола, о-ксилола и п-ксилола значительно возрастают. Ароматические соединения являются основными продуктами процесса при температурах 400-425 °С.

3) С увеличением температуры суммарный выход изо- и н-бутанов изменяется в интервале 7-13 % мас. и имеет максимум при температуре 375 °С.

4) При всех температурах процесса наблюдается значительный выход относительно тяжелых нормальных парафинов C₉₊, в особенности при температуре процесса 400 °С.

5) Содержание нафтенов в продуктах процесса колеблется в интервале 7-15 % мас. и имеет минимум при температуре 400 °С.

Формализованный состав продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата, полученных в интервале температур 325-425 °С, по классам углеводородов представлен на рисунке.

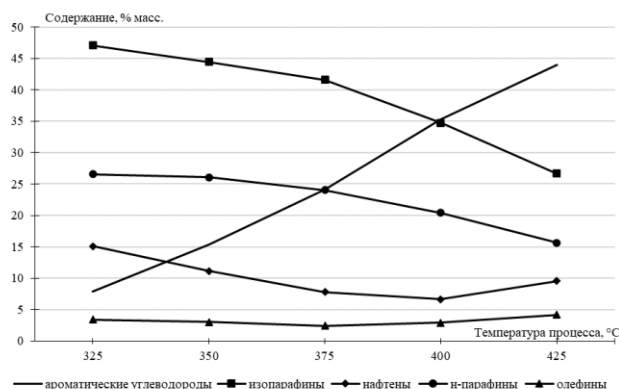


Рис. 1 Распределение массовых долей продуктов по классам углеводородов

Помимо отмеченных зависимостей относительно выходов изопарафинов и ароматических соединений, стоит отметить значительное содержание нормальных парафинов в продуктах цеоформинга исследуемого образца. В основном они представлены соединениями C₅₊, которые негативно влияют на октановое число продуктов.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3

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

Литература

1. ГОСТ Р 54389-2011 Конденсат газовый стабильный. технические условия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200086745>.
2. ГОСТ 32507-2013 Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200108178>.

**ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ДИЕНОВОВОГО
СИНТЕЗА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НА ЦЕОЛИТЕ**

Марданов К.Э., Алтынов А.А.

Научный руководитель - инженер А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Наиболее важными тенденциями последних лет, наблюдаемыми в отрасли нефтедобычи и нефтепереработки, являются увеличение объемов потребления светлых нефтепродуктов и ужесточение требований по утилизации продуктов, получаемых в процессе добычи нефти [1]. Одновременно с этим все большую популярность приобретают цеолитные катализаторы.

Актуальность исследований процессов с применением цеолитсодержащих катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах растет с каждым годом в результате проводимой экологической политики по снижению выбросов серы. Отличительной особенностью цеолитных катализаторов является то, что они созданы на основе экологически чистой высококремнезёмистой цеолитной системы, не содержат благородных металлов, поэтому они более дешевые, но при этом высокоэффективные и не чувствительны к повышенному содержанию серы в сырье [2]. Коммерческий эффект от внедрения цеолитов на нефтеперерабатывающих заводах – огромен, так как использование данных катализаторов позволяет увеличить выход бензина на 30 % и, следовательно, более эффективно использовать нефтяное сырье. Применение цеолитных катализаторов позволяет получать высокооктановый компонент автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья. В качестве такого сырья возможно использовать стабильный газовый конденсат. Перспективным процессом получения высокооктановых компонентов автомобильного бензина путем переработки стабильного газового конденсата на цеолитном катализаторе является цеоформинг.

Данные о составе и строении непредельных углеводородов бензинов представляют особый интерес, так как именно эти углеводороды определяют некоторые важнейшие эксплуатационные свойства бензинов [3]. Так, например, наличие в составе бензинов и других нефтепродуктов реакционноспособных диолефинов и циклоолефинов является причиной их химической нестабильности при длительном хранении и транспортировании.

Целью данной работы является исследование возможности протекания реакций диенового синтеза с образованием циклоолефинов в условиях процесса цеоформинг с помощью квантово-химических методов расчета.

Ранее было установлено какие диолефины с термодинамической точки зрения могут образовываться в условиях ведения процесса цеоформинг. Из 23 реакций, протекающих с образованием всевозможных диолефинов, термодинамически возможно протекание реакций образования пентадиена-1,3; гексадиена-1,3; гексадиена-2,4 и гептадиена-3,5.

Таким образом, было установлено, что образование сопряженных диолефинов (двойные связи расположены через один атом углерода) и изолированных диолефинов (двойные связи расположены через два и более атомов углерода) наиболее вероятно, чем кумулированных диолефинов с рядом расположенными двойными связями.

На первом этапе работы были обозначены все теоретически возможные химические реакции диенового синтеза с образованием циклоолефинов. В результате получился список из 12 теоретически возможных реакций.

Вторым этапом стал расчет термодинамических параметров химических реакций в программном пакете Gaussian (GaussianView 5.0) [4]. Расчет был осуществлен при условиях реализации процесса цеоформинг на цеолитном катализаторе КН-30, предоставленном Новосибирским заводом химконцентратов, при температурах 375 °С (648 К), 400 °С (673 К), 425 °С (698 К) и давлении 2,5 атм.

Список реакций и полученные результаты представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1

Расчет термодинамических параметров реакций диенового синтеза при температуре 648 К

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль·К	ΔG , кДж/моль
1	этилен + пентадиен-1,3 = 6-метил-циклогексен-1	-167,73	-194,50	-41,69
2	этилен + гексадиен-1,3 = 6-этил-циклогексен-1	-165,87	-195,69	-39,06
3	этилен + гексадиен-2,4 = 3,6-диметил-циклогексен-1	-159,42	-197,86	-31,20
4	этилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-6-метил-циклогексен-1	-157,57	-200,52	-27,63
5	пропилен + пентадиен-1,3 = 5,6-диметил-циклогексен-1	-157,69	-209,69	-21,81
6	пропилен + гексадиен-1,3 = 5-метил-6-этил-циклогексен-1	-154,37	-212,68	-16,55
7	пропилен + гексадиен-2,4 = 3,5,6-триметил-циклогексен-1	-145,88	-213,40	-7,59
8	пропилен + гептадиен-3,5 = 3-этил-5,6-диметил-циклогексен-1	-147,63	-216,72	-7,20
9	бутен-2 + пентадиен-1,3 = 5-этил-6-метил-циклогексен-1	-142,06	-209,00	-6,63
10	бутен-2 + гексадиен-1,3 = 5,6-диэтил-циклогексен-1	-130,45	-214,70	8,67