

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Самарский государственный технический университет**

ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***«ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.
КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ»
(ЛЕВИНТЕРСКИЕ ЧТЕНИЯ)***

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

03 – 05 ноября 2016 г.

Самара - 2016

Министерство образования и науки Самарской области
Российская академия естественных наук
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Средневолжский НИИ по нефтепереработке

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Самарский государственный технический университет**

ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

***«ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.
КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ»
(ЛЕВИНТЕРСКИЕ ЧТЕНИЯ)***

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

03 – 05 ноября 2016 г.

Самара - 2016

ISBN 978-5-7964-1938-0

В сборнике представлены материалы Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения».

Сборник состоит из тезисов докладов, посвященных актуальным вопросам переработки углеводородного сырья: технологиям глубокой переработки углеводородного сырья, катализаторам и кинетике процессов нефтепереработки, газопереработки и нефтехимии. Рассмотрены экологические аспекты нефтепереработки и нефтехимии.

Редакционная коллегия:

Пимерзин А.А., Максимов Н.М.

ISBN 978-5-7964-1938-0

© Авторы

© Самарский государственный
технический университет, 2016

ЛЕВИНТЕРСКИЕ ЧТЕНИЯ



Левинтер Михаил Ефимович

(1916-1996)

Левинтер Михаил Ефимович

Михаил Ефимович Левинтер родился в 1916 г. в г. Тернополь УССР. Научная деятельность этого крупного учёного была посвящена изысканиям в области нефтепереработки и нефтехимии. Он являлся основателем научной школы, воспитавшей многочисленных научных работников и высококвалифицированных инженерных кадров для нефтеперерабатывающей отрасли страны.

В 1942 г. М.Е. Левинтер с отличием окончил Грозненский нефтяной институт и был направлен на Орский нефтеперерабатывающий завод оборонного значения. В 1952г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Изучение кинетики, химизма и механизма процесса коксования» в МИНХ и ГП им. Губкина г. Москва и работал начальником опытно-промышленного цеха института нефти Академии наук СССР в г. Москва.

Педагогическая деятельность Михаила Ефимовича началась в Уфимском нефтяном институте, где с 1954 по 1962г. он заведовал кафедрой технологии нефти и газа. Учебная работа шла параллельно с теоретическими и прикладными исследованиями, подготовкой докторской диссертации. Защита её состоялась в Московском нефтяном институте в 1968 г.. В этом же году он по конкурсу был избран заведующим кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа» в Куйбышевском политехническом институте. На базе кафедры была создана отраслевая лаборатория, научным руководителем которой Михаил Ефимович был в течение 18-ти лет.

Под руководством М.Е. Левинтера проводились глубокие теоретические исследования термических и каталитических процессов нефтепереработки, на основании которых были осуществлены внедрения на НПЗ в городах Куйбышев, Новокуйбышевск, Уфа, Рязань и др.. Данные внедрения позволили

коренным образом усовершенствовать работу топливных и масляных блоков нефтеперерабатывающих заводов, а также катализаторного производства. Так, были реконструированы установки термического крекинга с целью получения сажки и игольчатого кокса, каталитического крекинга и риформинга на шариковом или микросферическом катализаторах, алкилирования бензола этиленом на шариковом высококремнезёмном цеолите. Кафедрой были разработаны регламенты по оригинальному отечественному процессу риформинга с непрерывной регенерацией катализатора, непрерывному осаждению и фильтрации гидроксида алюминия, непрерывному осаждению активной фазы на носитель.

По результатам исследований и разработок Левинтером М.Е. совместно с соавторами опубликовано более 300 статей, тематические обзоры, учебные пособия, получено более 45 авторских свидетельств. Профессором Левинтером М.Е. подготовлено 40 кандидатов наук и 2 доктора наук.

За многолетний самоотверженный труд Михаил Ефимович Левинтер был награждён многочисленными знаками отличия. В 1994г. ему было присвоено почётное звание «Заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации». М.Е. Левинтер скончался в 1996 году в городе Самара.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Ахметов А.Ф., д.т.н., профессор, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Башкирцева Н.Ю., д.т.н., профессор, Казанский национальный исследовательский технический университет, г. Казань

Белый А.С., д.х.н., профессор, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

Быков Д.Е., д.т.н., профессор, Самарский государственный технический университет, г. Самара

Дружинин О.А., генеральный директор ОАО «Куйбышевский НПЗ», г. Самара

Егоров М.П., академик РАН, директор, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Коган В.М., д.х.н., в.н.с., Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Лихолобов В.А., член-корр. РАН, зав. лабораторией, Институт проблем переработки углеводородного сырья СО РАН

Максимов А.Л., заместитель директора ИНХС РАН, д.х.н., профессор РАН

Пармон В.Н., академик РАН, директор Института гетерогенного катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

Пимерзин А.А., д.х.н., профессор, Самарский государственный технический университет, г. Самара

Теляшев Э.Г., директор ФГУП «ИНХП РБ», д.т.н., профессор

Томина Н.Н., д.х.н., профессор, Самарский государственный технический университет, г. Самара

Тыщенко В.А., д.т.н., генеральный директор ОАО «СвНИИ НП», г. Новокуйбышевск

СЕКРЕТАРИАТ КОНФЕРЕНЦИИ

Жилкина Е.О., к.х.н., доцент, ученый секретарь конференции,
Самарский государственный технический университет, г. Самара

Максимов Н.М., к.х.н., доцент, секретарь конференции,
Самарский государственный технический университет, г. Самара

Адрес: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, СамГТУ,
кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»,
оргкомитет конференции «Переработка углеводородного сырья.
Комплексные решения».

Телефон/факс: 8462423580, e-mail: levinter@samgtu.ru

УДК 665.613

**ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И ГЕОХИМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК БИТУМИНОЗНОЙ НЕФТИ ПОД
ДЕЙСТВИЕМ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ**

Абделсалам Я.И., Закирова З.Р., Ибрагимова Д.А., Петров С.М.

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

e-mail: office@kstu.ru

Республика Татарстан располагает высокими запасами нефтяного сырья, однако значительная часть приходится на высоковязкие тяжелые битуминозные нефти. Стоит отметить, что добыча и переработка таких пород продвигается медленными темпами ввиду их низкой рентабельности и прибыльности, которая определяется особенностями состава, свойств и методов переработки и добычи. Изучение свойств нефти представляется актуальной задачей при выборе метода разработки и комплексного освоения сверхтяжелого битуминозного нефтяного сырья.

Целью данной работы является изучение влияния термобарических условий залегания нефти в пласте под действием породообразующих добавок на геохимические показатели и состав сверхтяжелой битуминозной нефти.

Для исследования была выбрана тяжелая нефть промышленного назначения Ашальчинского месторождения из пермских отложений Республики Татарстан. В качестве породообразующих добавок были выбраны: карбонат (мрамор) в виде распространенных минералов - кальцита и доломита; MnO_2 - соединение, проявляющее каталитические функции и позволяющее протекать окислительно-восстановительным процессам даже при невысоких температурах, и каолиновая глина. В состав каталитической системы входило три компонента: исходная нефть,

дистиллированная вода и минеральные добавки, которые брались в различных соотношениях.

Работы по термokatалитической конверсии проводились в лабораторной установке периодического действия в изотермическом режиме при высоких температурах и давлениях. Исследования проводили путем определения оптимальных термобарических условий воздействия на нефть, подобных условиям залегания нефти в пласте в присутствии нефтеобразующих пород, обладающих каталитическим действием или эффектом. При определенных термобарических условиях в нефти происходили некоторые химические превращения, меняющие ее состав. Термokatалитическая конверсия тяжелой нефти сопровождалась изменением ее компонентного состава, которое в большинстве экспериментов заключалось в увеличении содержания масел, в уменьшении общего содержания смол и в незначительном уменьшении содержания асфальтенов, что может позволить приблизить состав преобразованных образцов к составу средних нефтей, которые можно осваивать с применением традиционных технологий. В данной работе были изучены образцы сырой и преобразованной нефти различными инструментальными методами. На основе хроматограмм образцов были рассчитаны геохимические показатели. Наиболее высоким пиком во всех образцах являлся фитан, который немного уступал пристану. Эти вещества являются так называемыми маркерами нефти, указывающих на степень биodeградированности нефти. Анализ экспериментальных данных позволил выявить различия в составах, свойствах и геохимических показателях сырой и преобразованной нефти.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ БИОЗИДЕЛЬНОГО ТОПЛИВА
НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ
МОТОРНОГО МАСЛА**

Агабеков С.С., Стахив В.И., Стахив В.И., Тонконогов Б.П.

(научный руководитель: доцент, к.т.н. Багдасаров Л.Н.)

РГУ нефти и газа (НИУ) им И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: Abagekov_s@mail.ru

Исследована стабильность моторного масла для дизельного двигателя к окислению при попадании в него биодизеля. При внедрении 5% примеси в виде биодизеля в моторное масло для тяжелонагруженных дизельных двигателей, особых изменений в свойствах не окисленных масел нет.

При окислении масел ухудшаются практически все показатели моторного масла. Но в случае с чистым моторным маслом, изменения в свойствах являются допустимыми, что не скажешь про масло с добавлением биодизеля. Индекс вязкости масла с биодизелем уменьшился на 30 пунктов, по сравнению с не окисленным. Диаметр пятна износа увеличился. Образовавшийся осадок может образовываться на деталях двигателя. Все это будет снижать срок службы дизельного двигателя.

Выводами работы можно считать следующее: биодизельное топливо негативно влияет на термоокислительную стабильность моторных масел для тяжелонагруженных; ухудшает показатели моторного масла, такие как индекс вязкости, ухудшает низкотемпературные и противоизносные свойства; для того, чтобы использовать данное масло в дизельных двигателях внутреннего сгорания (ДВС), его нужно улучшить более активными антиокислительными присадками, или увеличить их количество.

УДК 665.644.4

ВЛИЯНИЕ ПИГМЕНТОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИМОЧЕВИННЫХ СМАЗОК

Алексян К.Г., Килякова А.Ю., Гличева К.Р.

РГУ нефти и газа (НИУ) им И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: caroline1995@mail.ru

В настоящее время идет активное развитие автомобильной отрасли и в связи с этим появилась необходимость в производстве высококачественных высокотемпературных смазок для подшипников ступиц колес, шарниров равных угловых скоростей и т.д.

Полимочевинные смазки считаются перспективными смазочными материалами для использования в современной технике в качестве многофункциональных и универсальных смазок. Наиболее целесообразным считается их применение в жестких условиях эксплуатации благодаря способности обеспечивать работоспособность механизмов в условиях высоких температур и нагрузок, в контакте с агрессивной средой и водяным паром. Однако они обладают недостаточно высокими смазочными трибологическими свойствами.

Целью настоящей работы является улучшение прочностных свойств полимочевинных смазок, приготовленных с введением в состав загустителя органического пигмента.

Так как пигменты водонерастворимые органические вещества, то их небольшое количество позволяет: во-первых улучшить трибологическое свойство смазки, а во вторых сделать из смазки колористическую метку.

Для получения смазок в смеси с пигментами нами была проведена реакция диазотирования 2,6-диамино-4-нитротолуола,

полученного на основе модифицированного тринитротолуола (ТНТ). Использование конкретного диамина представляет определенный практический интерес, так как он является продуктом химической трансформации 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ, ТОЛ, тротил), а задача поиска путей использования демилитаризованного тротила или продуктов его химических превращений признано в РФ народно-хозяйственной проблемой.

В результате проведенных исследований было выявлены следующие закономерности. Добавка пигмента в процессе варки смазки на этапе формирования загустителя ведет к улучшению диаметра пятна износа, коллоидной стабильности и температуры каплепадения.

РАСЧЕТНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ФИЛЬТРУЕМОСТИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Алтынов А.А., Богданов И.А., Киргина М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30

e-mail: andrey_altun@mail.ru

В последние годы во всем мире прослеживается динамика стремительного увеличения транспортных средств, оснащенных дизельными двигателями. Следует отметить, что потребителями дизельного топлива помимо автомобильного парка также являются: железнодорожный транспорт, военная техника, водный транспорт, дизельные электрогенераторы. По экспорту в России дизельное топливо занимает третье место после нефти и газа.

Контроль низкотемпературных свойств дизельных топлив имеет большой интерес и огромное практическое значение, это связано с особенностями климатических условий Российской Федерации, а также с недостаточными мощностями нефтеперерабатывающих предприятий по выработке зимних и арктических дизельных топлив. Наиболее жестко, согласно ГОСТ Р 52368-2005 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия», регламентируются значения предельной температуры фильтруемости (ПТФ) дизельных топлив. ПТФ можно определить по следующим существующим зависимостям:

$$T_{ПТФ} = -0,0087(\Phi C_{95\%})^2 + 6,5413(\Phi C_{95\%}) - 1235,6 \quad (1) \quad T_{ПТФ} = \frac{T_{50\%} - T_{10\%} - 88,073}{1,3532} \quad (2)$$

где $T_{ПТФ}$ – предельная температура фильтруемости, °С; $\Phi C_{95\%}$ – фракционный состав 95%-ной по объему фракции, °С; $T_{50\%}$ –

температура выкипания 50% фракции, °C; $T_{10\%}$ – температура выкипания 10% фракции, °C.

Однако существующие формулы расчета ПТФ обладают значительной погрешностью (Таблица 1).

Используя данные, полученными с одного из НПЗ Западной Сибири, авторами была разработана новая формула расчета ПТФ, имеющая среднюю погрешность, сопоставимую с погрешностью экспериментальных способов определения данного параметра.

$$T_{ПТФ} = -0,032 \Phi C_{50\%}^2 + 16,747 \Phi C_{50} - 2191,1 \quad (3)$$

где $T_{ПТФ}$ – предельная температура фильтруемости, °C; $T_{50\%}$ – температура выкипания 50% фракции.

Таблица 1 – Результаты расчета ПТФ

Формула (1)			Формула (2)			Формула (3)		
$ПТФ_{\text{эксп.}}$	$ПТФ_{\text{расч.}}$	Δ	$ПТФ_{\text{эксп.}}$	$ПТФ_{\text{расч.}}$	Δ	$ПТФ_{\text{эксп.}}$	$ПТФ_{\text{расч.}}$	Δ
-39	-63	24	-39	-37,7	1,3	-39	-36,3	2,7
-36	-68,8	32,8	-36	-34	2	-36	-36,2	0,2
-36	-60,3	24,3	-36	-37,7	1,7	-36	-34,1	1,9
-35	-58,9	23,9	-35	-37	2	-35	-32,1	2,9
-34	-60,3	26,3	-34	-37	3	-34	-32,1	1,9
-9	-11	2	-9	-21,5	12,5	-9	-7,5	1,5
-11	-16	5	-11	-15,9	4,9	-11	-8	3
-11	-12,4	1,4	-11	-25,9	14,9	-11	-10,7	0,3
-13	-12,8	0,2	-13	-22,2	9,2	-13	-10,7	2,3
-13	-14,9	1,9	-13	-14,8	1,8	-13	-13,2	0,2
$\Delta_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$		14,18	$\Delta_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$		5,33	$\Delta_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$		1,69

Из результатов расчетов представленных в Таблице 1 видно, что разработанная формула имеет среднюю погрешность, сопоставимую с экспериментальной, и может применяться для расчета предельной температуры фильтруемости товарных дизельных топлив.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
KCoMoS-КАТАЛИЗАТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ В
СЕЛЕКТИВНОЙ ГИДРООЧИСТКЕ МОДЕЛЬНОГО
БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И СИНТЕЗЕ
СПИРТОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА**

*Анашкин Ю.В.¹, Ишутенко Д.И.¹, Дорохов В.С.², Коган В.М.²,
Никульшин П.А.¹*

¹Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

²ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва
119991, Москва, Ленинский пр-т, 47
e-mail: yu.anashkin@gmail.com

Целью данной работы является изучение влияния природы носителя на активность и селективность триметаллических KCoMoS-катализаторов в селективной гидроочистке бензинов каталитического крекинга (БКК) и синтезе спиртов из синтез-газа.

Был синтезирован ряд катализаторов методом пропитки по влагоемкости различных носителей (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 и SBA-15) с варьированием поверхностной концентрации молибдена от 1 до 4 ат/нм². В качестве прекурсоров были использованы $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, цитрат кобальта и гидроксид калия. Образцы подвергали сушке при 110 °С в течение 5 ч с последующим сульфидированием.

Физико-химические характеристики катализаторов исследовали следующими методами: низкотемпературная адсорбция азота, КР-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, термопрограммируемое восстановление и термопрограммируемая десорбция аммиака.

Каталитические характеристики полученных триметаллических катализаторов исследовали в гидроочистке модельного сырья,

содержащем 1000 ppm серы, 36 % масс. *n*-гексена-1 и *n*-гептан в качестве растворителя. Каталитические испытания были проведены в неподвижном слое на микрокаталитической установке при следующих условиях: давление H_2 1.5-3.0 МПа, $T = 220\text{-}340\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $20\text{ }^\circ\text{C}$, ОСПС $2,5\text{-}5\text{ ч}^{-1}$, кратность циркуляции водород:сырье – 100 нл/л. Для катализаторов определяли ГДС и ГИД, а также ГДС/ГИД селективность.

Каталитические свойства исследованы также в синтезе спиртов из синтез-газа, содержащего 46 % CO, 46 % H_2 , остальное аргон. Каталитические испытания проводились при следующих условиях: давление 50 кгс/см^2 , $T = 300\text{-}360\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $20\text{ }^\circ\text{C}$, $V = 2,3\text{ нл/ч}$, ОСПГ = 767 л/ч/кг кат. Для катализаторов определяли конверсию CO, а также активность и селективность к образованию жидких и газообразных продуктов.

Установлено, что природа используемого носителя играет одну из ключевых ролей в формировании высокоактивной и селективной активной фазы. Увеличение средней длины частиц CoMoS активной фазы, а также отношения реберных центров к угловым, с учетом промотирования кобальтом, оказывает положительное влияние на селективность в гидроочистке модельного сырья и синтезе спиртов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 15-33-20511).

УДК 665.765

ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ ДЛЯ ХОЛОДНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

*Антонов С.А., Кашин Е.В., Пиголева И.В., Маслов И.А.,
Китова М.В, Заглядова С.В.*

ООО «Объединенный центр исследований и разработок»
119333, Москва, Ленинский проспект, 55/1, с. 2
e-mail: AntonovSA@rn-rdc.ru

Данная работа посвящена разработке пластичных смазок, предназначенных для эксплуатации в холодных климатических условиях.

Для получения пластичных смазок в качестве дисперсионной среды выбраны три нефтяных основы, имеющих температуры застывания ниже минус 50 °С. Для приготовления пластичных смазок в качестве загустителя использовался стеарат лития и 12-оксистеарат лития; антифрикционную и антиокислительную присадку ДФ-11. Все образцы приготавливались термомеханическим методом.

Визуально полученные образцы пластичных смазок представляют собой густые однородные мази от светло-желтого до коричневого цвета без механических примесей. Для синтезированных образцов определялись физико-химические и эксплуатационные свойства. С целью определения смазывающих свойств пластичных смазок проводились испытания с использованием четырехшариковой машины трения согласно ГОСТ 9490 по следующим параметрам: диаметр пятна износа, индекс задира, нагрузка сваривания, критическая нагрузка. Разработанные пластичные смазки по своим трибологическим характеристикам не уступают многоцелевым смазкам Зимол-1 и Зимол-2 применяемым в узлах трения любых видов транспортных средств и инженерной техники, эксплуатируемых в районах с особо

холодным климатом. По такому показателю как диаметр пятна износа разработанные пластичные смазки соответствуют требованиям, предъявляемым к смазкам NLGI - GB по ASTM D 4950 (не более 0,9 мм). Также для приготовленных образцов определялись низкотемпературный момент вращения согласно ASTM D 4693 и водостойкость по вымыванию водой по методу ASTM D 1264. Согласно полученным данным, разработанные пластичные смазки характеризуются низким значением низкотемпературного момента вращения и хорошей водостойкостью и могут использоваться в узлах трения, имеющих непродолжительное соприкосновение с водой. Совместимость с эластомерами оценивалось согласно ASTM D 4289 по увеличению объема эластомера под воздействием пластичных смазок при температуре 80 °С и изменению твердости по Шору А. Установлено, что все образцы пластичных смазок хорошо совместимы с уплотнителями, изготовленными из маслобензостойких каучуков (бутадиен-нитрильного и хлоропренового) и по показателю совместимости с эластомерами отвечают требованиям к категориям NLGI GB и GC (ASTM D 4950).

Сравнение свойств разработанных пластичных смазок арктического назначения с ближайшими аналогами свидетельствует о том, что разработанный состав получения пластичных смазок с использованием дисперсионных сред с температурой застывания не ниже минус 50 °С, позволяет получать продукт по основным свойствам аналогичный или превосходящий выпускаемые смазки для районов с преобладанием низких температур – «Зимол-1», «Зимол-2», «ЦИАТИМ-201», «ЦИАТИМ-203» и согласно классификации NLGI могут быть отнесены к категории качества NLGI LA, NLGI GA, NLGI GB.

УДК 66.092.097.3

КАТАЛИЗАТОРЫ И АППАРАТЫ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Афанасьев С.В.¹, Сергеев С.П.²

¹Тольяттинский государственный университет

445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

e-mail: svaf77@mail.ru

²ГИАП

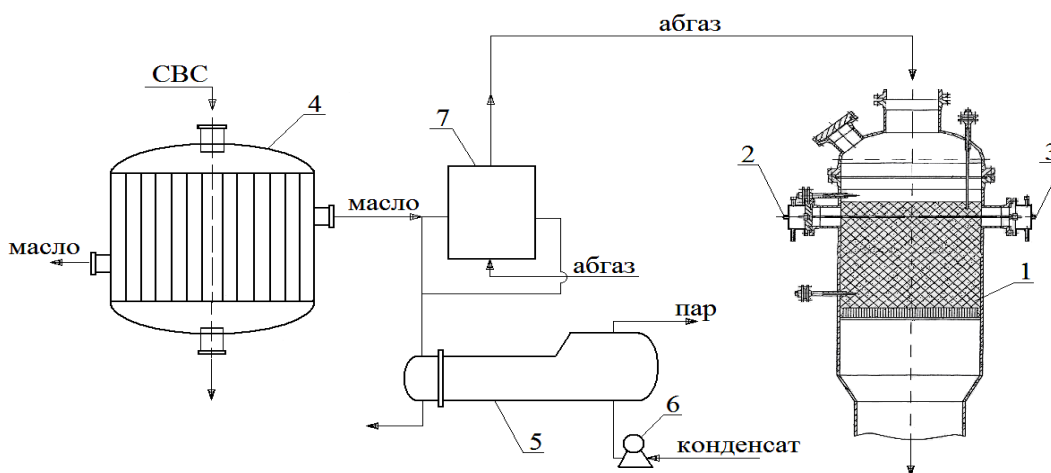
109028, Москва, ул. Земляной вал, 50А/8, стр. 4

e-mail: sergsp37@mail.ru

В настоящее время считается общепризнанным, что появление фотохимического смога в промышленных городах обусловлено высокой концентрацией в тропосфере альдегидов, оксидов азота и углеводородов. Для улавливания формальдегида из абгаза, нами внедрены каталитические реакторы, конструкция одного из которых описана в [1]. В результате окисления компонентов газовой смеси на платиновом или палладиевом катализаторе со степенью конверсии в двуокись углерода и воду на уровне 96% их содержание на выходе из аппарата снижается до 0,6 г/с. и данная концентрация загрязнителей уже не представляет угрозы окружающей среде.

С целью сокращения расхода электрической энергии было предложено нейтрализацию абгаза проводить в реакторном блоке, включающем контактный аппарат каталитического окисления метанола в формальдегид **4**, котел-утилизатор **5**, компаблок **7** и реактор–дожигатель полочного или трубчатого типа **1** [2].

Как и компаблок, котел-утилизатор является теплообменником и при подаче в него деминерализованной воды с помощью насоса **6** трансформирует тепло химических реакций, протекающих в аппарате **4**, в пар давлением 1,2 МПа.



Принципиальная технологическая схема нейтрализации абгазов

В результате каталитического окисления компонентов газовой смеси со степенью конверсии в двуокись углерода и воду на уровне не ниже 96 % содержание загрязнителей на выходе из реактора – дожигателя снижается до 0.5 г/с.

Таким образом, в результате проведенного исследования предложен высокоэффективный каталитический способ нейтрализации смогообразующего газа – формальдегида со стационарных источников. Его внедрение на промышленных предприятиях г. Тольятти позитивно отразится на экологической обстановке в регионе.

Литература

1. Афанасьев С.В. и др.. Каталитические способы снижения выбросов формальдегида для предотвращения фотохимического смога./Сб. докл. 16-ой Межд. научно-практ. конф. «Древесные плиты: теория и практика».20-21.03.13. г. С.-Пб., С.-ПбЛТА. 2013. С.92 – 95.
2. Пат. на полезную модель RU№128836. МПК В 01J 8/08. Реакторный блок./С.В. Афанасьев и др.. №2012153518. Заявл. 11.12.12, опубл. 10.06.13.

УДК 66.097

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ПАРОВОЙ КОНВЕРСИЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Афанасьев С.В.¹, Сергеев С.П.²

¹Тольяттинский государственный университет

445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

e-mail: svaf77@mail.ru

²ГИАП

109028, Москва, ул. Земляной вал, 50А/8, стр. 4

e-mail: sergsp37@mail.ru

Настоящее исследование посвящено усовершенствованию промышленного способа получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья в трубчатых реакторах с использованием катализаторов определенной конструктивной формы с целью внедрения на крупнотоннажных производствах аммиака, метанола и водорода.

С целью оптимизации процесса паровой конверсии углеводородов предложено вести его в реакционных трубах с пониженной толщиной стенок, которая может быть достигнута повышением активности катализатора, снижением газодинамического сопротивления, улучшением эксплуатационного ресурса реакционных труб и снижением расхода топливного газа [1 – 3].

Поставленная задача решается в способе получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородного газа. Процесс включает подачу технологического углеводородного газа после сероочистки в смеси с водяным паром в обогреваемые жаропрочные трубы повышенного внутреннего диаметра, внутри которых размещают катализатор с определенной поверхностью и порозностью в виде слоя гранул, содержащих никель, причем периферийные гранулы находятся в непосредственном контакте с внутренними поверхностями стенок труб.

Основные отличительные признаки предлагаемого способа состоят в том, что катализатор загружают в виде слоя перфорированных гранул в форме шара или цилиндра с поверхностью слоя $400 \div 700 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и порозностью $0,5-0,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$, имеющих параллельные цилиндрические каналы с отношением диаметра цилиндра или шара к диаметру канала цилиндра или шара от 4,0 до 6,0, а отношение внутреннего диаметра обогреваемой трубы реактора к диаметру цилиндра или шара катализатора составляет от 4,0 до 12,5. Дополнительные отличительные признаки состоят в том, что в качестве обогреваемых реакционных труб используют трубы с толщиной стенок 9 – 14 мм, изготовленные методом центробежного литья из сплава аустенитной структуры, который характеризуется улучшенными физико-механическими показателями.

Использование предлагаемого технического решения позволяет улучшить теплоперенос через стенку труб и, как результат, снизить разность температур между их наружной поверхностью и выходящим синтез-газом. Одновременно с этим удастся уменьшить перепад давления по катализаторному слою, сократить расход топливного газа на проведение конверсии, увеличить выработку синтез-газа на агрегатах аммиака.

Литература

1. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнев А.В., Афанасьев С.В. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов// Катализ в промышленности.(Katalysis in Industry). 2012.№3. С.57 - 61.
2. Афанасьев С.В. Рощенко О.С., Дульнев А.В., Обысов А.В. Влияние типа катализатора на надежность работы печей риформинга агрегатов аммиака.// Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2011.№4(18). С.25.-28.
3. Патент на изобретение RU №2357919. МПК C01B 3/38,B01J 35/08. Способ получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья./А.В. Обысов, С.М. Соколов, С.В. Афанасьев и др. Бюл. №16.10.06.2009.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Афанасьев С.В.¹, Шевченко Ю.Н.¹, Сергеев С.П.²

¹Тольяттинский государственный университет

445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

e-mail: svaf77@mail.ru

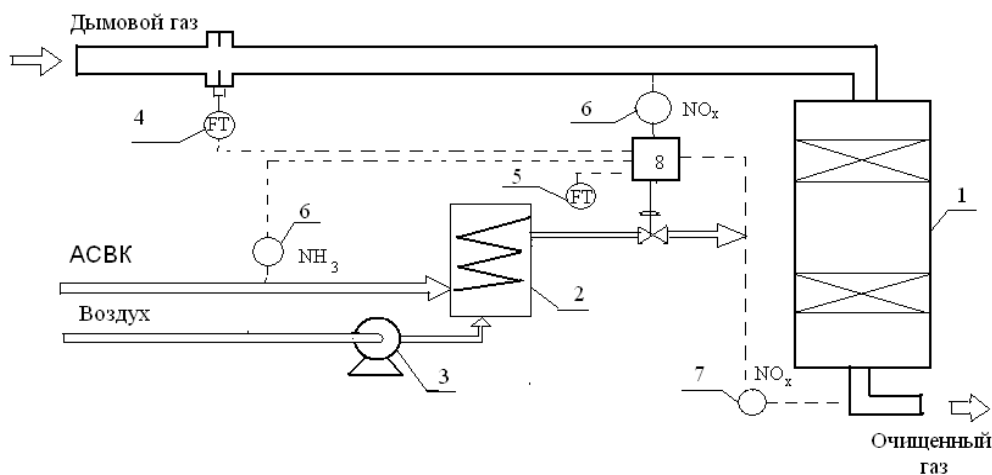
²ГИАП

109028, Москва, ул. Земляной вал, 50А/8, стр. 4

e-mail: sergsp37@mail.ru

Сегодня не без основания полагают, что повышенное содержание парниковых газов способствует потеплению климата и к 2020 году их выбросы должны быть сокращены на 25 % по сравнению с существующим уровнем.

С целью очистки дымовых газов ТЭЦ и аммиачного производства от оксидов азота был разработан оригинальный способ, схема которого представлена на рисунке.



Принципиальная схема очистки дымовых газов от оксидов азота: 1-реактор; 2-теплообменник; 3-воздуходувка; 4-датчик расхода дымового газа; 5-датчик расхода АСВК; 6-газоанализатор содержания аммиака; 7-газоанализатор содержания оксидов азота; 8-блок управления.

В отличие от известных методов предусмотрено их смешения с воздухом и аммиаксодержащим восстановительным

компонентом (АСВК), в качестве которого взяты танковые газы производства аммиака, а селективное каталитическое восстановление оксидов азота дымовых газов проводят в реакторе при температуре 250 – 350 °С на вольфрамо-ванадиевом оксидном катализаторе блочного типа[1,2].

Эффективность удаления NO_x на данном катализаторе может достигать 90 % и более с проскоком аммиака ниже 50 ppm, в то время как некаталитические методы характеризуются гораздо меньшей степенью очистки, а проскок аммиака с трудом может быть отрегулирован на приемлемом уровне.

К достоинствам предлагаемого способа следует отнести тот факт, что степень очистки нитрозных газов регулируется скоростью их подачи в зону реакции и объемным соотношением дымовые газы: АСВК.

Литература

1. Пат. на изобретение RU№2296000 России, МПК В 01 D 53/56, В 01 D 53/86, В 01 J 23/16. Способ очистки дымовых газов от оксидов азота. /Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Буданов Ю.Н., Лисовская Л.В. №2005124644. Заявл. 03.08.05,. опубл. 27.03.07. Бюл. №9.

2. Афанасьев С.В., Трифонов К.И. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник./ Самара. Изд-во Сам. научн. центра РАН. 2014 – 195 с.

УДК 665.642.2; 665.63.048

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОЦЕССА ВИСБРЕКИНГА

Ахмадова Х.Х.¹, Сыркин А.М.²

¹Грозненский государственный нефтяной технический
университет им. акад. М.Д. Миллионщикова
364051, Грозный, пр. им. Х.А. Исаева, 100
e-mail:hava9550@mail.ru

²Уфимский государственный нефтяной технический
университет
452062, Уфа, ул.. Космонавтов 1
e-mail:Syrkinam@mail.ru

В развитие процессов, углубляющих переработку нефти, Россия отстает от среднемирового и европейского уровня в 2 раза, от уровня США – более чем в 3 раза, а в развитие важнейшего из этих процессов – каталитического крекинга и гидрокрекинга в 4-7 раз. Решение проблемы углубления переработки нефти в России до 85-90% к 2020 г. определяется наличием сырья для загрузки мощностей углубляющих процессов и освоения новых технологий для вовлечения в глубокую переработку нефтяных остатков, т.е. процессов каталитического крекинга, висбрекинга, коксования, гидрогенизационных процессов.

Процесс висбрекинга – это процесс, косвенно углубляющий переработку нефти. Доля висбрекинга в России составляет от первичной переработки 9,7%, т.е. больше, чем доля других углубляющих процессов. Всего на отечественных НПЗ эксплуатируется 13 установок висбрекинга. С 2000г. в России введены в эксплуатацию установки висбрекинга на следующих заводах: ОАО «Рязанский НПЗ» в 2001г., ОАО «ТАИФ-НК» - Нижнекамский НПЗ в 2003 г., ОАО «Саратовский НПЗ» в 2004 г., ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» в 2004 г., ОАО «ТНК-ВР» - ОАО «Газпромнефть» в Ярославле - 2007 г., ОАО

«Нижегороднефтеоргсинтез» - 2008 г., ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» в 2009 г. В перспективе намечено строительство установок висбрекинга на других НПЗ страны. В развитии отечественного процесса висбрекинга преобладают следующие тенденции: совершенствование технологии и аппаратного оформления процесса; расширение используемых видов сырья; расширение направлений применения продуктов висбрекинга. Тесная взаимосвязь этих тенденций оказывает влияние на совершенствование процесса и формирование новых направлений его развития.

Дальнейшее совершенствование процесса висбрекинга направлено на углубление переработки нефти, во-первых, путем комбинирования его с другими процессами переработки нефтяных остатков (деасфальтизация, как способ подготовки сырья висбрекинга; термический крекинг вторичных дистиллятов, как процесс, позволяющий увеличить выход компонентов моторных топлив в комбинированном процессе и замедленное коксование, как способ переработки остатка висбрекинга), и, во-вторых, на поиск новых способов эффективного использования вакуумированного остатка висбрекинга как самостоятельного продукта, что позволит исключить производство котельного топлива и тем самым увеличить глубину переработки нефти практически до 100%.

Для интенсификации процесса висбрекинга применяются различные методы, которые классифицируются как технологические; конструкционные, направленные на усовершенствование реакционных устройств процесса; химические и физические.

Основные отечественные технологии висбрекинга в России: это усовершенствованные технологии «глубокого висбрекинга» и печного висбрекинга ОАО «Институт нефтехимпереработки РБ» и технология модифицированного низкотемпературного висбрекинга ЗАО «ГрозНИИ совместно с ИНХС им. Топчиева РАН.

УДК 662.7

**РАЗВИТИЕ И ВОПЛОЩЕНИЕ ИДЕЙ М.Е. ЛЕВИНТЕРА В
РАБОТАХ КАФЕДРЫ «ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА»
УФИМСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО НЕФТЯНОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА**

Ахметов А.Ф.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
452062, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: tng@rusoil.net

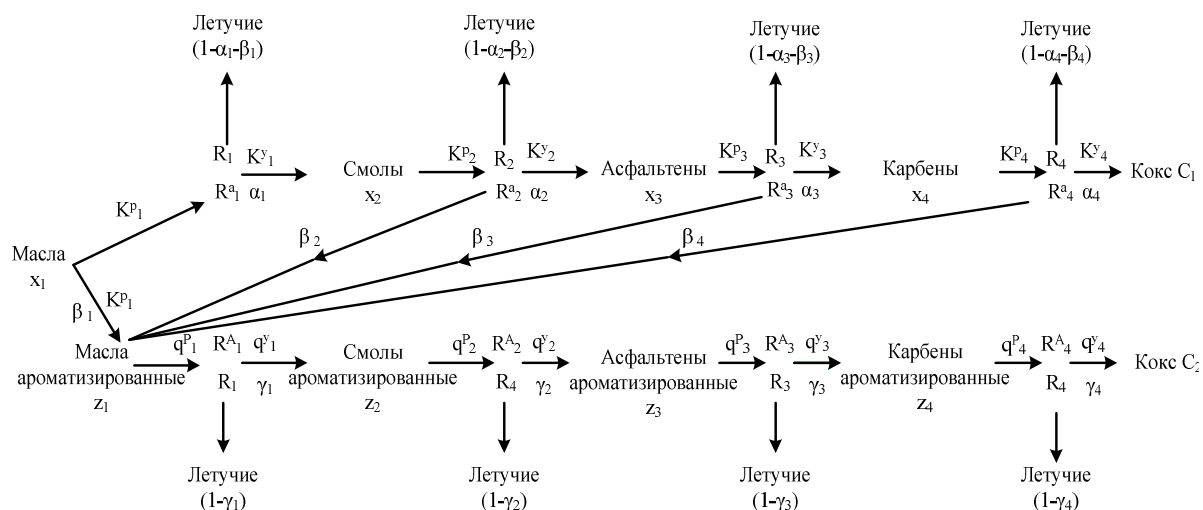
Главным наследием большого ученого и педагога являются его ученики. Михаил Ефимович Левинтер оставил на кафедре «Технологии нефти и газа» много своих учеников и последователей. В докладе приводятся сведения о двух из них, создавших собственные направления научных исследований и оказавших, на мой взгляд, влияние на развитие мировой нефтеперерабатывающей промышленности.

М.А. Танатаров с сотрудниками, впервые в мировой практике, обосновал необходимость снижения содержания бензола в составе автомобильных бензинов и разработал технологию производства топлив с улучшенными экологическими свойствами - процесс гидроизомеризации бензола в составе катализата риформинга. (Тематический обзор. «Производство неэтилированных бензинов», М., 1981г., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ)

Значительно позднее аналогичные технологии стали предлагаться зарубежными фирмами UOP процесс BENSAT и др., что позволило сформулировать современные требования к автомобильным бензинам, ограничивающие содержание бензола и суммарных ароматических углеводородов.

Научные исследования профессора Г.Г. Валявина, как и многих других, основываются на кинетической модели, предложенной

М.Е. Левинтором в статье «Механизм образования кокса при крекинге групповых компонентов нефтяных остатков». («Химия и технология топлив и масел», №9, 1966 г.)



Г.Г. Валявину удалось совместить предложенную кинетическую модель с особенностями гидродинамического потока сырья коксования в трубах печи, обнаружить кризисы первого и второго рода теплопередачи.

Разработанная модель позволила не только проводить адекватные расчеты змеевиков печи коксования, но и существенно увеличить пробег установки, оптимизировать подачу турбулизатора и рециркулята, тем самым снизить энергозатраты и увеличить производительность.

УДК 665.7.085

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ «ВЫСОКОАДЕКВАТНЫЕ
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭКСПРЕСС-РАСЧЕТЫ
РЕАКЦИОННЫХ АППАРАТОВ
НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ»
(Издательство «Недра», Спб, 2016)**

Ахметов С.А.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
452062, Уфа, ул.. Космонавтов, 1
e-mail: tng@rusoil.net

В книге рассмотрено современное состояние учения о моделировании и методах расчета физико-химических свойств (ФХС) углеводородных систем. Показано, что большинство из ныне используемых формул для расчетов ФХС нефтяных систем характеризуется недопустимо низкой адекватностью, обусловленной игнорированием теории химического строения А.М. Бутлерова, которая гласит, что ФХС веществ зависят не только от химического состава, но и химического строения молекул. Изложены разработанные принципиально новые методы моделирования и инженерных расчетов основных ФХС углеводородов и узких нефтяных фракций, используемых при расчетах массо-теплообменных и реакционных аппаратов технологических процессов нефтегазопереработки. Предложены более 100 новых высокоадекватных и универсальных моделей для расчетов стандартных и критических констант углеводородов термобарических зависимостей их ФХС. Приведены методы и примеры экспресс-расчетов основных реакционных аппаратов нефтегазопереработки: процессов пиролиза, замедленного коксования, каталитического крекинга, алкилирования, паровой каталитической конверсии, каталитического риформинга, изомеризации, глубокой гидроочистки и гидрокрекинга.

УДК 676.08

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ АМИНОВЫХ РАСТВОРОВ ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ НА НПЗ

Баишкатов В.В., Анищенко О.В.

Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр-кт им. В.И.Ленина, 28
<http://www.vstu.ru>

Блоки аминовой очистки очень широко распространены на нефтеперерабатывающих предприятиях. В результате процесса десорбции кислого газа из аминовых растворов происходят потери растворов аминов, что влечет значительные затраты на производство. Нами в течение ряда лет проводились исследования работы и анализ действующей установки по регенерации аминового раствора на нефтеперерабатывающем предприятии. Целью работ является повышение эффективности эксплуатации промышленного объекта. Анализ многочисленных работ посвященных аминовой очистки кислых газов показал, что многие из них отличаются малой применимостью на реальных производственных площадках.

Поиск наиболее эффективных аминов используемых для очистки кислых газов ведется постоянно. При выборе абсорбента руководствуются в первую очередь поглотительной способностью амина. Но с точки зрения эффективной эксплуатации немаловажное значение приобретают такие свойства аминов, как термостабильность, летучесть, температура кипения. Термические и оптические показатели различных аминов до и после нагревания при температурах регенерации от 110 до 165 °С, изменяются в широких пределах при переходе от первичных к третичным аминам.

На действующей установке до 2014 года использовали моноэтаноламин (МЭА), относящийся к первичным аминам,

особенностью которого является невысокая термостабильность. Предложенный к эксплуатации метилдиэтаноламин (МДЭА) отличается более высокой термостабильностью, а также большей поглотительной способностью.

После замены аминного раствора значительно изменились расходные коэффициенты по пару и электроэнергии в процессе регенерации амина.

Немаловажное значение приобретает и степень насыщения аминного раствора, для МЭА она ограничена величиной 0,30-0,35 моль/моль, в то время как для МДЭА она составляет до 0,8 моль/моль. Это означает, что количество циркулирующего раствора абсорбента а значит и расход энергии на его циркуляцию и регенерации при использовании МДЭА.

Анализ свойств и опыта эксплуатации раствора МДЭА позволил выявить снижение энергозатрат (греющего пара) за счет меньшей теплоты десорбции МДЭА по сравнению с МЭА, при регенерации абсорбента. Сравнительные расчеты показали, что потребное количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30-40% меньше, по сравнению с МЭА. С заменой на МДЭА расход раствора амина стал на уровне не более чем 0,1 кг/т перекачиваемого раствора, что соответствует среднестатистическим потерям МДЭА в промышленности. В то же время потери МЭА составляют в среднем 0,4 кг/т перекачиваемого раствора. Таким образом, можно сделать вывод об улучшении ряда технологических параметров для блока регенерации аминного раствора при замене моноэтаноламина на метилдиэтаноламин.

УДК 66

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД НА РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ

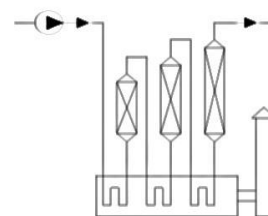
Бекешев М.М, Цветкова И.В.

Тольяттинский государственный университет

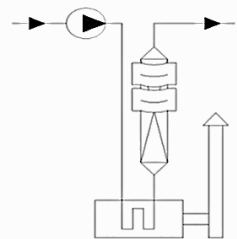
445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

E-mail: chemistry@tltsu.ru

В настоящее время развитие деструктивных процессов в области переработки углеводородного сырья занимает одно из важнейших мест в мировом промышленном производстве. Одним из значимых процессов является каталитический риформинг, процесс производства высокооктановых компонентов автомобильного бензина. С момента запуска первой установки гидроформинга в 1940 г. и до настоящего времени разработчики ведущих стран мира регулярно вносили инновации в данный процесс, с целью увеличения эффективности технологии и снижения экологических загрязнений в ходе производства. Существует 10 видов различных технологий, применяющих более 100 различных марок би- и полиметаллических катализаторов.



В данной работе рассмотрено направление на снижение капитальных затрат при строительстве установки каталитического риформинга для малотоннажной химии.



Одним из рычагов снижения затрат является разработка более жесткого технологического режима за счет применения альтернативного

источника нагрева внутри самого реактора, что позволит выдерживать контролируемый температурный диапазон по всему стволу аппарата, несмотря на различные адиабатические условия, что способствует образованию ряда преимуществ данной технологии:

- увеличивается глубина химических превращений на меньшем объеме дорогостоящего катализатора;
- уменьшается число аппаратов, запорной арматуры, контрольных измерительных приборов в блоке вдвое;
- оборудование размещается компактнее, занимая меньшую площадь для строительства установки;
- увеличивается рентабельность строительства вторичных процессов в малотоннажной химии.

На территории Российской Федерации, зарегистрировано более 50 компаний, имеющих мини НПЗ [1]. Внедрение в этот сектор компромиссных решений технологического сопровождения вторичных процессов, адаптированных под малотоннажные предприятия, внесут существенный вклад в развитие топливно-энергетического комплекса.

Литература

[1] Интернет-ресурс ЦДУ ТЭК: <http://www.cdu.ru>.

**ВОВЛЕЧЕНИЕ ДЕНОРМАЛИЗАТА УСТАНОВКИ
ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАРАФИНОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ
УСТАНОВКИ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ
ТОПЛИВ**

Белинская Н.С., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Афанасьева Д.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

e-mail: belinskaya@tpu.ru

Данная работа посвящена исследованию влияния изменения состава сырья процесса каталитической депарафинизации за счет вовлечения в него побочного продукта установки извлечения парафинов на выработку целевой дизельной фракции с улучшенными низкотемпературными свойствами.

Денормализат установки извлечения парафинов представляет собой смесь парафинов нормального строения C_{18} - C_{21} . Данный продукт может быть использован как компонент летнего дизельного топлива, получаемого компаундированием. Однако, он не пригоден для использования в качестве компонента зимнего и арктического дизельного топлива ввиду высоких значений свойств, характеризующих дизельное топливо для холодных климатических зон (температура помутнения, предельная температура фильтруемости, температура застывания).

Для повышения качества денормализата с установки извлечения парафинов за счет улучшения его низкотемпературных свойств, он может быть направлен на установку каталитической депарафинизации. В данном процессе протекает селективный гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов нормального строения на бифункциональном Ni-содержащем катализаторе.

Расчеты по влиянию изменения состава сырья установки депарафинизации за счет вовлечения в сырье фракции нормальных парафинов C_{18} - C_{21} проведены с использованием математической модели процесса каталитической депарафинизации, разработанной на основе учета физико-химических закономерностей протекания процесса в промышленном реакторе.

Технологические условия работы установки каталитической депарафинизации, использованные для расчетов, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технологические параметры работы установки каталитической депарафинизации

Технологический параметр	Значение
Расход сырья, $m^3/ч$	300
Расход фракции C_{18} - C_{21} , $m^3/ч$	13
Расход ВСГ в реактор депарафинизации, $m^3/ч$	16352
Температура в реакторе депарафинизации, $^{\circ}C$	355
Давление в реакторе депарафинизации, МПа	7,17

Показано, что вовлечение потока денормализата с установки извлечения парафинов позволяет повысить выработку дизельной фракции с предельной температурой фильтруемости $-27^{\circ}C$ в среднем на 3,2 %.

Таким образом, учет сопряженности процессов нефтепереработки и оптимизация состава сырья на промышленных установках позволяет значительно повысить ресурсоэффективность переработки нефтяного сырья в дизельные топлива за счет повышения качества малоценных потоков и повышения выработки высококачественных продуктов.

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

*Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С., Попова Н.В.,
Зырянова И.В.*

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет
634050, Томск, пр-т Ленина, 30
e-mail: belinskaya@tpu.ru

Современные каталитические процессы производства дизельного топлива различных марок (летнее, зимнее, арктическое) представляют собой промышленные комплексные нестационарные процессы, предполагающие решение многофакторных задач. В процессе каталитической гидроочистки и депарафинизации это обусловлено различным составом сырьевых фракций и дезактивацией катализатора. В свою очередь, это вызывает необходимость адаптации технологических режимов установок для получения дизельного топлива высокого качества и в необходимом объеме.

Данный доклад посвящен проблеме повышения ресурсоэффективности и прогнозирования работы промышленных установок производства дизельных топлив с применением метода математического моделирования. На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была разработана модель процесса гидродепарафинизации дизельных фракций, которая послужила основным инструментом для прогнозирования работы данного процесса в долгосрочной перспективе.

Математическая модель была создана на основе фундаментальных законов превращения веществ на поверхности катализатора с учетом факторов нестационарности и взаимного влияния каждого из сопряженных процессов химико-

технологической системы. На основе проведенного термодинамического анализа была определена формализованная схема превращений углеводородов в реакторе депарафинизации и составлена кинетическая модель процесса. Проверка модели на адекватность происходила путем сравнения расчетных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса.

В процессе каталитической депарафинизации происходит дезактивация катализатора вследствие закоксовывания и отравления серой кислотных и металлических центров катализатора. Для управления процессом дезактивации катализатора с учетом изменяющегося состава сырья математическая модель была дополнена функцией дезактивации. Расчет на модели показал, что температура в реакторе без учета дезактивации катализатора ниже фактической при условии обеспечения определенного выхода продукта одинакового качества (табл.1).

Таблица 1 – Расчет температуры, компенсирующей дезактивацию

Дата	Выход фракции 240-340 (ДТ), %	ПТФ, °С	Т на входе в Р-3 (факт), °С	Т на входе в Р-3 (расчет), °С	ΔT , °С
25.01.2016	41,4	-34	341	318	23
27.01.2016	41,8	-37	352	332	20
29.01.2016	41,5	-44	360	345	15
05.02.2016	43,0	-41	369	350	19

Было подсчитано, что дезактивация катализатора за период работы составила 32 %. Таким образом, разработанная математическая модель процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив позволит определять оптимальную технологию эксплуатации каталитических систем в промышленных условиях и прогнозировать их работу в условиях нестационарности.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ
2-ЭТОКСИЭТАНОЛА**

Белов В.В.¹, Яценко Т.М.¹, Голосман Е.З.², Нечуговский А.И.²

¹Украинский государственный химико-технологический
университет

49005, Днепр, пр. Гагарина, 8, Украина

²НИАП-КАТАЛИЗАТОР

301660, Новомосковск, ул. Связи, 10, Россия

e-mail: bvv1956@rambler.ru

Бифункциональные соединения - 2-алкоксиэтиламины и 2-алкоксиацетонитрилы – находят разнообразное практическое применение в ряде процессов химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Например, 2-этоксиэтиламин используется в производстве моющих средств, эмульгаторов, ингибиторов окисления нефтепродуктов и пищевых жиров, а 2-метоксиацетонитрил служит селективным растворителем для очистки жидких н-парафинов от ароматических углеводородов путем жидкостной экстракции.

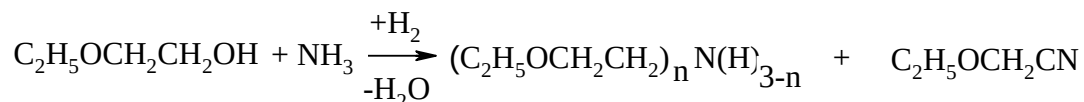
Как один из основных методов синтеза данных соединений в литературных источниках рассматривается каталитическое аминирование моноалкиловых эфиров этиленгликоля аммиаком, которое из-за отсутствия вредных побочных продуктов может быть отнесено к процессам «зеленой» химии. Эффективность этого метода существенно зависит как от условий его проведения, так и от активности и селективности используемого катализатора.

Целью данного исследования является разработка научной базы создания новых каталитических композиций для направленного одностадийного синтеза вышеуказанных продуктов.

Эта актуальная проблема может быть решена проведением скрининга свойств существующих промышленных катализаторов,

которые ранее для данного процесса не использовались, и созданием на их основе высокоэффективных модифицированных контактов.

Потенциал известных каталитических композиций, содержащих в качестве активных компонентов 35-70% вес. оксида никеля или меди, оценивался в модельной реакции 2-этоксиэтанола (1) с аммиаком в присутствии водорода:



Опыты проводились на лабораторной установке с реактором проточного типа ($d_{\text{вн.}} = 15$ мм) на катализаторах зернением $0,25 \div 0,50$ мм. Последние подвергались предварительным операциям сушки, восстановления и последующим испытаниям при нагрузке $0,5 \text{ г (1)}/(\Gamma_{\text{кат.}} \times \text{ч})$, молярном соотношении $(1):\text{NH}_3:\text{H}_2 = 1:(4 \div 8):(4 \div 1)$ и температурах $180\text{-}300^\circ\text{C}$.

Установлено, что аминирование (1) аммиаком до целевого 2-этоксиэтиламина ($n = 1$) сопровождается образованием вторичного ($n = 2$) и третичного ($n = 3$) аминов, выход которых растет с повышением температуры. При этом усиливается также течение побочных реакций гидрогенолиза (1) в этанол и его последующего аминирования.

Медьсодержащие контакты уступают в активности никелевым. Самой высокой производительностью по 2-этоксиэтиламину характеризуются катализаторы - никелевый на алюмокальциевой основе и никель-хромовый.

УДК 66.097

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРСПЕКТИВ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА И КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Белый А.С.^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский государственный технический университет
644050, Омск, пр. Мира, 11
e-mail: belyi@ihcp.ru

Рассмотрены проблемы, связанные с существующими в настоящее время тенденциями необходимости увеличения эффективности современных процессов переработки бензиновых фракций (риформинг, изомеризация) при одновременном ужесточении требований к экологической безопасности топлив.

Развиваемые в ИППУ СО РАН исследования строения активных центров катализаторов процессов риформинга, биформинга, изомеризации C_5 - C_6 алканов, гидроизомеризации аренов, гидрокрекинга C_7 -алканов легли в основу системного подхода к их приготовлению, который позволил за довольно непродолжительное время решить комплекс вопросов повышения эффективности их действия в отношении активности, селективности и устойчивости к дезактивации в рабочих циклах и регенерациях [1].

Анализируется опыт решения проблем в процессе освоения промышленного производства новых катализаторов.

Обосновывается перспективность применения интегрированных процессов переработки бензиновых фракций с комбинацией ранее известных процессов (риформинг, изомеризация) с новыми процессами (биформинг, экоформинг) с включением в технологические схемы стадий изомеризации бензола в метилциклопентаны и селектокрекинга n -алканов.

Применение таких схем обеспечивает производство моторных топлив 4 и 5 классов без необходимости использования оксигенатов и других дорогостоящих добавок к топливам.

Приводятся данные по промышленному опыту эксплуатации новых катализаторов.

Литература

[1] *Белый А.С.* Катализ в промышленности, 2014, № 5, с. 23-29.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРОВ НА РАЗМЕР МИЦЕЛЛ ЗОЛЬНЫХ МОЮЩЕ-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Бескова А.В., Котов С.В., Тыщенко В.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: beskovaav@svniinp.ru

Измерение размеров мицелл методом динамического рассеяния света проводили с применением лазерного анализатора «Microtrac Nanotrac Ultra». На основании полученных данных установлено, что мицеллы высокощелочной Д-300, среднещелочной Д-140 и нейтральной Д-50 алкил(С16-С18) салицилатных присадок, а также высокощелочной сульфонатной присадки С-300 (распределение мицелл С-300 по размерам на Рис. 1) при повышении температуры до 75⁰С дезинтегрируются до молекулярного уровня (Рис. 2).

Отмечено, что концентрация моюще-диспергирующих присадок в лиофильных средах практически не влияет на средние диаметры мицелл как высокощелочных присадок, так и нейтральной присадки (Рис. 3).

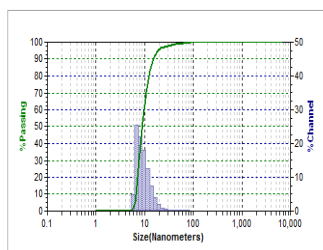


Рис. 1

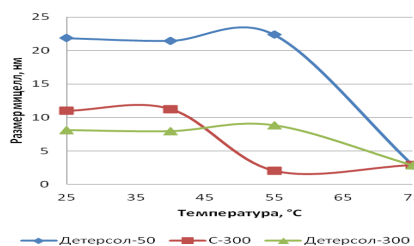


Рис. 2

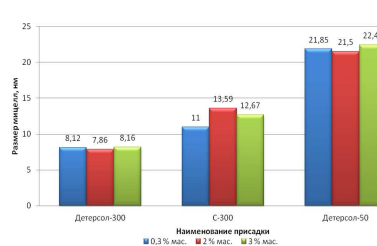


Рис. 3

С течением времени размеры мицелл высокощелочных присадок сравнительно мало изменяются, хотя мицеллы нейтральной присадки постоянно уменьшают свой размер.

Влияние ароматических углеводородов в составе лиофильных сред способствует уменьшению средних размеров мицелл как высокощелочных, так и нейтральной присадки (Рис. 4 и Рис. 5).

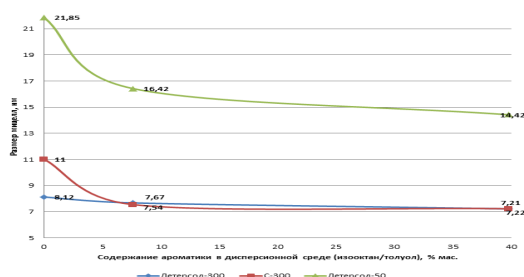


Рис.4

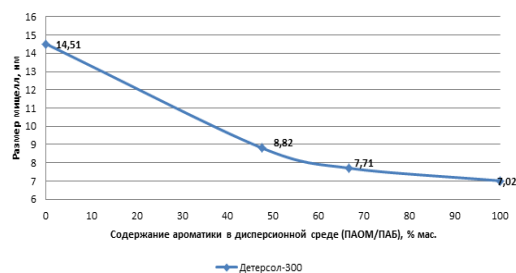


Рис.5

Установлено, что замена катиона Ca^{2+} в составе высокощелочной присадки на Mg^{2+} не приводит к существенному изменению размера мицелл. Показано образование смешанных мицелл при взаимодействии между собой как двух высокощелочных присадок, так и высокощелочной и нейтральной присадки. Размер мицелл двух присадок взятых в соотношении 50:50 во всех случаях оказывается ниже среднего арифметического значения. Отклонения от аддитивности указывают на образование смешанных мицелл, состав которых отличается от состава смеси ПАВ в растворе.

УДК 665.765-404.038.1

ВОЗДЕЙСТВИЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТНЫХ ПРИСАДОК С РАЗЛИЧНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ НА СВОЙСТВА ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Бескова А.В., Котов С.В., Тыщенко В.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: beskovaav@svniinp.ru

Проведены сопоставительные исследования влияния промышленных марок диалкилдитиофосфатных присадок (ZDDP) различных производителей, включающие алкильные радикалы от 3 до 8 атомов углерода нормального и изо-строения на качество гидравлических масел. Присадки вводились в высокоочищенное базовое масло в концентрациях, обеспечивающих одинаковое содержание цинка и были исследованы по показателям «Фильтруемость с водой и без воды», «Гидролитическая стабильность», «Антиокислительная стабильность», «Противоизносные свойства».

Номер присадки	1	2	3	4	5	6	7
Строение радикала	i-C ₄ , i-C ₈	i-C ₄ , i-C ₈	i-C ₃ , n-C ₄	n-C ₄ , n-C ₈	i-C ₈ , i-C ₈	i-C ₈ , i-C ₈	i-C ₄ , i-C ₅
Содержание цинка, % мас.	5,3	9,0	10,5	9,0	8,0	8,5	8,5
Содержание фосфора, % мас.	4,6	7,8	10,0	7,7	7,5	7,4	7,5

Присадки 1 и 2 имеют одинаковые алкильные радикалы, но вторая имеет в структуре модификатор – бор, что снижает диаметр пятна износа с 0,35 до 0,29 мм, а индукционный период окисления по методу RPVOT возрастает с 78 мин до 256 мин. Более короткие радикалы существенно снижают фильтруемость и

гидролитическую стабильность. Вследствие гидролитического разложения присадки 3, общая кислотность воды находится на высоком уровне (66,8 мг КОН), отмечена сильная коррозия меди (4в) и изменение ее веса на 3,11 мг/см². Более длинные радикалы присадки 1 обеспечивают хорошие антикоррозионные свойства и, соответственно, наименьшее изменение веса меди (-0,03 мг/см²). Важно отметить, что масло, в состав которого входит присадка 3, практически не фильтруется после добавления 2% воды. Сравнивая масла с присадками 4 и 5, замечена значительно худшая фильтруемость (1,70 против 1,02), противоизносные свойства (0,37 против 0,31 мм) и окислительная стабильность (81 против 237 мин) масла с присадкой 4. Представляло интерес сопоставление присадок 6 и 7 имеющие разветвленные радикалы, но отличающиеся длиной. Более короткие радикалы приводят к ухудшению фильтруемости (3,79 против 1,59), противоизносных свойств (0,43 против 0,36 мм) и окислительной стабильности (78 мин против 138 мин). Фильтруемость масла с присадкой 5 (1,02) существенно выше, чем с шестой (1,59), а также выше окислительная стабильность и противоизносные свойства. ИК-спектры указанных присадок абсолютно идентичны. Вероятно, присадка 5 обладает большей чистотой. Соотношение цинка к фосфору в 5 присадке 1,066 лишь на 1% выше стехиометрического (1,055). Соотношение цинка к фосфору в присадке 6 равно 1,149 - почти на 10% выше стехиометрического, что свидетельствует о наличии большого количества примесей.

Проведенные исследования позволили отметить общие тенденции влияния длины и структуры радикала на функциональное действие присадок. Установлено, что влияние на свойства гидравлических масел с промышленными марками диалкилдитиофосфатов цинка оказывает технология их синтеза, и соответственно, наличие нецелевых компонентов, а строение алкильного радикала не является определяющим фактором.

УДК 665.765-404.038

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПАКЕТОВ ПРИСАДОК НА ПРОЦЕСС ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ

Бескова А.В., Котов С.В., Тыщенко В.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: beskovaav@svniinp.ru

Проведены исследования влияния рецептурного состава пакетов присадок на антиокислительную стабильность гидравлических масел методом ГОСТ 18136. Исследованы бинарные, тройные и многокомпонентные композиции, на основе товарных присадок различного функционального действия отечественного и импортного производства, а также зарубежные пакеты для гидравлических масел, введенные в базовое масло И-20А производства АО «АНХК». В качестве оценки стабильности гидравлических масел против окисления были приняты: степень окисления, изменение кислотного числа и цвета в процессе эксперимента и изменение вязкости при 40°C. Установлено, что с течением времени процесс окисления имеет несколько периодов. Отмечено, что в ряде случаев применения пакетов присадок в определенный момент времени наблюдается резкое ускорение процессов окисления, что свидетельствует о срабатывании антиокислительных присадок, входящих в пакет. Зависимости изменения характеристик масла от длительности эксперимента в соответствующих кривых на графике предложено описать с помощью метода наименьших квадратов (рис. 1).

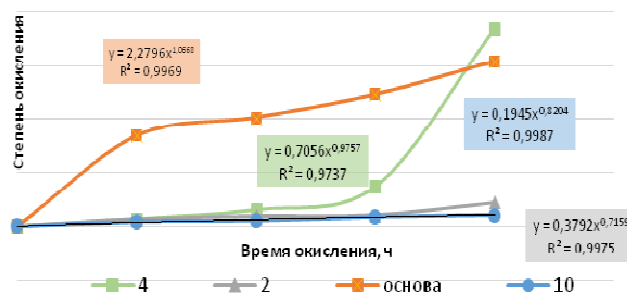


Рис. 1. Влияние времени окисления на изменение кислотного числа

Характер окисления масел описан уравнениями типа $y = ax^b$, где y – значение увеличения показателя окисления, x – время, a – скорость изменения показателя в процессе эксперимента, а b – ускорение степени протекания окислительных процессов во времени (рис. 2).

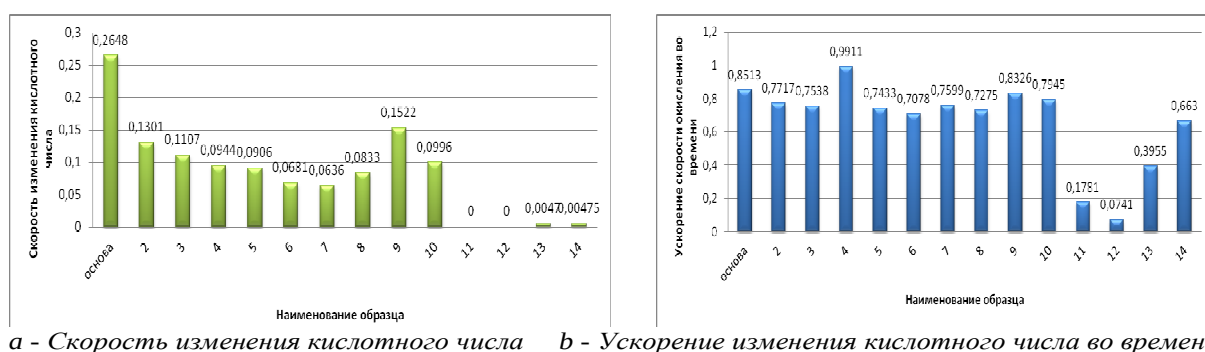


Рис. 2. Скорость и ускорение изменения кислотного числа во времени

Оценены прогностические возможности предлагаемого метода по численной величине коэффициента a и показателя степени b . Кроме того, путем решения следующего уравнения: $x = (2 / a)^{1/b}$ предложено прогнозировать период работы масла. Оценено влияние введения в пакет той или иной присадки на изменение свойств масла при окислении. С применением предложенного метода подобраны компоненты пакета присадок для разработки нового гидравлического масла, обеспечивающие его термоокислительную стабильность.

УДК 665.644.4

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ЗАГУЩЕНИЯ НЕФТЯНОГО
ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

Богданов А.Е.

Научный руководитель – д.т.н., профессор Туманян Б.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) им И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: alex_spb142@ramler.ru

Утилизация нефтяных остатков и отходов нефтяного производства – задача, представляющая огромную важность для современной нефтепереработки. Актуальность задачи объясняется утяжелением перерабатываемых в настоящее время нефтей и вовлечением в переработку нефтяного остаточного сырья. Кроме этого, в настоящее время на нефте- и газоперерабатывающих заводах в результате очистки нефти, нефтепродуктов, природных газов, газоконденсатов производится большое количество серы. Разработка ее новых областей применения становится фундаментальной задачей химической технологии. Перспективным направлением решения этой проблемы является проведение термолиза нефтяного остаточного сырья. Под термолизом следует понимать один из видов термической конверсии, при котором продукты реакции в ходе процесса практически не удаляются из реакционной массы.

В ходе экспериментальных исследований в лабораторных условиях был проведен термолиз мазута Московского НПЗ в присутствии добавки на основе элементной серы. Процесс проводился при следующих условиях: температура – 160, 200, 240 °С, концентрация добавки – 3-15%, время термолиза - 3 часа, периодическое помешивание. Продукты термолиза представляют собой твердые, высокоструктурированные вещества. Наибольшие твердость и вязкость характерны для продуктов, полученных при

температуре 240 °С, что говорит о преобладании конденсационных процессов между молекулами при повышении температуры. Для полученных образцов были измерены следующие показатели: пенетрация, дуктильность, температура размягчения. Показано, что при концентрациях добавки выше 6% резко возрастает температура размягчения и уменьшается пенетрация, что связано с усилением роли серосодержащей добавки как структурообразователя и отвердителя.

Помимо этого, в ходе работы проводился термолиз в присутствии диметилдисульфида (ДМДС). Основанием для использования данного вещества в процессе термолиза послужила его способность инициировать радикальные реакции в углеводородных системах. Введение ДМДС позволяет в значительной степени увеличить дуктильность продуктов термолиза.

В работе термолиз также проводился в присутствии нефтеполимерной смолы (НПС), вводимой в сырье в концентрациях 0, 3, 6, 10, 15% (масс.). Для данной работы в качестве добавки была выбрана НПС вследствие её высокой структурирующей способности, позволяющей получить продукты с хорошими прочностными характеристиками. Показано, что увеличение концентрации вводимой нефтеполимерной смолы приводит к уменьшению дуктильности и пенетрации и увеличению температуры размягчения.

Продукты, полученные в результате термолиза мазута, представляется возможным использовать в производстве кровельных и гидроизоляционных материалов. Целесообразно полагать, что регулирование свойств продуктов с помощью модифицирующих добавок: диметилдисульфида, НПС - позволит в дальнейшем получить товарные продукты с требуемыми свойствами.

УДК 621.43.019.265

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ЦЕТАНОВЫХ ИНДЕКСОВ СМЕСЕВЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Богданов И.А., Алтынов А.А., Киргина М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр. Ленин, 30

e-mail: Bogdanov_ilya@mail.ru

Дизельное топливо, является одним из основных товарных продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Современные дизельные топлива, не являются прямогонными продуктами, а получают смешением прямогонных и гидроочищенных дизельных фракций, присадок и добавок в процессе компаундирования. Необходимость компаундирования обусловлена ужесточением требований к качеству дизельных топлив. Вместе с тем, цетановый индекс, ключевая эксплуатационная характеристика дизельного топлива, является величиной неаддитивной, а ее экспериментальное определение является крайне сложным и дорогостоящим процессом. Для разработки оптимальных рецептур смешения дизельных топлив, а также планирования и эффективного управления процессом производства данного нефтепродукта необходимы точные и надежные методы расчета цетановых индексов смесевых дизельных топлив.

На основании данных полученных с одного из российских НПЗ была разработана методика расчета цетанового индекса смесевых дизельных топлив учитывающая возникающую неаддитивность. Для расчета цетанового индекса в разработанной методике используются истинные температуры кипения компонентов дизельного топлива, получаемые пересчетом фракционного состава. Блок схема методики расчета представлена на Рисунке 1.



Рисунок 1 – Блок схема методики расчета цетанового индекса с учетом неаддитивности

Результаты расчета с использованием разработанной методики в сравнении с экспериментально определенными значениями, а также в сравнении с аддитивным расчетом представлены в Таблице 1.

Рецепт	$ЦИ_{\text{эксп}}$	$ЦИ_{\text{адд}}$	$ЦИ_{\text{методика}}$	$\Delta_{\text{адд}}$	$\Delta_{\text{методика}}$
1	47	49	47	2	0
2	49	50	48	1	1
3	48	51	50	3	2
4	50	52	49	2	1
$\Delta_{\text{ср}}$				2	1

Таблица 1 – Сравнение методик расчета цетанового индекса смесей с экспериментальными данными

Как можно видеть из Таблицы 1, разработанная методика позволяет рассчитывать цетановый индекс смесевых дизельных топлив со средней погрешностью не превышающей 1 пункт, что свидетельствует о возможности применения разработанной методики для сопровождения производства дизельных топлив.

УДК 66.097 + 665.658.2

**Pd/ γ -Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ
БУТАДИЕНА-1,3 НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
НОСИТЕЛЕЙ**

Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет. Химический
институт им. А.М. Бутлерова
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
e-mail: ger-avg91@mail.ru

Работа посвящена исследованию модифицированных кислотно-основными добавками гидроксидов алюминия как предшественников алюмооксидных носителей и свойств нанесенных частиц палладия. В качестве модификаторов использовали уксусную кислоту, фторид аммония, гидроксид натрия и нитрат цезия. Водные растворы перечисленных добавок смешивали с псевдобемитом с последующей прокалкой при 550 °С в токе воздуха и при 650 °С гидроксида алюминия, обработанного нитратом цезия. Полученные образцы оксидов алюминия использовали в качестве носителей, которые подвергали хемосорбционной пропитке раствором ацетилацетоната палладия в бензоле. Содержание палладия во всех образцах составило 0,5 масс %. Далее катализаторы подвергали предварительной обработке в реакторе при 400 °С в смеси 5 % O₂ в аргоне в течение 2 ч, 10 мин в инертной атмосфере и далее в смеси 5 % H₂ в Ar, 2 часа.

Исследование свойств носителей, предварительно модифицированных кислотно-основными добавками показало сохранение фазового состава γ -Al₂O₃, согласно результатам рентгенофазового анализа. Данными низкотемпературной адсорбции азота обнаружено увеличение удельной поверхности модифицированных оксидов алюминия, за исключением образца, содержащего атомы цезия, по сравнению с не модифицированным γ -Al₂O₃ ($S_{уд.} = 233 \text{ м}^2/\text{г}$). При этом наблюдается перераспределение

удельной поверхности и порометрического объема с увеличением доли пор размером менее 5 нм. Носитель, предварительно модифицированный нитратом цезия, обладает $S_{уд.} = 224 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно методу термопрограммированной десорбции аммиака, введение кислотных модификаторов способствует приросту сильных кислотных центров; использование основных добавок приводит к уменьшению общей кислотности с увеличением доли средних и сильных кислотных центров.

Исследование свойств нанесенных частиц палладия проводили методами термопрограммированного восстановления водородом и хемосорбционного титрования монооксидом углерода с последующей десорбцией диоксида углерода, которые показали, что введение кислотных добавок при синтезе носителя приводит к формированию большего числа электрон-дефицитных частиц палладия. Основные добавки способствуют понижению концентрации сильных кислотных центров носителя и, как следствие, образованию частиц палладия с высокой электронной плотностью.

Катализатор на основе не модифицированного носителя обеспечивает степень превращения бутадиена-1,3 до 56 % и селективность по целевому компоненту, бутен-1, - 35 %. Образцы, полученные при модифицировании носителя основными добавками, демонстрируют высокие показатели конверсии бутадиена-1,3 до 81 % с селективностью по бутен-1 до 37 %. Образцы катализаторов, приготовленные с использованием кислотных добавок, способствуют низкой конверсии до 41 %, однако, обеспечивают высокую селективность по бутен-1 до 59 %.

Метод химического модифицирования является эффективным способом изменения не только кислотно-основных свойств алюмооксидного носителя, но и адсорбционных и электронных свойств активного компонента.

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПЕРЕГОНКИ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ,
УСИЛЕННЫМИ В РЕЗОНАТОРЕ
(INTENSIFICATION OF RECTIFICATION PROCESS BY
USING ELECTROMAGNETIC OSCILLATIONS ENHANCED
BY RESONATOR)**

Ботин А.А., Вырлан П.А.

(Научный руководитель: доцент Назаров А.В.)

РГУ нефти и газа (НИУ) им И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

Основной метод переработки нефти в промышленных масштабах - перегонка. Этот процесс очень энергозатратен, поэтому его оптимизация играет важную роль в конкурентоспособности и рентабельности предприятия. Существует множество методов интенсификации процесса перегонки: компаундирование, кавитация и другие. Одним из наиболее перспективных выглядит активация сырья посредством облучения усиленными в резонаторе слабыми электромагнитными (ЭМ) колебаниями.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния ЭМ волн, распространяющимися из резонатора, на процесс перегонки углеводородов.

Резонатор представляет собой замкнутую торообразную камеру, образованную присоединенными друг к другу тонкостенными листами Мебиуса. Собственные ЭМ колебания процесса с помощью видеосистемы передаются в замкнутой поверхностью торообразной камеры и возвращаются обратно в виде стоячей волны в перегонную установку для достижения резонансного эффекта. В результате молекулы вещества приобретают дополнительную энергию и количество молекул в паровой фазе в аналогичных условиях увеличивается.

В качестве модельного сырья использовалась сырьевая смесь н-нонана и о-ксилола в соотношении 2 к 1. Данные вещества имеют близкие температуры кипения (151°C и 144°C).

Авторами проведена серия экспериментов по перегонке смеси в идентичных условиях в контрольных опытах и опытах с воздействием ЭМ обработки.

Установлено, что этот вид интенсификации ускоряет процесс перегонки до 10,1%, но не меняет соотношения компонентов в отгоняемых фракциях. Для установки ЭЛОУ-АВТ-6 экономия топлива при подобной интенсификации процесса составит 798 тыс. м³ газа и 678 т мазута в год. Экономия энергии 7 500 000 кВт*ч (при КПД тепловой установки 50%).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ КОЛЛЕКТОРОВ

Бохан С.А., Свиридова Т.Д., Балашов В.А.

Волгоградский государственный технический

400131, Волгоград, пр. Ленина, 28

e-mail: www.pahp@vstu.ru

Коллекторы широко применяют в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других промышленности.

Целью данной работы является изучение гидродинамики проточных распределительных коллекторов малого диаметра для получения достоверных расчетных формул.

После проведенного анализа научно-технической литературы было выявлено, что большое распространение получили расчеты гидродинамики закрытых каналов, а достоверных расчетных формул, для каналов малого диаметра, не было выявлено.

В качестве объекта исследования использовался канал, изготовленный из трубы диаметром $d=15$ мм, длина трубы $l=800$ мм, диаметр отверстий $d_0=3$ мм. При достижении стационарного процесса, замерялось давление на входе жидкости и в отверстиях. Процесс осуществляется за счет перепада давлений, то есть внутреннее давление не равно атмосферному $P_{вн} \neq P_{атм}$. После того, как прошло определенное количество времени, измеряется расход. Эксперимент проводился несколько раз при различном расходе.

В ходе выполнения эксперимента, были получены данные, представленные на графиках.

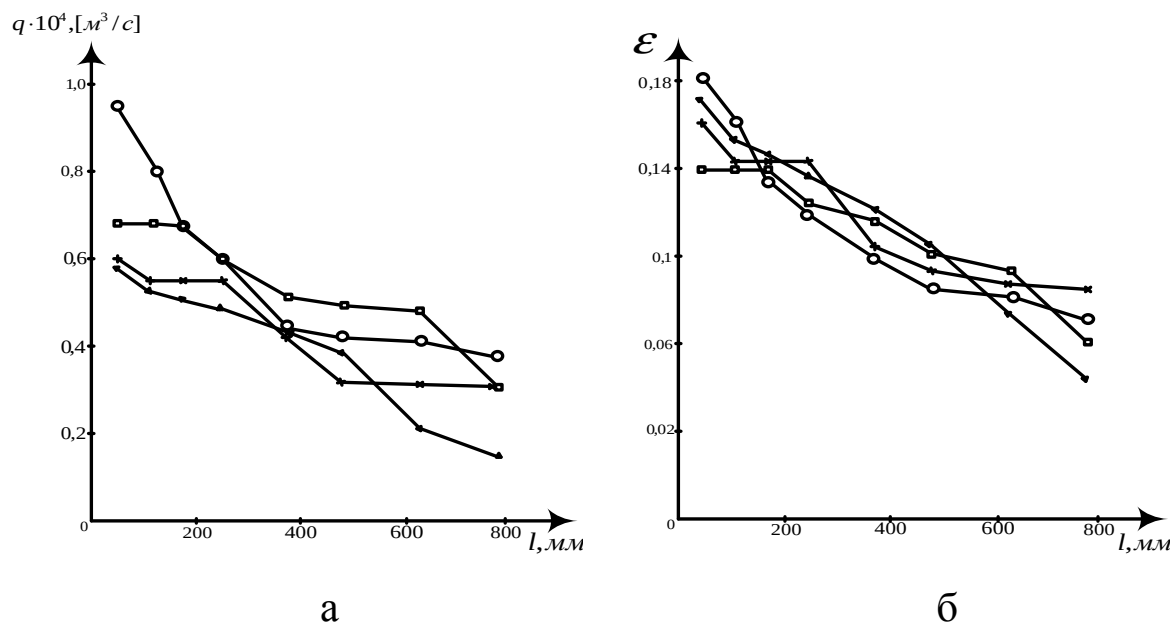


Рисунок 1 – График зависимости расхода жидкости по длине трубы (а) и коэффициент неравномерности по длине трубы (б)

Однако, гидродинамика проточных распределительных коллекторных каналов изучена недостаточно.

Из полученных графиков можно сделать вывод о том, что все параметры носят линейную зависимость.

УДК 665.637.735

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ ОСТАТОЧНЫХ И ДИСТИЛЛЯТНЫХ
МАСЕЛ ПОСРЕДСТВОМ МОДЕРНИЗАЦИИ СЕКЦИИ
РЕГЕНЕРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЯ**

Бочковая Т.А., Зотов Ю.Л.

Волгоградский государственный технический
400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28
e-mail: b.tat.an@mail.ru

Депарафинизация остаточных и дистилятных масел является на сегодняшний день актуальной, т.к. одной из важнейших эксплуатационных характеристик нефтяных масел является подвижность при низких температурах. Наличие в сырьевой фракции твердых углеводородов исключает выполнение указанного требования, потому, что парафины способны кристаллизоваться при понижении температуры. Следовательно, для масляных фракций необходим процесс удаления твердых углеводородов, т.е. процесс депарафинизации.

В результате анализа научно-технической и патентной[1] литературы найден способ совершенствования процесса депарафинизации с использованием растворителей. Суть предлагаемого способа в том, чтобы заменить подачу острого пара на азот. Острый пар, подаваемый в последнюю отпарную колонну на стадии регенерации растворителя, как на секции депарафинированного масла, так и на секции гача, выполняет роль компонента, понижающего парциальное давление паров жидкости (растворителя), что обеспечивает её испарение при более низкой температуре. В технологическом варианте с использованием азота обводнения растворителя не происходит, что влечёт ряд преимуществ.

Нами выявлено, что применительно к производству-аналогу, при депарафинизации остаточных и дистилятных масел,

экономические затраты на расходную единицу, при замене острого пара на азот, уменьшатся в 6,4 раза.

Сделанные нами расчеты, применительно к производству-аналогу, приведут к следующим результатам:

1) снижение энергопотребления в процессе регенерации растворителя, в том числе за счёт ликвидации кетоновой колонны и контура регенерации растворителя от воды;

2) полученные продукты соответствуют требуемым нормам по содержанию воды, что позволит на масляном блоке завода ликвидировать установку, выполняющую роль доосушки депарафинированного масла;

3) повышение экологической безопасности производства – на установке циркулирует растворитель с содержанием воды, соответствующий «сухому» растворителю и ниже.

Для достижения описанных результатов необходима следующая модернизация:

1) колонны, снабженные подачей азота, работают под вакуумом;

2) вакуум создается эжектором;

3) для разделения смеси необходим сепаратор;

4) для понижения давления необходим холодильник;

5) циркуляция растворителя производится насосом.

Нами проводится расчёт основного и дополнительного оборудования, а также подбор технологического режима по внедрению этого предложения.

Литература

1. Пат. № 2532808 РФ, МПК С 10 G 21/06. Способ регенерации растворителя в процессах депарафинизации и обезмасливания / С. П. Яковлев, Л. Я. Керм; Общество с ограниченной ответственностью «ВОКСТЭК». - № 2013138874/04; заявл. 20.08.2013; опубл. 10.11.2014.

УДК 66.095.21.097

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СМЕСИ Н-ПЕНТАН – Н-ГЕКСАН
ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ ТРИМЕТИЛАМИН
ГИДРОХЛОРИД – ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ В ПРИСУТСТВИИ
СУЛЬФАТА МЕДИ**

Бурдакова Е.С., Петров В.В.

Комсомольский-на-Амуре государственный
технический университет

681013, Комсомольск-на-Амуре, пр-т Ленина, 27

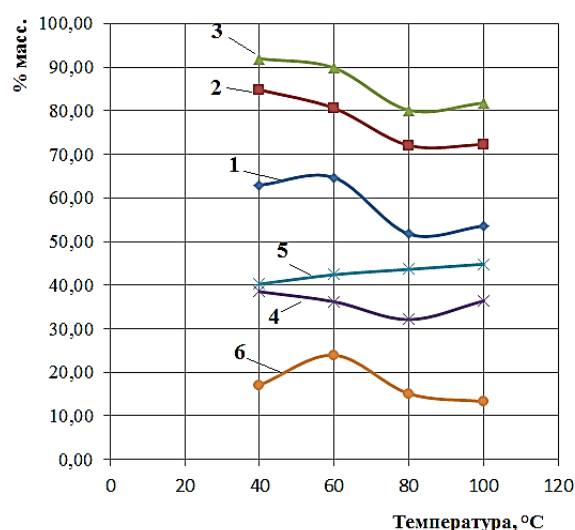
e-mail: office@knastu.ru

Использование ионных жидкостей в качестве катализаторов в нефтепереработке, в частности в реакциях изомеризации н-алканов для получения высокооктановых компонентов бензинов, является перспективным направлением, поскольку это позволяет значительно снизить рабочие температуры процесса. Помимо присутствия в реакции в качестве катализатора кислот Льюиса, возможно присутствие других соединений, которые способствуют улучшению показателей активности и селективности катализатора. В данной работе в качестве такого соединения выбрана серноокислая медь.

Как видно из графиков на рисунке 1, повышение температуры процесса с каталитической системой имеющей в своем составе сульфат меди до 80 °С влечет за собой смещение кривых основных показателей процесса вверх. Видно, что происходит увеличение выхода целевых изокомпонентов (изобутан, изопентан, изогексаны) до 74 % (80 °С) в то время как в отстутствии добавки максимальное значение этого показателя 65 %, правда при более низкой температуре процесса (60 °С). Происходит увеличение селективности процесса по изобутану и изогексанам, однако селективность по изопентану изменяется незначительно. Ионная жидкость, будучи полярным растворителем, является средой, в которой серноокислая медь легко диссоциирует на катионы и

анионы, в связи с чем, вероятно образование комплекса триметиламина с ионами меди.

а)



б)

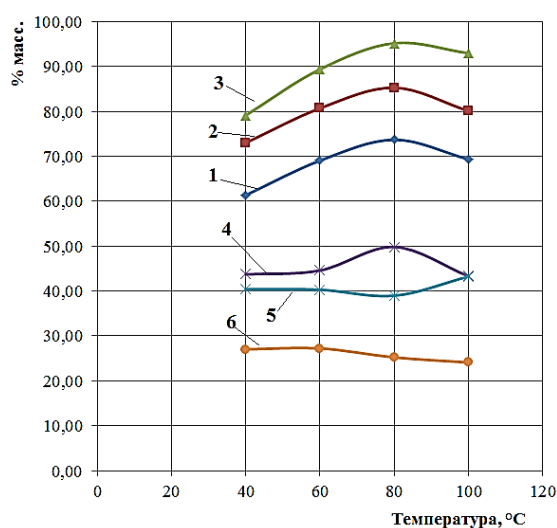


Рисунок 1 - Показатели процесса изомеризации смеси н-пентан – н-гексан в ионной жидкости триметиламин гидрохлорид - AlCl_3 в отсутствии (а) и присутствии (б) сульфата меди в зависимости от температуры процесса (длительность 3 ч): 1-суммарный выход изокомпонентов; 2-конверсия н-пентана; 3-конверсия н-гексана; 4-селективность по $i\text{-C}_4$; 5-селективность по $i\text{-C}_5$; 6-селективность по $i\text{-C}_6$

Образующиеся HCl и HAl_2Cl_7 создают повышенную кислотность среды, которая положительно сказывается на скорости перегруппировки промежуточных соединений.

УДК 662.276

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ В ПОРИСТОЙ КАРБОНАТНОЙ СРЕДЕ

Бурнина М.А., Иванова И.А., Петров С.М.

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

e-mail: burnina.mariya@yandex.ru

В настоящее время, переоценка ценностей, осуществляемая в мировой структуре топливно-энергетического баланса, делает актуальным вопрос освоения уже известных месторождений тяжелых нефтей и природных битумов. Особенности залегания природных битумов, их аномальные вязкостные и другие физико-химические характеристики делают в подавляющем большинстве случаев неэффективными методы, используемые для разработки обычных нефтяных месторождений. Все большее внимание, как исследователей, так и нефтяных компаний привлекают микробиологические методы увеличения нефтеотдачи (MEOR), такой интерес обусловлен экономическими и экологическими преимуществами данной технологии. Микробиологические методы основаны на введении в нефтяной пласт биологических культур с необходимыми питательными веществами, и, при благоприятных условиях среды, происходит рост популяции микроорганизмов, увеличивающийся по экспоненте, а продукты их метаболизма способствуют извлечению остаточной нефти.

Данная работа посвящена исследованию продуктов микробиологической деструкции тяжелой нефти в присутствии минералов карбонатных коллекторов. Объектами исследования служили: нефть пермских отложений Ашальчинского месторождения, расположенного на западном склоне Южно-

Татарского свода, карбонатная порода и бактерии рода *Bacillus* и *Pseudomonas*.

В ходе исследования были выявлены закономерности в изменениях химических составов тяжелых нефтей в результате протекания микробиологических процессов. Показана различная устойчивость компонентов нефтей к процессам биологической деструкции. Выявлены закономерности в изменениях состава высокомолекулярных углеводородов тяжелого нефтяного сырья в ходе биотехнологического воздействия в зависимости от температуры, давления процесса и вида бактерий. Экономическое значение данного исследования заключается в развитии научно-прикладных основ для создания инновационных методов добычи тяжелых углеводородных ресурсов.

При успешном осуществлении микробиологического преобразования нефти в пласте, можно говорить об извлечении на поверхность «синтетической» нефти с высокой добавленной стоимостью по сравнению с аналогом, а сама технология может служить экологической альтернативой традиционным тепловым методам добычи тяжелых углеводородных ресурсов. В дальнейшем научные исследования должны быть направлены на выявление закономерностей влияния метаболитов на фильтрационно-емкостные свойства карбонатных пород, исследование соотношений закачиваемых в пласт воздуха, растворителя, питательной среды с попутной водой и паро-воздушно-кислородной смеси с целью преодоления негативного влияния фильтрационно-емкостных свойств карбонатных пород применительно к условиям низкопроницаемых и неоднородных коллекторов реальных месторождений.

ПРИВИТОФАЗНЫЙ МЕДНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Ванчури́н В.И., Кара́ченко О.И., Ко́нькова Т.В., Петро́в А.Ю.

Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева

125047, Москва, Миусская пл., 7

e-mail: yanchourin@mail.ru

Дегидрогенизация циклогексанола в циклогексанон в производстве капролактама осуществляют на медьсодержащих контактах. Отечественные заводы в значительной степени ориентированы на катализатор фирмы БАСФ, выпускаемый под маркой НЗ–11. Альтернативой НЗ-11 можно считать смешанный Cu-Zn-Al - катализатор К–СО, выпускаемый ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». Этот катализатор более активный, чем катализатор НЗ–11, но значительно менее селективный, что ограничивает его применение вследствие значительных затрат на разделение продукционной смеси.

Общим недостатком промышленных катализаторов является их низкая термостабильность. Так, согласно результатам наших исследований, наблюдаемое снижение активности после перегрева при 350 °С доходит до 34–60 %. Низкая термостабильность катализаторов обусловлена слабой закрепленностью материала носителя с активным компонентом (соединениями меди). В результате при длительной эксплуатации или перегревах происходит агломерация активного компонента в объёмные кластеры и сокращение внутренней поверхности.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева разработан медный катализатор МАК-К для дегидрогенизации циклогексанола на комбинированном носителе, состоящим из аморфного кремнезема

и активного гидроксида алюминия. Для его приготовления использована аммиачно-карбонатная технология, заключающаяся в нанесении прекурсора активного компонента – гидроксокарбоната меди (ГКМ) из водного раствора на носитель, в условиях интенсивного межфазного контакта фаз и теплового воздействия. Данная технология позволяет получить медное покрытие с высокой адгезионной прочностью с носителем при значительно более высокой внутренней удельной поверхности по сравнению с лучшим зарубежным катализатором НЗ–11.

Используя методы ИК-спектроскопии, ДТА, РЭМ, петрографии нами установлено, что во время операции нанесения ГКМ за счёт электрофильной атаки носителя ионами меди происходит расщепление силоксановых связей и химическое закрепление прекурсора на носителе с инкорпорированием его в структуру кремнекислородных радикалов. При этом на границе раздела металл-носитель образуется новая фаза с привитым нанодисперсным активным компонентом.

Образцы промышленных и разработанного катализаторов НЗ-11, К-СО и МАК–К испытаны на предприятиях ОАО «ГродноАзот» и ЗАО «Капролактам Кемерово». Опытные испытания катализаторов проведены в двухканальной установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре 220 – 250 °С, и объёмной скорости подачи сырья 0,5 – 2,0 ч⁻¹. Установлено, что в течение 68 ч селективность образцов катализаторов НЗ-11 и МАК–К не опускалась ниже 99 %. При этом активность катализаторов НЗ-11 и К-СО после перегрева при 350 °С снизилась с (50,6-59,7) % до (29,8-34,2)% (снижение на 41-42 отн.%). В тех же условиях испытания активность катализатора МАК–К изменилась всего на 15 отн.% с 56,6 % до 48,1 %. В настоящее время катализатор МАК-К проходит промышленные испытания на ОАО «Щекиноазот».

ВЛИЯНИЕ НОСИТЕЛЯ (Co)MoS₂-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Варакин А.Н., Лыжова А.О., Никульшин П.А.

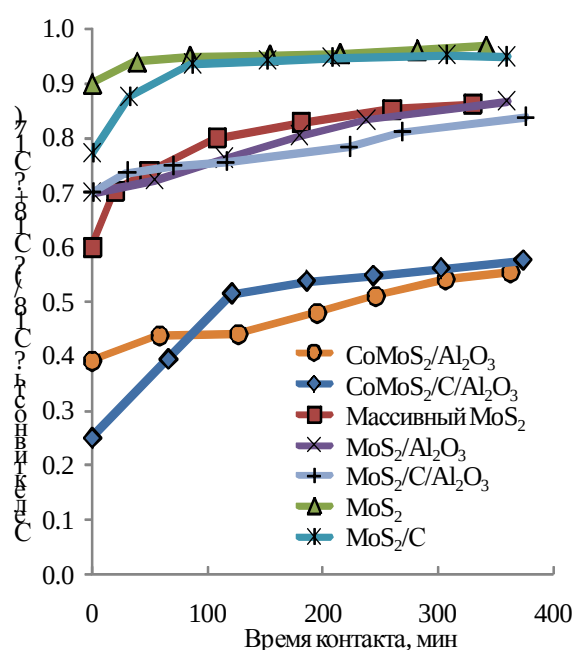
Самарский государственный технический университет

443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244

e-mail: andrewvarakin@gmail.com

Гидродеоксигенация (ГДО) кислородсодержащих соединений в процессе совместного гидрооблагораживания возобновляемого сырья и нефтяных фракций [1] протекает по трем возможным маршрутам: гидрирование с выделением воды, декарбоксилирование или декарбонилирование с выделением СО или СО₂. Образующиеся СО или СО₂ конкурируют в процессе сорбции на активных центрах с основными реагентами гидродесульфуризации, т.е. проявляют ингибирующее влияние [2]. Известно [3], что катализаторы на основе нанесенных сульфидов переходных металлов в ходе реакции ГДО растительного сырья быстро дезактивируются за счет образования кокса и отравления активных центров катализатора.

Для изучения влияния типа катализатора на активность и селективность в ГДО олеиновой кислоты (ОК), используемой в качестве модельного соединения триглицеридного возобновляемого сырья, в данной работе была синтезирована серия катализаторов: нанесенные промотированные CoMoS₂/Al₂O₃ и CoMoS₂/C/Al₂O₃;



непромотированные $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, массивный MoS_2 , полученный термическим разложением тетратиомолибдата аммония (ТТМА); катализаторы MoS_2 и MoS_2/C , полученные путем удаления Al_2O_3 с помощью HF из катализаторов $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Реакцию проводили в автоклаве при 300°C и $P_{\text{H}_2} = 6.0 \text{ МПа}$.

Активность катализаторов уменьшается в ряду $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MoS}_2/\text{C} > \text{MoS}_2 > \text{массивный MoS}_2$ (ТТМА). Показано, что нанесенные промотированные катализаторы $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладают наименьшей селективностью по маршруту гидрирования ОК. Непромотированные $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoS}_2/\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы и массивный MoS_2 (ТТМА) обладают примерно одинаковой селективностью, равной 0,7-0,8. Катализаторы MoS_2 и MoS_2/C , полученные путем выщелачивания, показали наивысшую селективность, близкую к 1,0, т.е. нацело гидрируют ОК без образования ингибиторов CO и CO_2 . Такие катализаторы представляются перспективными для совместной гидропереработки триглицеридов и нефтяного углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-03-97079.

Литература

- [1] J. Holgren, C. Glosling, G. Marinangell, T. Neftegaz. Tekhnol. 1(2008)78.
- [2] A.A. Lappas, S. Bezergianni, I.A. Vasalos. Catalysis Today. 145 (2009)55-62.
- [3] E. Furimsky, F.E. Massoth. Catal. Today. 52 (1999)381-495.

УДК 66.097+ 665.64.097.38

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА
РИФОРМИНГА ПОСЛЕ РЕГЕНЕЦИИ МЕТОДОМ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Винидиктова М.В., Чернякова Е.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30

e-mail: vinidiktova95@mail.ru, sharova@tpu.ru

Каталитический риформинг – один из важнейших процессов нефтепереработки, позволяющий преобразовывать низкооктановые бензиновые фракции, полученные прямой перегонкой нефти, в высокооктановые компоненты моторных топлив. Эффективность производства нефтепродуктов во многом определяется уровнем технологии процесса, его технологической и экономической продуктивности [1].

Объективную оценку показателей работы установки можно получить благодаря системам непрерывного мониторинга, которые предоставляют возможность оперативного доступа к данным о технологическом режиме, составе сырья и показателях работы катализатора, а также позволяют оператору своевременно корректировать параметры работы системы [2].

Для оценки и прогнозирования эксплуатационных характеристик катализатора марки RG-682, загруженного на промышленной установке ЛЧ-35-11/1000, с помощью компьютерной программы «Активность» были проведены сравнительные расчеты показателей его работы в различных сырьевых циклах. На основе полученных данных были сделаны ряд наблюдений:

- Температура на входе в реакционный блок в новом цикле в среднем на 5 °С выше, чем в предыдущем;

- Расход сырья во втором цикле выше на 10-15 м³/час;
- Водород в циркулирующем ВСГ в цикле после регенерации на одинаковом уровне с предыдущим.

Влияние технологических параметров в свою очередь отражается на основных характеристиках катализатора (активность и закоксованность) и риформата (выход и октановое число). Например, содержание кокса на поверхности катализатора после регенерации меньше, чем на катализаторе в предыдущем цикле при переработке одинакового объема сырья, на 0,7% мас.

Прогнозирование дальнейшего использования регенерированного катализатора при сохранении линейного характера накопления кокса (т.е. при относительной неизменности состава сырья и технологических условий) позволяет определить и сравнить динамику коксонакопления с показателями предыдущих циклов: на момент переработки 1 млн т сырья разница в количестве кокса на поверхности может составить 1,2-1,3 % мас., что является значительным при переработке больших объемов сырья.

Таким образом, исследование позволило сделать вывод об эффективности регенерации катализатора и спрогнозировать более долгий, по сравнению с предыдущим, цикл его работы.

Литература

1. Каракулов А.Г., Шарова Е.С., Иванчина Э.Д., Сваровский А.Я., Кульбов Д.А. Мониторинг установки каталитического риформинга бензинов Ачинского НПЗ с использованием компьютерной моделирующей системы // Известия ТПУ. 2013. №3 С.32-34.
2. Мельник Д.И., Галушин С.А., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Фетисова В.Н. Повышение эффективности промышленной эксплуатации установок риформинга ЛЧ-35-11/1000 и ЛГ-35-8/300Б ПО "КИНЕФ" на основе системы контроля работы катализатора // Известия ТПУ. 2006. №1 С.103-106.

УДК 662.613.55

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ

Вишневская Е.Е.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: le.vishnevskaya@gmail.com

Энтальпия образования веществ является ценной информативной величиной для определения термодинамических характеристик индивидуальных соединений и нефтяных фракций. Широко используется для расчета теплового баланса и при оптимизации промышленных процессов переработки углеводородного сырья.

В качестве объектов исследования были выбраны нафтен-ароматические структуры (конденсированный ароматический фрагмент с пятичленным алициклом): алкилинданы и гидроиндацены. Они входят в состав средних нефтяных фракций.

В данной работе выполнен расчет стандартных энтальпий образования алкилинданов и гидроиндаценов в газовой фазе методами сбалансированных изодесмических реакций с использованием численных значений полной энергии, полученных комбинированным методом G3MP2. В качестве изодесмических реакций могут использоваться теоретические или реальные реакции. От правильного подбора участников реакции зависит точность расчета. Наиболее близко с экспериментальными данными согласуются значения энтальпий образования, полученные из реакций, где в качестве продуктов выбраны ксилолы. Анализ выполненных расчетов позволяет рекомендовать ксилолы в качестве продуктов реакции для определения энтальпии образования алкилпроизводных индана.

Значения стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_m^\circ$: 4-Метилиндан 27.1 кДж·моль⁻¹, 5-Метилиндан 29.6 кДж·моль⁻¹, 4,6-Диметилиндан -4.4 кДж·моль⁻¹, 4,7-Диметилиндан -7.1 кДж·моль⁻¹, 4-Этилиндан 6.7 кДж·моль⁻¹, 5-Этилиндан 8.9 кДж·моль⁻¹, 4,6-Диэтилиндан -43.9 кДж·моль⁻¹, 4,7-Диэтилиндан -45.5 кДж·моль⁻¹, s-Гидроиндацен 40.6 кДж·моль⁻¹, as-Гидроиндацен 39.1 кДж·моль⁻¹

Таким образом, метод изодесмических реакций с использованием численных значений полной энергии, полученных комбинированным методом G3MP2, хорошо себя зарекомендовал для расчета надежных значений энтальпии образования углеводородов сложного строения, входящих в состав средних нефтяных фракций.

УДК 678.021.18+ 62-634.2

ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ СУСПЕНЗИИ НИКЕЛЯ И ЦИНКА В ВАКУУМНОМ ГАЗОЙЛЕ

*Галиахметов Р.Н.¹, Мустафин И.А.², Станкевич К.Е.²,
Судакова О.М.¹, Ахметов А.Ф.², Мустафин А.Г.¹*

¹Башкирский государственный университет
450076, Уфа, ул. 3. Валиди, 32

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: iamustafin@gmail.com

Доклад посвящен процессу образования ультрадисперсной суспензии никеля и цинка в вакуумном газойле. В предыдущих работах[1,2]были приведены результаты исследований продуктов, образующихся при термическом воздействии до 300 °С на мазут западносибирской нефти, содержащего 2-этилгексаноат никеля.Методом атомно-силовой микроскопии было установлено образование наночастиц с размером порядка 80 нм.

Наночастицы металлов обладают высокой химической активностью, и способны легко вступать в различные реакции. Устойчивость наночастиц металлов зависит от многих факторов, в том числе и от свойств среды и от температуры. Поэтому устойчивость наночастиц, полученных в углеводородной среде при термическом воздействии, должна обеспечить возможность их дальнейшего использования при переработке тяжелых фракций нефти.

В связи с этим нами исследовались процессы образования и устойчивости наносуспензий металлического никеля и цинка в промышленном вакуумном газойле, полученном из западносибирской нефти на АВТ-6.

В качестве металлоорганических соединений использовали 2-этилгексаноат никеля и цинка производства фирмы Chemos GmbH (Германия).

Термографические исследования проводили на термоанализаторе TGA/DSC1 фирмы «MettlerToledo» (Швейцария). Диапазон температур: 25 -500°C. Скорость подъема температуры составляла 10⁰С/мин. Разрешение весов – 1 мкг. Измерение размеров наночастиц в коллоидных растворах производилось на анализаторе размеров наночастиц «SALD 7101» (фирмы «Шимадзу»).

Установлено, что нагревание образцов промышленного вакуумного газойля, содержащего 2-этилгексаноат цинка или никеля, при 355-365 °С приводит к образованию устойчивой ультрадисперсной суспензии указанных металлов с размером частиц 10-120нм. Образование, устойчивость и размер наночастиц никеля и цинка в газойле определены современными физико-химическими методами.

Работа выполнена при поддержке проекта №15-13-001115 Российского научного фонда.

Литература

1. Ultradispersed Nickel Suspension Formation in Heavy Petroleum Hydrocarbons in the Process of Heat Treatment. R. N. Galiakhmetov, O. M. Sudakova, A. G. Mustafin, A. F. Akhmetov, I. A. Mustafin. International Journal of Applied Engineering Research ISSN 0973-4562 Volume 10, Number 21 (2015) pp 14864-14866
2. Галиахметов Р.Н., Мустафин А.Г. Способ получения наночастиц металлов. Пат. РФ. 2486130.

УДК 665.775

**ПОИСК И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ
КАЧЕСТВЕННЫХ ДОРОЖНЫХ БИТУМОВ ИЗ
АШАЛЬЧИНСКОЙ СВЕРХВЯЗКОЙ НЕФТИ РЕСПУБЛИКИ
ТАТАРСТАН**

Галиуллин Э.А., Фарахов М.И., Фахрутдинов Р.З.

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

e-mail: edward@ingehim.ru

В связи с увеличением доли тяжелых нефтей в мировой ресурсной базе, поиск технологий переработки такого сырья представляет собой актуальную задачу. Российская Федерация по запасам тяжелого углеводородного сырья занимает третье место после Канады и Венесуэлы, крупные залежи тяжелых нефтей и природных битумов сосредоточены в Республике Татарстан, в частности необходимо отметить Ашальчинское месторождение, разрабатываемое с 2006 года компанией ПАО «Татнефть».

Нефть Ашальчинского месторождения относится к особовысокосернистым битуминозным нефтям с практически полным отсутствием бензиновых фракций. Переработка данной нефти по классическим схемам с разделением на фракции на атмосферно-вакуумном блоке осложнена массой трудностей, связанных с термической нестабильностью, высоким содержанием серы, высокой степенью закоксовывания оборудования, низким выходом и качеством получаемых дистиллятов и т.д.

В то же время, Ашальчинская сверхвязкая нефть (СВН) характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ при практически полном отсутствии твердых парафиновых углеводородов, что делает ее пригодным сырьем для производства качественных дорожных битумов. Целью проводимых исследований является поиск технологии получения битумных

материалов из Ашальчинской нефти, отвечающих требованиям нового стандарта на дорожные вяжущие.

На первом этапе отрабатывались методы получения неокисленных (остаточных) битумов, для чего были созданы лабораторные установки производительностью до 5 кг/ч по сырью. На этих установках проводились опыты по паротермической обработке, глубоковакуумному разделению, продувке инертным газом тяжелой нефти. Серии проведенных экспериментов показали, что вырабатываемые из Ашальчинской нефти неокисленные битумы отвечают некоторым требованиям стандарта на дорожные битумы, однако характеризуются низкой морозоустойчивостью. Для улучшения низкотемпературных показателей были опробованы различные добавки, однако их применение существенного положительного результата не принесло.

В настоящее время ведутся исследования по окислению гудронов, полученных из Ашальчинской нефти, в пленочном режиме на изготовленной для этого установке. Предварительные результаты анализов полученных окисленных битумов показали их соответствие практически всем требованиям нового стандарта. Дальнейшая работа ведется в направлении обеспечения запаса по отдельным показателям качества, а также оформления конечной технологии производства окисленных битумов.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА
РЕГЕНЕРАЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂**

*Гераськина М.Н.^{1,2}, Якунов Н.В.^{1,2}, Махмутова О.Н.^{1,2},
Хамидуллина Д.А.^{1,2}, Габдулхаков Р.Р.^{1,2}, Гиндуллина Л.Р.¹,
Давлетишин А.Р.^{1,2}*

¹Уфимский государственный нефтяной технический университет

450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1

² Институт нефтехимпереработки РБ

450065, Уфа, ул. Инициативная, 12

e-mail: margo030195@mail.ru

Для получения высокооктановых компонентов моторных топлив в нефтепереработке и нефтехимии применяют следующие процессы: изомеризация пентановой фракции; олигомеризация легких углеводородов, алкилирование изобутана бутан-бутиленовой фракции (ББФ) [1-4]. Вследствие отложения коксогенных структур на поверхности катализатора, ухудшается активность, селективность и стабильность приведенных процессов. Однако, дезактивация катализаторов в результате закоксовывания-обратимый процесс. На сегодняшний день для их восстановления используются 2 основных метода регенерации:

- паровоздушная регенерация (регенерирующий агент – воздух + водяной пар, температура, 550°С, время 100-120 ч.);
- окислительная регенерация (регенерирующий агент – воздух, температура, 580°С, давление $(0,4-2,0) \cdot 10^{-3}$ МПа, время 3-4 ч.).

Применение традиционных методов регенерации (высокотемпературное окисление), как правило, изменяет морфологию катализаторов, их поверхность и пористость. Вследствие чего уменьшается срок их службы.

Актуальность представленного метода заключается в том, что предлагается применение сверхкритических (СК) флюидных технологий, поскольку вещества (углеводороды) в СК состоянии способны экстрагировать прекурсоры кокса из пор каталитической системы [5-6]. Для подтверждения эффективности данного метода ниже представлены результаты проведенных работ.

В качестве объектов исследований были использованы следующие катализаторы:

- катализатор процесса среднетемпературной изомеризации: цеолит структуры морденита в H-форме с нанесенной платиной;

- катализатор процесса олигомеризации углеводородов C_3 - C_4 : Zr-пилларированный монтмориллонит с нанесенными гетерополикислотами 12 ряда структуры Кеггина;

- катализатор процесса алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией (ББФ): поликатион-декатенированный цеолит тип Y (FAU) в ультрастабильной форме. Процесс регенерации образцов гетерогенных катализаторов проводили с использованием флюидного растворителя CO_2 ($T_{кр} = 31\text{ }^{\circ}C$, $P_{кр} = 7,4\text{ МПа}$).

Закоксованные катализаторы подвергли регенерации с применением сверхкритических флюидных технологий, а затем на восстановленных катализаторах провели вышеперечисленные каталитические процессы переработки лёгкого углеводородного сырья. При сравнении полученных результатов со свойствами “свежих” катализаторов было установлено, что регенерируемые образцы практически полностью восстанавливаются, а показатели активности, селективности, и выхода продуктов в процессах изменяются незначительно.

Экспериментальные данные показали, что при обработке дезактивированного гетерогенного катализатора

среднетемпературной изомеризации СК-СО₂ происходит снижение коксовых отложений. Результаты каталитического испытания образца регенерированного катализатора в среде СК-СО₂ в процессе изомеризации пентановой фракции свидетельствуют о том, что обработка катализатора СК-СО₂ позволяет обеспечить удаление коксогенных структур и восстановить активность катализатора. Выход продукта изомеризата при этом составляет 65,88 % масс. Результаты исследования каталитической активности “свежего” образца гетерогенного катализатора олигомеризации бутан-бутиленовой фракции: конверсия, селективность и выход олигомеров С₈ составило 64,7, 48,6 и 31,4 % масс., соответственно; регенерированного образца : конверсия бутенов составило 60 % масс., а селективность по углеводородам С₈ - 47,1 % масс. Активность третьего регенерированного гетерогенного катализатора была проверена в процессе алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией при температуре и давлении 70 °С, 2,0 МПа, соответственно. В результате содержание изомеров С₈ в алкилате с использованием исходного катализатора составил 79,5 % масс. Использование методики регенерации в среде СК-СО₂ позволяет достичь содержания изооктана в количестве 78,5 % масс. Выход алкилата составил 90,1 % масс.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что применение сверхкритических флюидных технологий в процессе регенерации гетерогенных катализаторов позволяет практически полностью восстановить активность данного катализатора, а также продлить срок их службы относительно традиционных методов регенерации. Кроме того, представленная альтернатива является менее энергоёмкой, а режимные параметры незначительно изменяют морфологию катализаторов.

Литература

1. Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Вильданов Ф.Ш., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н., Ипатов Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Переработка газовых потоков нефтеперерабатывающих производств в экологически безопасные моторные топлива на катализаторах нового поколения. . – Химия и технология топлив и масел. – 2014. - № 6. – с. 12-16.
2. Сеидов Н.И., Абдуллаев Я.Х., Гусейнов Г.А., Мустафаев А.М., Асланов А.Ф., Алиев Н.М., Олигомеризациябутан-бутиленовой фракций на углеродсодержащих алюмохлоридных катализатора. – Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. - № 11. – 21-25.
3. Мириманян А.А., Вихман А.Г., Мкртычев А.А. Промышленный опыт работы установок изомеризации пентан-гексановой фракции. – Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. - № 4. – 22-31.
4. Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П., Зайковский В.И., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С. – Журнал прикладной химии. – 2003. - № 4. – Т 76. – с. 570-578.
5. Хамзин Ю.А., Хакимов В.Н., Шириязданов Р.Р., ДавлетшинА.Р.,Ипатов Е.А., Дойница Л.С., Имашев У.Б., Удалова Е.А.Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризаци в среде сверхкритического диоксида углерода, иодифицированногоизоалканами C_5-C_6 . -Сверхкритические Флюиды: Теория и ПрактикаТом 10. 2015-№3.
6. Давлетшин А.Р., Хамзин Ю.А., Шириязданов Р.Р.,Махмутова О.Н., АбдюшевР.Р.,КузьменкоМ.Ю., Якупов Н.В., Теляшев Э.Г. Совершенствование процесса регенерации гетерогенных катализаторов с применением сверхкритических технологий

УДК 665.66

ВЫДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ ЗАПАДНОСИБИРСКОЙ НЕФТИ МЕТОДОМ СОЛЬВЕНТНОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ

Гильманишина К.А., Шевченко А.А., Красильникова Ю.В.

Уфимский государственный нефтяной технический
университет

450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1

e-mail: karina.gilmanshina@gmail.com

Наличие в нефтях ванадия определяет эксплуатационные качества тяжелых топлив, оказывает негативное влияние на оборудование энергетических установок, катализаторы вторичных процессов нефтепереработки, приводит к значительным экологическим последствиям. Вместе с тем некоторые нефти могут служить потенциальным источником ванадия. Ввиду этого разработка эффективных способов деметаллизации нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей.

Металлы, содержащиеся в нефти, сконцентрированы в смолисто-асфальтеновых веществах. При перегонке металлы переходят в тяжелые нефтяные остатки, где их содержание в 2–4 раза превышает содержание в нефти.

Ванадий присутствует в нефти в основном в порфириновой форме. При атмосферной и вакуумной перегонке нефти происходит образование ассоциатов порфириновых комплексов с асфальтенами.

С целью установления распределения ванадия по фракциям западносибирской нефти была проведена ее дистилляция на установке «Automaхх 9400». Анализ содержания ванадия проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан Макс». В ходе атмосферной перегонки 99,1% от общего содержания ванадия в нефти было сконцентрировано в мазуте, в ходе вакуумной перегонки – 97,1% в гудроне. При этом

наблюдалось наличие следового количества ванадия во фракциях с пределами выкипания 220–280, 280–350, 350–500 °С.

В связи с тем, что металлосодержащие соединения концентрируются в смолисто-асфальтеновых компонентах, изучение особенностей распределения ванадия в асфальтенах и смолах нефтей является актуальной задачей. Была проведена сольвентная деасфальтизация западносибирской нефти н-пентаном при объемном отношении нефти к растворителю, равном 1:9. Далее асфальтены с соосажденными смолами обрабатывали последовательно горячим изооктаном, кипящими этиловым спиртом и ацетоном.

Было установлено, что 49,1% от общего содержания ванадия в нефти сосредоточены в асфальтенах. Методом сольвентной деасфальтизации нефти пентаном не удастся полностью извлечь содержащийся в нефти ванадий, поскольку часть его соединений, содержащая 27,1% от общего количества ванадия, переходит в деасфальтизат.

В качестве растворителей в ходе деасфальтизации были также использованы н-гексан и смесь н-пентана с н-гексаном. Увеличение молекулярной массы растворителя приводило к увеличению выхода деасфальтизата и сопровождалось снижением степени демеetalлизации сырья.

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ С РЕЦИКЛОМ ПО ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Горбаченко В.И., Топилин М.В., Голованчиков А.Б.

Волгоградский государственный технический университет

400005, Волгоград, пр. им. Ленина, 28

e-mail: absorbc@yandex.ru

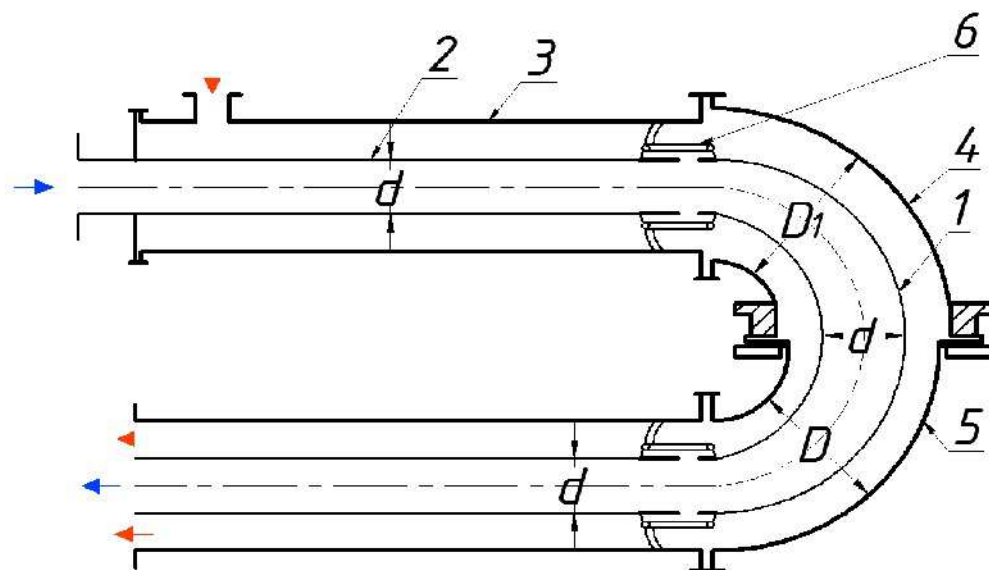
Основным недостатком известных конструкций двухтрубных теплообменников является ограниченная поверхности теплопередачи. Целью данной работы является увеличение поверхности теплообмена, интенсификация процесса теплопередачи и повышение производительности двухтрубных теплообменников.

Проведенный анализ известных конструкций двухтрубных теплообменников показал, что основным недостатком является ограниченность поверхности теплопередачи только линейными участками внешней и внутренней труб, поскольку поверхность калачей внутренних труб в теплообмене не участвует, наблюдается снижение производительности теплообменных аппаратов.

Разработанная конструкция (рисунок 1) позволяет:

- повысить поверхность теплопередачи на 15% за счет вовлечения в теплообмен поверхности калача 1;
- производить сборку и разборку с отделением внутренней трубы 2 от внешней трубы 3 и калача 1 от верхней 4 и нижней 5 части колена, что упрощает и уменьшает время очистки теплопередающих поверхностей аппарата;
- кроме того уменьшается объем застойных зон на концах наружной трубы, возрастает скорость теплоносителя в указанных зонах, а значит интенсифицируется сам процесс теплопередачи;

– так же снижается гидравлическое сопротивление, за счет замены резкого поворота на 90° теплоносителя при переходе его из одной наружной трубы в другую, на плавный поворот в колене.



1 – калач; 2 – внутренняя труба; 3 – внешняя труба; 4,5 – верхняя и нижняя части колена соответственно; 6 – муфта.

Рисунок 1 – Двухтрубный теплообменник с участием колена в теплообмене

Предлагаемая конструкция может найти применение в химической, нефтехимической, теплоэнергетической, медицинской и других отраслях промышленности.

УДК 665.644.4

ПОИСК НОВЫХ КАТАЛИЗАТРОВ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Грязнова Ю.В.

Сибирский государственный технологический университет,

Институт нефти и газа СФУ

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: juliagr1993-26@mail.ru

Одним из вариантов использования каталитических систем в термокаталитических процессах могут служить соединения, содержащие в своей молекуле металлы переменной валентности, в частности железо. В данной работе изучен металлоорганический комплекс железа в качестве ускорителя каталитического разложения парафинов. Исследуемый комплекс хорошо растворяется в углеводородной среде, что положительно сказывается на скорости протекания процесса. В качестве опытных образцов использовались парафин $C_{16}-C_{20}$ (по ГОСТ 23683-89) и металлоорганическое соединение, содержащее железо Fe^{+2} , а в качестве промотора катализатора использовали серную кислоту в следовом количестве.

В качестве реперной точки, указывающей на возможность работы данной системы катализаторов, приведен дериватографический анализ образцов парафина с каталитическими добавками в различных вариациях.

Анализ дериватографических данных позволяет сделать следующий вывод: при добавлении катализатора характер терморазложения парафина заметно изменяется ($\Delta = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$), что говорит о работе вещества как возможного катализатора разложения. Снижение температуры плавления характеризует дисперсионный характер смеси продуктов, а температура разложения смеси «парафин–катализатор» и «парафин–

катализатор–промотор» указывает на участие катализатора в процессе разложения.

Степень превращения исследуемых образцов примерно одинакова (99,08–99,86 %).

При добавлении катализатора наблюдается снижение температур плавления и начала разложения, что указывает на участие катализатора в процессе. Время начала разложения парафина значительно снижается при добавлении катализатора с промотором, что также свидетельствует о действии каталитической системы.

Показано, что с добавлением катализатора наблюдается снижение теплоты разложения и низшей теплотворной способности.

Кроме того, образец «парафин–катализатор–промотор» с течением времени претерпевает внешнее изменение: происходит газообразование, изменяется окраска образца.

УДК 665.6

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

*Гуляева Л.А.¹, Виноградова Н.Я.¹, Битиев Г.В.¹, Горлов Е.Г.²,
Шумовский А.В.²*

*¹Всероссийский научно-исследовательский институт по
переработке нефти*

111116, Москва, ул. Авиамоторная, 6

e-mail: gulyaevala@vniinp.ru

²Русская горнопромышленная компания

109456, Москва, Рязанский проспект, 75, корп. 4, стр. 2

e-mail: GorlovEG@mail.ru

Введение

С увеличением доли тяжелого высоковязкого нефтяного сырья в общем объеме производства количество образующихся остатков увеличивается. Принципиально новым подходом, позволяющим эффективно перерабатывать тяжелые нефтяные остатки, является газификация, обеспечивающая получение широкой гаммы продуктов различного назначения. Интеграция процесса газификации и синтеза Фишера-Тропша обеспечивает производство экологически чистой синтетической нефти – дополнительного сырьевого источника для производства моторных топлив.

Основные результаты

В ОАО «ВНИИ НП» проводятся ПНИЭР по разработке технологии переработки смешанных композиций нефтяных остатков тяжелых высоковязких нефтей с углеродистыми сланцами. Технологией предусматривается газификация эмульгированной суспензии сланца с получением синтез-газа с соотношением H_2/CO не менее 1,5/1 об/об на первой ступени, - переработка полученного синтез-газа методом Фишера-Тропша с получением синтетической нефти - на второй.

С целью отработки разрабатываемой технологии совместно с ООО «НОУпром» была разработана, изготовлена, смонтирована и введена в эксплуатацию лабораторная установка. Проведена серия экспериментальных исследований по выбору оптимальных параметров, обеспечивающих получение синтез-газа и синтетической нефти, отвечающих требованиям Технического задания. В качестве сырья для процесса газификации использовалась водная композиция (содержание воды 25% масс.) гудрона (плотность при 20°C - 1020,3 кг/м³) с рядовым горючим сланцем Ленинградского месторождения (содержание сланца 3 % масс.).

Обсуждение результатов

В ходе исследований процесса газификации при давлении 0,5 МПа, температуре 1200°C и содержании кислорода в дутье 49 % об. был наработан образец синтез-газа с соотношением $H_2/CO = 2,0$ об/об, из которого далее с использованием промотированного кобальтсодержащего катализатора при объёмной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹, температуре 190°C и давлении 2,0 МПа осуществлена наработка образца синтетической нефти (плотность при 20°C - 765 кг/м³, вязкость при 20°C – 1,45 сСт). Содержание фракций, выкипающих до 360°C, в образце синтетической нефти составило 75,0 % масс. Селективность по жидким углеводородам в процессе синтеза достигла 81 %.

ПНИЭР выполнялись в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии № 14.579.21.0044 от 26.08.2014 г., уникальный идентификатор RFMEFI57914X0044).

УДК 675.043.84

ПРОИЗВОДСТВО БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА БАЗЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ЗАВОДА

Есин Е.В., Коробейников А.В., Стахив В.И.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65, корп. 1

e-mail: acakeislie@gmail.com

В настоящее время среди развитых и развивающихся стран наблюдается тенденция отказа от использования неразлагаемых полимеров в производстве. Так например уже в ряде стран (Дания, Италия, Тайвань, Китай, Руанда и т.д.) введен ряд административных методов регулирования данного вопроса, проводятся социальные программы. В связи с этим на международном рынке возросла потребность в таком виде продукта как биоразлагаемый полимер. Данная сложившаяся обстановка является хорошей возможностью для России выйти на еще неосвоенный другими странами и перспективный рынок.

Уже существует множество методик синтеза мономеров, используемых в промышленности для производства биоразлагаемых полимеров. Но поскольку данные технологии являются разработками частных компаний, возникает необходимость в создании собственных на базе научно-исследовательских университетов. Сейчас в России уже есть методика промышленного производства L-лактида из молочной кислоты, созданная на базе РХТУ им. Менделеева. Биополимер, мономером которого является L-лактид, является очень ценным продуктом с большим мультипликатором стоимости и используется в различных сферах промышленности (3D печать, хирургия, фармация и т.д.).

В данной статье предложен способ производства биоразлагаемых полимеров на базе нефтехимического завода.

Сырьем для данной технологии служит пропилен, получаемый на установках каталитического крекинга, пиролиза, коксования. В дальнейшем он используется в трехстадийном получении биополимера. Первой ступенью является производство молочной кислоты из пропилена, посредством получения пропиленгликоля и его окисления; второй – получение L-лактида из молочной кислоты по уже известной технологии; третьей – полимеризация L-лактида в конечный продукт. На данном этапе разработки технологии возникла проблема селективного окисления пропиленгликоля в молочную кислоту в рамках промышленного производства.

Данное исследование позволяет взглянуть на будущее нефтехимии с другой стороны, дать ей альтернативный способ развития, а кроме того получение биополимеров на базе нефтехимического завода способно увеличить тоннаж производства данного продукта.

**ПРОЕКТ УСТАНОВКИ ЛЕГКОГО ГИДРОКРЕКИНГА,
АДАПТИРОВАННЫЙ ДЛЯ УСЛОВИЙ АО «КНПЗ»**

Жилкина Е.О., Кузьмин А.А.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: eozhilkina@mail.ru

На современном этапе развития российской нефтеперерабатывающей промышленности нефтехимический комплекс является базовым для многих регионов России, в том числе и для Самарской области. АО «Куйбышевский НПЗ» - одно из крупнейших предприятий нефтяной отрасли области, обладающее большим перечнем установок как первичной, так и вторичной переработки нефти.

В настоящее время на КНПЗ производится реконструкция и строительство установок, позволяющих осваивать выпуск новой продукции, соответствующей всем современным требованиям. В ближайшее время планируется пустить в эксплуатацию установку FCC. После пуска данной установки завод будет работать по бензиновому варианту. Для восполнения недостатка качественного сырья для производства дизельных топлив и подготовки сырья для процесса FCC в данной работе предлагается разместить на территории НПЗ установку легкого гидрокрекинга вакуумного газойля. Предполагается, что данная установка будет подготавливать сырье для FCC наряду с установкой гидроочистки вакуумного газойля. Блок-схема представлена на рисунке 1.

Как видно из представленной схемы, продукты установки гидроочистки вакуумного газойля и установки ЛГК схожи, но в процессе ЛГК получается большее количество дизельной фракции, так как конверсия в этом процессе находится на уровне 15-50 % против 10% конверсии на гидроочистке. Сырьем проектируемой

установки является вакуумный газойль, поступающий с установки ЭЛОУ-АВТ-5 в количестве 500 тыс. т/год.



Рис 1. Блок-схема переработки вакуумного газойля для условий АО «КНПЗ»

Для реализации проекта предложен современный эффективный катализатор легкого гидрокрекинга российского производства РК-440, подобраны технологические параметры процесса, рассчитано основное технологическое оборудование.

На установке легкого гидрокрекинга вакуумного газойля будут получены следующие продукты:

1) Углеводородный газ. Преимущественно состоит из углеводородов C_3 - C_4 . Направляется на ГФУ для разделения на сухой газ, пропан, н-бутан и и-бутан.

2) Бензин-отгон. Октановое число = 68 (ИМ), содержание серы и азота <7 ppm. Направляется на установку каталитического риформинга с целью получения высокооктанового бензина.

3) Дизельное топливо. Цетановое число >49, содержание серы <200 ppm, азота <20 ppm. Вовлекается в производство товарного дизельного топлива.

4) Гидроочищенный остаток направляется на установку FCC.

Данный вариант переработки вакуумного газойля позволит получить качественное сырье для процесса FCC, а так же дополнительное количество дизельного топлива.

УДК 665.632

УВЕЛИЧЕНИЕ ВЫХОДА ПРОПАНОВОЙ И БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ БЛОКА ГАЗОФРАКЦИОНИРОВАНИЯ УСТАНОВКИ СТАБИЛИЗАЦИИ БЕНЗИНА

Жирнов В.В., Леденев С.М.

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр-т им. Ленина, 28
E-mail: Zhirnov.viktor@yandex.ru

В процессе стабилизации прямогонного бензина проводимого в режиме дебутанизации выделяются углеводородные газы C_1 - C_4 . Такие компоненты как пропан и бутан являются важным сырьем в химической промышленности, а их смесь используется в качестве альтернативного моторного топлива.

Блок газофракционирования входит в состав установки стабилизации прямогонного бензина и предназначен для разделения сжиженного углеводородного газа (СУГ) выделенного из бензина в результате его стабилизации. Процесс разделения смеси углеводородных газов C_1 - C_4 проводится в двух колоннах. В первой колонне «Деэтанизаторе» происходит отделение от смеси метан-этановой фракции, а во второй «Депропанизаторе» разделение на пропан и бутан.

Основным узким местом данной установки являются значительные потери с метан-этановой фракцией из колонны деэтанизации пропана и бутана. В состав газа, выходящего с верха деэтанизатора, входит 31% пропана и 21,8% бутана.

Данная проблема вероятно связана с тем, что колонна деэтанизации представляет собой неполную ректификационную колонну, состоящую из отгонной секции, в результате чего не происходит ректификация паровой фазы уходящей с питательной тарелки и, соответственно, значительная потеря данных компонентов.

Таким образом, на основании проведенного анализа установки и патентно-информационного поиска, а так же предварительных расчетов, было установлено, что решение данной проблемы может быть достигнуто с помощью установки дополнительной колонны, выполняющей роль укрепляющей секции с дополнительным захолаживанием флегмы. Данный метод позволяет извлечь целевые компоненты на 98,1 %. Что увеличит выход пропана на 9,98%, бутана на 1,97%. [1]

Литература

1. Пат. № 2443669 РФ, МПК С1 С07С 9/08. Способ получения пропана из этан-пропановой фракции или углеводородных фракций и переработки углеводородного сырья (углеводородных фракций) / Р.Р. Зиаев, Э.Р. Зиаев; Р.Р. Зиаев, Э.Р. Зиаев. -№2010132622/04; заявл. 03.08.2010; опубл. 27.02.2012

УДК 622.276.8

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОДГОТОВКИ
ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ**

Жулавская Ю.А., Еремина Ю.В.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: zhulavskaya93@mail.ru

Освоение и ввод в разработку новых нефтяных месторождений поставили перед нефтяниками ряд сложнейших задач, поскольку большинство новых месторождений располагается в климатических районах, характеризующихся низкими температурами, распространением многолетнемерзлых грунтов. Нефти таких месторождений обладают аномальными свойствами (положительная температура застывания, высокая плотность, вязкость, значения которой доходят до сотен или тысяч сантипуазов).

Управление реологическими свойствами аномальных нефтей включает различные виды воздействия на нефть: газонасыщение, термическая обработка; разбавление; механическое воздействие; химическая обработка; электросиловое воздействие.

Одно из направлений совершенствования процессов промысловой подготовки таких нефтей – это разработка деэмульгаторов, которые не только снижают межфазное натяжение, но и обладают комплексом различных свойств, таких как смачивающие, диспергирующие, антикоррозионные. При осуществлении подбора деэмульгаторов для подобных эмульсий, которые характеризуются необходимостью длительного времени для разделения, был выявлен ряд закономерностей. Так, требуется сочетание компонентов, обеспечивающих быстрое стартовое отделение воды, а затем последующее глубокое ее разделение.

Установлено, что улучшение эффективности деэмульгатора может достигаться за счет увеличения степени его гидрофобности. Требуемые дозировки деэмульгаторов для разделения эмульсии нефти, обладающей высокой плотностью, намного выше, поскольку может происходить адсорбция реагента на высокомолекулярных компонентах нефти, таких как асфальтены, вследствие чего их деэмульгирующая эффективность снижается.

Другим направлением совершенствования процессов промысловой подготовки тяжелых высоковязких нефтей является использование разбавителей (например, нефтяных дистиллятов). Исследования показали, что более глубокое разделение происходит при использовании разбавителей меньшей плотности – ШФЛУ, бензиновая фракция, чем в случае использования нефраса, дизельной фракции, керосин-газойлевой фракции.

Для получения обезвоженной сверхвязкой нефти требуется продолжительное отстаивание, которое может доходить до нескольких суток, что приводит к значительному увеличению капитальных затрат, за счет увеличения числа отстойного оборудования. Один из способов снижения времени отстаивания при подготовке сверхвязкой нефти – использование интенсифицирующих устройств, улучшающих гидродинамическое взаимодействие капель, что приводит к ускорению их укрупнения и осаждения. Это элементы различной конфигурации – кольца Паля, просечно-вытяжной лист, сетчатый пакет.

НЕФТЕГАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВЫ

Журавлева Л.М.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: Ecology@Samgtu.ru

Добыча и транспорт нефти и нефтепродуктов по трубопроводам неизбежно приводят к загрязнению окружающей природной среды. Добыча нефти, ее очистка и транспортировка являются сложными, а также опасными технологическими процессами, т.к. при разработке месторождений не удается сохранить естественные экологические условия.

Загрязненная почва в зависимости от концентрации в ней нефтепродуктов подразделяется на две группы: замазученный грунт, в котором содержание нефтепродуктов не более 20 % мас., и нефтешлам, с концентрацией нефтепродуктов свыше 20 % мас.

Нефтешламы в процессе эксплуатации нефтяных месторождений скапливаются при зачистке резервуаров нефтесодержащих промывочных жидкостей, используемых при выполнении буровых работ, при капитальном ремонте скважин.

Большой вклад в загрязнение почв нефтью и нефтепродуктами вносит разрыв технологических трубопроводов, используемых в нефтяной и в нефтехимической промышленности. Технологии рекультивации почв зависят от многих факторов, прежде всего от концентрации вредных веществ в почве, а также от величины площади поверхности загрязнения, климатических условий района загрязнения и его географического расположения по отношению к населенным пунктам, транспортным коммуникациям и промышленным объектам, а также от рельефа местности.

Названные факторы в значительной мере определяют временные сроки рекультивации земельных участков.

Рекультивацию почв, нарушенных и загрязненных нефтью и нефтепродуктами, обычно проводят в несколько этапов. Для рекультивации почв, с содержанием углеводородов нефти $\leq 5\%$, обычно используется два этапа: технический и биологический. Каждый из названных этапов включает несколько стадий. В техническом этапе рекультивации почвы проводится планировка поверхности участка и его последующая вспашка. Биологический этап рекультивации почвы включает комплекс агротехнических и фитомелиоративных мероприятий, направленных на улучшение агрофизических, агрохимических и биохимических свойств почвы.

В биологическом этапе рекультивации почвы для достижения более быстрых и качественных результатов используется биodeградирующая способность природных микроорганизмов (бактерий, дрожжей, грибов). Специальными методами получают биомассу жизнеспособных клеток углеводородокисляющих микроорганизмов с особыми физико-биохимическими свойствами. Итогом биологического этапа рекультивации является накопление в почве гумуса и насыщение ее активной, полезной микрофауной, закрепление поверхностного слоя почвы корневой системой растений, создание замкнутого травостоя, предотвращение развития водной и ветровой эрозии почв на нарушенных землях. За рубежом направление исследований и разработок, связанных с использованием биологической деструкции компонентов-загрязнителей получило название *биоремедиации*. В настоящее время биоремедиация является наиболее бурно развивающейся ветвью биотехнологии.

В нашей стране метод биоремедиации используется при обработке загрязненного участка почвы путем внесения

специальных биопрепаратов непосредственно по месту загрязнения. Биопрепарат восстанавливает единый цикл обмена веществ вследствие внесения массированных количеств микроорганизмов. Органические и неорганические компоненты нефти и нефтепродуктов являются питательной средой для размножения микроорганизмов, которые в результате своей жизнедеятельности вызывают разложение компонентов-загрязнителей и токсикантов. В результате создаются благоприятные условия для образования органических соединений гумусоподобных свойств, улучшающих почвенное плодородие.

Биопрепараты «Микромицет», «Биолант», «Биодеструктор», «Аллегро», «Торнадо», «Гера», «Валентис», «Лидер», «Маг» разлагают сырую нефть, бензин, масла, животные жиры, пестициды, диоксины. Для ликвидации загрязненных нефтью почвогрунтов и поверхностных вод применяются бактериальные препараты «Деворойл», «Бациспецин», «Дестройл», «Мульти-С», «Пит Сорб» и др. Специалистами ЗАО «Полиинформ» разработана биотехнология для очистки объектов окружающей природной среды (водоемов, грунтов, почв, шламов и т.д.) от нефти и нефтепродуктов, основанная на использовании биопрепарата «Сойлекс» [1]. Основу биопрепарата «Сойлекс» составляют аэробные углеводородокисляющие непатогенные бактерии, иммобилизованные на экологически чистом инертном носителе – торфе.

Биопрепарат «Сойлекс» включает вегетативные клетки мезофильных форм бактерий, (деструктивная активность проявляется при положительных средних температурах - 18-40°C) и психрофильных форм бактерий (деструктивная активность проявляется при низких положительных температурах - 3-15°C),

что обеспечивает широкий температурный диапазон применения препарата (от 3 до 40°C).

Препарат предназначен для очистки воды, почвы, грунта от нефти и нефтепродуктов. Микробная ассоциация, входящая в его состав, обладает высокой деструктивной активностью в отношении ряда углеводородов: сырой нефти, дизельного топлива, бензинов и керосинов, а также тяжелых фракций нефти – мазута. Биопрепарат активен в широких диапазонах pH (4,5 – 8,2). Его применяют в виде сухой и жидкой форм. Сухая форма представляет собой сыпучий порошок темно-коричневого цвета без характерного запаха. Препарат упакован в полиэтиленовые пакеты (весом 600 г каждый), которые укладывают в крафт-мешки с маркировкой по ГОСТ 26498-85. Жидкая форма препарата представляет собой суспензию живых клеток микробов-деструкторов (культуральная жидкость). [2].

Разработана и успешно осваивается новая технология рекультивации почвы после аварийных разрывов нефтепроводов с помощью гумино-минерального концентрата (ГМК). Концентрат ГМК получается из продуктов переработки дешевых бурых углей и поставляется потребителям в виде водного раствора («Гумин-экстра»), геля или порошка (ТУ 2189-004-52388344-00).

На кафедре «Химическая технология и промышленная экология» Самарского государственного технического университета проведены ориентировочные расчеты стоимости рекультивации 1 гектара земельного участка с использованием различных технологий и используемых материалов:

- односезонная технология на основе концентрата ГМК;
- двухэтапная технология на основе технического и биологического этапов без использования биопрепаратов и ГМК;

- двухэтапная технология на основе технического и биологического этапов с применением обезвреженного активного ила аэротенков ;

- двухэтапная технология на основе технического и биологического этапов с применением биопрепарата «Деворойл»;

- двухэтапная технология на основе технического и биологического этапов с применением биопрепарата «Сойлекс».

В качестве исходных данных было принято, что земельный участок расположен на юге Самарской области и среднее содержание нефтепродуктов в почве составляет ≈ 5000 мг/кг. Расчетная стоимость рекультивации земельного участка с использованием различных технологий лежит в диапазоне от 141000 руб/га до 184000 руб/га.

Очевидно, что выбор технологии рекультивации почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, зависит от очень большого числа параметров и факторов, конкретизирующих природные условия, топографию участка, его почвенно-мелиоративные характеристики, концентрацию и состав компонентов-загрязнителей, и др. Оптимизация возможных технологических вариантов рекультивации почв, с целью уменьшения экономических затрат на восстановление их плодородия и передачу для нужд сельскохозяйственного оборота, представляет сложную самостоятельную задачу, решение которой зависит от новых научных и технических достижений.

Литература

1. Пат. 2319541 РФ. Способ получения сорбента/М.Д. Назарько, К.Н. Романова, В.Г. Лобанов и др.//БИПМ.-2008.-№ 8.
2. Интернет-ресурс – Официальный сайт Компании ЗАО «Полиинформ» - <http://www.polyinform.ru>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПРИ РАСЧЕТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСНОВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

*Занозина И.И., Занозин И.Ю., Спиридонова И.В., Бабинцева М.В.,
Ретина А.С.*

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: zanozinaii@svniinp.ru,

При исследовании нефти в целях определения технологических вариантов ее переработки необходимым является оценка (прогнозирование) выхода и качества потенциальной дизельной фракции (ДФ). Ограниченное время и малый объем объектов исследования обуславливают целесообразность применения расчетных методов определения основных показателей качества ДТ с использованием хроматографических данных, что рассмотрено на конкретном примере.

Образец неизвестной нефти и ДФ 180-360°C, полученная разгонкой на АРН-2, исследовались стандартизованными и хроматографическими методами с привлечением расчетных определений. Как основные характеристики качества ДТ, расчетными методами определялись следующие показатели ДФ: содержание серы, температура застывания, цетановое число (ЦЧ), температура вспышки. Содержание серы в ДФ определялось с использованием разработанной в СвНИИНП формулы: $S = 4,2271 - 5,9566 \cdot \rho_4^{20} + 1,0630 \cdot S_{\text{общ}} + 0,00094V_{180-360}$, где ρ_4^{20} – плотность нефти, г/см³ (0,8662); $S_{\text{общ}}$ – содержание серы в нефтесырье, %масс (1,65); $V_{180-360}$ – выход ДФ 180-360°C, %масс (а – 30,2 – данные разгонки на АРН-2; б – 34,8 – данные ГХ метода имитированной дистилляции(ИД). Массовая доля серы в ДФ (ГОСТ Р 51947) –

0,878%масс. Определенное содержание серы при $V_{180-360}$: а – 0,8501; б – 0,8550%масс. Метод ИД позволяет получить более точный результат при минимальном количестве исследуемой нефти.

Для расчетного определения температуры застывания ДФ были использованы данные ГХ-анализа ДФ в формуле:

$$t_{з\text{ ДФ } 180-360} = \frac{C_{\text{ДН}} \cdot t_{з\text{ ДН}} + \sum_{i=1}^n C_i \cdot t_{з\text{ i}}}{100}$$
, где $C_{\text{ДН}}$ – групповое содержание в ДФ всех углеводородов кроме н-алканов; $t_{з\text{ ДН}} = -27,9^\circ\text{C}$ (определено как среднее значение большой базы экспериментальных данных); C_i – содержание отдельного н-алкана в ДФ, %масс; $t_{з\text{ i}}$ – температура застывания отдельного н-алкана, $^\circ\text{C}$.

Значение температуры застывания ДФ: по ASTM D 97 минус 18°C ; расчетное минус $18,9^\circ\text{C}$.

Для расчетного определения ЦЧ выбрана формула:
$$\text{ЦЧ} = \frac{t_{\text{ср}} - 58}{0,005 \cdot \rho_4^{20}}$$
, где ρ_4^{20} – плотность ДФ, кг/м^3 ; $t_{\text{ср}} = \frac{t_{\text{НК}} + t_{\text{КК}}}{2}$, где $t_{\text{НК}}$ и $t_{\text{КК}}$ – температуры начала и конца кипения, соответственно. ЦЧ определенное стандартизованным методом составляет 51. $t_{\text{ср}}$: по данным разгонки $265,5^\circ\text{C}$ (а), по данным ГХ-анализа 272°C (б).

Расчетное определение ЦЧ: а – 49,6; б – 51,3.

Расчетное определение температуры вспышки – $T_{\text{всп}} = 0,675 \cdot \text{ЦЧ} + 30,8$; при ЦЧ = 51,3 $T_{\text{всп}} = 65^\circ\text{C}$.

Таким образом, на конкретном примере показана возможность применения ускоренных расчетных методов определения основных показателей качества ДТ, с использованием данных, полученными хроматографическими методами, что сокращает время исследования, освобождает от использования специальной аппаратуры и позволяет ограничиться выделением порядка 30-50мл ДФ $180-360^\circ\text{C}$ из небольшого объема нефти.

УДК 662.75

**БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ ПО МЕТОДУ
ФИШЕРА-ТРОПША**

*Зубков И.Н., Сардарян Р.А., Яковенко Р.Е., Якуба Э.С.
Фаддеев Н.А.*

Южно-российский государственный политехнический университет
(НПИ) им. М.И. Платова
346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
e-mail: 71650021.qwe@mail.ru

Основным источником моторных топлив является природная нефть, но её запасы ограничены. В последнее время пристальное внимание уделяют технологиям GTL, которые позволяют получать жидкое углеводородное топливо из других ресурсов (природный, попутный нефтяной, сланцевый и другие газы, уголь, биомасса) [1]. Целью настоящей работы является разработка бифункционального катализатора прямого получения жидких углеводородов из CO и H₂.

Приготовление композитного катализатора осуществляли путем смешения порошков катализатора синтеза длинноцепочечных углеводородов Co/SiO₂ и цеолита HZSM-5. В качестве связующего использовали бемит марки ТН 80 производства компании Sasol.

Методика приготовления катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ подробно описана в работе [2]. Готовый Co-Al₂O₃/SiO₂ катализатор измельчали, а затем смешивали с порошками цеолита и бемита в соотношении 1:1:1. Для пластификации в смесь порошков добавляли водно-спиртовой раствор триэтиленгликоля и азотной кислоты и перемешивали до пастообразного состояния. Гранулы композитного катализатора получали методом экструзии, сушили и подвергали термообработке от 80 до 350 °С.

Содержание кобальта в катализаторе составляет 7,2 %. Данный катализатор характеризуется достаточно высокой прочностью на раздавливание (1,8 МПа), высокой удельной поверхностью (246 м²/г).

Композитный катализатор активен в прямом синтезе жидких углеводородов C₅₊ по методу Фишера-Тропша. На данном катализаторе достигается большая глубина переработки синтез-газа с производительностью по углеводородам C₅₊ 106 кг/(м³·ч).

Жидкие продукты C₅₊, полученные в результате балансовых опытов (продолжительность 400 ч.), подвергнуты фракционной разгонке. Состав синтетической нефти, полученной на композитном катализаторе, состоит в основном из бензиновой (58,2 % мас., t_{кип.} до 180 °С) и дизельной (35,1 % мас., t_{кип.} от 180 °С до 330 °С) фракций.

Продукты бензиновой фракции состоят из n- и изо-алканов, олефинов. Октановое число – 92. Дизельная фракция состоит в основном из алканов n- и изо-строения. Цетановое число дизельной фракций – 48.

Синтезированный композитный катализатор может быть использован в промышленности с целью получения синтетических жидких топлив.

Литература

1. Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. №10. С. 2371-2376.
2. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Бакун В.Г., Земляков Н.Д. Синтез высокомолекулярных углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовом катализаторе // Катализ в промышленности. 2014. №4. С. 27-32.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СТИМУЛИРОВАННОЙ
МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ РЕАКЦИИ
АЦИЛИРОВАНИЯ ДИЭТИЛАМИНА М-ТОЛУИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ
Zn-B-P/ γ -Al₂O₃/Al- КАТАЛИЗАТОРА**

*Зульфугарова С.М., Мурадова П.А., Каишай А.М., Аскерова А.И.,
Алескерова З.Ф., Оруджева Ф.А.*

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева
НАН Азербайджана

AZ114, Баку, пр-т Г. Джавида, 113, Азербайджан
e-mail: zsm07@mail.ru

Воздействие на реакционные системы электромагнитного поля СВЧ диапазона, характеризующееся, в сравнении с традиционными методами термической активации, такими преимуществами, как значительное ускорение превращений, а также равномерное, практически мгновенное пространственное распределение температуры в нагреваемом объекте, при существенно меньших энергетических затратах, является весьма перспективным способом стимулирования каталитических процессов. В работе [1] нами была установлена принципиальная возможность осуществления, стимулированной микроволновым излучением реакции ацилирования диэтиламина м-толуиловой кислотой в присутствии поглощающего СВЧ излучение Zn-B-P/Al₂O₃/Al- катализатора.

Эксперименты по превращению м-толуиловой кислоты и диэтиламина проводились в проточном реакторе на установке, сконструированной на базе многомодульной микроволновой печи марки EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 23л.

С целью определения функциональной зависимости наблюдаемых значений скоростей превращения м-толуиловой кислоты и диэтиламина, а также накопления продуктов реакции в стационарных условиях от парциального давления реагентов, были

проведены исследования при варьировании мощности СВЧ излучения в интервале 200-1000 ватт, условного времени контакта в диапазоне 2.0 – 10.0 с., в области температур 250 – 450⁰С и мольных соотношений $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}:\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2:\text{H}_2\text{O} = 1:2\text{-}4:2\text{-}3$.

Установлена параллельно-последовательная схема образования целевого (N,N-диэтиламид м-толуиловой кислоты) и побочных продуктов реакции и предложена кинетическая модель наблюдаемых превращений. С применением оптимизационных программ для процессов химической технологии произведен расчет кинетических параметров суммарного и частных превращений м-толуиловой кислоты и диэтиламина.

Литература

1. P.A.Muradova, V.F.Tretyakov, S.M.Zulfugarova, R.M.Talishinskiy, Yu.N. Litvishkov. Synthesis of Zn-B-P/Al/Al₂O₃-Acylation Catalyst Diethylamino M-Toluic Acid under Exposure to Radiation of Microwave Range. International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS) ISSN: 2394-3661, Volume-2, Issue-12, December 2015.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

*Имаева Л.Р., Голик К.С., Хамзин Ю.А., Ибрагимов А.А.,
Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н.*

Уфимский государственный нефтяной технический
университет

450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1

e-mail: Liliyaimaeva@rambler.ru

Кислотные ионные жидкости являются альтернативными каталитическими системами по отношению к традиционным гомогенным и гетерогенным катализаторам, которые применяются в процессах переработки легкого углеводородного сырья с получением компонентов топлив и ценных нефтехимических продуктов.

Исследовано влияние температуры на показатели реакции алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией в присутствии катализатора хлоралюминатной ионной жидкости 1-метил-3-бутилимидазолий хлорид - хлорид алюминия на выход изоалканов.

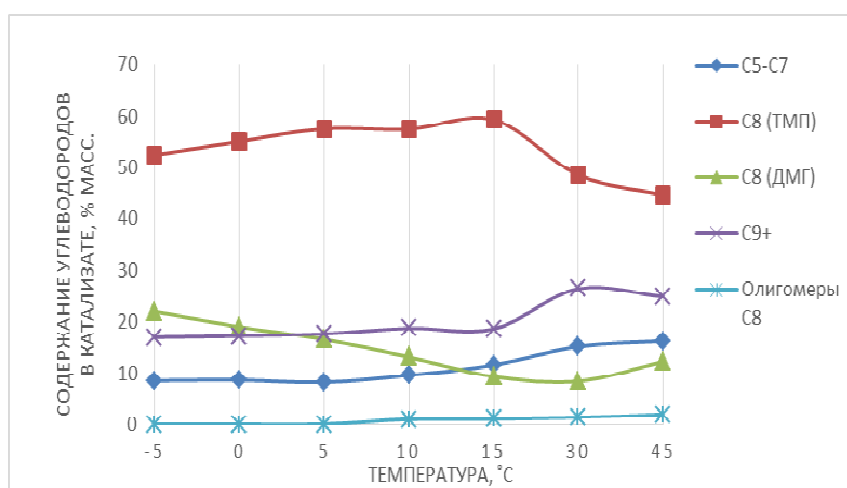


Рисунок 1 – Углеводородный состав алкилата в зависимости от температуры проведения реакции

Содержание изомеров триметилпентана характеризуется экстремальной зависимостью, максимум наблюдается при температуре 15°C и составляет 59,3 % масс. Низкий выход изомеров триметилпентана в области температур -5 – 0°C, вероятнее всего, связан с недостаточно высокой каталитической активностью ионной жидкости и с диффузионными ограничениями в реакционной массе.

Повышение температуры более 15°C способствует с одной стороны снижению концентрации целевых изомеров октана до 48,5 % масс., с другой стороны увеличению содержания высокомолекулярных углеводородов C₉+ с 18,7 до 24,9 % масс. Вероятнее всего при температурах более 15°C, образующиеся целевые продукты вступают с более высокой скоростью в реакции олигомеризации с образованием разветвленных углеводородов C₉-C₁₆.

В результате исследований определена температура реакции - 15°C, при которой ионная жидкость проявляет высокую активность и селективность в отношении целевых реакций, что оказывает благоприятное влияние на качество алкилата.

УДК 66.011

**АНАЛИЗ ВАРИАНТОВ И ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ КОЛОННЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ
УСТАНОВКИ ГИДРОКОНВЕРСИИ ГУДРОНА ОАО
«ТАНЕКО»**

Инсапова А.Р., Тимофеева Н.А.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский пр-т, 65
e-mail: insapova.aliya@mail.ru

Нефтеперерабатывающая промышленность России сталкивается в настоящее время с рядом серьезных проблем, среди которых наиболее важными являются:

- низкая глубина переработки нефти в сравнении с нефтеперерабатывающими заводами развитых стран;
- недостаточно высокое качество основных видов нефтепродуктов.

Без освоения новых деструктивных процессов переработки нефти, прежде всего – каталитического крекинга и гидрокрекинга – проблема углубления переработки нефти не может быть решена. В рамках реализации программы по увеличению глубины переработки нефти к 2020 году, актуальными становятся проектные работы, связанные с разработкой новых эффективных технологий и каталитических систем для гидрогенизационной переработки природных битумов, сверхтяжелых нефтей и нефтяных остатков, представляющие собой сложную нефтяную дисперсную систему. Важнейшую роль в модернизации нефтепереработки играют новые проектные работы, например, как гидроконверсия гудрона в АО «Танеко» 50 тыс. т/г (ИНХС РАН).

Назначение процесса гидроконверсии является повышение эффективности НПЗ путем переработки битуминозной нефти и получение дизельного топлива соответствующего современным требованиям. В процессе гидроконверсии важность рабочих

условий катализатора и реактора, а также конструкция внутренних устройств реактора для достижения высокого выхода качественных продуктов хорошо известна. Однако, на сегодняшний день мало внимания уделяется узлу фракционирования установки гидроконверсии.

Процесс фракционирования продуктов гидроконверсии представляет собой сложный объект проектирования, управления и эксплуатации в силу многокомпонентности разделяемой смеси. Автоматизация процесса ректификации – это сложная инженерная задача вследствие большого числа регулируемых параметров, их взаимной связи, сложной и недостаточно изученной динамики процесса. Многочисленность возможных путей решения этой задачи привела к созданию десятков вариантов схем регулирования. Исходя из этого, актуальность работы обусловлена в необходимости рационального подхода в разработке контуров управления для оптимальной и безопасной эксплуатации колонны фракционирования. Основными задачами данной работы являются расчет колонны фракционирования с использованием ПО в статике, с помощью динамической модели оценить «чувствительность» колонны фракционирования к различным возмущающим факторам и обработка полученных результатов.

В работе рассмотрены контуры управления колонны фракционирования установки гидроконверсии гудрона ОАО «Танеко». В среде Aspen HYSYS была собрана модель узла сепарации и узла фракционирования.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ
ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА РЕАКТОРНОГО БЛОКА
УСТАНОВКИ ГИДРОКРЕКИНГА ОАО «ТАНЕКО»**

Исмаилов Э.Г.

(научные руководители – Зуйков А.В., Тимофеева Н.А.)

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: 94-Emin@mail.ru

Температурный режим реакторного блока – ключевой параметр для управления выходом продуктов и их качеством в процессе эксплуатации установки. Температурный режим меняется пропорционально снижению активности катализатора и разность температур потока на входе в реактор, в конце и начале рабочего цикла может достигать 60 °С. Учитывая, что суммарный тепловой эффект реакций в процессе гидрокрекинга положительный, то поддержание требуемого значения температуры обеспечивается за счет рекуперации избыточного тепла от потоков на выходе из реакторов.

Проведенный анализ фактического режима эксплуатации межреакторного рекуперативного теплообменника установки гидрокрекинга позволяет характеризовать его как нестабильный, что в итоге выражается колебаниями температуры потока на входе во второй реактор. Анализ системы позволил установить, что нестабильность режима работы теплообменника обусловлена двумя ключевыми факторами:

- колебаниями тепловой нагрузки по охлаждаемому потоку из первого реактора;
- колебаниями расхода нагреваемого потока перед теплообменником.

В данной работе был выполнен комплексный анализ регулирования теплового баланса реакторного блока с подбором технологического режима, с учетом взаимосвязанности с другим технологическим оборудованием и аппаратами, а также представлен метод совершенствования системы регулирования для стабилизации температурного режима. Данный метод основан на изменении соотношения охлаждаемого и нагреваемого потоков на поверхности контакта и, как следствие, на изменении среднего температурного напора.

СОЗДАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ БИОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРФИРИНА И СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Исмаилова А.Б.^{1,2,3}, Жунусбекова Н.М.², Батырбеков Е.О.³.

Loca D.⁴

¹Казахская головная архитектурно-строительная академия
e-mail: i-smile@list.ru

²Казахский Национальный Исследовательский Технический
Университет им. К. Сатпаева
e-mail: znazym@mail.ru

³Институт Химических Наук им. А.Б.Бектурова,
КазНИТУ им. К. Сатпаева
Алматы, Казахстан
e-mail: erkeshbatyrbekov@mail.ru

⁴Cimdins Riga Centre for Biomaterial Innovation and Development
Riga, Latvia

Введение

Данная работа посвящена изучению каталитических свойств модельных биокатализаторов на основе взаимопроникающих сеток (ВПС), содержащих природные и синтетические полимеры в своем составе и порфиринов в реакции окисления щавелевой кислоты. Известно, что нефть представляет собой сложную смесь из органических соединений, каждый из которых раскрывает тайны его происхождения, погребения в осадочных породах и химического видоизменения. Порфирин является одним из химических соединений, которое обнаруживается в неочищенной нефти, а также в растениях и в крови. Порфирины – макроциклы, обладающие особой многоконтурной ароматической структурой, способные к образованию сверхпрочных внутрикомплексных соединений практически со всеми металлами периодической системы и к сверхкоординации. Указанные свойства позволяют решать многие научные проблемы, в частности были рассмотрены перспективы развития с помощью порфиринов теории строения молекул, внутримолекулярной энергетики, теории строения растворов, теории ферментативного катализа и т.д. [1].

Основные результаты

Создание иммобилизованных катализаторов с активными центрами, имеющими известное строение и окружение, позволяет лучше понимать механизмы каталитических превращений, осуществлять научно обоснованный выбор катализаторов и прогнозировать каталитический эффект. При этом иммобилизованные катализаторы должны быть устойчивыми, обладать воспроизводимостью функциональных свойств, достаточно удобно отделяться от продуктов реакции. Создание иммобилизованных катализаторов преследует две цели, важные в теоретическом и практическом отношении - это получение устойчивых катализаторов с оптимальными активностью, селективностью и воспроизводимостью свойств и хорошо отделяющихся от продуктов реакции, а также получение катализаторов с активными центрами, имеющими известное строение и окружение.

Обсуждение результатов

В технологическом плане закрепленные на полимерном носителе порфирины имеют важное преимущество, обусловленное возможностью выделения иммобилизата из реакционной смеси различными методами, снижением токсичности низкомолекулярного соединения. Для иммобилизации порфиринов в работе были синтезированы взаимопроникающие сетки на основе агар-агар и полиэтиленimina. С целью оценки каталитического действия полученных композитов была проведена модельная каталитическая реакция окисления щавелевой кислоты. Сравнение каталитической активности полимерпорфиринов в реакции окисления показало сильную зависимость от природы входящего в них металла. Показано, что наиболее активным модельным биокатализатором оказался полимерный комплекс ВПС–кобальтпорфирин при $\tau=10$ минут $v=0,089$ мл/мин.

Литература

[1] Botabekova T.K, Kramorenko J.S., Stepanova I.S., Esimova A.A., Zhunusbekova N.M.: Experimental investigation of phaeophytin activity as photosensitizer. Materials of the scientific congress of ophthalmologists «Pressing questions of clinic, diagnostics and treatment of eye illnesses», 281-284, (2008).

**ВЛИЯНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА
ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА, НАНЕСЕННОГО НА ЗОЛЬНЫЕ
МИКРОСФЕРЫ, НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА
ГЕРМАНИЯ ВОДОРОДОМ**

Кадомцева А.В., Воротынцев А.В., Воротынцев В.М.

Нижегородский государственный технический университет

им. Р.Е. Алексеева

603950, Н. Новгород, ул. Минина, 24

e-mail: alena-kad@rambler.ru

В настоящее время германий находит широкое применение в микро- и нанoeлектронике, фотовольтаике, а также в современной полупроводниковой промышленности. В настоящее время существует несколько технологий получения германия, но практически все методы получения германия имеют ряд существенных недостатков. Основное внимание в работе было уделено созданию высокоселективных и механически прочных катализаторов, устойчивых к действию тетрахлорида германия и хлористого водорода. Ввиду того, что нанодисперсные металлические частицы часто являются нестабильными и склонны к агломерации при высоких температурах, катализаторы на основе меди и вольфрама были нанесены на инертные носители.

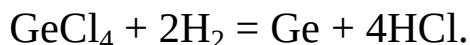
В качестве носителя катализатора из вольфрама использовались зольные микросферы специально отобранной фракции 112–125 мкм и фракции 100–160 мкм. В качестве исходного металлоорганического соединения вольфрама использовали гексакарбонил вольфрама $W(CO)_6$, очищенный сублимацией в вакууме.

По данным рентгенофазового анализа, установлено, что в интервале углов 2θ от 36 до 40 градусов на дифрактограмме наблюдается размытый уширенный пик, отнесенный к аморфной фазе вольфрама.

В результате анализа хромато-масс спектрометрическим методом были получены хроматограммы продуктов реакции и проведена их качественная идентификация по



библиотекам масс спектров. Было показано, что основной реакцией протекающей при восстановлении тетрахлорида германия водородом до германия и хлористого водорода



С целью установления отсутствия диффузионных ограничений тетрахлорида германия к поверхности катализатора восстановление водородом было проведено при различных скоростях потока.

Логарифмические зависимости скорости реакции от концентрации, описываются уравнением:

$$\ln V_0 = (4,05 \pm 1,22) - (0,16 \pm 0,05) \cdot \ln C,$$

где V_0 – скорость химической реакции, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; C – текущая концентрация тетрахлорида германия, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Как видно из уравнения, восстановление тетрахлорида германия водородом описывается уравнениями нулевого порядка, что свидетельствует о высокой адсорбции реагирующих веществ на катализаторе.

В результате обработки полученных данных методом наименьших квадратов были получены уравнения для определения константы скорости каталитического восстановления тетрахлорида германия водородом: $\ln k = (3,3 \pm 0,9) + (3,9 \pm 1,2) \cdot 10^3/T$

Кажущиеся энергия активации восстановления тетрахлорида германия водородом в присутствии W/3М составила $32,3 \pm 9,7$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что на $16,2$ $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ меньше, чем без катализатора.

Таким образом, был разработан каталитический метод восстановления тетрахлорида германия водородом, позволяющий снизить температуру процесса и сократить количество стадий получения германия. Разработаны процессы получения катализатора на основе вольфрама, нанесенного на зольные микросферы. Найдены эффективная энергия активации.

Благодарности

Работы по изучению кинетических характеристик выполнены в рамках проекта поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований (16-38-00876 мол_а).

**ПЕРСПЕКТИВЫ РАЦИОНАЛЬНОГО
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ КАК
ИСТОЧНИКА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ
ТОПЛИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ**

Казакова Е.Ю., Кожевникова Ю.В., Чернышева Е.А.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: katerinochka1225@yandex.ru

Основой мирового топливного баланса, на сегодняшний день, является нефть и продукты ее переработки, однако сложившаяся экономическая и экологическая ситуация на топливно-энергетической арене требует пересмотра способов использования существующих энергетических источников, а также поиска новых альтернативных компонентов топливно-энергетического комплекса. Так, основным перспективным и доступным составляющим компонентом новой мировой базы энергетики может стать растительное сырье (биомасса). Биомасса – это отходы деревообрабатывающих и деревоперерабатывающих предприятий, отходы сельскохозяйственного комплекса, а также торфяные отложения.

Для выявления возможной перспективы использования растительного сырья в качестве энергетически ценного источника был выбран процесс медленного пиролиза. Пиролизу подвергались отходы деревообрабатывающей и деревоперерабатывающей промышленности (кленовые листья, сосновые и еловые шишки, и опилки различных пород древесины), торфяные отложения. Исследования проходили на опытной лабораторной установке, на которую сырье поступало с различными физико-химическими параметрами. Были исследованы торфяные отложения трех различных фракций: 1-2,5мм, 2,5-3,5мм, 3,5-5мм, а также

древесные отходы фракций: 1-25 мм (стружки и опилки), 25-35 мм (щепа крупная), 5-15 мм (щепа мелкая). Влажность сырья поддерживалась на уровне 8-10% масс.

В ходе исследований было установлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками сырья, природой его происхождения с выходами и качеством биопродуктов. В зависимости от сырья время процесса пиролиза составляет: 2 – 2,5 часа, температура процесса варьируется в пределах – 470 - 500°C, скорость нагрева сырья равна 3,5-5°C/мин. Составленные материальные балансы для каждого вида сырья, показали высокий выход жидкого биопродукта при использовании: кленовых листьев – 43,3% масс., сосновые шишки – 44,1% масс., торф – 63,5% масс., древесные опилки – 37,56% масс. Для продукта торфяного происхождения, имеющего максимальный выход жидкого пиролизата, определен фракционный состав: содержание бензиновой фракции (н.к.-180°C) – 15%масс., дизельной фракции (180-350°C) – 48%масс., вакуумного газойля (350-590°C) – 57%масс.

Для жидкого продукта полученного в результате пиролиза древесных отходов (фракционный состав: н.к. - 120°C - 75,34%масс., 120-560°C - 24,66%масс.) установлена возможность использования биопродукта в качестве компонента котельного топлива. Физико-химические свойства товарного мазута после введения до 10 % биопродукта соответствуют требованиям ГОСТ 10585-99.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о целесообразности использования широкого ассортимента растительного сырья в качестве перспективного альтернативного компонента топливно-энергетического комплекса.

УДК 665.7.03

ВОЗМОЖНОСТИ РАСШИРЕНИЯ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДОГО ПАРАФИНА МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Карпенко О.В., Грушова Е.И.

Белорусский государственный технологический университет
220006, Минск, ул. Свердлова, 13А, Республика Беларусь
e-mail: skibutt_ola@yahoo.com

Парафин широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Наиболее крупным потребителем парафинов является нефтехимическая промышленность, где они используются как сырье для основного органического синтеза. Широко используется парафин в деревообработке для гидрофобизации древесины, в производстве свечей, в пищевой промышленности, медицине и косметике.

Выделение твердых парафинов методом статической кристаллизации не ново, однако, в настоящее время становится очень актуальным в связи с тем, что обеспечивает снижение энергетических и материальных затрат, не требует применения в технологии полярных растворителей, отсутствуют дорогостоящие узлы фильтрации и центрифугирования продукта, экологически безопасно. Процесс статической кристаллизации состоит из трех последовательно повторяющихся стадий: получение отека (стадия 1); переработка сырья (стадия 2); получение продукта (стадия 3). Каждая стадия состоит из фаз кристаллизации, частичного плавления и полного плавления, в течение которых температура теплоносителя изменяется по заданной зависимости «температура-время».

На данный момент сырьевая база для данного метода получения твердых парафинов ограничена гачем, имеющим низкую вязкость и содержащего не более 20% углеводородов C_{35+}

нормального и изостроения. В противном случае, процесс обезмасливания гачей с высокой вязкостью и содержанием углеводородов C_{35+} нормального и изостроения более 20% получается затянут во времени и экономически нецелесообразен.

Объектом исследования являлся высококипящий гач, полученный в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк, РБ) при депарафинизации рафинатов селективной очистки масляных фракций. В качестве технологического приема, позволяющего расширить сырьевую базу для производства твердого парафина было предложено ввести в качестве разбавителя для высококипящего гача масляный отек, полученный при обезмасливании низкокипящих гачей, в количестве 10%.

Процесс обезмасливания высококипящего гача и его смеси с масляным отеком проводили по одной из стадий процесса статической кристаллизации – стадии переработки сырья. Введение масляного отека низкокипящего гача в количестве 10% позволило уменьшить время стадии переработки сырья на 2 часа в сравнении с переработкой высококипящего гача без добавки, а также снизить температуру фазы выделения отеков на 1°C . Массовая доля масла в расплаве при обезмасливании высококипящего гача с добавкой масляного отека на 0,5% ниже, чем в аналогичном эксперименте без добавки. Содержание высококипящих углеводородов C_{35+} в расплаве при обезмасливании высококипящего гача с добавкой масляного отека на 2,5% ниже, что должно положительно отразиться на последующей стадии получения твердого парафина.

В данной работе установлено, что введение в качестве добавки к высококипящему гачу масляного отека низкокипящего гача в количестве 10% позволяет уменьшить время и температуру ведения процесса не ухудшая качества получаемого расплава.

УДК 665.64.097.3

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ РИФОРМАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНА КЛАССА 5

*Кирьянов Д.И.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Белопухов Е.А.^{1,2},
Шкуренок В.А.¹, Белый А.С.^{1,2}*

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский государственный технический университет,
644050, Омск, пр. Мира, 11
e-mail: eugebel@ihcp.oscsbras.ru

Товарный автобензин – один из основных продуктов переработки нефти (~ 25 % на нефть), при этом по прогнозу ОПЕК [1] в ближайшие 20 лет спрос на бензин будет расти с темпом около 1 % в год за счет увеличения парка легковых автомобилей, прежде всего, в Китае и Индии. Мировое производство автобензина в настоящее время составляет приблизительно 23 млн. бар./сутки или 1000 млн. тонн/год. Ведущие производители: США – 400 млн. тонн/год, Европейский Союз – 130 млн., Китай – 100 млн., Япония – 41 млн. и Россия – 39 млн. тонн/год.

По данным [2] среднее октановое число европейского бензина составляет 94,8 (ИМ), при этом количество бензина с ИОЧ 91 составляет 8 % , с ИОЧ 95 – 87,6 %, с ИОЧ 98 – 4,4 %. В Японии доля стандартного автобензина с ИОЧ 90 составляет 84,5 %, остальное – 15,5 % – бензины высшего сорта с ИОЧ 100. В России доля бензина АИ-80 составляет 5 %, АИ-92 – 65 %, АИ-95 – 29 %, АИ-98 – 1 %, а среднее октановое число 92,5 (ИМ). По прогнозу [3] к 2020 году спрос на АИ-95 увеличится в 2 раза и достигнет 60 % от всего потребляемого бензина. Таким образом, существует необходимость увеличения октанового числа риформата при ограничении содержания в нем ароматических углеводородов, в том числе, бензола.

В рамках решения данной проблемы ИППУ СО РАН предлагает новый процесс «Экоформинг-2»[™], сущность которого заключается в проведении процесса риформинга на традиционной установке по технологии с неподвижным слоем катализатора с использованием специального кислотного катализатора. Далее из риформата выделяют низкооктановую бензол-гептановую фракцию, которую облагораживают с увеличением октанового числа на 20-25 пунктов. В результате появляется возможность производства автобензинов АИ-95 на основе только двух компонентов – изомеризата (25-35 %) и риформата (65-75 %).

Литература

1. OPEC World Oil Outlook 2013, Vienna, P.180
2. Нефтегазовые технологии 2015, № 3, с.78-80
3. Мир нефтепродуктов, 2011, №4, с.37

УДК 544.47, 544.45

**ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ЛЕТУЧИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ И ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С
НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ**

Ковалев Е.В., Сукнёв А.П., Бальжиниматов Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5

e-mail: kovalev@catalysis.ru

Наиболее эффективные способы очистки вредных газовых выбросов в атмосферу основаны на использовании каталитических процессов позволяющих в относительно мягких условиях эффективно конвертировать токсичные вещества в безвредные CO_2 , H_2O . Традиционные катализаторы дожигания на основе нанесенных благородных металлов (0.2-0.6%мас) обладают рядом недостатков, таких как недостаточная селективность в глубоком окислении, термическая устойчивость к спеканию и к каталитическим ядам, а также высокая их стоимость.

Авторами разработан эффективный платиновый катализатор на основе цирконий-силикатных стекловолокон, содержащий чрезвычайно низкое содержание платины (0.01-0.02 %мас). Высокая активность в реакциях дожигания летучих органических и хлорорганических веществ, а также устойчивость к агрессивным средам и температуре обусловлена высокодисперсными 1 нм Pt частицами, локализованными в объеме стекломатрицы. На примере реакции глубокого окисления пропана показано, что удельная скорость реакции на стекловолоконистых платиновых катализаторах на 1-2 порядка выше по сравнению с катализаторами на основе оксидных носителей, несмотря на то, что содержание платины в них в десятки раз больше.

Стекловолоконистые катализаторы показали высокую активность и стабильность в окислительной деструкции таких хлорорганических соединений как моноклорбензол, н-бутилхлорид и 1,2-дихлорэтан. Важно отметить, что в продуктах реакции отсутствуют такие опасные соединения как хлористый водород и фосген.

Особый интерес представляет очистка газов от диоксинов, поскольку они являются одними из наиболее опасных хлорорганических соединений. Требования по их остаточному содержанию составляют десятые доли от миллиардных долей (ppb). Стекловолоконистые Pt-содержащие катализаторы были успешно испытаны в реакции окислительной деструкции диоксинов на сертифицированной установке в Лаборатории Агентства по защите окружающей среды (США). В ходе испытаний конверсия 1,2,3,4-TeCDD (наиболее трудноразлагаемый диоксин) достигала 95%. Остаточное содержание диоксина не превышало 0.4 ppb, при этом не наблюдалось образования вторичных токсичных продуктов.

Стекловолоконистый катализатор с низким содержанием платины (0.01%мас) более 3 лет успешно эксплуатируется на ПАО «Нижнекамскнефтехим» в дожиге летучих органических соединений в отходящих газах завода СКИ, обеспечивая степень очистки не менее 99.99%.

УДК 66.074, 66.081, 661.183.124

ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ H_2S И CO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОВЛОКНИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

Ковалев Е.В., Сукнёв А.П., Бальжиниматов Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5
e-mail: kovalev@catalysis.ru

В качестве примесей в природном газе присутствуют различные соединения, в том числе углекислый газ и сероводород. В зависимости от месторождения их содержание в газе изменяется от долей до десятков процентов. Сероводород в присутствии воды вызывает химическую коррозию металлов, к тому же он является ядовитым веществом, поэтому его количество в газе жестко регламентируется. Так, концентрация сероводорода в природном газе, подаваемом в магистральные трубопроводы не должна превышать 5 мг/нм^3 . Присутствие же диоксида углерода в газе существенно снижает его энергетическую ценность.

Адсорбция является одним из наиболее распространенных методов очистки газового потока от H_2S и CO_2 . Современные адсорбенты обладают высокой емкостью и селективностью по отношению к кислым газам. Для очистки используют такие сорбенты, как активированные угли, цеолиты, мезопористые силикагели и их модификации щелочными металлами и оксидами металлов (Zn, Cu, Fe). Однако регенерация таких адсорбентов требует высоких температур, что приводит к спеканию частиц, образованию неактивных сульфатов и, как следствие, снижению адсорбционной емкости. Более перспективны для тонкой очистки от кислых газов мезопористые материалы, функционализированные аминами. Регенерация таких адсорбентов протекает при

относительно невысоких температурах, что позволяет существенно снизить операционные энергозатраты.

В данной работе в качестве адсорбентов представлены силикатные стекловолоконистые материалы, модифицированные азотными основаниями. Модификация проводится в гидротермальных условиях в присутствии четвертичных аммонийных оснований или аммиака. В результате на поверхности стекловолокон образуется тонкий (200-400 нм) гелеобразный слой новой фазы, характеризующейся меньшей плотностью и вязкостью. Исследование адсорбентов методами ЯМР, ИКС сканирующей и электронной микроскопии показало, что, в этом слое локализуются четвертичные аммонийные катионы, связанные с кислородом стекломатрицы. Емкость адсорбентов по H_2S и CO_2 достигает 2%мас и определяется количеством четвертичных аммонийных катионов.

Регенерация адсорбентов осуществляется в мягких условиях: при комнатной температуре в присутствии паров воды. Стекловолоконистые адсорбенты весьма устойчивы к температуре и проявили высокую стабильность в ходе длительных адсорбционно-десорбционных циклов.

УДК 665.637.86

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА ПРОЦЕСС
ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ПРИРОДНОГО БИТУМА**

Ковалева Ю.Н., Бобровский Е.С.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: 19zuzu@gmail.com

В общем балансе добываемого нефтяного сырья наблюдается существенное увеличение доли высоковязких нефтей (ВВН) и природных битумов (ПБ). Переработка подобных нефтей может быть связана с процессом их предварительной деасфальтизации, интенсификация которого представляет научный и практический интерес. В данной работе исследуются свойства асфальтенов, выделенных различными растворителями из природного битума Ново-Елховского месторождения (Республика Татарстан). Цель работы – подобрать растворитель для выделения наиболее ароматичных и наиболее склонных к флокуляции асфальтенов из ВВН и ПБ.

В качестве осадителей использовались следующие растворители: н-гептан, н-гептан-толуол, н-гептан-гептен, н-гептан-изооктан, добавляемые в пятикратном избытке (мас.).

Для анализа эффективности растворителей в процессе деасфальтизации использован метод ИК-спектроскопии. При сопоставлении ИК-спектров асфальтенов использованы следующие полосы поглощения: 1600 см^{-1} – характеризует присутствие в молекуле ароматических структур; 720 и 1380 см^{-1} характеризуют содержание метильных и метиленовых групп в парафиновых фрагментах. Соотношение оптических плотностей в максимумах данных полос поглощения позволило получить спектральные коэффициенты:

ароматичности	$C_{\text{аром}} = D_{1600}/D_{720}$;
---------------	--

алифатичности $C_{\text{алиф}} = (D_{720} + D_{1380}) / D_{1600}$;

разветвленности $C_{\text{разв}} = D_{720} / D_{1380}$.

Результаты анализа асфальтенов методом ИК-спектроскопии представлены в таблице 1.

Таблица 1.

	н-Гептан	н-Гептан – н-гептен	н-Гептан – толуол	н-Гептан – изооктан
$C_{\text{аром}}$	1,74	1,64	1,56	1,55
$C_{\text{алиф}}$	1,82	1,83	1,86	1,85
$C_{\text{разв}}$	0,45	0,50	0,52	0,53

Для изучения устойчивости выделенных асфальтенов к выпадению использован метод определения точки onset. Для этого образцы были разделены на более узкие фракции: А1 и А2. Наиболее склонными к выпадению оказались асфальтены А1, так как они имеют строение молекул типа «континент». А2, имеющие строение «архипелаг», являются более устойчивыми.

Таким образом, в данном ряду растворителей н-гептан наиболее эффективно осаждает преимущественно высокоароматичные асфальтены, присутствие которых нежелательно как в транспортируемой, так и в перерабатываемой нефти.

**ИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ
ГИДРОДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И ГИДРИРОВАНИЯ N- И O-
СОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ
ТРИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО $\text{NiCoMoS/Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА**

Коклюхин А.С., Можяев А.В., Никульшин П.А.

Самарский государственный технический университет

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: koklyuhin@yandex.ru

Сегодня активно ведутся разработки катализаторов и технологий гидрооблагораживания углеводородного сырья на основе возобновляемых источников и нефти, с целью осуществления их на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях [1-2]. Вовлечение растительного сырья в гидропереработку может существенно ингибировать целевые реакции процесса гидроочистки. Разработка сульфидных катализаторов, обладающих высокой активностью в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) и гидродеоксигенации (ГДО), а также стабильностью в процессе совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья, является актуальной задачей. Целью работы являлось исследование ингибирования реакций ГДС и гидрирования (ГИД) N- и O-содержащими соединениями в присутствии триметаллического $\text{NiCoMoS/Al}_2\text{O}_3$ катализатора [3].

$\text{NiCoMoS/Al}_2\text{O}_3$ катализатор был синтезирован на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}$ ГПК, гидроксокарбоната никеля и лимонной кислоты [3]. В качестве образцов сравнения использовались биметаллические $\text{NiMoS/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS/Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, синтезированные на основе $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}_6$ ГПС структуры Андерсона, а также цитрата $\text{Ni}(\text{Co})$ и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Полученные образцы исследованы методами

низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Каталитические свойства исследовали в гидроочистке модельных смесей, состоящих из дибензотиофена, нафталина и ингибитора (гваякол, хинолин и додекановая кислота) и в процессе гидропереработки нефтяного сырья на лабораторной проточной установке.

Было установлено, что триметаллический $\text{NiCoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор проявляет большую активность в реакциях ГДС ДБТ и ГДО кислородсодержащих соединений и в меньшей степени подвержен эффекту ингибирования целевых реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии додекановой кислоты и хинолина, по сравнению с биметаллическими $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 15-33-20511).

Литература

1. J. Holgren and co-author // Neftegaz. Tekhnol. - 2008. - V.1. - P.78.
2. Z. Helwani, M.R. and co-author // Fuel Processing Technology. - 2009. - V.90. - P.1502-1514.
3. Mozhaev A.V., Nikulshin P.A. and co-author // Catalysis Today. 2016. - V. 271.-P. 80-90

УДК 665.64.097.3

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭКСПЛУАТАЦИИ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА
БЕНЗИНОВ ОПТИМАЛЬНОЙ ПОДАЧЕЙ ПРОМОТОРОВ В
РЕАКЦИОННУЮ ЗОНУ**

Кокшаров А.Г.^{1,2}, Фалеев С.А.², Чернякова Е.С.¹, Иванчина Э.Д.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

²КИНЕФ

187110, Кириши, шоссе Энтузиастов, 1

e-mail ied@tpu.ru

Важнейшим условием оптимальной эксплуатации бифункциональных катализаторов риформинга является сбалансированность их кислотной и металлической активности. Основными управляющими параметрами, с помощью которых можно влиять на активность катализатора, являются температура и количество подаваемых в реакторный блок промоторов – хлорорганических соединений и воды. Количество хлора на поверхности катализатора определяется термодинамическим равновесием процесса хемосорбции атомов хлора и зависит от мольного соотношения воды и хлороводорода в реакционной зоне, от температуры в слое катализатора, а также от степени дезактивации каталитической поверхности в следствие коксообразования, отравления и старения.

Опыт промышленной эксплуатации установок риформинга показал, что недостаток хлора приводит к снижению активности катализатора в важных реакциях изомеризации алканов, что негативно сказывается на качестве производимого риформата. Потеря хлора с поверхности катализатора приводит также к ускорению процесса дезактивации платиновых центров, а значит и к потере каталитической активности в реакциях дегидроциклизации

парафинов и снижению селективности процесса. Наоборот, чрезмерное количество хлора может привести к увеличению кислотной активности катализатора и, как следствие, ускорению реакции гидрокрекинга парафинов, что будет вызывать снижение селективности процесса, увеличение доли легких углеводородов в циркулирующем водородсодержащем газе и повышенный расход водорода. Нестационарная физико-химическая модель, представляющая собой систему уравнений материального и теплового балансов:

$$\begin{cases} G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^n a_j w_j \\ G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\sum_{j=1}^n (\Delta H_j a_j w_j)}{C_p \cdot \rho} \end{cases}$$

где C_i – концентрация i -го углеводорода, моль/м³; V – объем катализатора, м³; a – коэффициент дезактивации; w_j – скорость j -й реакции, моль/(м³·с); G – расход сырья, м³/ч; z – суммарный объем переработанного сырья, м³, n – количество реакций; T – температура процесса, К; ΔH_j – тепловой эффект реакции, Дж/моль; C_p – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); ρ – плотность смеси, кг/м³.

Разработка нестационарной физико-химической модели учитывающей закономерности превращения углеводородов на бифункциональных катализаторах, дает возможность решить производственные задачи, связанные с понижением энергопотребления за счет снижения кратности циркуляции водородсодержащего газа, изменения схемы потоков стабильного бензина процесса гидродепарафинизации и определения оптимальных параметров процесса гидрохлорирования.

Разработанная и программно-реализованная методика подачи хлорорганических соединений в реакторный блок обеспечивает повышение селективности целевых реакций ароматизации на 1,5–2% за счет регулирования расхода подаваемого хлора.

УДК 665.62

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПИРОЛИЗА

Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65, корп. 1

e-mail: andrekondratenko@mail.ru

Для получения низших олефинов основными сырьевыми ресурсами служат нефть и природный газ, – в зависимости от доступности и стоимости. В случае получения низших олефинов из метана возможно несколько вариантов не прямых процессов. Одним из таких является сочетание технологии Фишера-Тропша с процессом пиролиза.

В работе рассмотрена целесообразность использования в качестве сырья для пиролиза синтетической бензиновой фракции, полученной в процессе Фишера-Тропша. Были проведены эксперименты по пиролизу нефтяной и синтетической бензиновой фракций, анализ продуктов пиролиза и интенсивность коксообразования.

Исследование процесса термического пиролиза проводили в лабораторной установке проточного типа. Процесс осуществляли в стальном реакторе U-образной формы. Особенностью данного реактора является то, что он изготовлен из стали марки 08X18H10, по своему составу близкой к промышленным печам пиролиза, это позволяет получить более точные результаты.

Как показали исследования, при пиролизе синтетической бензиновой фракции выход олефинов больше, чем при пиролизе бензиновой фракции, полученной из нефти, однако при пиролизе GTL-бензиновой фракции наблюдается более интенсивное образование кокса. Коксообразование является общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза. Кокс отлагается на

внутренних стенках реактора и следующей за ним теплообменной аппаратуре.

Для снижения коксообразования в GTL-бензиновую фракцию был добавлен ингибитор – диметилсульфид (ДМС), а также была определена его оптимальная концентрация – 350 ppm. Это позволило существенно снизить выход кокса при пиролизе GTL-бензиновой фракции.

Результаты проведенных исследований показали, что по сравнению с нефтяной фракцией выход этилена при использовании GTL-фракции с ингибитором выше в среднем на 1% масс, пропилена на 3% масс.

В дальнейшем для снижения коксообразования был приготовлен и испытан комбинированный ингибитор – соединения олова в сочетании с соединениями серы. Было установлено, что данный тип ингибитора более предпочтителен для использования при пиролизе синтетической бензиновой фракции.

Таким образом, показано что при пиролизе синтетической бензиновой фракции наблюдаются повышенные выходы низших олефинов. Подобран комбинированный ингибитор и его концентрация на основе серо- и оловосодержащих соединений для пиролиза GTL-бензина, который значительно уменьшает образование кокса на стенках реактора. Это позволяет сократить расходы на регенерацию и делает целесообразным использование природного газа для получения этилена и пропилена посредством пиролиза GTL-бензиновой фракции.

УДК 66.074.376.8

ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗО- И ДИБЕНЗОТИОФЕНА В ПРОДУКТАХ СТУПЕНЧАТОГО ТЕРМОЛИЗА НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

¹*Корнеев Д.С., ¹Певнева Г.С., ²Меленевский В.Н., ¹Головко А.К.*

¹Институт химии нефти СО РАН

634055, Томск, пр-т Академический, 4

²Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т акад. Коптюга, 3

e-mail: korneev@ipc.tsc.ru

На сегодняшний день в мировой добыче и переработке нефти заметно возрастает доля тяжелых нефтей, которые содержат в своем составе обогащенные гетероэлементами и металлами вещества – асфальтены. Химическая природа асфальтенов обуславливает их склонность к агрегированию и осаждению при добыче нефти, а также избыточному образованию кокса и отравлению катализаторов в процессах нефтепереработки [1]. Путь к решению данных проблем заключается в детальном изучении свойств, состава и структурных особенностей молекул нефтяных асфальтенов. Одной из наиболее важных, но малоизученных групп асфальтеновых фрагментов являются производные бензотиофена (БТ) и дибензотиофена (ДБТ).

Целью работы является исследование состава производных бензо- и дибензотиофена в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов.

Объект исследования – асфальтены, выделенные из тяжелой ($\rho > 934 \text{ кг/м}^3$), высокосернистой ($S = 1,98 \text{ \% мас.}$) нефти Усинского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ ($26,1 \text{ \% мас.}$)

Ступенчатый термолиз асфальтенов проводился последовательно при температурах 120, 230, 370, 450, 750 °С. Процесс протекал до полного удаления летучих продуктов реакций

на каждой ступени. Температурный режим термолиза подобран на основании данных о термической стабильности асфальтенов. Летучие продукты термического разложения поступали в инжектор газового хроматографа с масс-селективным датчиком, что позволило провести анализ в режиме «on-line».

Анализ данных показал, что в процессе ступенчатого термолиза при 120 и 230 °С не обнаружены производные БТ и ДБТ, что может быть связано как с их отсутствием в продуктах деструкции, так и с тем, что температура кипения БТ ~ 220 °С, ДБТ ~ 330 °С, в связи с чем данные соединения могут отсутствовать в продуктах термолиза в газообразном состоянии. Термолиз асфальтенов при температуре 370 °С приводит к образованию следовых количеств метил- и диметилДБТ, вероятно, за счет деструкции слабых С-С_{ал} связей. В продуктах термолиза при 450 °С наблюдается широкий набор производных БТ и ДБТ, таких как С₁-, С₂-, С₃-, С₄, С₅-БТ, нафтоБТ, С₁-, С₂-ДБТ (С₁, С₂, С₃ и т. д. – количество алифатических заместителей в БТ и ДБТ). Таким образом, в процессе термолиза при 450 °С возможен распад по связям С-С_{ал}, С_{ар}-С_{ал}, С-Н_{ал}, С-Н_{ар}, а также реакция гидрирования, о чем свидетельствует наличие голоядерного ДБТ в продуктах деструкции асфальтенов. При 750 °С образуется еще более широкий набор производных БТ, тогда как разнообразие и доля гомологов ДБТ уменьшается. Такие данные показывают, что при 750 °С большинство связей в молекулах асфальтенов становятся лабильными, в связи с чем продукты разложения становятся более разнообразными и увеличивается доля веществ с меньшей молекулярной массой.

Литература

- 1 Jorge Ancheyta, James G. Speight. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. Boca Raton London New York: CRC Press. – 2007. – 346 p.

НЗМП. ЗАВОД СЕГОДНЯ. ПЕРСПЕКТИВА РАЗВИТИЯ

Корнишина Л.Е., Фомин В.Н.

Новокуйбышевский завод масел и присадок

446207, Новокуйбышевск, Осипенко, 11

e-mail: sekr_top@nzmp.rosneft.ru

Общество с ограниченной ответственностью «Новокуйбышевский завод масел присадок» образовано 01.07.1998 на базе производств масел и присадок Новокуйбышевского НПЗ. Генеральный директор: Фомин Владимир Николаевич. В состав предприятия входят 10 цехов, в т.ч. 16 технологических установок: 9 установок производства масел, 6 установок производства присадок, а также цех фасовки и вспомогательные объекты. Численность персонала составляет 1004 чел. Средний возраст – 38,6 лет. Более 50% персонала имеет высшее образование, 5 человек – научную степень. Производственная мощность предприятия составляет: 300 тыс. т/год товарных масел, 30 тыс. т/год присадок к маслам и ДТ и более 100 тыс. т/год побочной продукции. Ассортимент товарной продукции составляет около 100 наименований. Система менеджмента завода сертифицирована международным органом по сертификации TUV CERT на соответствие требованиям международных стандартов ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001, ISO 50001. Дополнительно на заводе ведутся работы по сертификации предприятия на соответствие стандарта ISO/TS 16949 (дополнительные требования автопроизводителей к СМК по ISO 9001).

На сегодняшний день в состав завода входит производство присадок, которое включает 6 технологических установок и 1 отделение.

1. Комплекс ПМС – комплекс по производству моющих сульфонатов КНД, Комплексал-30С. В состав комплекса входят установки ПМС-1 и ПМС-2. Ввод в эксплуатацию – 1965-1968 г.г.

2. Комплекс АСП – комплекс по производству салицилатных присадок Детерсол-140, Детерсол-300, сульфонатно- салицилатной присадки Комплексал-250, пакетов присадок Комплексал-150, Комплексал-7321А. В состав комплекса входят установки АСП-1, АСП-2 и АСП-3. Ввод в эксплуатацию – 1972-1973 г.г. В 2007 г. на базе АСП введен узел по приготовлению пакета присадок Комплексал-150.

3. Установка утилизации шламов. Ввод в эксплуатацию – 2002 г. Продукция: добавка к топливу Седиментал -Т, топливо нефтяное Мазут-Т.

4. Отделение по приготовлению пакетов присадок. Ввод в эксплуатацию – 1997-1999 г.г. С 2009г. на базе существующей мощности организовано производство нового вида продукции присадки противоизносной к дизельным топливам Комплексал-Эко «Д».

На предприятии продолжается реализация инвестиционной программы развития, рассчитанная на долгосрочную перспективу. Завод первым среди российских предприятий по производству смазочных материалов внедряет ведущие технологии гидрооблагораживания рафинатов (RHC/RHT) и изодепарафинизации масел (IDW) ведущих лицензиаров отрасли.

Модернизация производства позволит значительно увеличить его эффективность, расширить ассортимент продукции, в том числе в рамках импортозамещения. Инвестиционная программа также направлена на устойчивое снижение негативного воздействия на окружающую среду.

Установка RHC/RHT предназначена для гидрокаталитической конверсии рафинатов селективной очистки с целью получения масел группы II по классификации API. Цель проекта: организация производства высококачественных базовых масел II группы по классификации API в интеграции с сольвентными технологиями. Мощность – 333 тыс. т/год, (по сырью). Планируемый срок ввода – июль 2018 года. Лицензиар – компания «Exxon Mobil Research and Engineering». Генпроектировщик: ПАО «СНХП».

Установка IDW предназначена для каталитической изодепарафинизации масляных фракций с целью снижения температуры застывания и получения масел высших групп по классификации API. Цель проекта: увеличить общий объем производства масел более 400 тыс. т в год за счет использования в качестве сырья как гидрогенизаторов установки гидроконверсии RHC/RHT, так и остатка топливного ГК с ОАО «НК НПЗ» в количестве до 200 тыс. т в год, обеспечить выпуск высокоиндексных базовых масел групп II и III по API. Мощность – 480 тыс. т/год, (по сырью) к 2021 г. Лицензиар – компания «Chevron LG». Генпроектировщик: ПАО «Самаранефтехимпроект».

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ БЛОКА ТЕПЛООБМЕНА
СЕКЦИИ ГИДРООЧИСТКИ УСТАНОВКИ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА
ООО «ЛУКОЙЛ-ВОЛГОГРАДНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА»**

Коробейников А.В., Стахив В.И., Есин Е.В.
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский пр-т, 65, корп. 1
e-mail: korobeynikov.av@bk.ru

Существует множество факторов, которые способны уменьшить время работы трубчатой печи и при определенных условиях вызвать износ труб змеевика: высокие температуры поверхности труб, колебания в сырьевом составе, закоксовывание, зоны с большой тепловой напряженностью и др.

Объектом исследования и моделирования стала теплообменная секция блока гидроочистки установки каталитического риформинга ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка», состоящая из шести последовательно соединенных кожухотрубных теплообменников с плавающей головкой и вертикальной цилиндрической трубчатой печи. В результате теплообмена в кожухотрубных аппаратах температура газосырьевой смеси поднимается с 65-68 °С до 285-287 °С, а после прохождения печи – до 306-309 °С для обеспечения необходимой глубины гидроочистки (<0,5 ppm). С помощью программы Petro-SIM компании KBC было проведено моделирование параметров сырьевого потока, потока ВСГ, блока смешения, блока теплообменников. Поток сырья моделировался радиально изотропным, не имеющим массовых и энергетических градиентов. Для блока теплообменников погрешность по K*F и температурам составила не более 2%.

С помощью специализированной программы HTRI Xchanger Suite (Heat Transfer Research Institute) было проведено

моделирование работы вертикальной цилиндрической трубчатой печи, при работе с которой до 2015 года сотрудники предприятия сталкивались с наличием отложений и прогаром труб змеевика. Моделирование работы трубчатой печи по состоянию на 2014 год (температура на выходе из теплообменников не превышала 245 °С) показало, что максимальная температура труб радиантной секции составляла 740 °С. Данные, полученные с тепловизора непосредственно на установке, показали значение в 750 °С, что для низколегированной стали 15Х5М является недопустимым. Максимальная теплонапряженность труб радиантной секции составила более 70000 Вт/м². Эти факторы пагубно влияют на состояние стали 15Х5М, что и обуславливает прогары змеевиков печи. После установки изоляции из каолиновой ваты, исключения процесса зашлакачивания бензина первичной переработки и переобвязки теплообменников, температура на выходе из блока теплообмена составила 285-287 °С, моделирование показало, что максимальная температура труб составила 450 °С, а максимальная теплонапряженность снизилась до 49000 Вт/м². Измерения тепловизором подтвердили данные о температуре стенок радиантных труб.

ГРАФ СПЕЦИФИКАЦИЙ МНОЖЕСТВЕННОЙ ЛИНЕЙНОЙ РЕГРЕССИИ

Котенко А.А., Пшенина Д.А.

Самарский государственный технический университет

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: ako1959@mail.ru

Многие задачи математического моделирования химического производства требуют спецификации набора регрессоров множественной линейной регрессии с заданным уровнем значимости. Такая спецификация может отсутствовать, если имеющийся набор регрессоров не содержит важных факторов математической модели исследуемого производственного процесса, или же оказаться не единственной. В таком случае критерием качества спецификации выступает общий F -критерия Фишера по доступной выборке регрессоров. Примером подобной задачи выступает управление производством дорожных битумов, зависящим как от состава сырья, так и технологических характеристик химического процесса.

Постановка задачи. Отберём экзогенные регрессоры стандартизованной множественной линейной регрессии $Y = \sum_{i=1}^n a_i X_i + E$, где Y – вектор N выборочных значений эндогенной переменной, X_i – векторы соответствующих наблюдений n экзогенных переменных, E – вектор случайных поправок.

Через s обозначим набор регрессоров спецификации $Y_s = \sum_{X_i \in s} a_i^s X_i + E_s$. С учётом пустой спецификации $s = \emptyset$ имеется 2^n различных спецификаций при n линейно независимых регрессорах.

Критерием качества спецификации примем максимизацию $F_{Y_s} \rightarrow \max_s$ выборочного значения общего критерия Фишера

$F_{Y_s} = \frac{R_{Y_s}^2}{1 - R_{Y_s}^2} \cdot (N - |s| - 1)$, где $R_{Y_s}^2$ – коэффициент детерминации линейной регрессии спецификации s ; $|s|$ – число идентифицируемых коэффициентов.

Граф спецификаций множественной регрессии. Построим неориентированный граф $G(E, V)$ с вершинами $e_s \in E$, соответствующими спецификациям s и помеченными выборочными значениями F_{Y_s} . Дугами $(e_{s_1}, e_{s_2}) \in V$ соединим вершины спецификаций $s_{1,2}$, отличающихся добавлением единственного регрессора. Орграф $G(E, V)$ представим единичным гиперкубом с 2^n вершинами.

Расчёт разметки F_{Y_s} вершин e_s осуществляется на единственном рабочем листе MS Excel. Экспоненциальный рост числа вершин графа $G(E, V)$ в задачах оптимизации производства дорожных битумов не очень существенно усложняет подбор спецификации, так как число регрессоров ограничено 5-6 технологическими параметрами и 8-10 характеристиками сырья. Тем не менее ручной перебор спецификаций из общего числа $2^{13} - 2^{16}$ вариантов не реален. В этом случае организация специального макроса VBA даёт приемлемые затраты времени.

Выбор оптимальной спецификации множественной регрессии позволяет достичь компромисса между максимизацией значимости модели управления производственным процессом и минимизацией необходимого набора регрессоров, повышая практический выход продукции заданного качества.

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА
КАЧЕСТВО АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНОЙ МАГНИЙ-
КАЛЬЦИЕВОЙ ПРИСАДКИ**

*Котов С.В., Тыщенко В.А., Баклан Н.С., Гусева И.А.,
Тимофеева Г.В.*

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная 1

e-mail: kotovsv@svniinp.ru

Алкилсалицилатные присадки нейтрализуют кислые продукты масел при повышенных температурах за счет присутствия в них щелочноземельных металлов. Однако, при сгорании присадки образуют золу, которая также может отложиться на деталях двигателя. магнийсодержащие присадки имеют значительно большую щелочность при одинаковой зольности в сравнении с детергентами, содержащими другие катионы.

Физико-химические свойства полученного образца магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки в сопоставлении с рекомендуемыми нормами, приведены в табл.

Показано, что физико-химические свойства и качества магний-кальциевой присадки и магний-кальциевой алкилсалицилатной присадки зависят как от технологических факторов получения присадки, так и от сырья и полупродуктов, в частности, степени разветвленности алкильных заместителей C_{16} - C_{18} в полупродуктах получения присадки; соотношения *орто-/пара*-изомеров в алкилфеноле, используемом для наработки алкилсалициловых кислот и их кислотного числа, используемых при синтезе присадки.

Таблица – Физико-химические свойства образца магний-кальциевой присадки

№	Наименование показателя	Рекомендуемые нормы	Наработанный образец	Метод контроля
1	Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	не более 120	77.48	ГОСТ 33-66
2	Общее щелочное число, мг КОН/г	в пределах 280-320	300.8	ГОСТ 11362
3	Температура вспышки, определяемая в открытом тигле, °С	не ниже 180	220	ГОСТ 4333-87
4	Массовая доля сульфатной золы, %	не более 38	34.4	ГОСТ 12417
5	Растворимость в масле	полная	полная	П.5.5 ТУ 0257-004-48120848-98«Детерсол 300»
6	Цвет на колориметре с разбавлением в соотношении 5 : 95, единицы ЦНТ	не более 7.5	1.5	ГОСТ 20284-74
7	Массовая доля механических примесей, %	не более 0.08	Отс.	ГОСТ 6370-83
8	Массовая доля воды, %масс,	не более 0.15	Отс.	ГОСТ 2477-65

Была установлена совместимость разработанной высокощелочной магний-кальциевой присадки с пониженной зольностью с другими функциональными присадками, применяемыми в моторных маслах высших групп по API.

УДК 665.652.4

ПАРАМЕТРЫ СИНТЕЗА ВЫСОКОЩЕЛОЧНОЙ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНОЙ МАГНИЙ-КАЛЬЦИЕВОЙ ПРИСАДКИ

Котов С.В., Гусева И. А., Баклан Н.С., Тимофеева Г.В.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная 1

e-mail: kotovsv@svniinp.ru

Было изучено влияния параметров при синтезе нейтрального алкилсалицилата магния (НАСМ) и алкилсалицилата магния (АСМ) - температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения технических алкил(C₁₆₋₁₈)салициловых кислот и оксида магния - и определены их оптимальные значения. В процессе карбонатации НАСМ и АСМ в присутствии Ca(OH)₂, было исследовано влияние мольных соотношений реагентов: НАСМ(АСМ) к Ca(OH)₂, к CO₂, к воде и к промотору. Также определено влияние технологических параметров реакции карбонатации на качество высокощелочной алкилсалицилатной магний-кальциевой присадки и показана возможность применения в качестве промоторов процессов карбонатации алкилсалицилатов магния изопропилового (ИПС) и метилового спиртов, и уксусной кислоты в качестве сокатализатора.

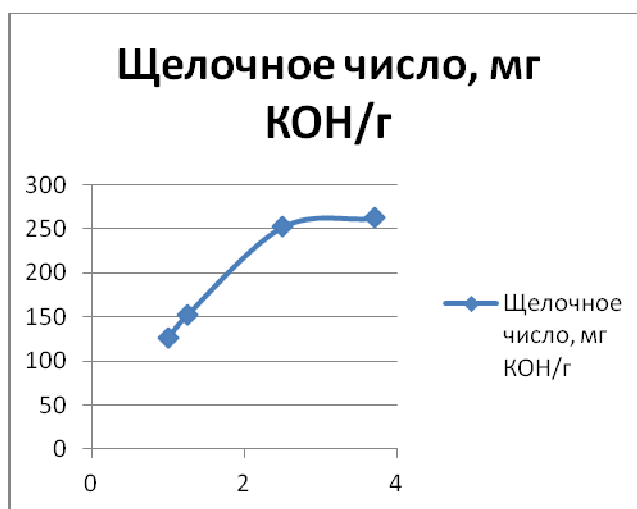


Рис. Зависимость ЩЧ продукта карбонатации от мольного соотношения ИПС к Ca(OH)_2

На базе НАСМ и АСМ в оптимальных условиях с количественным выходом получена магний-кальциевая присадка, удовлетворяющая всем техническим требованиям к малозольной высокощелочной присадки к маслам.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЩЕЛОЧНОЙ МАГНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ АЛКИЛСАЛИЦИЛАТНОЙ ПРИСАДКИ

Котов С.В., Тимофеева Г.В., Баклан Н.С., Гусева И.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная 1

e-mail: kotovsv@svniinp.ru

Работа посвящена исследованиям возможных направлений синтеза малозольной магнийсодержащей присадки:

- карбонатацией нейтрального алкилсалицилата магния (НАСМ) оксидом магния с получением магний-магниевой присадки;
- карбонатацией нейтрального алкилсалицилата магния гидрооксидом кальция с получением магний-кальциевой присадки.

Таблица – Условия и продукты синтеза высокощелочной магний-магниевой алкилсалицилатной присадки

№	Мольное соотношение к НАСМ							Массовое соотношение к НАСМ		Время, час	Щелочное число продукта, мг КОН/г
	НАСМ	ТАСК	H ₂ O	MgO	Промотор		CO ₂	Бензин-растворитель	Масло М-6		
					Изопропиловый спирт	Уксусная кислота					
1	1,0	-	4,6	4,6	4,1	-	4,6	2,0	-	3,0	79,8
							7,7			5,0	106,0
2	1,0	-	4,9	4,9	5,5	0,6	0,3	1,4	-	6,0	189,0
3	1,0	3,0	21,4	13,5	19,2	1,9	8,4	10,0	1,0	2,0	139,6
							20,8			5,0	195,4
4	1,0	3,0	20,4	12,9	18,4	1,8	1,4	10,0	1,0	2,0	193,8
							2,7			4,0	196,2
5	1,0	3,0	20,4	38,8	18,4	1,8	4,2	10,0	1,0	6,0	210,0

Установлено, что с вовлечением в процесс карбонатации образцов оксида магния отечественного производства высокощелочную магний-магниевую присадку с уровнем щелочности 280-320 мг КОН/г получить невозможно.

Получены образцы с уровнем щелочности 307-317 мг КОН/г и кинематической вязкостью не превышающей 130 мм²/с, что соответствует требованиям к высокощелочным детергентным присадкам.

Образцы НАСМ, полученные на отечественном оксиде магния, характеризуются показателем общего щелочного числа в пределах 60-70 мг КОН/г и сульфатной зольностью, не превышающей 7,0 % мас., что соответствует требованиям, предъявляемым к нейтральным алкилсалицилатным присадкам.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУЛЬФИРОВАНИЯ
ЛИНЕЙНОГО АЛКИЛБЕНЗОЛА В РЕАКТОРЕ
ПЛЕНОЧНОГО ТИПА**

Крутей А.А., Долганова И.О., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н.
Национальный исследовательский Томский политехнический
университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30
e-mail: incom@tpu.ru

Все увеличивающийся спрос на потребление поверхностно-активных веществ создает дефицит в одном из главных компонентов ПАВ – линейной алкилбензолсульфокислоты (АБСК) на отечественном рынке, который восполняется менее эффективными ПАВ или импортными, более дорогими аналогами.

Для повышения эффективности производства требуется выявить причину недостаточно высокой селективности процесса сульфирования линейных алкилбензолов (ЛАБ). Поэтому была установлена связь между технологическими параметрами и составом сырья, выполнен термодинамический анализ побочных реакций на ранних этапах, по результатам которого сделаны выводы об их протекании, разработана математическая модель процесса сульфирования для оперативного регулирования управляющими параметрами.

Использование математической модели процесса сульфирования ЛАБ позволяет рассчитывать, не прибегая к лабораторному анализу, состав образующейся смеси АБСК и побочных продуктов, образующихся в результате реакции сульфирования в реакторе в зависимости от количества ароматики в исходном сырье (табл. 1).

С применением разработанной математической модели [1] был рассчитан оптимальный расход серы на сжигание при разной концентрации ароматики в сырье (табл. 2).

Таблица 1 – Доля АБСК от концентрации ароматических соединений в исходном сырье (расчеты по модели)

Состав АБСК	Количество ароматических в сырье, масс. %								
	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,7	0,75	0,80
АБСК, % масс.	97,06	97,03	97,00	96,97	96,94	96,91	96,87	96,84	96,78
Несульф. остаток, % масс.	1,68	1,71	1,72	1,73	1,75	1,76	1,77	1,78	1,93
H ₂ SO ₄ , % масс.	0,85	0,87	0,88	0,89	0,9	0,92	0,93	0,95	0,99

Таблица 2 – Расход оптимальной серы в реактор сульфирования (расчеты по модели)

Ароматика в сырье, масс. %	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,7	0,75	0,80
Опт. расход серы на сжигание, кг/ч	375,82	376,26	377,12	378,03	379,01	380,06	381,16	382,34

Выявленные закономерности по влиянию концентрации ароматических соединений в сырье на качество получаемой АБСК позволили создать адекватный прогнозирующий инструмент – математическую модель, внедрение которой на производство позволит технологам предотвратить ухудшение качества алкилбензолсульфокислоты путем регулирования подачи серы в реактор сульфирования и профилактической промывкой реактора в сокращенные сроки.

Литература

1 Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Dolganov I.M., Krutey A.A. Application of Mathematical Modeling for Optimization of Linear Alkylbenzenes Sulphonation Modes in Film Reactor // Procedia Engineering. - 2016 - Vol. 152. - p. 73-80.

УДК 665.652.4

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА
ВЫСШИХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ НА
СОВРЕМЕННЫХ МАКРОПОРИСТЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТАХ**

Крымкин Н.Ю., Нестерова Т.Н., Шакун В.А.

Самарский государственный технический университет

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: KrymkinNYu@mail.ru

В настоящее время большинство нефтеперерабатывающих и нефтехимических компаний проводят глобальную модернизацию своего производства, которая нацелена на увеличение глубины переработки нефти. Для реализации данной цели строят установки переработки тяжелых остатков: флексикокинг, УЗК, гидрокрекинг, которые связаны с выпуском легких углеводородов. Данные продукты предполагается использовать в качестве печного топлива или газов для коммунально-бытового потребления, что не является рациональным и энергоэффективным. Проведенное исследование показало, что данные компоненты могут быть весьма эффективно использованы для производства высших разветвленных алкилфенолов (ВРАФ), которые широко применяются в качестве антиоксидантов, ПАВ, фенольных смол, присадок к смазочным маслам и полимерам и многих других ценных продуктов.

Алкилирование фенола алкенами нельзя отнести к неизученным процессам, однако, множество вопросов производства алкилфенолов до сих пор не решены. С одной стороны, это связано с интенсивным протеканием конкурирующих реакций, с другой - наполнением рынка все новыми и новыми катализаторами. Опыт показывает, что на данный момент для получения разветвленных алкилфенолов эквивалента

сульфокатионитам нет. Перспектива внедрения современных эффективных сульфокатионитов для интенсификации производства ВРАФ требует углубленного исследования процесса в целом.

Структура ВРАФ во многом определяет свойство готового изделия. Пространственно-затрудненные и частично экранированные ВРАФ, преимущественно *орто*-замещенные, являются эффективными антиоксидантами. Неэкранированные, преимущественно *пара*-ВРАФ – основа для неионогенных ПАВ. Анализ имеющихся сведений показал, что вопросы образования вторичных и третичных ВРАФ с использованием разветвленных олефинов практически не изучены. Таким образом, актуальным является исследование, нацеленное на интенсификацию процесса получения ВРАФ требуемой структуры.

Данная работа посвящена исследованию основных закономерностей алкилирования фенола разветвленными (C_5 , C_6 , C_8) алкенами на современном макропористом сульфокатионите Amberlyst 36 DRY. Анализ состава образующихся компонентов позволил сформировать кинетические модели процессов, адекватно описывающие полученные нами экспериментальные данные. В условиях эффективной работы катализатора (температура ниже 423 К) изучена кинетика и термодинамика избранных процессов. В результате установлено:

1. В условиях термодинамического контроля при температурах до 383 К достигается предельная селективность процесса по третичным *пара*-ВРАФ; с повышением температуры вторичные ВРАФ преобладают на третичными;
2. В условиях кинетического контроля введены ограничения для селективного осуществления процессов. Установлено, что повышение температуры, концентрации катализатора и времени контакта ведет к увеличению интенсивности

структурной изомеризации высших разветвленных алкилфенолов с образованием вторичных изомеров.

3. Проведен сравнительный анализ энергий активации. Установлено, что алкилирование сопровождающееся вхождением алкильного заместителя в *пара*-положение относительно гидроксигруппы, имеет значимо большие энергии активации по сравнению с заменой *орто*-водорода на алкил. Значения энергий активации структурной изомеризации *пара-трет*-октилфенола и *пара-трет*-амилфенола значимо больше энергий активации изомеризации 4-(1,1-диметилбутил)фенола (приблизительно в 2 раза). Наименьшая энергия активации установлена для О-алкилирования фенола алкенами, наибольшая - для деструктивных превращений.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПРИ СТОХАСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ И НЕСКОЛЬКИХ КРИТЕРИЯХ ОПТИМИЗАЦИИ

Кузнецова О.А., Котенко А.П.

Самарский национальный исследовательский университет
443086, Самара, Московское шоссе, 34
e-mail: ako1959@inbox.ru

Многокритериальная оптимизация производства при стохастическом поведении параметров – обычная задача сложного химического производства. Пример: производство дорожных битумов, удовлетворяющих взаимно противоречивым требованиям стандартов. Здесь достаточно резко меняются физико-химические характеристики поступающего нефтяного сырья и его чистота при поставках с разных месторождений. Кроме того, технологические параметры производственного процесса не удаётся точно контролировать во всём объёме и на протяжении всего времени переработки. Такое производство эффективно моделируется системой линейных регрессионных уравнений.

Математическая постановка задачи. Пусть $X = (x_i)_{i=1}^n$ – набор n управляющих параметров, представленных N стандартизованными наблюдениями, как и $Y = (y_i)_{i=1}^k$ – набор k оптимизационных критериев. Составим математическую модель производства в виде системы линейных регрессионных уравнений $AY=BX$, где матрицы структурных коэффициентов $A = \|a_{ij}\|$, $(i, j \in \overline{1, k})$, $B = \|b_{ij}\|$, $(i \in \overline{1, k}; j \in \overline{1, n})$, требуют идентификации на основе N наблюдений.

Для этого вначале методом наименьших квадратов (МНК) идентифицируем приведённые коэффициенты, образующие матрицу $C = \|c_{ij}\|$, $(i \in \overline{1, k}; j \in \overline{1, n})$, приведённой системы независимых линейных регрессионных уравнений $Y=CX$. Затем с помощью косвенного МНК из матричного уравнения $ACX=BX$ для каждого

уравнения структурной модели систему линейных алгебраических уравнений для идентификации структурных коэффициентов.

В задаче производства дорожных битумов в роли управляющих параметров выступают температура и продолжительность прогрева, расход воздуха и др.; целевыми характеристиками выступают глубина проникания иглы при 25°C и при 0°C , растяжимость при 25°C , динамическая вязкость при 60°C и др.

Оптимизация технологических параметров. При заданных стандартами показателях целевых параметров Y^* и обратимости матрицы B получим значения технологических параметров $X^* = B^{-1}AY^*$, обеспечивающие достижение стандартных показателей качества продукции при детерминированном течении процессов. Поскольку реальное химическое производство всегда подвержено влиянию стохастических факторов последняя формула описывает лишь соответствие средних значений технологических параметров и характеристик готовой продукции. Тем не менее, она может использоваться для определения границ управляющих параметров, обеспечивающих качественные характеристики вектора Y с заданной надёжностью.

Точная идентификация структурной модели в виде системы регрессионных уравнений позволяет подобрать управление производственным процессом на основе имеющихся статистических показателей, меняя решение в зависимости от характеристик поступающего сырья.

**ОКИСЛЕНИЕ ГУДРОНА, СОДЕРЖАЩЕГО ДОБАВКИ
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ**

Куис О.В., Грушова Е.И., Дикуть М.В.

Белорусский государственный технологический университет
220006, Минск, ул. Свердлова, 13а, Беларусь
e-mail: ovkuis@mail.ru

Получение окисленных битумов из нефтяного гудрона, содержащего различные химические добавки (модификаторы), – это один из доступных способов регулирования эксплуатационных свойств органических вяжущих материалов. Однако, в настоящее время, наиболее широко для воздействия на свойства битума используют технологию их смешения с полимерами. Указанный подход требует значительных энергозатрат и в ряде случаев он не обеспечивает совмещение битума с вводимым полимером. По-видимому, наиболее рациональным методом получения битумно-полимерных композиций является полимеризационный способ, основанный на совмещении нефтяного гудрона с мономерами, содержащими не менее двух реакционноспособных функциональных групп, с последующим нагревом и окислением полученной смеси [1].

В данной работе битумно-полимерную композицию получали окислением нефтяного гудрона, в который предварительно вводили добавку из смеси этиленгликоля (ЭГ) и фталевого ангидрида (ФА). Расход добавки из мономеров составлял 0,5 мас.% на нефтяной гудрон, при соотношении компонентов ЭГ:ФА = 1:2,4. Для оценки результатов эксперимента параллельно получали контрольный образец битума при окислении нефтяного гудрона (таблица).

Как видно, при окислении нефтяного гудрона получается битум, который согласно СТБ EN 12591 относится к марке 50/70, а при окислении гудрона, содержащего мономеры, — марки 70/100.

Таблица – Основные показатели процесса окисления

Исходное сырье	Температура окисления, °С	Время окисления, ч	Свойства вяжущего материала			
			t _{разм} , °С	П ₂₅ , 0,1 мм	ИП	t _{хр} , °С
Гудрон	245	6	54,9	50	0,1	-15
Гудрон+ЭГ+ФА	200	6	45	101	-0,8	-30

Это свидетельствует о том, что полимеризационный метод позволяет получить более пластичный вяжущий материал структуры золь-гель и при более низкой температуре, то есть при меньших энергозатратах. Кроме того, при полимеризационном методе регулирование физико-химических и эксплуатационных свойств битума возможно за счёт изменения расхода добавки и соотношения в ней мономеров практически без изменения традиционной технологии получения окисленного битума.

Литература

1. Исследование кинетики модификации битумов изоцианатами с полиэфирами и изучение термостабильности композиций на их основе / С.А. Митюшина [и др.] // Пластические массы. – 2006. - №9. – С. 51-53.

УДК 665.765-404:621.892.28

НОВЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВИНТОВЫХ КОМПРЕССОРОВ ПО ПЕРЕКАЧКЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Куликова И.А., Поздняков В.В., Гаврилова И.А., Тыщенко В.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: kulikovaia@svniinp.ru

Применение нефтяных и полиальфаолефиновых масел (ПОАМ) в компрессорах, используемых для перекачки природных и углеводородных газов, часто приводит к проблемам, связанным с разжижением масла, которое обусловлено взаимной растворимостью масла и сжимаемого газа: повышению износа подвижных частей (подшипников), увеличению расходов на обслуживание и частоту смены компрессорного масла. Для сервисного обслуживания компрессорного оборудования рекомендованы и применяются импортные масла производства США марок CPI-1515-100 компании CPI Engineering Services и Shell Gas Compressor oil S4 RN 68.

Были проведены исследования по разработке аналога импортных компрессорных масел на базе отечественных компонентов — полиоксиалкиленполиолов (ПОАП), вырабатываемых отечественными химическими предприятиями, с целью импортозамещения. Сравнительная характеристика свойств разработанного масла МВКс с товарными партиями зарубежных масел-аналогов представлена в таблице

В результате проведенной сравнительной оценки основных физико-химических и эксплуатационных свойств исследуемых масел, установлено, что разработанное масло МВКс находится на уровне зарубежных масел CPI-1515-100 и Shell Gas Compressor oil S4 RN 68.

Таблица – Результаты сравнительных квалификационных испытаний масла МВКс с зарубежными аналогами

Наименование показателя	Масло МВКс ПАО «СвНИИНП»	Масло CPI- 1515-100 CPI Fluid Engineering	Масло Shell Gas Compressor oil S4 RN
Вязкость кинематическая при 100 °С, мм ² /с	16,89	19,57	16,69
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1037	1039	1043
Температура вспышки, °С	250	264	290
Температура застывания, °С	Минус 46	Минус 49	Минус 50
Растворимость <i>n</i> -алканов в масле: объем слоев: масло/ <i>n</i> -алкан, см ³	52/28	54/26	53/27
Диаметр пятна износа, 20 кгс, 20 °С, 1 час, мм	0,37	0,35	0,35

Разработанный экспресс-метод оценки растворимости углеводородных газов в компрессорных маслах, их основах (СТО 00151911-015-2015) показал, что разработанный образец компрессорного масла по показателю «Растворимость *n*-алканов в масле» находится на уровне импортных аналогов.

Результатом проведенной работы стало создание масла для винтовых компрессоров по перекачке природных и углеводородных газов МВКс. На опытную партию масла для винтовых компрессоров МВКс разработана нормативно-техническая документация: СТО 00151911-018-2015, Технология производства в условиях ОЭП ПАО «СвНИИНП».

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ ООО «НЗМП»

Кучерявая Е.В., Жилкина Е.О.

Самарский государственный технический университет

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: eozhilkina@mail.ru

На отечественных нефтеперерабатывающих заводах с целью получения масел II и III класса комбинируют экстракционные и гидрогенизационные процессы.

На данном этапе развития масляного производства в России повышенное внимание уделяется процессу гидроконверсии, который предназначен в основном для очистки от соединений серы, азота и кислорода, а также смолистых и асфальтовых веществ. Процесс служит для улучшений таких характеристик, как стабильность, цвет, деэмульгируемость и коксуемость.

В литературе описаны случаи размещения установки гидроконверсии в поточной схеме производства масел следующим образом: перед установкой селективной очистки, перед установкой депарафинизации, а также финишинговая доочистка депарафинизированных масляных фракций. Для условий ООО «НЗМП» был выбран вариант очистки масляных рафинатов после установки «УСОМ», перед процессом депарафинизации.

Селективная очистка предназначена для удаления из сырья полициклических аренов, смолисто-асфальтовых веществ и гетероатомных соединений с помощью растворителей. При этом повышаются индекс вязкости, стабильность к окислению и снижается коксуемость полученного рафината.

В случае введения в поточную схему производства установки гидроконверсии рафинатов, требования к качеству последних могут быть значительно снижены.

В данной работе был проведен отбор проб рафинатов селективной очистки третьего погона (с 10.2015 по 03.2016) для оценки их качества. Целью лабораторных исследований являлся мониторинг свойств данного продукта и последующий их анализ. Анализировался цвет, температура вспышки, показатель преломления, плотность, массовая доля N-метилпирролидона, содержание серы и проводилось количественное определение полициклических ароматических углеводородов.

Результаты анализов представлены ниже:

- цвет рафинатов варьировался от 1,0 до 1,5 ед.;
- температура вспышки в открытом тигле была не ниже 225 °С;
- Анализ масляных фракций показал, что их плотность не превышает критического значения 0,921 г/см³.

Полициклические ароматические углеводороды имеют низкий индекс вязкости, а также их присутствие плохо отражается на эксплуатационных качествах смазочных масел. В отобранных пробах производилось количественное определение полициклических ароматических углеводородов УФ-спектрометрическим методом на приборе Shimadzu UV-1700. Измерялись оптические плотности (D) раствора масляной фракции в н-гептане (х.ч.) на характеристических длинах волн 226, 255, 266, 270, 295 и 340 нм. Получено, что содержание нафталиновых, фенантроновых, хризеновых, пиреновых и т.д. углеводородов присутствует в пробах в минимальных количествах.

Таким образом, проведенный комплексный анализ рафинатов селективной очистки третьего погона показал, что для его дальнейшей переработки на установке гидроконверсии, требования к его качеству могут быть существенно снижены, что позволит проводить режим селективной очистки в более мягких условиях, а следовательно, снизить ресурсо- и энергозатраты на установке «УСОМ».

РАБОТА УСТАНОВКИ ЭЛОУ-АВТ-5

Лисицин Д.Ю.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: dimalisicin@mail.ru

Анализ работы установки ЭЛОУ-АВТ-5 АО «Куйбышевский НПЗ» выявил ряд недостатков, которые влияют на качество выпускаемой продукции, работу установок вторичной переработки и экономические показатели предприятия в целом.

Производительность установки колебалась в пределах 370-480 м³/ч, в связи с чем установки каталитического риформинга и каталитического крекинга FCC эксплуатируются на пониженной производительности по сырью. Работа установки ЭЛОУ-АВТ-5 на пониженной производительности приводит к снижению эффективности работы других технологических установок и ухудшению качества получаемой продукции. Однако, увеличение производительности установки невозможно из-за морального и физического износа оборудования и трубопроводов.

Система охлаждения и конденсации паров бензиновых фракций колонн К-201 и К-202 реализована с применением только АВО, которые в летнее время не обеспечивают охлаждение продуктов до нужной температуры. В связи с этим затруднено регулирование температур в верху колонн, величины которых существенно выше, чем предусмотрены регламентом. В связи с недостаточным охлаждением легкая часть нестабильного бензина после АВО остается в парах. Для снижения избыточного давления в емкости орошения Е-300 предусмотрен сброс газовой фазы в факельную систему завода. Тем самым легкие компоненты бензина сжигаются в атмосфере.

В колонне ректификации стабильного бензина К-302 должны получать сверху сырье для установки каталитической изомеризации - фракцию с концом кипения 70°C , а снизу - сырье для установки каталитического риформинга – фракцию с началом кипения $95-97^{\circ}\text{C}$. Фактически имеет место налегание этих фракций - фракция $70-97^{\circ}\text{C}$ растворяется в вышеуказанных фракциях и тем самым ухудшает их качество - сырья каталитических процессов изомеризации и риформинга.

Проектом предусмотрена подача водяного пара в куб вакуумной колонны К-401 для отпарки светлых дистиллятов из гудрона. Однако подача водяного пара в вакуумную колонну в настоящее время отсутствует в связи с тем, что существующая парожекционная система создания вакуума не обеспечивает конденсацию дополнительного количества водяного пара, а в связи с этим остаточное давление в колонне повышается. Это приводит к снижению отбора вакуумных газойлей и ухудшению их качества. При этом легкий и тяжелый вакуумные газойли содержат дизельные фракции, выкипающие до 360°C , в количестве 9-10 % от выхода газойлей, что приводит к снижению выработки светлых на установке.

В настоящее время анализ работы установки АВТ-5 продолжается и после их завершения и выявления её проблемных мест будут разработаны мероприятия, направленные на улучшение качества получаемой продукции, увеличение прибыльности предприятия и снижение влияния на экологическую обстановку в городе.

СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДОВ С МЕТАНОЛОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

¹*Лищинер И.И.,* ¹*Малова О.В.,* ²*Вяткин Ю.Л.*

¹Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2

²Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл., 9
e-mail: yuris-vtk@mail.ru

С момента открытия превращения метанола в бензин(процесс “Цеоформ”) появилось много работ, посвященных изучению превращения метанола, этанола и легких углеводородов в бензиновые компоненты [1-4].

Данная статья посвящена совместной переработке прямогонной углеводородной фракции (бензин низкооктановый) и метанола в бензин с октановым числом 92 и выше на цеолитном катализаторе HZSM-5, модифицированным редкоземельными элементами. Процесс проводили в лабораторном проточном реакторе на тепловых трубах. Объем реактора 100 см³. Испытания проводили в температурном интервале 350-400 °С. Объемная скорость подачи сырьевой смеси варьировалась от 1.08 до 1.26 ч⁻¹. Давление в реакторе 0.8-1.0 МПа. Отношение углеводороды/метанол по массе было 7.12-2.85.

При T=370 °С получен выход бензина на сырье 77-85%. Селективность по бензину 90-91%. В синтетическом бензине содержание ароматики 36-42% мас.

ИОЧ 88-92. В наших экспериментах конверсия метанола при исследованных температурах близка к 100%, при этом выход бензина на поданную углеводородную фракцию возрастает с увеличением соотношения метанол/углеводородная фракция.

Селективность по бензину с увеличением концентрации метанола в сырье

(при исследованных температурах) проходит через максимум при объемной концентрации метанола около 15%.

Для лабораторных испытаний была наработана партия бензина. Анализ подтвердил ИОЧ 92-93.

Литература

1). О.А. Пономарева, И.Ф. Московская, Б.В.Романовский, Превращение метанола на пентасилах: последовательность образования продуктов реакции// Кинетика и катализ, 2004 т.45, №3, с.426-431.

2).С.С. Сафронова, Совместная конверсия метанола и углеводородов С3-С4 на катализаторах кислотного-основного типа// автореф. дис. к.х.н., Томск, 2006г.

3).В.А. Плахотник, Р.В. Ермаков, Конверсия метанола на отечественном пентасиле типа ЦВМ: получение высокооктановых компонентов бензина// Нефтегазовое дело, 2008. <http://WWW.ogbus.ru>

4). С.А. Ровенская, Н.М.Островский, Моделирование процесса ароматизации бензиновых фракций на цеолитах в условиях дезактивирующегося катализатора// Химическая технология, 2007, т.8, №11, с.495-501.

УДК 66.021.3/4

СТРУЙНО-ПЛЕНОЧНЫЕ КОНТАКТНЫЕ УСТРОЙСТВА ДЛЯ КОЛОННЫХ МАССООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

Мадышев И.Н., Дмитриева О.С., Дмитриев А.В.**

Казанский национальный исследовательский технологический
университет

420015, Казань, ул. К. Маркса, 68

*Казанский государственный энергетический университет

420066, Казань, ул. Красносельская

e-mail: ieremiada@gmail.com

Колонные массообменные аппараты находят широкое применение в химической, нефтехимической и нефтегазоперерабатывающей отраслях промышленности при проведении процессов абсорбции, ректификации, жидкостной экстракции и газосепарации. Создание высокопроизводительных и эффективных колонных аппаратов связано в первую очередь с разработкой более совершенных конструкций контактных устройств.

Основной технологической задачей при разработке новых конструкций контактных устройств является увеличение удельной площади поверхности контакта фаз с одновременным уменьшением гидравлического сопротивления газовому потоку. Решение данной задачи авторы видят в использовании разработанных и экспериментально апробированных струйно-плёночных контактных устройств, имеющих различные модификации.

Одним из них является струйно-плёночное контактное устройство для массообменных аппаратов, представленное на рис. 1. Предлагаемое контактное устройство состоит из параллельных квадратных сливных стаканов 1, имеющих вертикальные стенки, необходимые для поддержания уровня жидкости внутри них. Опорами для сливных стаканов 1 являются

вертикальные перфорированные перегородки 2, имеющие прорези, предназначенные для установки соответствующих сливных стаканов 1.

При этом стаканы 1 открыты с верхнего своего конца, а в днище выполнены отогнутые лепестки 3 в виде круговых сегментов, необходимых для распределения жидкости по поверхности вертикальных перфорированных перегородок 2.

Таким образом, можно утверждать, что использование предлагаемых струйно-пленочных контактных устройств позволит создавать

высокоэффективные контактные аппараты для массообменных процессов, протекающие в газожидкостных системах, при невысоких энергетических затратах на проведение процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60081 мол_а_дк.

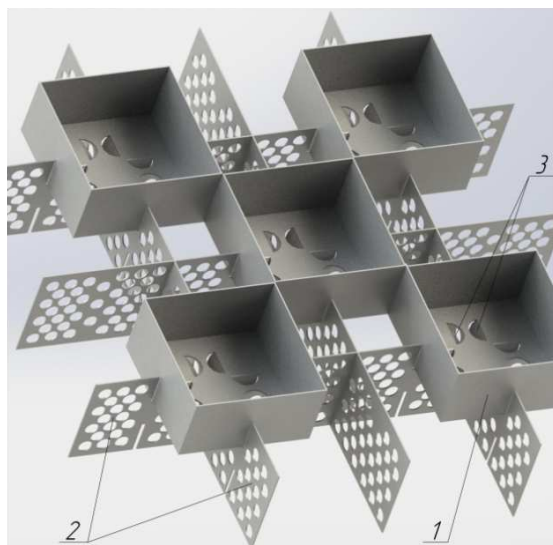


Рис. 1. Струйно-пленочное контактное устройство: 1 – сливной стакан; 2 – перегородки; 3 – лепестки

РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАМЕНЫ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА ООО «ЛУКОЙЛ - ВОЛГОГРАДНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА»

Мазулин Р. Э., Лобасенко В.С.

Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр-т им. Ленина, 28
e-mail: mazylin@list.ru

Доклад посвящен изучению изменения параметров работы установки гидроочистки дизельных фракций на катализаторе фирмы «Axens» HR-568.

В результате износа катализатора гидроочистки ГП-534М на ООО «ЛУКОЙЛ - ВОЛГОГРАДНЕФТЕПЕРЕРАБОТКА» уст. 61 комплекса КМ-3 в 2015 г. была произведена его замена на катализатор нового поколения фирмы «Axens» HR-568 . Данные о катализаторах приведены в таблице 1, параметры работы в таблице 2.

Таблица 1 – Сравнение катализаторов гидроочистки [1]

Марка катализатора	Химический состав, % мас.	Насыпная плотность г/см ³	Диаметр гранул, мм	Индекс прочности на раскалывание, кг/мм
ГП-534М	MoO ₃ – 18,0-23,0	0,6	1,8-2,2	2,1
	NiO – 3,0-6,0			
	P ₂ O ₅ – 2,0-5,0			
	ZrO ₂ – 1,0-4,0			
HR-568	MoO ₃ – 19,0	0,75	1,2	2,4
	CoO – 3,2			
	NiO – 1,1			

Таблица 2 – Параметры работы установки на катализаторах
ГП-534М и HR-568

Дата	Расход сырья	Кратность циркуляции ВСГ		Температура		
				I слой термопар	последний слой термопар	перепад температуры
				°С	°С	°С
09.2015	24	16830	708	334	347	12,5
10.2015	25	17643	696	329	342	13,0
12.2015	27	17269	640	311	332	20
01.2016	24	18483	773	314	332	20,4

Дата	Давление			Остаточная сера
	вход	выход	перепад	
	кгс/см ²	кгс/см ²	кгс/см ²	
09.2015	44	41	2	87
10.2015	45	42	3	49
12.2015	44	44	0,45	93
01.2016	45	44	0,56	85

На основании полученных данных можно сделать выводы, что в результате замены катализатора удалось решить проблему с перепадом давления и достичь показателя 0,4 – 0,5 кгс/см², вместо 2-3 кгс/см², снизить начальную температуру в реакторе на 20 °С, а так же конечную температуру на 15 °С.

Литература

1. Технологический регламент установки № 61 комплекса КМ-3 ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка».

**СНИЖЕНИЕ БЕЗВОЗВРАТНЫХ ПОТЕРЬ
ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФЕНОЛА И
АЦЕТОНА КУМОЛЬНЫМ СПОСОБОМ**

Мазурин О.А., Нестерова Т.Н., Востриков С.В.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: mazurinoa@mail.ru

Одним из востребованных продуктов нефтехимии в настоящее время является фенол. Фенол применяется для получения пластиков, таких как поликарбонат и полиамид-6, для получения фенол-альдегидных смол и пр. Мировая потребность в феноле превосходит 10 млн. тонн в год, причем темпы спроса растут примерно на 6% ежегодно.

Более 95% фенола производится кумольным методом. При этом способе изопропилбензол окисляется воздухом, а отходящие газы окисления в количестве до 80% от поданного воздуха выводятся из процесса. Известные в настоящее время способы очистки газов окисления от изопропилбензола делятся на адсорбционные, абсорбционные и каталитические.

Нами рассмотрены различные варианты очистки газов окисления. Выполнен анализ действующих технологий. Дано детальное математическое моделирование рассматриваемых процессов с учетом реальных условий получения фенола кумольным методом.

В результате установлено, что абсорбционные и адсорбционные методы очистки имеют довольно низкую энергетическую эффективность со значительными капитальными вложениями, которые неизбежны при внесении изменений в технологию.

Каталитический метод приводит к безвозвратным потерям изопропилбензола, хотя он частично решает экологические проблемы. При реализации такой технологии в условиях развития Новокуйбышевской нефтехимической компании потери ИПБ превысят 700 тонн в год, что весьма накладно для предприятия, как в материальном плане, так и с позиций обеспечения процесса сырьем.

По нашим оценкам, радикальные способы решения рассматриваемой проблемы на данный момент не найдены. В связи с этим нами рассмотрены альтернативные варианты очистки газов, отходящих с установки окисления ИПБ. Выполнен многоаспектный сопоставительный анализ различных технических решений, направленных на существенное сокращение технологических потерь ИПБ при эффективном использовании энергетического ресурса газового потока. Найдены решения проблемы, затрагивающие не только узел окисления ИПБ, но и процесс в целом, в том числе и алкилирование бензола пропиленом.

Результаты выполненного исследования планируется рассмотреть на предстоящей конференции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВО "СамГТУ" (код проекта: 1708).

УДК 66.097

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИГЕНАТОВ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАЛИЕМ Со-Мо-СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Максимов В.В., Дорохов В.С., Пермьяков Е.А., Коган В.М.

ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН

119991, Москва, Ленинский пр-т, 47

e-mail: maksimovzioc@gmail.com

Настоящая работа посвящена исследованию роли калия как модифицирующей добавки Со-Мо-сульфидных катализаторов для процессов конверсии синтез-газа в спирты и другие оксигенаты. В частности, предметом исследования явилось изучение превращения этанола в атмосферах водорода, аргона, гелия, азота с получением оксигенатов различных классов на катализаторах, модифицированных калием.

Ранее в нашей лаборатории был предложен механизм конверсии синтез-газа в спирты и углеводороды на KCoMoS-катализаторе, включающий алкильные и алкоксидные интермедиаты [1,2]. Согласно предложенному механизму этанол может быть одним из источников этих интермедиатов. Предварительные опыты показали, что каталитическая активность зависит от атмосферы, в которой протекает реакция. Поэтому мы изучали влияние природы различных газов на реакционную способность катализаторов различного состава в реакциях превращения этанола.

Были синтезированы и испытаны в реакции конверсии этанола катализаторы следующего состава: KMoS/Al₂O₃, CoMoS/Al₂O₃, KCoMoS/Al₂O₃. Испытания проводились в атмосферах N₂, Ar, He и H₂, при различных давлениях (20-50 атм.) и температурах (320-360 °C).

Установлено, что конверсия этанола зависит от давления и от природы газа. Среди продуктов реакции обнаружены ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат, бутилацетат, масляная кислота, этилбутират, диэтоксиэтан, метан, этилен, этан, CO, CO₂.

Модифицирование калием способствует образованию спиртов и других оксигенатов, подавляя реакции гидрирования. Калий существенно влияет на морфологию активной фазы катализатора, увеличивая число слоев и линейный размер кристаллитов сульфида молибдена. Кроме того калий влияет на электронную структуру слоев сульфида молибдена.

Согласно недавно полученным результатам квантово-химических расчетов, влияние калия на активные центры CoMoS-фазы заключается в передаче электронной плотности с атома калия на атомы переходных металлов (преимущественно Co). Следствием этого является уменьшение Льюисовской кислотности активного центра и снижение энергий адсорбции CO и H₂. Калий также способствует диссоциативной адсорбции молекулярного водорода. Полученные результаты подтверждают ранее предложенный механизм и могут стать основой для разработки методов управления селективностью и направленного синтеза оксигенатов различных классов.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00287 мол_а.

Литература

1. V.S. Dorokhov, M.A. Kamorin, N.N. Rozhdestvenskaya, V.M. Kogan, C.R. Chimie (in press), 2016.
2. V.S. Dorokhov, E.A. Permyakov, P.A. Nikulshin, V.V. Maximov, and V.M. Kogan, Journal of Catalysis (in press), 2016.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПИЛЕНА НА ЦИРКОНИЙ-ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Мамедова М.Т.

Национальная Академия Наук Азербайджана Институт
Нефтехимических Процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
Az1025, Баку, пр-т Ходжалы, 30, Азербайджан
e-mail: memmedova-melahet@mail.ru

Низкомолекулярные олефины, производимые процессами пиролиза и крекинга нефтяных фракций, представляют собой важнейшую сырьевую базу, на которой основано большинство современных нефтехимических процессов. Одним из основных процессов переработки низших олефинов является их димеризация и олигомеризация в присутствии различных гомогенных и гетерогенных катализаторов. Цеолиты являются одним из перспективных катализаторов для олигомеризации олефинов.

Целью настоящего исследования является изучение влияния условий проведения процесса на олигомеризацию пропилена на сульфатированном цирконий-цеолитном катализаторе.

Катализаторы получали смешением рассчитанных количеств декатионированной формы цеолита ZSM-5 и гидрогеля циркония диоксида с дальнейшей пропиткой раствором сульфата аммония. Образцы формовали со связующим компонентом $\gamma - Al_2O_3$. Испытание каталитической активности катализатора проводили при атмосферном давлении в лабораторной установке проточного типа. В качестве сырья использовали пропилен, полученный дегидратацией изопропанола с чистотой 99.9%.

Результаты исследований активности приготовленного катализатора $SO_4^{2-}/ZrO_2/HZSM-5$ в олигомеризации пропилена показывает, что варьирование температуры реакции от 523 до 623K при объемной скорости 500ч^{-1} конверсия пропилена повышается до

83% с повышением выхода жидких олигомеров до 51 мас.%. При этом жидкий катализат представляет собой углеводородную фракцию, состоящую из 8 – 12% парафиновых углеводородов и не содержащей ароматические углеводороды.

В процессе превращения пропилена на поверхности исследуемого катализатора наблюдали образование продуктов уплотнения (ПУ), причем, коксообразование начинается к концу 1 ч проведения опыта и достигает 2.5%.

Табл. Влияние температуры на распределение жидких продуктов превращения пропилена на $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{HZSM-5}$.

Температура, К	Состав жидких углеводородов, %				
	Алифатические	Ароматические			
		бензол	толуол	Ксилолы + этилбензол	Арены $\text{C}_9, \text{C}_{10}>$
523	100	-	-	-	-
623	90.5	-	-	5.5	4.0
673	40.0	5.4	24.5	18.3	12.6

Именно с этого момента происходит образование олигомеров и конверсия достигает 73.1%. Накопление ПУ происходит равномерно и до конца третьего часа не оказывает влияния на выход жидкого катализата, конверсия пропилена при этом возрастает. Отбор жидкого катализата через каждый час показывает стабильное образование жидкости с выходом 45% на катализаторе. Накопление ПУ при 623К на катализаторе за 150 мин в количестве более 5.5% приводит к снижению конверсии пропилена. Аналогичный характер зависимости ПУ и конверсии пропилена от продолжительности работы наблюдается и при 573 К. Таким образом, образующиеся на поверхности катализатора ПУ оказывают существенное влияние на активности исследуемого образца.

УДК 66.011

**ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ
УСТАНОВКИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ
ЭЛОУ-АВТ-7 АО «ТАНЕКО»**

Марков В.В.

научный руководитель – к.т.н., ст. преп. Зуйков А.В.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

С увеличением объемов добычи и переработки нефти количество энергии, потребляемое в процессах нефти/газопереработки и нефтехимии неуклонно растет. Нефтегазовые и нефтехимические компании прикладывают большие усилия для снижения потребления энергоресурсов в процессах транспортировки, подготовки и переработки углеводородов. Энергосбережение является одним из основных способов не только экономии денег и природных ресурсов, но и защиты окружающей среды через сокращение выбросов в атмосферу, связанных с энергопотреблением, снижение количества потребляемой оборотной воды, кислых стоков и т.д.

К наиболее энергозатратным технологическим блокам на НПЗ относятся установки первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ. В процессе фракционирования нефти потребляется большое количество энергоресурсов (утилит), таких как топливо для печей (0,017-0,020 т усл. топлива/т нефти), пар среднего и высокого давления (0,015-0,025 т/т нефти), оборотная вода для охлаждения (0,8-1,1 т/т нефти) и электроэнергия. Основное количество потребляемой электроэнергии расходуется на приводах насосов и аппаратах воздушного охлаждения. Вследствие высокой производительности данных установок (мощность современных АВТ достигает 8-12 млн. т нефти /год) даже небольшое изменение их материально-теплого баланса существенно влияет на потребление энергоресурсов и следовательно, на технико-экономические показатели их работы.

Целью исследования является повышение энергоэффективности установки ЭЛОУ-АВТ-7 АО «ТАНЕКО».

При этом показатели качества и выход целевых продуктов должны находиться в пределах норм, установленных в технологическом регламенте. Снижение энергозатрат на данной установке удалось достичь увеличением степени рекуперации тепла технологических потоков. Оценка потенциала рекуперации тепла и установление целевых показателей потребления энергии были выполнены с применением пинч-анализа (пинч-технологии).

Пинч-анализ проводится на основании интегрированного (системного) подхода к производству в целом, рассматривает систему всех процессов и аппаратов, индивидуальных и суммарных горячих и холодных потоков, позволяет определить «узкие» места (температурные ограничения) – точки пинча. Анализ существующей и разработка новой модели теплообменной сети проводился в несколько этапов:

1. Извлечение данных, необходимых для расчета термодинамических свойств потоков (расходы, температуры, теплоемкости).

2. Построение компьютерной модели установки в среде «Aspen Hysys».

3. Выбор $\Delta T_{\min}$ для построения составных кривых горячих и холодных теплоносителей, позволяющих установить целевые показатели потребления энергии и определить места температурных ограничений (пинчей).

4. Принятие и обоснование решения, в каком месте (на установке) и каким образом целесообразно осуществить изменение процесса.

5. Построение и анализ новой схемы теплообмена.

6. Техничко-экономическое подтверждение более высокой энергоэффективности новой схемы теплообмена в сравнении с существующей.

При анализе новой теплообменной сети показано, что нагрузка на печь перед атмосферной колонной снизилась на 15% по сравнению с существующим вариантом.

УДК 541.2

**ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ
А.М. БУТЛЕРОВА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ**

Мартенс Е.Я.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1

Теория химического строения А.М. Бутлерова по праву считается фундаментом для органической химии, а также для новых открытий в различных областях современной науки, одной из которых стало моделирование физико-химических свойств (ФХС) углеводородных систем. Это направление представляет собой очень важное звено научно-исследовательских и проектных работ и является неотъемлемой, первоначальной стадией разработки любых химико-технологических процессов.

Основной причиной неудач теоретической и прикладной химии по проблемам моделирования ФХС является игнорирование классической теории химического строения А. М. Бутлерова, которая гласит, что ФХС веществ зависят не только от химического состава, но и от химического строения их молекул. Однофакторность таких приближенных моделей ФХС как, например, для расчетов молярной массы Воинова, давления насыщенных паров нефтяного сырья, модель Ашворта, Максвелла, формула Крэго и др., базируются на информации только о температурах кипения фракций или плотности, что нельзя считать теоретически обоснованным.

Решение этой проблемы было найдено в работе [1], где утверждается, что однофакторные математические модели являются индивидуальными и применимы лишь для расчетов характеристических констант н-алкановых (парафиновых) углеводородов. Для адекватного и универсального описания

характеристических констант углеводородных систем легитимны только двухфакторные модели. Это позволило разработать принципиально новые методы моделирования ФХС и тем самым предложить более универсальные и адекватные модели для расчета стандартных и характеристических констант углеводородных систем.

В докладе предлагается рассмотреть усовершенствование ранее предложенных математических моделей, повысить уровень их адекватности и приемлемости, введением, например, поправочных и уточняющих коэффициентов, которые позволят значительно улучшить относительную погрешность исследуемой формулы и соответственно технологического расчета в целом [1,2].

Литература

- 1 Ахметов С.А., Гайсина А.Р. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. Санкт-Петербург: Недра, 2010. – 152 с.
- 2 Арбузов Б.А. Бутлеров Александр Михайлович: по материалам современников. Сборник / АН СССР; ред. Б. А. Арбузов; сост. Л. П. Иванова. – М.: Наука, 1978. – 111 с.

**РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА
КАТАЛИЗАТОРАХ,
НЕ СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Матвеева А.И., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет,
443100, Самара, Молодогвардейская, 244
e-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

Проблема производства качественного автомобильного топлива является одной из наиболее актуальных на сегодняшний день. В связи с вступлением в действие Технического регламента Таможенного союза перед производителями встал вопрос о соблюдении требований к продукции, указанных в регламенте. Одним из основных показателей качества топлива является содержание ароматических углеводородов, которое не должно превышать 35%.

В настоящее время на российских НПЗ основным компонентом товарных бензинов является риформат, который содержит до 65-67% ароматических углеводородов. В качестве путей снижения их количества были предложены следующие варианты:

1. Применение силикоалюмофосфатов с нанесением платины для проведения изомеризации и риформирования бензиновой фракции.
2. Применение алюмоникельмолибденовых и алюмокобальтмолибденовых катализаторов для дегидрирования нафтеновых углеводородов с последующей изомеризацией парафиновых углеводородов.

Для проведения исследований были приготовлены два катализатора SAPO-40 (Pt=0,4 % масс.) и Co(Ni)Mo(W)S/Al₂O₃.

Образец катализатора SAPO-40 готовили введением 40% масс. SAPO-11 в гидроксид алюминия с последующим формованием, сушкой, прокаливанием и нанесением 0,4% масс. платины и раствора H_2PtCl_6 . Катализатор SAPO-40 представляет собой кристаллический микропористый силикоалюмофосфат. Обычно силикоалюмофосфаты имеют более низкую кислотность по сравнению с цеолитами, благодаря чему достигается высокая изомеризующая активность. Применение данного типа каталитических систем в гидроизомеризации приводит к получению малоразветвленных изомеров, что снижает долю крекинга исходного сырья. Дегидрирование нафтен в ароматические углеводороды протекает на Pt.

$\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}/\text{Al}_2\text{O}_3$ был изготовлен пропиткой алюмооксидного носителя биметаллическим пропиточным раствором. На данном катализаторе происходит дегидрирование нафтен, с получением продукта с содержанием ароматических углеводородов менее 35%. Следующим этапом является изомеризация парафиновых углеводородов на катализаторе SAPO-40. Применение сульфидированных алюмоникельмолибденовых и алюмокобальтмолибденовых катализаторов даст возможность получить продукт, не превышающий допустимые значения по содержанию ароматических углеводородов и сере.

Эксперименты проводились на проточном реакторе в диапазоне температур 370-500°C, при давлении 20 атм. и объемной скорости подачи сырья 1,0-2,0 ч⁻¹. В качестве сырья были выбраны фракция НК-180°C (Сырье №1) и смесь фракции НК-180°C с диметилдисульфидом (Сырье №2).

Из полученных данных можно сделать вывод о возможности применения данных катализаторов, для получения продукта, соответствующего требованиям регламента.

УДК 66.097+665.658.2

**ГИДРООЧИСТКА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА NiWS
КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ И МЕЗОПОРИСТЫХ
НОСИТЕЛЕЙ**

Минаев П.П., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: pavelpminaev@gmail.com

Гидроочистка вакуумного газойля осложнена высоким содержанием сернистых соединений, а также наличием ПАУ и азоторганических ингибиторов. Ухудшение качества сырья поступающего на установки гидроочистки вакуумного газойля, приводит к ужесточению технологического режима установок. Глубокая гидроочистка такого сырья возможна за счет использования современного катализатора, обладающего высокой каталитической активностью и стабильностью. Получение такого катализатора возможно за счет использования более эффективного носителя.

Целью работы было исследование гидроочистки вакуумного газойля на NiWS катализаторах, полученных с использованием гетерополисоединений и мезопористых Al_2O_3 носителей.

Была синтезирована серия носителей Al_2O_3 с использованием различных методик и прекурсоров. Для синтеза использовались методы: пептизация промышленного порошка гидроксида алюминия; осаждение гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия аммиаком; гидролиз вторичного бутаоксида алюминия. Полученные носители исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и ПЭМ ВР.

На основе полученных носителей были синтезированы образцы NiWS катализаторов. В качестве предшественников активной фазы

использовались фосфорвольфрамовая гетерополикислота, гидрокарбонат никеля и лимонная кислота.

Полученные катализаторы тестировали в гидроочистке вакуумного газойля в условиях проточной установки. В качестве сырья использовали вакуумный газойль (336-492 °С). Условия ведения процесса гидроочистки: температура 360-390 °С, давление 5.0 МПа, ОСПС 0.5-1.5 ч⁻¹, Н₂/сырье 800 нл/л. Содержание серы в полученных гидрогенизатах определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX800HS. Для количественного определения азота использовали анализатор Multi EA 5000. Для определения содержания полициклических ароматических углеводородов использовали метод УФ-спектрофотометрии.

Мезоструктурированный оксид алюминия полученный смешением мезоструктурированного геля и порошка AlOON TH-60, имел удельную поверхность 307 м²/г, радиус пор 70 Å. Использование такого носителя позволило получить эффективный NiW катализатор гидроочистки при невысоком содержании W (4 ат./нм²), имеющий среднюю длину 3.8 нм и число слоев WS₂ в упаковке 1.8.

Катализаторы, полученные на основе широкопористых носителей, проявили меньшую степень дезактивации, а также характеризовались меньшим содержанием кокса после испытаний. Образец полученный с использованием мезоструктурированного гидроксида алюминия, позволил провести глубокую гидроочистку вакуумного газойля до остаточного содержания серы менее 500 ppm при 360 °С, давлении водорода 5 МПа, ОСПС 1.0 ч⁻¹ и Н₂/сырье 800 нл/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00809 мол_а.

РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ИЗОБУТЕНОМ

Минибаяев Р.Р., Шаманов В.Б.

Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: rminibaev94@yandex.ru

В настоящее время существует способ промышленного производства алкилбензинов - кислотное алкилирование. В силу экологических и технологических недостатков гомогенных катализаторов алкилирования в мире наметилась тенденция отказа от жидких кислотных систем и перевода процессов алкилирования на твердые кислотные катализаторы.

Данная работа была направлена на оптимизацию состава гетерогенного катализатора. В ходе работы мы синтезировали катализаторы на основе цеолитов типа NaY, CaX, NaM, CaET, CaEH с помощью декатионирования и катонного обмена.

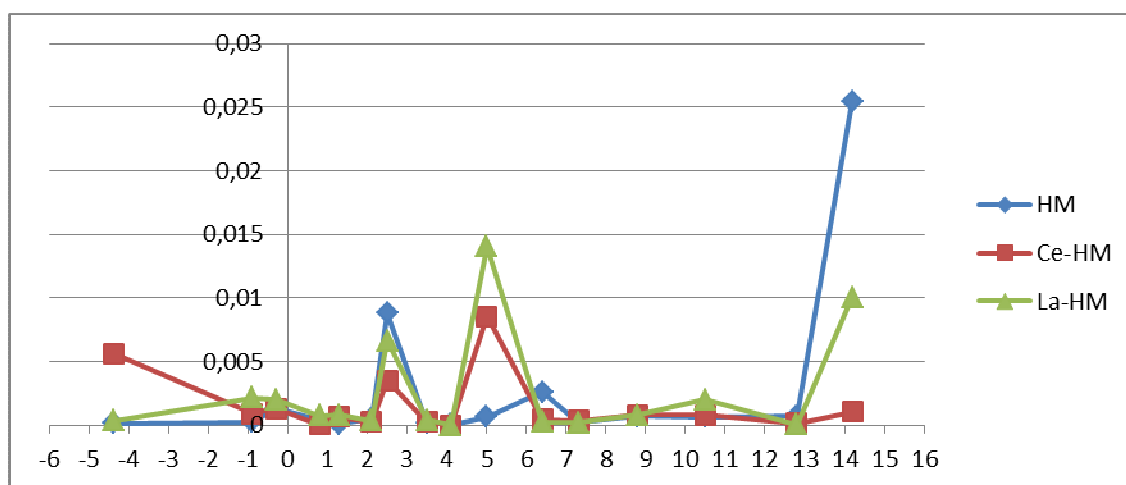


Рис.1. Спектр распределения КОЦ образцов HCaX, CeH-CaX, ZrH-CaX

Для цеолита марки HM (рис.1) катионный обмен приводит к следующему перераспределению КОЦ: введение катионов Ce^{3+} привело практически к полному исчезновению концентрации ЛКЦ

(>14 pKa). Причем, в то время, замена на катион La^{3+} снизила количество ЛКЦ в 2 раза. Необходимо отметить, что перераспределение сильных БКЦ (0-4 pKa) происходит аналогично изменению ЛКЦ. В то же время, наблюдается рост слабых БКЦ (4-7) для обоих образцов с 0,003 ммоль/г: образец La-НМ (до 0,014 ммоль/г) для Се-НМ (до 0,009 ммоль/г). Как видно, из рисунка 1 для цеолитного катализатора Се-НМ идет образование ЛОЦ (<0 pKa), однако, для La-содержащего катализатора этого не наблюдается.

Модифицирование Ce^{3+} , La^{3+} (ионный обмен) и Zr^{4+} (пропитка) привело к снижению $S_{\text{уд}}$, особенно для цеолитов марки Е, и некоторому уменьшению H_0 по сравнению с исходными значениями. Такой характер изменения пористой структуры закономерен, так как крупные катионы блокируют часть пористой структуры, замещая ионы водорода, находящиеся в пористой структуре цеолита.

КОНТРОЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В ВАКУУМСОЗДАЮЩИХ СИСТЕМАХ

Мосолов К.А., Зуйков А.В., Максимова А.В.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

[e-mail: k_mosolov@mail.ru](mailto:k_mosolov@mail.ru)

Разработка систем, обеспечивающих безопасность технологических процессов – это приоритет при проектировании и последующей эксплуатации объекта.

В Федеральных нормах и правилах в области промышленной безопасности "Общие правила взрывобезопасности для взрывопожароопасных химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств" в пункте 4.3.2 указано требование о необходимости контроля содержания кислорода в парогазовой фазе в колоннах, работающих под разрежением, для предотвращения образования взрывоопасных смесей углеводородных газов с кислородом.

Однако в нормах не указываются средства и методы контроля, а наоборот должны определяться разработчиком проекта. Существующая практика проектирования состоит в установке датчика, на выходящем потоке паров из колонны. Недостаток такого метода состоит в двух аспектах:

- 1 Низкая чувствительность датчика при попадании кислорода в систему;
- 2 Высокая стоимость анализаторов, рассчитанные на низкий концентрационный предел концентрации кислорода.

Выполненный анализ с участием специалистов ОАО «ВНИПИнефть» показывает, что в случае появления в вакуумсоздающей системе кислорода, наибольшая его

концентрация наблюдается на выходе из трехфазного сепаратора – в потоке неконденсируемых газов к горелкам печи. Это объясняется тем, что кислород при условиях ведения процесса является неконденсируемым компонентом, и его концентрация после охлаждения и конденсации углеводородных газов постепенно растет и достигает своего максимального значения в потоке неконденсируемых газов к горелкам.

В связи с вышесказанным предлагается устанавливать дополнительный датчик, анализирующий концентрацию кислорода, на потоке неконденсируемых газов к горелкам печи, что в свою очередь позволит идентифицировать источник появления кислорода в вакуумсоздающей системе: либо непосредственно вакуумная колонна, либо эжекционная система.

Существующая система противоаварийной защиты (далее ПАЗ) в вакуумсоздающих системах предусматривает аварийную подачу азота до эжекционной системы по достижении аварийной концентрации кислорода. Такая схема неэффективна, вследствие низкой чувствительности датчика-анализатора.

Для решения этой проблемы предлагается связывать работу системы ПАЗ с падением разрежения в вакуумсоздающей системы. Снижение абсолютного давления объясняется наличием воздуха в системе.

В работе выполнен расчет и анализ с подтверждением и обоснованием технических решений. Данные результаты планируются использовать для разработки стандарта «Рекомендации для проектирования вакуумсоздающих систем. Метод контроля кислорода».

РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ЗЕМЕЛЬ И ОБОРУДОВАНИЯ

Муравьева А.В.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65

e-mail: a.murawiewa1995@yandex.ru

Довольно сложной и до конца еще нерешённой проблемой является радиоактивное загрязнение нефтепромысловых земель и оборудования.

Природные радионуклиды в окружающей среде находятся в динамическом равновесии, нарушение которого возникает в результате сложных природных явлений или воздействия хозяйственной деятельности человека.

Повышенный уровень радиационного фона наблюдается в местах проведения ядерных испытаний, где к естественным радионуклидам добавляется целый ряд радионуклидов искусственного происхождения, а также в некоторых районах добычи природных ископаемых, где в 60-80 годы XX века были проведены ядерные взрывы с целью интенсификации процесса добычи нефти. Всего было осуществлено 115 промышленных взрывов, в том числе только в России – 81. После проведения взрывов пластовая вода, нефть из скважины и нефтепромысловое оборудование оказались загрязненными радиоактивными элементами. Кроме того, радиоактивному загрязнению были подвержены магистральные и промысловые трубопроводы, резервуары, оборудование. И вместе с оборудованием радиоактивное загрязнение мигрировало от промысла к промыслу, приводя к еще более серьезным экологическим последствиям.

Проведенный информационный анализ проблемы радиоактивного загрязнения нефтепромыслов показал:

- в настоящее время ряд нефтедобывающих скважин подвергается консервации, поскольку они являются источником радиоактивного заражения местности;
- объектами радиоактивного загрязнения, требующими пристального внимания, являются грунты – наиболее значимые объекты биосферы, определяющие функции всего живого; шламы, пластовые воды и нефтепромысловое оборудование;
- разработанные методы ликвидации радиоактивного загрязнения недостаточно эффективны и по технологическим, и по экономическим показателям;
- практически отсутствует многоуровневая система подготовки специалистов по данному направлению.

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

*Назарова Г.Ю.¹, Ивашкина Е.Н.¹, Иванчина Э.Д.¹, Шафран Т.А.¹,
Сейтенова Г.Ж.²*

¹Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

²Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова
140000, Павлодар, ул. Ломова, 64, Казахстан

e-mail: silko@tpu.ru

Оптимизация и прогнозирование выхода и качества продуктов с промышленной установки каталитического крекинга возможны с применением адекватной математической модели процесса, учитывающей групповой состав тяжелой фракции вакуумного дистиллята и большое число параметров технологического режима работы реакторного блока.

На первом этапе составлен формализованный механизм превращений углеводородов на поверхности катализатора крекинга с учетом изобарно-изотермического потенциала. Формализованный механизм включает в себя 17 термодинамически наиболее вероятных реакций процесса с участием 13 псевдокомпонентов с образованием групп углеводородов бензиновой фракции и жирного газа, легкого и тяжелого газойля на поверхности биеоолитного катализатора крекинга.

С целью прогнозирования содержания пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракции в жирном газе – ценного сырья для нефтехимической промышленности, было принято решение выделить их в отдельные псевдокомпоненты с учетом образования этих групп при крекинге парафиновых, изопарафиновых и олефиновых углеводородов бензиновой фракции.

Математическая модель лифт-реактора каталитического крекинга представлена системой дифференциальных уравнений изменения концентрации реагирующих веществ по времени контакта, дополненных уравнением теплового баланса реактора идеального вытеснения с начальными условиями: $\tau=0$, $C_i=C_{i0}$, $T_0=T_{н.р.}$:

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = W_j \\ \rho_{см} c_{см} \frac{dT}{d\tau} = \sum_{j=1}^n (\pm \Delta H_j) W_j \end{cases}$$

где dC_i – изменение концентрации i -группы углеводородов, моль/л; τ – время контакта, с; W_j – скорость химической реакции; dT – изменение температуры потока, К; ΔH_j – тепловой эффект химической реакции, ккал/моль; $\rho_{см}$, $c_{см}$ – плотность и теплоемкость.

Применение математической модели реактора каталитического крекинга позволяет прогнозировать показатели процесса каталитического крекинга (выход продуктов с установки, групповой состав бензиновой фракции, октановое число бензина, содержание ППФ и ББФ в жирном газе) в зависимости от состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реакторного блока. Комплексная оценка влияния этих параметров на производительность установки и качество получаемых продуктов позволит оптимизировать работу промышленного реактора каталитического крекинга с учетом состава перерабатываемого сырья и технологического режима работы реактора.

УДК 66.097.38

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$
КАТАЛИЗАТОРА, ПРИГОТОВЛЕННОГО ИЗ
ПАРАМОЛИБДАТА АММОНИЯ И НИТРАТА КОБАЛЬТА,
ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Налетова А.М., Пимерзин Ал.А., Пимерзин А.А.*

Самарский государственный технический университет

443100, Самара, Молодогвардейская, 244

*e-mail: aleksey@pimerzin.com

Технологии получения катализаторов гидроочистки нефтяных фракций постоянно совершенствуется, чтобы отвечать современным требованиям, предъявляемым к товарным моторным топливам (в первую очередь по остаточному содержанию серы). Научным сообществом достигнуты значительные успехи в области разработки новых катализаторов гидроочистки. Однако, современные технологии приготовления высокоактивных катализаторов, подразумевают использование дорогостоящих прекурсоров или энергоемкие стадии их получения. В связи с этим, интересной и перспективной задачей является исследование возможности получения высокоактивных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, не уступающих по своим характеристикам импортным аналогам, из доступных прекурсоров, с применением недорогих реагентов.

Работа посвящена исследованию влияния обработки $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора, приготовленного из парамolibдата аммония и нитрата кобальта, органическими реагентами на физико-химические и каталитические свойства.

Синтез катализатора проводили методом двухстадийной пропитки. В качестве прекурсоров использовали коммерчески доступные $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Для растворения солей

в воде, пропиточный раствор готовили при нагреве и постоянном перемешивании. Водородный показатель раствора поддерживали $pH > 10$. Пропитанный образец сушили при температуре 60, 80, 110 °C (по 2 ч.) и прокаливали при 350 °C (4 ч.).

Для исходного и обработанного катализаторов контролировали содержание металлов, определяли текстурные характеристики и исследовали каталитические свойства в модельной реакции гидродесульфуризации дибензотиофена (концентрация $S = 1500$ ppm в толуоле, $T = 250-275$ °C, ОСПС = 50 ч-1, $P = 3.0$ МПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 14.577.21.0173 (уникальный идентификационный номер прикладных научных исследований и экспериментальных разработок - RFMEFI57715X0173).

УДК 66.097 + 665.658.2

**ПРИМЕНЕНИЕ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
WMo КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ $\text{SiW}_n\text{Mo}_{12-n}$
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Никульшина М.С.^{1,2}, Griboval A.², Lamonier C.², Никульшин П.А.¹,
Можяев А.В.¹, Fournier M.², Lancelot C.², Blanchard P.², Payen E.²,
Briois V.³*

¹ Самарский государственный технический университет
443100, Самара, Молодогвардейская, 244

² Université Lille1, UMR 8181 CNRS, UCCS, Villeneuve d'Ascq,
France

³ Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette, France
e-mail: *kulikova.m.s@yandex.ru

Биметаллические WMo/Al₂O₃ катализаторы гидроочистки были приготовлены с использованием смешанных $\text{SiW}_n\text{Mo}_{12-n}$ гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина, как оксидных предшественников активной фазы. В качестве образцов сравнения были синтезированы катализаторы на основе SiMo₁₂ ГПК и SiW₁₂ ГПК и их механических смесей с таким же содержанием металлов. Каталитические свойства приготовленных образцов были изучены в реакциях гидрообессеривания дибензотиофена (ДБТ) и гидрирования нафталина. Было установлено, что оба катализатора, приготовленные с использованием смешанных $\text{SiW}_n\text{Mo}_{12-n}$ ГПК обладали более высокой активностью в сравнении с образцами, приготовленными из смеси двух монометаллических гетерополикислот во всех изученных реакциях. Наибольшей активностью обладал катализатор, приготовленный с использованием смешанной SiMo₃W₉ГПК. Селективность маршрута предварительного гидрирования дибензотиофена по отношению к прямой десульфуризации оказалась наибольшей в случае образцов, приготовленных из смешанных ГПК.

Одним из возможных объяснений повышенной активности и селективности $\text{SiW}_n\text{Mo}_{12-n}$ катализаторов может быть образование смешенной $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}$ активной сульфидной фазы.

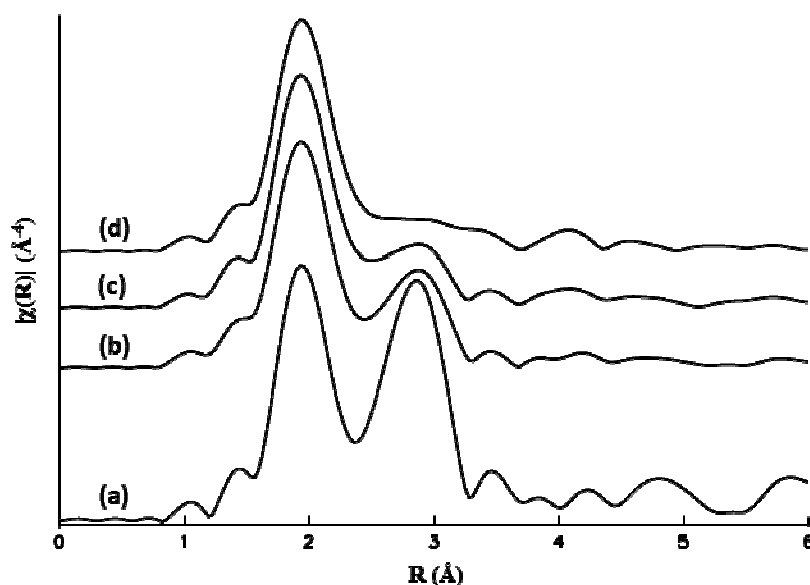


Рис. Фурье-образы EXAFS-сигналов К-края поглощения Mo (a) MoS_2 , (b) $\text{SiMo}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{SiMo}_{12} + \text{SiW}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{SiW}_9\text{Mo}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

В пользу этого предположения свидетельствуют результаты, полученные в ходе изучения процесса *in situ* сульфидирования методом Quick-XAS. Было установлено, что присутствие W оказывает влияние на локальный порядок Mo, а катионное окружение Mo содержит как молибден, так и вольфрам, что свидетельствует об образовании смешенных активных центров типа Mo-S-W.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-01845.

УДК 66.097

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ТОПЛИВНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ ТРИГЛИЦЕРИДОВ НА Pt-Pd
АЛЮМОСИЛИКАТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Онищенко М.И.¹, Куликов А.Б.¹, Сизова И.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991, Москва, Ленинский пр-т, 29

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

e-mail: onishchenko@ips.ac.ru

В связи с ужесточением требований к качеству моторных топлив возникает острая необходимость их замены на высококачественные биотоплива. Основным сырьем для их получения стали триглицериды (ТГ) – сложные эфиры жирных кислот, являющиеся структурообразующими единицами всех природных растительных масел и жиров. Гидроконверсия ТГ приводит к образованию парафинов, чаще всего нормального строения. При этом кислород может удаляться в виде воды, моно- и диоксида углерода. Традиционно гидроконверсию ТГ проводят на твердых катализаторах, представляющих собой гидрирующий компонент (металл или металлы), нанесенный на подложку. Для реализации одностадийного процесса гидроконверсии, включающего гидродеоксигенацию ТГ и изомеризацию полученных алканов эффективно использование катализаторов на основе структурированных мезопористых алюмосиликатов.

В настоящей работе был изучен процесс гидроконверсии рапсового масла, с использованием биметаллического Pt-Pd-катализатора на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS, с целью получения жидких углеводородов топливного назначения. Синтезированный мезопористый алюмосиликат был исследован комплексом физико-химических методов анализа. Было

установлено, что материал обладает развитой структурой пор, средний диаметр которых составляет 4,0 нм, а также характеризуется умеренной кислотностью.

Каталитический эксперимент проводили в интервале температур 250-375 °С при объемной скорости подачи сырья 0,5-2 ч⁻¹. Показано, что полная деоксигенация происходит при температуре 300 °С и 1 ч⁻¹. При этом выход алканов достигал 94 %. Наличие бензиновой фракции с температурой кипения до 180 °С не зафиксировано. Содержание продуктов *изо*-строения близко к 20%. Плотность продукта превращения составляла 0.775 г/см³. Повышение температуры приводило к возрастанию содержания газообразных продуктов и к снижению выхода дизельной фракции; при этом образовывались углеводороды бензиновой фракции и росло их содержание. При температуре 375 °С содержание бензиновой фракции достигало 40 %. При увеличении объемной скорости подачи сырья до 2 ч⁻¹ температура 300 °С оказывается недостаточной для полной деоксигенации. Кислородсодержащие соединения не были зафиксированы в продукте лишь при 375 °С, но содержание бензиновой фракции достигает значения 15 %. При подаче сырья с объемной скоростью 0.5 ч⁻¹ полная деоксигенация наступает при 275 °С, однако при этом выход бензиновой фракции превышает 9 %. Таким образом, продукт превращения рапсового масла при температуре 300 °С и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ может быть рассмотрен как экологически чистый компонент дизельных топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60714X0074).

**ПРЯМАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ, СОДЕРЖАЩЕЙ
АКТИВИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ***Паськова А.Н., Грушова Е.И., Пахомчик А.С., Шариф А.С.*

Белорусский государственный технологический университет

220006, Минск, ул. Свердлова, 3а, Республика Беларусь

e-mail: berlinusha@gmail.com, grushova.e@mail.ru

Для увеличения отбора светлых и масляных фракций до их потенциального содержания в нефти предлагается вводить в сырье активирующие добавки. Это ароматические концентраты (смола пиролиза, экстракты селективной очистки масел, крекинг-остатки), спирты, полярные растворители, эфиры кислот и т.д [1, 2]. Установлено, что известные добавки по-разному влияют на отбор дистиллятных фракций при атмосферно-вакуумной перегонке нефти, но при этом практически отсутствуют сведения о влиянии активирующих добавок на качество остаточных нефтепродуктов как, например, сырья для получения окисленного битума. В связи с этим цель данной работы состояла в изучении влияния новых активирующих добавок как на перегонку нефти, перерабатываемой в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк, Республика Беларусь), так и на качество получаемых дистиллятов и остаточных нефтепродуктов. – (поверхностно-активного вещества Акurossoft 100BVS-14 – добавка 1, антраценовой фракции смолы пиролиза бурого угля Житковичского месторождения – добавка 2). Отдельные результаты исследования приведены в таблице.

Согласно данным таблицы при введении в нефть исследуемых добавок происходит перераспределение компонентов нефтяной дисперсной системы между дисперсионной средой и дисперсной фазой. В результате существенно изменяется структурно-групповой состав остаточного продукта. Например, при введении в нефть ПАВ остаток от перегонки обогащается углеводородными структурами и уменьшается его окисленность и осерненность.

Показатель	Нефть без добавки	Нефть с добавкой	
		1	2
Температура начала кипения, °С	31	49	39
Плотность d_{15}^{15}			
фр. 180–250	0,8009	0,7999	0,8038
фр. 250–350	0,8472	0,8504	0,8523
Молекулярная масса			
фр. 180–250	138,3	133,0	137,4
фр. 250–350	178,4	180,9	183,5
Спектральные коэффициенты остатка от перегонки нефти			
$A = D_{1600} / D_{720}$	0,94	0,96	0,92
$\Pi = (D_{720} + D_{1380}) / D_{1600}$	2,78	2,57	2,58
$Q_K = D_{1710} / D_{1465}$	0,37	0,26	0,34
$Q_C = D_{1030} / D_{1465}$	0,45	0,34	0,42

А при введении в нефть антраценовой фракции снижается ароматичность. Следовательно, учитывая природу активирующей добавки, можно влиять на состав остаточного нефтепродукта.

Литература

1. Активация перегонки нефти эфирами кислот рапсового масла / Е.И. Грушова [и др.] // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 2014. - № 1. – С. 79-84.
2. Шариф А.С. Влияние полярных растворителей на прямую перегонку нефти / А.С. Шариф, Е.И. Грушова // Труды БГТУ. – 2013. - № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – С. 13-17.

УДК 665.644.2

УСТАНОВКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА FCC ДЛЯ УСЛОВИЙ ОАО «КНПЗ»

Паклин А.И., Жилкина Е.О.

Самарский государственный технический университет

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: smesharik_09@list.ru

В июле 2016 года на АО «Куйбышевский НПЗ» введен в эксплуатацию комплекс каталитического крекинга FCC. Лицензиар процесса является «UOP LLC», генеральным проектировщиком – ПАО «Самаранефтехимпроект». Новый модернизированный комплекс предназначен для получения газообразных продуктов C_1 - C_4 , компонентов высокооктановых бензинов и дизельного топлива в процессе переработки вакуумного газойля. Процесс происходит в псевдосжиженном слое микросферического катализатора. Данный комплекс позволит не только увеличить выход светлых нефтепродуктов, но и глубину переработки нефти. Мощность установки – 1,15 млн тонн по сырью в год.

Комплекс каталитического крекинга является одним из главных объектов программы НК «Роснефть» по модернизации производственных мощностей КНПЗ. Пуск нового комплекса каталитического крекинга FCC позволяет производить дополнительные объемы моторных топлив, соответствующих высшему экологическому стандарту «Евро-5».

В сентябре 2016 года на блоке каталитического крекинга была получена первая партия продукта – стабильного бензина. Его октановое число составило 92-93 пункта. Данный показатель качества превышает показатели по октановым характеристикам бензина с прежних установок каталитического крекинга на 6-7 пунктов. Выход бензина на новой установке также выше в два раза.

Кроме блока каталитического крекинга в состав комплекса входят: реакторно-регенераторный блок, блок фракционирования, секция ГФУ с очисткой сжиженных углеводородных газов и другие объекты.

В рамках реализации программы модернизации на Куйбышевском предприятии были построены и введены в эксплуатацию установки изомеризации и производства МТБЭ, а также реконструированы блоки вторичной перегонки АВТ-5 и стабилизации АВТ-4.

КНПЗ принимает на переработку так называемую бедную нефть, содержание светлых нефтепродуктов в которой составляют лишь около 45%. В ходе строительства этого сложнейшего комплекса было смонтировано около 5,3 тыс. тонн металлоконструкций и около 5,5 тыс. тонн различного технологического оборудования. Проведены уникальные операции по доставке и монтажу крупногабаритных сверхтяжелых аппаратов - например, колонны высотой 51,4 м, и реактора - 30,4 м.

Ввод в строй этого современного комплекса позволит увеличить глубину переработки нефти более чем на 10 процентов и дополнительно получать из вакуумного газойля высококачественные автобензины и дизельное топливо по стандарту "Евро-5". Прирост объемов их производства составит около 5 процентов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Панпел К.Х., Хлебникова Е.С., Ивашкина Е.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30
e-mail: incom@tpu.ru

Одним из наиболее динамично развивающихся направлений нефтехимии является получение этилбензола – необходимого полуфабриката в производстве стирола. Большую часть этилбензола (ЭБ) получают алкилированием бензола этиленом. Реакция алкилирования может протекать как в жидкой, так и в газовой фазах [1].

В решении различных задач нефтепереработки и нефтехимии хорошо зарекомендовал себя метод математического моделирования, который является действенным инструментом для повышения эффективности работы промышленных установок.

Целью данной работы является установление термодинамических и кинетических закономерностей процесса алкилирования бензола этиленом на жидкокислотном катализаторе и создание математической модели. Изучение термодинамики и составление кинетической модели являются одними из самых важных этапов моделирования. Разработанная модель позволит определить оптимальные условия проведения процесса в промышленности (температурный режим, расходы потоков реагентов, время контакта и прочие условия).

Для внедрения математической модели на производстве и ее апробации необходима реализация ее в виде технологической моделирующей системы.

Программная реализация осуществлена с применением объектно-ориентированной среды программирования WolframMathematica [2].

Для проверки полученной математической модели процесса алкилирования на адекватность реальному процессу была проведена оценка сходимости результатов расчета с использованием разработанной модели и данных с установки цеха получения этилбензола в присутствии хлорида алюминия на одном из нефтехимических предприятий России.

В ходе проведенной работы был обработан большой объем экспериментальных данных за 2012–2015 гг. В таблице 1 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по массовому выходу бензола и этилбензола для трех различных дат при разной температуре.

Таблица 1 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Вариант	Температура,	Выход бензола, кг/ч		Δ , %	Выход ЭБ, кг/ч		Δ , %
		Расч.	Эксп.		Расч.	Эксп.	
1	118	11991,2	12175,3	1,5	7440,1	7592,5	2,1
2	121	12612,2	12384,8	1,8	7478,8	7689,8	2,8
3	124	11976,8	11594,5	3,2	7688,6	7790,7	1,3

Результаты оценки адекватности разработанной модели алкилирования бензола этиленом реальному процессу показали, что наблюдается удовлетворительная сходимость результатов расчета и эксперимента по абсолютным значениям основных показателей эффективности работы блока, таких как выход бензола.

Литература

1. Ebrahimi AN et al (2011) Modification and optimization of benzene alkylation process for production of ethylbenzene. Chem Eng Process 50(1):31–36
2. Chris Paolucci. Ab Initio catalyst comparison for ethylbenzene synthesis from alkylation. University of Notre Dame, 2012

УДК 66.092.094.25

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ
ГИДРОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ,
ОРИЕНТИРОВАННОГО НА ПОЛУЧЕНИЕ СРЕДНИХ
ДИСТИЛЛЯТОВ**

Перейма В.Ю., Дик П.П., Климов О.В. Носков А.С.

Институт катализа им. Г.К. Брескова
630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5
e-mail: pvu@catalysis.ru

Гидрокрекинг тяжелых нефтяных фракций является одним из основных процессов, направленных на увеличение глубины переработки нефти. Данный процесс позволяет с высокими выходами получать высоко востребованные низкосернистые средние дистиляты, которые могут без дальнейшей обработки использоваться в качестве компонентов автомобильных и авиационных топлив. Актуальной задачей является разработка отечественных катализаторов для гидрокрекинга нефтяных дистилятов, обеспечивающих максимальный выход низкосернистых средних дистилятов. В данной работе проведено сравнение активности и селективности в гидрокрекинге вакуумного газойля (ВГО) катализаторов на основе аморфного алюмосиликата (ААС), загруженных в реактор в качестве единственного слоя катализатора, и каталитических композиций, содержащих три последовательно расположенных слоя катализаторов: катализатор гидроочистки на основе оксида алюминия (верхний слой) и катализаторы гидрокрекинга на основе ААС и цеолита β (средний и нижний слой соответственно). В качестве гидрирующего компонента катализаторов использовали сочетание сульфидов Ni и Mo либо Ni и W.

При увеличении температуры проведения процесса гидрокрекинга наблюдалось закономерное увеличение конверсии ВГО, при этом при использовании катализаторов на основе ААС

выход дизельной фракции увеличивается с увеличением температуры процесса в интервале 380-410°C, в то время как на трехслойных каталитических композициях, содержащих цеолитный катализатор, выход дизельной фракции проходит через максимум при 385°C. В интервале температур 380-390°C трехслойные пакеты катализаторов обеспечивают более высокий выход дизельной фракции в сравнении с одним слоем катализатора на основе ААС, в то время как при более высоких температурах больший выход дизельной фракции достигается при использовании одного слоя катализатора на основе ААС. Природа гидрирующего компонента оказывает значительное влияние на свойства получаемой дизельной фракции. Сравнение NiW и NiMo катализаторов показало, что NiMo/ААС-Al₂O₃ в сравнении с NiW/ААС-Al₂O₃ обеспечивает более низкое содержание серы в получаемой дизельной фракции, в то время как NiW/ААС-Al₂O₃ позволяет получать дизельную фракцию с более низким содержанием полиароматических соединений. Заметный эффект природы гидрирующего компонента может оказывать также на селективность по отношению к средним дистиллятам. Для трехслойных пакетов катализаторов замена катализатора среднего слоя с NiMo/ААС-Al₂O₃ на NiW/ААС-Al₂O₃ приводит к увеличению выхода дизельной фракции с 50,0 до 52,7% (при температуре 385°C). В зависимости от условий проведения процесса гидрокрекинга ВГО оптимальным может являться как вариант, предполагающий использование трехслойных каталитических композиций, так и использование одного слоя катализатора, содержащего аморфный алюмосиликат.

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение о предоставлении субсидии №14.607.21.0108, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60714X0108).

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ

Петрухина Н.Н.¹, Куликов А.Б.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр-т, 29
e-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

Нефтеполимерные смолы (НПС), получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза и легких фракций коксохимических производств, характеризуются неудовлетворительными показателями по цвету и термоокислительной стабильности, что сужает возможность их применения в лакокрасочной промышленности, производстве клеев и адгезивов.

В качестве возможного пути получения светлых и бесцветных НПС рассматривается процесс их гидрирования. Насыщение водородом непредельных связей, а также сопряженных ароматических колец, содержащих атомы кислорода – фрагментов, ответственных за темный цвет – обеспечивает улучшение цвета, повышение окислительной стабильности и, что не менее важно, исключает токсичность продукта.

К основным параметрам, влияющим на процесс гидрирования НПС, относятся температура, давление, концентрация полимера в растворителе. Верхний предел температуры проведения реакции обусловлен термодеструкцией молекул полимера, а нижний – достаточной скоростью реакции в присутствии конкретного катализатора. Повышение давления водорода благоприятно отражается на протекании реакций гидрирования и несколько сдерживает реакции деструкции. При подборе растворителя учитываются растворимость исходной НПС и продукта ее

гидрирования, реологические характеристики, необходимость сведения к минимуму концентрационных ограничений, вызванных недостаточным или, наоборот, чрезмерно высоким содержанием полимера в растворе, а также температура кипения растворителя.

Все катализаторы гидрирования НПС можно условно классифицировать на сульфидные (NiW, NiMo, CoMo) и катализаторы на основе благородных металлов. Учитывая разные температурные интервалы проведения гидрирования на катализаторах указанных групп и чувствительность Pt-, Pd-катализаторов к серосодержащим соединениям, представляет интерес проведение двухстадийного процесса. На первой стадии проводится гидрооблагораживание сырья с целью удаления непредельных, серо- и кислородсодержащих соединений, а на второй стадии – глубокое гидрирование ароматических колец на Pt- или Pd-катализаторе.

В рамках разработки процесса получения светлых НПС решаются задачи установления термобарических условий, при которых гидрирование протекает с минимальной деструкцией полимерных молекул, подбора эффективных катализаторов, установления возможности селективного гидрирования только олефиновых фрагментов, выявления оптимальной степени насыщения ароматических колец, обеспечивающей достаточные цветовые характеристики продукта при сохранении адгезионных свойств, молекулярной массы и температуры размягчения.

Работа выполняется при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI60716X0155).

УДК 66.02

**ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ
УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА Л-
35/11-1000 ОАО «КНПЗ»**

Пильщиков В.А., Титов М.П.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

В настоящее время продолжается рост мирового потребления моторных топлив с одновременным ужесточением требований к их качественным и экологическим показателям. В России доля бензина установок каталитического риформинга в товарном составляет более 50%, то есть его качество во многом зависит от качества получаемого на них катализата.

Существующие установки каталитического риформинга построены по типовым проектам и не способны обеспечить требуемое качество продукта без переоснащения и внедрения современных технологий. Типовая технологическая схема имеет ограничения в работе и, например, не позволяет изменять давление на блоке риформинга, снижение которого способствует росту селективности ароматизации, повышению выхода и качества водородсодержащего газа (ВСГ) и стабильного катализата.

Проведенный анализ работы установки Л-35/11-1000 ОАО «КНПЗ» в период с марта 2014 года по май 2015 года позволил определить ее основные особенности и недостатки. Фактическая загрузка блока каталитического риформинга превышает проектную на 3,3%. При этом показатели качества продукции сохраняются в пределах регламентированных. Средняя объемная скорость подачи сырья равна $1,34 \text{ ч}^{-1}$. Выход катализата составляет 85-87%, а его октановое число по исследовательскому методу (ИМ) - 93,6-94,2 пункта. Давление на блоке риформинга остается постоянным и равно 2,2 МПа (22 кгс/см^2). Суммарный перепад температуры

находится в пределах 110-122°C, в головном реакторе среднее значение перепада температуры составляет 69°C.

Таким образом, выделяются следующие недостатки работы установки:

- высокий перепад температур в реакторах риформинга и, как следствие, повышенная нагрузка на третью радиантную камеру печи риформинга;

- не соответствие октанового числа катализата современным требованиям - 95-96 пунктов (ИМ);

- отсутствие возможности изменения давления на блоке риформинга.

Понижение перепада температуры в головном реакторе возможно обеспечить установкой дополнительного реактора и уменьшением количества катализатора в головном реакторе процесса, то есть выполняется перераспределение катализатора по реакторам. При этом из-за образовавшейся пустоты в реакторе будет происходить «проскок» сырья без контакта с катализатором, что ведет к снижению глубины ароматизации. Несмотря на решение проблемы высокого перепада температуры, такой вариант является нетехнологичным.

Увеличение октанового числа катализата возможно либо за счет снижения давления на блоке каталитического риформинга, либо за счет снижения объемной скорости подачи сырья.

Существующее оборудование не позволяет изменять давление, то есть снижение давления возможно осуществить только с помощью замены циркуляционного компрессора. Однако, в связи с ограниченностью финансирования и высокой стоимостью нового оборудования этот вариант экономически нецелесообразен.

Одновременно повысить октановое число и разгрузить радиантные камеры печи риформинга позволит введение в схему

связки форреактора и пластинчатого теплообменника «Пакинокс». Суть данного варианта заключается в выделении процесса дегидрирования шестичленных нафтен в отдельную стадию процесса. Это достигается монтажом дополнительного реактора (форреактора) перед печью риформинга и заменой кожухотрубчатого теплообменника ГПС-ГСС на высокоэффективный теплообменник «Пакинокс». После форреактора частично ароматизированное сырье поступает в печь и реакторы риформинга. Большая часть шестичленных нафтен подвергается дегидрированию в форреакторе, поэтому перепад температуры в головном реакторе риформинга существенно снижается. Это позволяет разгрузить третью радиантную камеру печи (понизить температуру на перевале), в которой промежуточно подогревается ГСС перед вторым реактором.

Данная схема реконструкции была применена и успешно эксплуатируется на установке Л-35-11/600 ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», где она позволила снизить перепад температуры в основных реакторах риформинга, тепловую нагрузку на радиантные камеры печи и увеличить загрузку установки по сырью на 10%. Октановое число катализата повысилось на 0,5 пункта при сохранении его выхода на том же уровне.

Прирост октанового числа возможно обеспечить за счет выравнивания температурных нагрузок и перепадов и оптимизации гидродинамических потоков сырья. Это достигается путем переобвязки реакторов блока каталитического риформинга. Реакторные устройства с направлением подачи сырья от центра к периферии реактора приводят к повышению эффективности процесса риформирования. Из результатов исследований видно, что переобвязка и изменение направления движения газосырьевой

смеси по реактору при прочих равных позволяет повысить октановое число на 1-1,5 пункта и увеличить срок службы катализатора.

Таким образом, добиться повышения эффективности работы установки каталитического риформинга Л-35-11/1000 ОАО «КНПЗ» планируется за счет введения в схему форреактора и пластинчатого теплообменника «Пакинокс», а также выполнения переобвязки реакторов блока риформинга для создания движения потока сырья внутри них от центра к периферии. Эти мероприятия позволят избежать дорогостоящей реконструкции печи или замены циркуляционного компрессора, то есть обеспечат повышение октанового числа и суммарной эффективности работы установки при минимальных затратах и сохранении текущей производительности.

УДК 665.658.2 + 66.097

**СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СУЛЬФИДНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ**

Пимерзин А.А., Никульшин П.А.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244
e-mail: pimerzin@sstu.smr.ru

В ближайшей перспективе гидрогенизационные процессы (гидроочистка и гидрокрекинг) будут оставаться самыми крупнотоннажными процессами нефтепереработки и их роль будет возрастать в связи ужесточением норм на содержание серы в моторных топливах, а также с постоянным ростом глубины переработки нефти и вовлечением нетрадиционных углеводородных ресурсов в переработку. Данные технологии являются каталитическими, и в их основе лежат катализаторы на основе сульфидов металлов переменной валентности.

В докладе представлены результаты систематических исследований сульфидных катализаторов и разработки процессов гидроочистки различного углеводородного сырья, проводимых на кафедре химической технологии переработки нефти и газа Самарского государственного технического университета.

Развиваемые научные подходы к направленному синтезу наноразмерной сульфидной активной фазы, понимание природы полифункциональности работы активных центров и изучение способов управления селективностью сульфидных катализаторов, а также систематические исследования механизмов формирования активной фазы (генезиса) $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ позволили разработать:

– катализаторы и технологии глубокой гидроочистки прямогонных и смесевых дизельных фракций для получения

дизельных топлив с ультранизким содержанием серы, отвечающих требованиям 5 класса Технического регламента РФ;

- катализаторы и технологии селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга, обеспечивающие сохранение октанового числа при получении компонента товарного бензина с ультранизким содержанием серы;

- катализаторы и технологии глубокой гидроочистки вакуумного газойля и масляных фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", соглашение № 14.577.21.0173 (уникальный идентификатор ПНИЭР **RFMEFI57715X0173**).

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРВИЧНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ ПУТЕМ ОПТИМАЛЬНОГО
СМЕШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫРЬЯ**

Пискунов И.В., д.т.н., проф. Глаголева О.Ф.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т 65

e-mail: Piskunov.ivan.v@gmail.com

Повышение глубины переработки нефти на протяжении многих десятилетий продолжает оставаться одной из ключевых задач отечественной и мировой нефтяной отрасли. Росту этого показателя способствует введение в эксплуатацию новых мощностей углубляющих процессов (коксование, гидрокрекинг и т.д.), повышение отбора дистиллятов при атмосферной и вакуумной перегонке нефти, а также оптимизация смешения темных нефтепродуктов. Даже современные установки АВТ не позволяют обеспечить полное разделение нефти на фракции, при этом часть светлых дистиллятов (до 7-8%) увлекается в темные нефтепродукты, часть вакуумных погонов (до 10-12%) - в гудрон. Большое влияние на это оказывает наличие в нефти коллоидной структуры, обуславливающей отклонение ее свойств от аддитивных законов, известных для идеальных растворов. Структуру нефти образуют микроскопические элементы дисперсной фазы (ассоциаты асфальтенов, парафинов, капли воды и т.д.), распределенные в растворе жидких углеводородов (дисперсионной среде).

Направленным воздействием (химическим или физическим) на силы межмолекулярного взаимодействия можно влиять на перераспределение углеводородов в системе и таким образом повышать четкость разделение фракций нефти. Эти явления изучает научно-педагогическая школа, основанная профессором

З.И. Сюняевым в 70-ых годах прошлого века на кафедре технологии переработки нефти РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. Полученные ранее достижения в этой области показывают, что подготовка сырья путем оптимального смешения, введения добавок и прочих видов воздействия позволяет добиться повышения выхода ценных дистиллятов на 3-5%.

В соответствии с концепцией физико-химической технологии переработки, основанной на регулировании фазовых переходов, были начаты работы по поиску оптимальных рецептур смешения нефти с газовым конденсатом облегченного фракционного состава для подготовки рекомендаций по их совместной переработке на НПЗ. Целесообразность совместной переработка газоконденсата с нефтью была подтверждена экономическими расчетами с применением методов линейного программирования (с помощью программы RPMS). Кроме того, совместная переработка и рациональное смешение нефти с газоконденсатом способствует повышению выпуска ценных светлых нефтепродуктов и снижению производства мазута.

Результаты лабораторных исследований подтвердили нелинейный характер изменения физико-химических свойств смесей (табл.1).

Полученные экспериментально значения плотности и кинематической вязкости (при 20⁰С) оказались выше рассчитанных по правилу аддитивности, что, вероятно, обусловлено усилением межмолекулярных взаимодействий в системе и повышению ее структурированности при добавлении к нефти парафинового газоконденсата. Анализ изменения размеров надмолекулярных структур, а также кинетической устойчивости смесей позволит подтвердить эти предположения.

Табл.1 Изменение физико-химических свойств нефти с газоконденсатом (ГК).

содержание ГК	Исх.нефть	+5% ГК	+10% ГК	+15% ГК	100% ГК
плотность при 20°С – факт	877,8	875,0	874,2	872,1	823,8
плотность при 20°С – расч.	877,8	875,1	872,4	869,7	823,8
<i>Δ факт - расч.:</i>	-	-0,10	1,80	2,40	-
вязкость при 20°С – факт	19,31	18,90	18,80	18,75	8,32
вязкость при 20°С – расч.*	19,31	18,42	17,57	16,78	8,32
<i>Δ факт - расч.:</i>	-	0,48	1,22	1,97	-

* - расчет значений вязкости смеси по формуле двойного логарифмирования.

Кроме того, первые результаты атмосферной и вакуумной перегонки образцов показали отсутствие аддитивности и в выходе дистиллятов. Изменение отбора дистиллятов в зависимости от содержания газоконденсата имеет нелинейный характер, и в ряде случаев значения оказались выше полученных расчетным путем, в других – ниже. Применение научного подхода в изучении структуры нефтяных дисперсных систем и их свойств позволит установить оптимальную концентрацию газового конденсата, позволяющую достичь максимального прироста ценных дистиллятов выше расчетных значений и тем самым повысить эффективность НПЗ в условиях действующего «налогового маневра».

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫХ СХЕМ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Попкова В.В.¹ Чернышева Е.А.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т 65

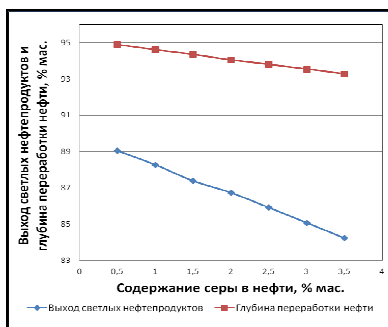
e-mail: vikappkv@rambler.ru

В настоящее время заводы сталкиваются с проблемами утяжеления сырья и роста содержания серы в нем, что приводит к увеличению выхода остаточных и снижению выхода светлых нефтепродуктов; увеличению затрат на производство высококачественных топлив; необходимости использования большего количества ингибиторов коррозии или модернизации материального исполнения оборудования. Таким образом, на нефтеперерабатывающих предприятиях возникает необходимость оптимизации существующих технологических схем или создания новых комплексных производств, позволяющих наиболее эффективно решать проблемы, связанные с ухудшением качества поступающего на переработку сырья.

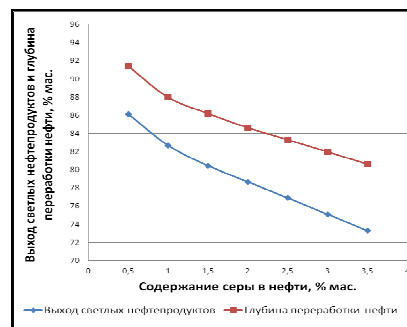
В данной работе предложены модели расчетов различных конфигураций переработки тяжелого нефтяного сырья при изменении его качества для обоснования выбора оптимальных схем его переработки, характеризующихся наилучшими технологическими показателями: глубиной переработки нефти и выходом светлых нефтепродуктов.

Рассмотрены конфигурации схем, отличающиеся технологиями переработки вакуумного остатка ЭЛОУ-АВТ, в качестве которых использованы замедленное коксование или гидроконверсия. В состав установок обеих конфигураций входят: ГО бензина, ГО ДТ и гидрокрекинг вакуумных газойлей. На рис.1 представлен график зависимости выхода светлых нефтепродуктов и глубины

переработки нефти от содержания серы в перерабатываемой нефти в двух конфигурациях схем.



(а)



(б)

Рис. 1. Зависимость выхода светлых нефтепродуктов и глубины переработки нефти от содержания серы в перерабатываемой нефти в конфигурациях с установкой гидроконверсии гудрона (а) и с УЗК (б).

Полученные зависимости показали, что предлагаемая конфигурация схемы с установкой гидроконверсии гудрона характеризуется лучшими технологическими показателями и обладает большей гибкостью при изменении качества сырья в широком диапазоне по сравнению с конфигурацией при переработке гудрона на УЗК и является более перспективной с точки зрения качества получаемых продуктов. Корректировка состава установок и их мощностей определяется сравнением экономических показателей.

ВИБРАЦИОННОЕ ДОЗИРОВАНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА

Прохоренко Н.А., Голованчиков А.Б.

Волгоградский государственный технический университет

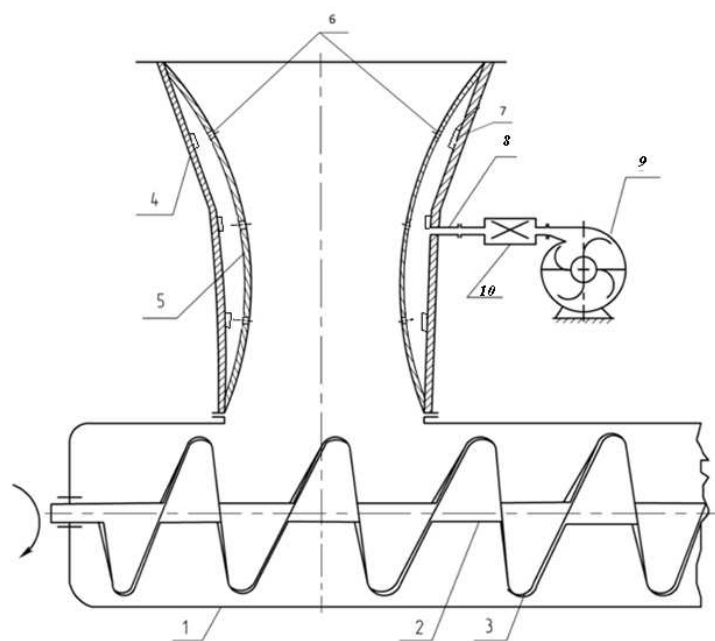
400005, Волгоград, пр-т. им. Ленина, 28

e-mail: natasha292009@yandex.ru

Замерзшие нефтешламы и другие твердообразные липкие и слеживающиеся продукты нефтепереработки, при переработке или транспортировке, сталкиваются с проблемами в загрузочном бункере. Самыми распространенными проблемами является налипание материалов на стенки бункера, что приводит к проблемам каналообразования и сводообразования перерабатываемого материалов, из за чего в технологической линии производственного процесса снижается производительность.

Перспективным направлением стимулирования потока является использования вибрации. Под действием вибрации уменьшается коэффициент внутреннего трения, что способствует перерабатываемому материалу легче скользить по стенкам бункера. Была разработана конструкция бункерного устройства представленная на рисунке 1.

Вибрационный режим приводит к уменьшению адгезии связных, липких и слеживающихся материалов к поверхности эластичного материала, тиксотропному разжижению особенно высоковязких и неньютоновских жидкостей, снижению их эффективной вязкости, ускорению течения по поверхности эластичного материала герметичной камеры 5, выполненной из магнитной резины.



1- корпус; 2- вал; 3 – шнек; 4 – загрузочный участок; 5- герметичная камера; 6 – отверстие; 7 – диск; 8 – патрубок; 9 - компрессор; 10 – золотник

Рисунок 1 – Вибрационное устройство для выпуска вязких и липких материалов.

Размещение на боковой поверхности камеры 5 равномерно расположенных в шахматном порядке клапанов, представляющих собой диски 7, выполненные из магнитного материала, приводит к стимулированию движения частиц материала вблизи поверхности камеры 5, уменьшая возможность каналообразования и пробкообразования, и повышению производительности предлагаемой конструкции вибрационного устройства.

УДК 665.664.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АКТИВНЫХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВЕРХНЕЧОНСКОЙ НЕФТИ

Рохина Е.Ф., Кулагина А.В., Рохин А.В.

Иркутский государственный университет

664003, Иркутск, ул. К. Маркса, 1

e-mail: carbon@chem.isu.ru

Все добываемые нефти содержат определённые количества серы, которая входит в состав органических сульфидов, меркаптанов, дисульфидов и производных тиофена. Учитывая огромные объёмы потребления нефти, большой интерес представляют химический состав и свойства различных нефтей, которые определяют направление их переработки и влияют на качество получаемых продуктов.

В нефтепереработке уделяется большое внимание как можно более глубокой очистке дистиллятных фракций от сераорганических соединений и элементной серы в связи с тем, что сера резко снижает качество топливных дистиллятов и, как следствие, уменьшает цену на нефть. Но, несмотря на преимущественно негативную роль серы в топливах, многие сераорганические соединения являются ценными исходными соединениями в органическом синтезе и нужно искать пути их экономически выгодного промышленного извлечения из нефтяного сырья. Наиболее ценными и многочисленными сераорганическими соединениями нефтей являются, как правило, тиоэфиры (присадки к маслам, одоранты и т.д.), а также сульфоксиды – продукты их мягкого окисления.

Объект исследования в данной работе – нефть Верхнечонского месторождения расположенного на севере Восточной Сибири. При исследовании нефти и ее фракций были использованы в определенной последовательности следующие методы:

энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия, хроматографические методы (адсорбционная колоночная, ГЖХ, ТСХ, препаративная ТСХ), ЯМР ^1H и ^{13}C , ИКС, химические методы.

Изучено распределение и устойчивость соединений серы в нефтяных фракциях. Установлено, что низкокипящие фракции практически не содержат сероводорода и низших меркаптанов. Эти соединения обнаружены во фракции с температурой кипения выше 200°C . Анализ 10-градусных фракций показал, что серосодержащие соединения начинают разлагаться в диапазоне $220\text{--}230^\circ\text{C}$, максимальное содержание сероводорода, метил-, этилмеркаптанов наблюдалось во фракции $270\text{--}280^\circ\text{C}$. Определены оптимальные условия окисления, выделения и анализа смешанных и диалкилсульфидов из исходных нефтей и нефтяных фракций. Установлено, что до 50% тиоэфиров данной нефти представлены диалкилпроизводными, присутствуют смешанные и диарилсульфиды. Из спектральных данных следует, что тиоэфиры в данной нефти имеют преимущественно неразветвлённую или малоразветвлённую углеродную цепь. Методом препаративной тонкослойной хроматографии и селективного окисления возможно ступенчатое разделение этих соединений. Из сложной поликомпонентной смеси углеводородов и гетероатомных соединений нам удалось выделить сульфоксиды в очень мягких условиях, не затрагивая углеводородную часть.

Таким образом, одним из оптимальных вариантов лабораторного выделения нефтяных тиоэфиров в виде сульфоксидов является хроматографическое разделение нефти с последующим окислением элюатов и повторная хроматография оксидатов.

**РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФТЕСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА С ДАЛЬНЕЙШИМ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЕГО КОМПОНЕНТОВ
(DEVELOPMENT OF THE RECAST SCHEME OF OILY
SLUDGE TO THE FURTHER USE OF ITS COMPONENTS)**

Рузанова О.В.

(научный руководитель: профессор Мазлова Е.А.)

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

19991, Москва, Ленинский пр-т, 65, корп. 1

e-mail: com@gubkin.ru

Введение, постановка проблемы

Ужесточение экологических норм и требований, а также необходимость повышения эффективности исследования нефтяных природных ресурсов заставляет задуматься над возможностью вторичного использования уже имеющихся отходов, накопленных в больших количествах.

Сегодня "нефтешламы" являются одними из наиболее опасных загрязнителей практически всех компонентов природной среды - поверхностных и подземных вод, почвенно-растительного покрова, атмосферного воздуха, поэтому проблема их переработки остро стоит во всем мире.

Цель работы

Разработать комплексную схему обезвреживания нефтешлама до требуемых нормативов, выбрав оптимальные реагенты

Базовые положения исследования

Комплексная схема обезвреживания нефтешлама включает:

- отмыв нефтешлама раствором нефтерастворимого деэмульгатора с наиболее эффективной концентрацией;
- контроль остаточного содержания нефти в фазе твердого остатка и воды;

— дополнительная очистка воды с помощью выбранных коагулянтов и флокулянтов.

В ходе исследования также проводится изучение влияния концентрации растворов реагентов и температуры на эффективность разделения.

Промежуточные результаты

В ходе анализа выявлен наиболее эффективный деэмульгатор для отмыва нефтешлама, подобрана оптимальная концентрация его раствора, подобрана оптимальная температура отделения нефти, проведен анализ флокулянтов и коагулянтов для очистки отделившейся воды, подобрана их оптимальная концентрация.

Основной результат

-разработка комплексного метода обезвреживания нефтесодержащего отхода с извлечением целевого продукта - нефтяных углеводородов, которые могут быть использованы в производстве;

-очистка сточной воды до нормативов сброса в природные источники.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ НА КИНЕТИКУ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ

Рыжова Н.С.¹, Лоскутова Ю.В.², Попок Е.В.¹, Юдина Н.В.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр. Ленина 30

e-mail: loskyu@gmail.com

²Институт химии нефти СО РАН

634021, Томск, пр-т Академический, 4

e-mail: reoloil@ipc.tsc.ru

В процессе добычи и транспортировки нефти под действием внешних факторов на поверхности оборудования выделяются и сорбируются асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). Количество и состав АСПО определяются в первую очередь дисперсной фазой нефти и внешними условиями: температурой, давлением и гидродинамическими факторами. Целью исследования являлось изучение влияния температурного фактора, присадок комплексного действия и магнитной обработки на кинетику осадкообразования и температуру застывания высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения (Томская область). Подобные нефти за счет повышенного содержания парафинов, требуют применения дополнительных мер и новых технологий, обеспечивающих их бесперебойную добычу и транспортировку.

Осадки выделяли из охлажденной и термостатированной (1 ч при 0 °С) нефти. В качестве добавки использовали присадку D04 (концентрация в нефти 0,05 %мас.). Магнитную обработку (МО) проводили в проточном режиме при комнатной температуре на устройстве МАЖ (индукция 0,4-0,6 Т), магнитная система которого состоит из 6 кольцевых постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B.

В исходной нефти 50 % осадка формируется в течение первых 30 минут, что составляет порядка 1,1 % от массы образца. Обработка нефти присадкой приводит к снижению количества осадка более чем в 10 раз.

В течение 10 мин после МО количество АСПО снижается всего на 9 %мас., в дальнейшем эффективность МО возрастает до 18 %мас. Добавка в магнитообработанную нефть присадки D04 в течение 15 мин нивелирует воздействие МО. Далее в течение 30-60 мин наблюдается значительный рост интенсивности осадкообразования. Динамика осадкообразования в обработанной присадкой нефти с последующей МО, напротив, в течение 15 мин близка к динамике образования осадка в магнитообработанной нефти. После чего в течение 30-60 мин интенсивность образования АСПО снижается.

Согласно данным микроскопии в структуре исходного осадка присутствуют мелкие сферические образования. После добавки D04 или МО в структуре осадка формируются парафиновые агрегаты пластинчатой структуры размером 20 – 25 мкм. С увеличением периода отбора образца изменяется структура агрегатов, переходя из четко выраженной пластинчатой дендритной в смешанную дендритно-сферолитную.

Так как присадка является реагентом комплексного действия, было изучено влияние D04 на температуру застывания нефти. Установлено, что добавка в нефть присадки D04 позволяет понизить температуру застывания T_z на 6,8 °С. При обработке ондатровой нефти магнитным полем и при комплексной обработке наблюдается незначительными изменениями T_z на 2 – 3 °С.

Таким образом, совместная обработка магнитным полем и присадкой не приводит к дополнительному снижению, как количества образующегося нефтяного осадка, так и температуры застывания высокопарафинистой нефти Ондатрового месторождения.

УДК 66.097 + 661.183.6

**ОПЫТ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ
ЭКСПЛУАТАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА ОБЪЕКТАХ
СУРГУТСКОГО ЗАВОДА СТАБИЛИЗАЦИИ КОНДЕНСАТА**

Сальников В.А., Осадченко А.И.

Научно-производственная фирма «ОЛКАТ»
198095, Санкт-Петербург, ул. Калинина, 13
e-mail: victor.salnikov89@gmail.com

На всех крупнотоннажных отечественных установках риформинга полурегенеративного типа эксплуатируются катализаторы, содержащие платину или рений в качестве металлических активных компонентов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Альтернативным классическому риформингу является вариант использования катализаторов на основе носителя, модифицированного цеолитом. Недостатком катализаторов подобного рода является невысокая стабильность при длительной эксплуатации, т.е. низкая способность к реактивации в промышленных условиях.

На базе ВНИИНефтехима разработаны, далее в ООО НПФ «ОЛКАТ» модифицированы катализаторы типа ГПС на основе платинированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированного цеолитом, которые эксплуатируются в течение 4-х лет на установке каталитического риформинга секции 100 Сургутского завода стабилизации конденсата. Использование нетрадиционного катализатора для проведения процесса риформинга позволяет получать риформат с ИОЧ 96-97 пунктов и выше (с содержанием ароматических углеводородов менее 60 %мас. и выходом, в расчете на сырье, 91-92 %мас.) при следующих проектных условиях: температура в реакторном блоке 445-470 °С на входе в реакторы, объёмная скорость подачи сырья 4,5 ч⁻¹ (в то время как на типовых

установках риформинга с использованием платинорениевых катализаторов ОСПС в 3 раза ниже), давление 1,8-2,0 МПа.

Сравнительный анализ качественных показателей риформата (рисунок 1), а именно превращений углеводородов в течение 3-х лет безрегенерационной эксплуатации и после реактивации катализаторной системы позволяет сделать вывод, что активность катализаторов типа ГПС в основных реакциях – превращения нафтенов, *n*-парафинов и образования ароматических углеводородов, а также селективность процесса находятся на высоком уровне, вне зависимости от срока службы катализаторов, что также говорит о высокой стабильности катализаторов.

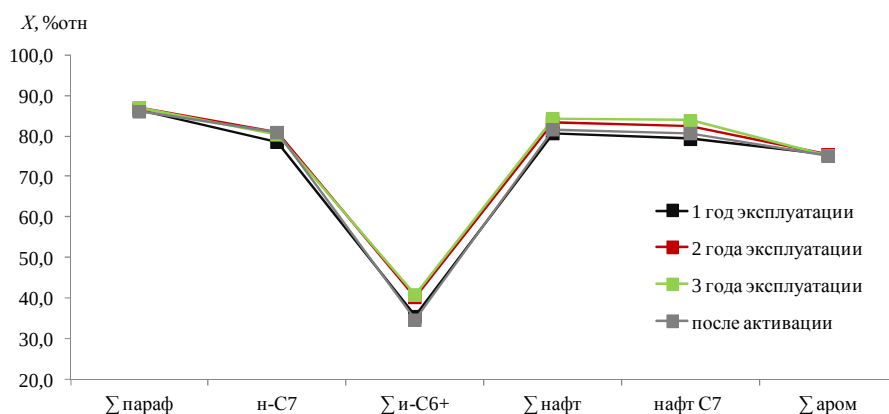


Рисунок 1. Изменение конверсии углеводородов в зависимости от срока службы эксплуатации катализаторов типа ГПС на секции 100 УКР КОМТ СЗСК

Сравнение углеводородного состава проб риформатов проведено при схожих параметрах технологического процесса: давление в системе, объёмная скорость подачи сырья, кратность циркуляции ВСГ:сырье. При всех представленных режимах получали стабильный риформат со схожими требуемыми характеристиками (ОЧ, ДНП, выход).

**ГИДРООЧИСТКА ЛЕГКОГО ГАЗОЙЛЯ
КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НА Ni-W/Al₂O₃ И
Co-Mo/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Самсонов М.В., Максимов Н.М., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244
e-mail: chtogr@samgtu.ru

Решение весьма насущной проблемы современной нефтепереработки в РФ – повышение глубины переработки нефти и рост объема переработки более тяжелых нефтей – увеличивает долю легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) в сырье для производства дизельных топлив (ДТ).

Требования к показателям качества дизельных топлив, введенные в РФ, ограничивают содержание серы на уровне 10 млн⁻¹ для топлива класса 5 и устанавливает требование к уровню цетанового числа (не менее 51 пункта) [1].

Введение ЛГКК в сырье процесса гидроочистки существенно затрудняет получение ДТ, отвечающего требованиям Технического регламента, поэтому подбор каталитической системы из числа Ni(Co)Mo(W)/Al₂O₃ сульфидных катализаторов и исследование процесса гидроочистки ЛГКК на них является актуальной задачей.

Исследования проводили на Ni-W/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ катализаторах. В качестве носителя для них использовали образцы γ -Al₂O₃, приготовленные из порошка AlOOH Sasol TH-80.

Катализаторы готовили методом пропитки γ -Al₂O₃ по влагоемкости совместной раствором соединений-предшественников активных компонентов. Активацию катализаторов проводили методом жидкофазного сульфидирования непосредственно перед испытанием.

Каталитическую активность определяли на проточной установке под давлением водорода. Эксперимент проводили при температурах 300-360 с шагом 20°C, под давлением водорода 3,0 -

6,0 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 0,5 – 3,0 ч⁻¹, отношении водорода к сырью 500:1 нл/л сырья.

При выполнении работы получены следующие результаты:

1. Выбрана кинетическая модель, описывающая процесс гидродесульфуризации ЛГКК в гидроочистки на Ni-W/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ катализаторах на основе гетерополисоединений. Предложено кинетическое уравнение, являющееся вариантом уравнения Лэнгмюра-Хиншельвуда с $n > 1$:

$$-r = k \frac{C_s^n}{1 + KC_s^n}$$

С использованием предложенной модели определены кинетические параметры реакций и рассчитаны наблюдаемые энергии активации.

2. Определены кинетические характеристики реакции ГДС соединений ЛГКК на Ni-W/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ катализаторах в широком интервале температур – 300-360°C, при давлениях 4-6 МПа, ОСПС = 0,5; 1 и 3 ч⁻¹, кратности циркуляции 500 нм³/м³.

3. Разработана технология производства компонента глубокоочищенного дизельного топлива путем гидроочистки смеси легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и прямогонной дизельной фракции (ПДФ) на Ni-W/Al₂O₃ и Co-Mo/Al₂O₃ катализаторах.

Литература

[1] Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Утвержден постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. № 118.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение № 14.577.21.0140 от 28.11.2014, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) – RFMEFI57714X0140).

УДК 66.011

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЦЕПТУР СМЕШЕНИЯ БЕНЗИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЬЮТЕРНОЙМОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Свиридова Е.В., Киргина М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634034, Томск, пр-т Ленина, 43

e-mail: lizasvir@mail.ru

С 1 июля 2016 года все нефтеперерабатывающие предприятия Российской Федерации обязаны полностью перейти на выпуск автомобильного бензина экологического класса не ниже Евро-4. Для снижения доли выпуска низкооктанового и низкокачественного бензина в пользу высокооктанового производителям приходится пересматривать рецептуры смешения топлива, перераспределять сырье между установками вторичной переработки нефти, а продукты между марками бензина.

Решение данной задачи является крайне сложным в виду ряда технологических особенностей, имеющих место при промышленном производстве бензинов, представляющего собой смешения различных углеводородных потоков, таких как продукты каталитического риформинга, изомеризации, крекинга, алкилирования, а также антидетонационных присадок и добавок-оксигенатов. Наиболее эффективным методом для оптимизации процесса является использованием метода математического моделирования и применения компьютерной моделирующей системы на физико-химической основе.

В процессе исследования были проанализированы состав, детонационные характеристики и физико-химические свойства сырьевых потоков, а также рецептуры смешения бензинов на одном

из крупнейших нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) России; исследовано влияние состава сырьевых потоков на свойства получаемого бензина и рецептуру его смешения; осуществлена корректировка существующих рецептов смешения бензинов на НПЗ с целью увеличения объемов выпуска высокооктановых марок топлива и повышения ресурсоэффективности производства в целом.

В результате исследования были разработаны рецептуры смешения бензинов различных марок с учетом состава вовлекаемого сырья, что позволяет эффективно перераспределять ресурсы производства: избегать нежелательного запаса по детонационным свойствам бензина и экономить высокооктановые сырьевые компоненты для увеличения доли выпуска высокооктановых марок бензина.

Таблица 1 – Изменение объемов производства бензинов

Марка	Существующие рецептуры, тонны	Скорректированные рецептуры, тонны	Изменение объема, % мас.
Нормаль-80	20 714	35 210	+70,0 %
Регуляр-92	253 012	208 597	-17,6%
Премиум-95	102 878	126 118	+22,6 %
Супер-98	7 080	16 007	+126,1 %
Бензин газовый	67 619	65 372	-3,3 %

Экономическая эффективность/значимость работы: осуществленная корректировка рецептов смешения бензинов позволила увеличить выпуск высокооктановых бензинов на 8%.

СТЕПЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ТАБЛИЧНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПО РАВНОВЕСИЮ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Свиридова Т.Д., Голованчиков А.Б., Балашов В.А.

Волгоградский государственный технический университет
400131, Волгоград, пр-т Ленина, 28
e-mail: pahp@vstu.ru

Как известно, равновесие идеальных бинарных смесей описывается уравнением:

$$y_a^* = \frac{P_a \cdot x_a}{P_a \cdot x_a + P_b \cdot (1 - x_a)},$$

которое преобразуется к виду:

$$y_a^* = \frac{1}{1 + \left(\frac{P_b}{P_a}\right) \cdot \left(\frac{1}{x_a} - 1\right)}.$$

При возведении левой и правой части последней зависимости в степень (-1), после алгебраических преобразований получаем уравнение:

$$\left(\frac{1}{y_a^*} - 1\right) = \left(\frac{P_b}{P_a}\right) \cdot \left(\frac{1}{x_a} - 1\right). \quad (1)$$

Так как P_a и P_b функции температур кипения чистых компонентов A и B , то и их отношение является функцией температуры $\left(\frac{P_a}{P_b}\right) = f(t^\circ)$.

Поэтому правую часть формулы (1) можно представить в виде степенного уравнения:

$$\left(\frac{1}{y_a^*} - 1\right) = k \cdot \left(\frac{1}{x_a} - 1\right)^n, \quad (2)$$

которое линеаризуется в координатах:

$$\ln\left(\frac{1}{y_a^*} - 1\right) = \ln k + n \lg\left(\frac{1}{x_a} - 1\right).$$

Коэффициенты k и n определяются МНК, а зависимость (2) приобретает вид:

$$y_a^* = \frac{1}{1 + k \cdot \left(\frac{1 - x_a}{x_a} \right)^n}. \quad (3)$$

Для азеотропных смесей уравнение (3) преобразуется к виду:

$$y_a^* = \frac{x_0}{1 + k \cdot \left(\frac{x_0 - x_a}{x_a} \right)^n}, \quad (4)$$

где $x_0 = y_0$ – координаты точки азеотропы.

Расчеты двух десятков таблиц по равновесию бинарных смесей по формулам (3) и (4) показывают, что средние относительные отклонения расчетных значений от табличных не превышают $\pm 3 \%$, а максимальные $\pm 6 \%$.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА НА КОМПЛЕКСАХ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С ПОЛИКАРБИНАМИ

Сизов А.И., Звукова Т.М., Колосов Н.А., Курмаев Д.А., Булычев Б.М.

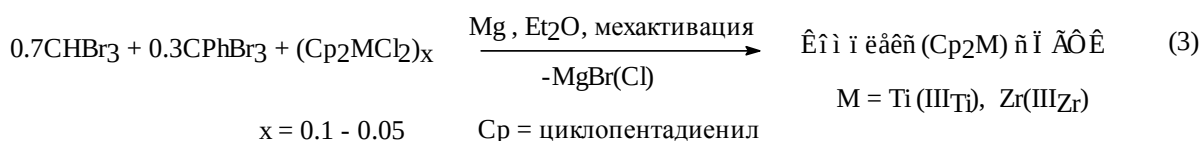
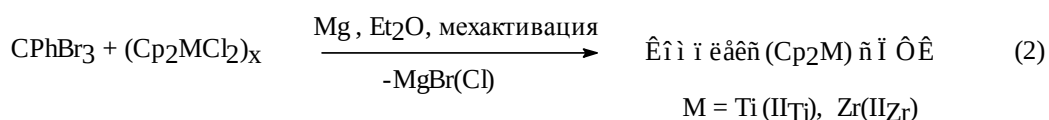
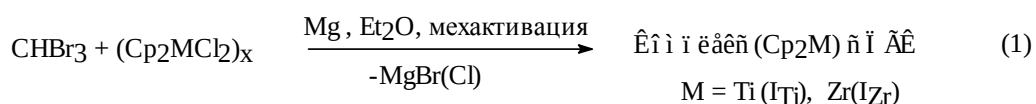
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

e-mail: aisizov@yandex.ru

В докладе приведены данные о синтезе и изучении каталитической активности комплексов титана и циркония модифицированных полимерными лигандами – поликарбинами. Сильно разветвленная структура поликарбинов определяет присутствие в этих соединениях значительного количества радикалов, вследствие чего поликарбины способны инициировать радикальную полимеризацию непредельных мономеров [1]. Комплексы поликарбинов металлами интересны тем, что могут сочетать в своей структуре как радикальный, так и ионный центры, каталитические свойства которых определяются, в частности, видом поликарбина.

Нами были получены (схемы 1 - 3) комплексы производных титана и циркония с тремя различными поликарбинами - поли(гдридокарбином) (ПГК), поли(фенилкарбином) (ПФК), поли(гдридо-со-фенилкарбином) (ПГФК) и изучена каталитическая активность этих комплексов в полимеризации этилена.



Полимеризацию этилена проводили в толуоле, активатор – МАО ($M/Al = 1/1000$). Данные по активности комплексов I – III приведены в таблице.

Полученные данные показывают, наиболее действенным модификатором является ПГФК, что, по-видимому, связано с

Комплекс	Активность (кг ПЭ/г-ат.М·ч·бар)	Комплекс	Активность (кг ПЭ/г- ат.М·ч·бар)
I _{Ti}	1274	I _{Zr}	1875
II _{Ti}	684	II _{Zr}	591
III _{Ti}	2460	III _{Zr}	2920

наиболее благоприятным сочетанием электронных и пространственных эффектов заместителей в комплексах с этим лигандом.

Литература

[1] Greco J.F., et al. *Polymer Journal*, **2010**, 42, 298.

УДК 665.652.5

КОНДЕНСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ АМИНОВ ПРИ ДЕГРАДАЦИИ НЕФТИ В ГИДРОСФЕРЕ

Симонян Г.С.

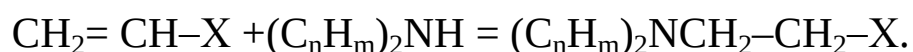
Ереванский государственный университет
0021, Ереван, ул.Алека Манукяна, 1, Армения
e-mail: sim-gev@mail.ru; gevorg.simonyan@Ysu.am

Сегодня нефть распространяется далеко за пределы промысла, путем перевозкой в цистернах и танкерах и перекачкой по трубопроводам. Основная причина загрязнения морей и океанов нефтью - это транспортирование нефти, главным образом за счет слива за борт танкерами и судами нефтесодержащих (балластных и промывочных) вод.

Установлено, что нефть, попадая в водную среду естественных водоемов, будучи нерастворимой в воде, образует двухфазную систему нефть-вода и реакции трансформации нефти, в основном, протекают на границе раздела фаз нефть-вода и в эмульсиях, то есть протекают реакции межфазного катализа. Доклад посвящен к экологическим проблемам нефтепереработки и нефтеперевозкам. Исследование геохимии нефтезагрязненных водных геосистем показало, что в результате физических, химических и биологических процессов деградация нефти носит многоэтапный характер и характеризуется последовательным изменением эколого- геохимических характеристик[1]. Можно сказать, что трансформация нефти протекает через реакции гидрирования, дегидрирования, гидроксирования, оксосинтеза, карбоксилирования, декарбоксилирования, эстерификации, гидролиза, конденсации. Так, первичная реакция дегидрирования алканов приводит к образованию алкенов, окисление которых через окиси, спирты и кетосоединения приводит к кислотам. Кислоты через реакцию декарбоксилирования образуют алканы или,

взаимодействуя со спиртами, дают сложные эфиры. При последующем окислении кислот приводит к образованию полифункциональных соединений, склонных к реакциям конденсации, в том числе и с сингенетичной органикой.

Реакции присоединения нуклеофилов по активированной двойной углерод-углерод связи широко известны под названием реакции(конденсации) Микаэля [2]. В роли нуклеофилов могут быть амины, меркаптаны, спирты, СН кислоты и т.д.



В рамках модели «нефть-вода» обсуждаются кинетические закономерности конденсации Микаэля между жирорастворимыми непредельными соединениями и водорастворимыми аминами и жирорастворимыми аминами и водорастворимыми непредельными соединениями в двухфазной системе гептан – вода[3].

Литература

1. Одинцова Т.А. Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязненных геосистем // Моделирование стратегии и процессов освоения георесурсов. Сб. докла. Пермь: Горный ин-т УрО РАН, 2003. С. 241–245.
2. Химия алкенов./под ред. С.Патая/. –Л., Химия, –1969.–260 с.
3. Simonian G., Beylerian N. Michaels condensation in conditions of inverse transfer catalysis. Kinetic study. In: Success in Chemistry and Biochemistry Ed. G.E. Zaikov. NovaSci.Pub.Inc. New-York, 2009, v.33, p.445-452

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ АВТОБЕНЗИНОВ ИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ C_5 - C_7 УГЛЕВОДОРОДОВ

Смоликов М.Д.,^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский государственный технический университет
644050, Омск, пр. Мира, 11
e-mail: smolikov@ihcp.ru

В докладе рассмотрено состояние процессов изомеризации в России и за рубежом. В настоящее время для большинства НПЗ России, особенно средней и малой мощности, стоит задача добиться качественного улучшения производимых бензинов. Одним из основных компонентов бензина являются продукты переработки прямогонной фракции $нк\div 180^0C$ в высокооктановые компоненты. Фракция $нк\div 70^0C$ перерабатывается по технологии изомеризации, фракция $100\div 180^0C$ подвергается каталитическому риформированию, а средняя фракция $70\div 100^0C$ квалифицированной переработки не имеет. Направление данной фракции в сырье для риформинга на НПЗ добавляет в товарный бензин ароматические углеводороды, в т.ч. бензол, что ухудшает экологические характеристики бензинов.

Экологические свойства и октановые характеристики товарных бензинов можно улучшить дополнением заводских технологий, таких как изомеризация фракции $нк\div 70^0C$ и риформинг фракции $100\div 180^0C$, новой технологией – изомеризацией прямогонной бензиновой фракции $70\div 100^0C$ (C_7 углеводородов).

В докладе приводятся результаты разработок новых катализаторов для изомеризации бензиновых фракций $нк\div 70^0C$ и $70\div 100^0C$, выполненных в ИППУ СО РАН.

Для изомеризации фр. $70\div 100^{\circ}\text{C}$ (C_7 углеводороды) разработаны новые катализаторы на основе WO_3/ZrO_2 . Практическая реализации технология изомеризации фр. $70\div 100^{\circ}\text{C}$ в мировой нефтепереработки не известна. В настоящей работе рассмотрены оптимальные составы новых катализаторов по содержанию WO_3 и ZrO_2 для производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов.

Для изомеризации углеводородов $\text{C}_5\text{-C}_6$ углеводородов (прямогонная фракция бензина $\text{нк}\div 70^{\circ}\text{C}$) в ИППУ СО РАН разработан новый катализатор – сульфатированный диоксид циркония, помещенный в поры носителя оксида алюминия. Данный катализатор по выходу целевого продукта изомеризата, глубине изомеризации не уступает лучшим промышленным аналогам. Однако содержание дорогостоящей активной фазы сульфатированного диоксида циркония в нанесенном катализаторе в 2-3 раза ниже.

Новые катализаторы и процессы предназначены для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих современным экологическим требованиям, с октановым числом 95 (по ИМ) пунктов и выше.

УДК 620.3

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Собина Е.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии

620000, Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

e-mail: 251@uniim.ru

Актуальность разработки метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств обусловлена необходимостью контроля качества сорбентов и катализаторов, являющихся пористыми веществами. Одними из важнейших характеристик структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор и размер пор. При этом в практике применяется множество различных теорий и соответствующих уравнений для вычисления вышеперечисленных параметров. Для метрологического обеспечения данных измерений на практике во всем мире применяются стандартные образцы пористых веществ, которые охарактеризованы с применением одной из существующего многообразия моделей.

В России для данных целей в ФГУП «УНИИМ» создан ГЭТ 210-2014 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых вещества и материалов. С помощью данного эталона разработаны и выпускаются три типа стандартных образцов сорбционных свойств нанопористых веществ, тип которых утвержден: ГСО 10449-2014 (на основе оксида алюминия), ГСО 10734-2015 (на основе цеолита), ГСО 10735-2015 (на основе технического углерода). Для данных ГСО охарактеризована удельная поверхность (метод БЭТ), удельный объем пор (при $P/P_0=0.990$) и средний диаметр пор (4V/S). Помимо данных

характеристик для данных материалов охарактеризована изотерма адсорбции, т.е. зависимость удельной адсорбции газа от относительно давления этого газа, которая является первичными данными и не зависит от применяемой теории обработки результатов измерений. На основе аттестованных значений удельной адсорбции газа от относительного давления газа, возможно, провести аттестацию интересующих величин (удельной поверхности, удельного объема и размера пор) с применением различных теорий, при этом, отсутствует необходимость в проведении дополнительных экспериментальных исследований.

УДК 621.315.615.22

**ОПЫТ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ МАСЕЛ-
ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ПРИМЕРЕ МАСЛА НА ОСНОВЕ
ПРОДУКТОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ
(EXPERIENCE OF IMPORT COOLENT OILS IN THE
EXAMPLE OF OIL BASED IN PRODUCTS
HYDROISOMERIZATION OF PARAFFINS)**

Стахив В.И., Агабеков С.С., Стахив В.И., Коробейников А.В.

(научный руководитель: доцент, к.т.н. Багдасаров Л.Н.)

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский пр-т, 65, корп. 1

e-mail: Stakhiv.vi@mail.ru

В связи с возросшей геополитической напряженностью импортозамещение является одним из ключевых направлений производства масел. Создание масла-теплоносителя для различных технологических задач, которое позволило бы заменить зарубежные аналоги, является актуальной задачей.

Объектами исследования в настоящей работе являлись шесть образцов товарных масел: ЛУКОЙЛ ТЕРМО ОЙЛ, Mobilterm 605, ShellHeatTransferoilS2, Башнефть АМТ-300, Газпромнефть МТ-300ом, отработанное масло Mobilterm 605.

Определены физико-химические свойства масел-теплоносителей до и после испытаний на термическую стабильность. Представлены результаты оценки теплофизических характеристик теплоносителей и коэффициент преломления. Теплостойкость масла ЛУКОЙЛ ТЕРМО ОЙЛ с ростом температуры до 150°C растет в наибольшей степени, что объясняется почти полным отсутствием ароматических углеводородов. По термической стабильности и воздействию на металлы масло-теплоноситель ЛУКОЙЛ ТЕРМО ОЙЛ превосходит как очищенные масла Mobiltherm 605 и ShellHeatTransferoilS2, так и масла на

основе экстрактов селективной очистки Башнефть АМТ-300 и Газпромнефть МТ-300 ом.

Идентичность химического состава масел ЛУКОЙЛ ТЕРМО ОЙЛ, Mobiltherm 605 и ShellHeatTransferoilS2 позволяет сделать вывод о полной взаимозаменяемости масел, при добавлении в систему одного масла в другое возможно смешение этих масел в любых пропорциях без существенных изменений в работе циркуляционных систем нагрева. Смешение масла ЛУКОЙЛ ТЕРМО ОЙЛ с теплоносителями на основе экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов (типа АМТ-300) путем добавления в систему будет улучшать работу последней пропорционально объему добавления.

Опыт применения масел-теплоносителей Mobiltherm 605 и ShellHeatTransferoilS2 позволяет рассчитывать, что при эксплуатации масла-теплоносителя ЛУКОЙЛ ТЕРМО ОЙЛ в циркуляционных системах с температурами нагрева выше 300°C срок службы масла без замены и пополнения системы составит не менее 5 лет.

СИНТЕЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНА

Стоцкая О.А., Саблина Н.А., Розенцвет В.А.

Институт экологии волжского бассейна РАН

445003, Тольятти, ул. Комзина

e-mail: stockaya_olesya@mail.ru

Алифатические углеводородные смолы представляют собой низкомолекулярные термопластичные полимеры с высокой температурой размягчения и используются в качестве полимерной основы термопластичных красок для дорожной разметки, адгезивов, клеевых композиций, а также пластификаторов резиновых смесей. Существующий процесс получения алифатических углеводородных смол основан на катионной полимеризации пиролизной C_5 -фракции под действием трихлорида алюминия, является технологически сложным и дорогостоящим. В России производство алифатических углеводородных смол отсутствует, и значительное количество продукта импортируется из-за рубежа.

Разработан новый метод синтеза алифатических углеводородных смол, основанный на процессе катионной полимеризации изопрена под действием каталитических систем на основе тетрахлорида титана.

Преимуществами данного метода являются:

- 1) доступная сырьевая база мономера со стабильными показателями качества;
- 2) относительно простая технология получения целевого продукта;
- 3) возможность целенаправленного изменения термомеханических и технологических свойств синтезируемых полимеров;

Характерной особенностью катионной полимеризации изопрена является возможность формирования в составе полимера

нерастворимой фракции. Варьирование условий полимеризации позволяет получать с высоким выходом полностью растворимый полиизопрен с заданными молекулярными характеристиками и технологическими свойствами [1,2].

Проведена наработка опытной партии катионного полиизопрена, которая была испытана в качестве пластификатора резиновых смесей для боковины легковых радиальных шин. Вулканизаты резиновых смесей, полученных с использованием полиизопрена, обладают существенно более высокими показателями динамической выносливости при многократном растяжении по сравнению с контрольными вулканизатами, приготовленными с использованием традиционного пластификатора – масла ПН-6 [3].

Литература

1. V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, N.A. Korovina, O.A. Stotskaya, O.I. Gnezdilov, S.V. Kostjuk // J. Macromol. Chem. Phys. – 2016. – p. 211-218.
2. V.A. Rozentsvet, N.A. Korovina, O.A. Stotskaya, M.G. Kuznetsova, F. Peruch, S.V. Kostjuk // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2016. – Vol. 54. – p. 2430-2442.
3. V.A. Rozentsvet, V.G. Kozlov, E.F. Ziganshina, N.P. Boreiko, S.V. Kostjuk // J. Polym. Chem. – 2012. – Vol. 15. – № 2. – P. 654-661.

КОМПЛЕКС УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ДЛЯ УСЛОВИЙ ОАО «КНПЗ»

Студенников В.О., Жилкина Е.О.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: amber-mirrors@yandex.ru

В настоящее время на ОАО «КНПЗ» разработана инвестиционная программа развития предприятия, целью которой является увеличение глубины переработки нефти.

Для реализации данной программы на ОАО «КНПЗ» предусматривается строительство «Комплекса установки гидроочистки вакуумного газойля» на ОАО «КНПЗ».

Необходимость строительства установки гидроочистки вакуумного газойля обуславливается:

- Ужесточением требований к качеству выпускаемой продукции, отвечающих требованиям Евро 5;
- Ужесточением общих экологических требований по сокращению количества вредных выбросов в атмосферу;
- Необходимостью увеличения глубины переработки нефти, с целью повышения общих технико-экономических показателей среди заводов компании ОАО «Роснефть».

Строительство установки гидроочистки вакуумного газойля с целью подготовки сырья установки каталитического крекинга FCC, значительно сокращает экономические и эксплуатационные затраты на содержание установки каталитического крекинга FCC. Путем сокращения сера-, азот-, кислород-, металлсодержащих соединений в вакуумном газойле. Это благоприятно сказывается на межремонтных пробегах установки каталитического крекинга FCC:

- Сокращается коррозионный износ оборудования;
- Сокращается расход катализатора процесса каталитического крекинга;
- Уменьшается закоксованность оборудования.

Гидроочистка вакуумного газойля как сырья процесса FCC улучшает эксплуатационные характеристики установки каталитического крекинга FCC следующим образом:

- Повышается конверсия сырья в бензин и более легкие продукты;
- Увеличивается выход бензина;
- Уменьшается выход легкого каталитического газойля и декантата;
- Уменьшается выход кокса.

За последние годы доля тяжелой и высокосернистой нефти на мировом рынке значительно возросла. Это обуславливается истощением запасов мировых легкой, малосернистой нефти при сохранении прежних темпов ее добычи в мире. С другой стороны, требования к современным видам топлива, а также экологическим показателям значительно ужесточились. Отсюда возникает все большая заинтересованность в процессах гидроочистки.

УДК 665.64

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

¹Судакова О.М., ¹Галиахметов Р.Н., ²Мустафин И.А.

¹Башкирский государственный университет

450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

e-mail: gold-dragon@inbox.ru

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1

e-mail: info@rusoil.net

Для переработки тяжелого углеводородного сырья в настоящее время чаще всего используют высокотемпературный и каталитический крекинг. Тяжелое сырье, поступающее на установку каталитического крекинга, должно пройти предварительную подготовку для предотвращения закоксованности оборудования и отравления катализатора. В связи с этим возникает необходимость разработки таких каталитических систем, которые могли бы работать с любым тяжелым углеводородным сырьем без каких-либо подготовительных действий над ним. Наиболее перспективными каталитическими системами для переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков выступают ультрадисперсные катализаторы (наночастицы).

Нашей группой исследователей установлено, что добавка растворов металлоорганических солей к тяжелому углеводородному сырью с последующим термическим воздействием значительно увеличивает выход светлых нефтепродуктов. Каталитическая активность таких добавок определяется образованием ультрадисперсных (наноразмерных) частиц металлов или сульфидов и оксидов этих металлов.

С помощью атомно-силовой микроскопии было установлено, что при термическом воздействии на мазут западносибирской нефти с добавкой органической соли никеля при термическом

воздействии в течение 30 мин при температуре 260°C, образование наночастиц не наблюдается. А в образце, полученном нагреванием при 300°C в течение 30 мин, были обнаружены инородные частицы с размерами порядка 80 нм.

Однако идентифицировать какие именно наночастицы (оксидов, сульфидов или металлов) были образованы при термическом воздействии на мазут, содержащий металлоорганическую добавку, методом атомно-силовой микроскопии невозможно. Тем не менее, металлический блеск, оставшегося на внутренней поверхности колбы после разгонки мазута западносибирской нефти по Энглеру в присутствии органической соли никеля, свидетельствует именно об образовании в процессе разгонки никеля – Ni^0 .

Для подтверждения наших предположений об образовании наночастиц Ni^0 при деструкции органической соли никеля в среде углеводородов нефти нами были проведены исследования по получению коллоидных растворов никеля в вакуумном газойле, полученного из этого же мазута. Вакуумный газойль был получен вакуумной разгонкой мазута нижневартовской нефти на АРН-2 по ГОСТ 11011-85.

Исследование образца, полученного кипячением вакуумного газойля, содержащего органическую соль никеля, в количестве 0,3% масс в круглодонной колбе с обратным холодильником в течение 30 мин, методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex показало, что образец представляет собой коллоидный раствор с средневесовым размером порядка 10 нм.

Работа выполнена при поддержке проекта №15-13-001115 Российского научного фонда.

УДК 544.47, 547.21, 665.658.2

**ПАЛЛАДИЕВЫЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
АЦЕТИЛЕНА В ИЗБЫТКЕ ЭТИЛЕНА**

Сукнёв А.П., Ковалёв Е.В., Бальжинимаев Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г.Новосибирск,
пр.Лаврентьева 5

e-mail: suknev@catalysis.ru

Выщелоченные стекловолоконистые материалы, широко применяемые как тепло- и электроизоляторы, лишь недавно стали использоваться в качестве носителей катализаторов, несмотря на такие преимущества как повышенная термическая стабильность и возможность формирования структурированных картриджей с низким гидравлическим сопротивлением. Благодаря способности стабилизировать в объеме стекла нанодисперсные частицы переходных металлов, катализаторы на основе стекловолокон (СВ) активны в различных реакциях [1], несмотря на чрезвычайно низкое содержание активного компонента. В данной работе представлены результаты исследования строения и свойств Pd-содержащих стекловолоконистых катализаторов, оказавшихся эффективными в селективном гидрировании ацетилена – процессе, необходимом для тонкой очистки этилена, применяемого в производстве полимеров.

Ключевыми стадиями синтеза СВ катализаторов являются введение в стекломатрицу катионов Pd методом ионного обмена и окислительно-восстановительная обработка образцов для формирования дисперсных кластеров палладия. Согласно данным электронной микроскопии и РФЭС с ионным травлением, Pd стабилизирован в стекле в виде мелких (≤ 1 нм) кластеров на глубине 10-20 нм. Установлено также, что модификация стекловолокон четвертичными аммонийными основаниями,

приводящая к формированию на их поверхности рыхлого гелеобразного слоя, позволяет стабилизировать большее число кластеров и значительно повысить активность катализаторов в гидрировании ацетилена.

Монометаллические Pd/CВ катализаторы демонстрируют высокую активность в гидрировании ацетилена в мягких условиях (50-60°C, 20 атм), при этом число оборотов реакции достигает 0.4-0.5 с⁻¹, что сопоставимо с активностью промышленных катализаторов. Другой особенностью Pd/CВ является высокая селективность в области высоких конверсий ацетилена (99+%), когда селективность моно- и биметаллических катализаторов на традиционных носителях резко снижается. Эксперименты с меченым ¹³C-ацетиленом показали, что высокая селективность связана с тем, что практически весь этан образуется из ацетилена, а не из газофазного этилена, что связано со способностью СВ избирательно сорбировать лишь полярные или легко поляризуемые молекулы. Стабильность работы Pd/CВ в селективном гидрировании ацетилена связана с отсутствием у материала пористой структуры, где могут накапливаться олигомерные продукты, приводящие к дезактивации традиционных промышленных катализаторов.

В результате, в ходе опытно-промышленных испытаний на ПАО СНХЗ (г.Стерлитамак) в каталитической гидроочистке ББФ от ацетиленовых углеводородов производительность Pd/CВ была в 3-4 раза выше, чем у промышленного катализатора, при этом усредненные потери бутадиена на стекловолокнистом катализаторе были существенно ниже.

Литература

1. Б.С. Бальжинимаев, А.П. Сукнёв, Ю.К. Гуляева, Е.В. Ковалев, Катализ в промышленности, 15(4) (2015) 22-29.

**ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПОЛУЧЕНИЯ
АДАМАНТИЛДИФЕНИЛОКСИДОВ**

Таразанов С.В., Нестерова Т.Н., Репина О.В.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: tarazanovsv@rambler.ru

Многие востребованные продукты нефтехимической промышленности получают алкилированием ароматических углеводородов. Перспективными соединениями являются адамантилдифенилоксиды (АдДФО). Наличие в их молекулах эфирного кислорода и жёсткого адамантильного каркаса позволяет получать материалы с улучшенными механическими, тепловыми и диэлектрическими свойствами.

Получение АдДФО при любых его масштабах неизбежно сопряжено с процессами адамантилирования. В зависимости от условий процесса и типа катализа состав реакционных смесей контролируется либо законами кинетики, либо – термодинамики. В данном исследовании рассматриваются обе возможности в их крайних проявлениях.

На данный момент нами выполнено следующие работы:

- Исследована кинетика адамантилирования дифенилоксида галогенидами адамантана в присутствии сульфокатионита Amberlyst 36 Dry (А-36) и хлористого алюминия.
- Установлено, что селективность процесса в отношении *n*-(1-Ад)ДФО высока и находится на уровне 96-94 %. В низкотемпературной области (353-383 К) использования А-36 единственной примесью к *n*-(1-Ад)ДФО является *o*-(1-Ад)ДФО. Причем это свойственно не только периоду алкилирования, но и последующей изомеризации вплоть до 270 мин.

- Высокотемпературная область (≥ 417 K) использования А-36 характеризуется заметным протеканием изомеризации двух типов: в ароматическом ядре - с изменением концентрации *о*-(1-Ад)ДФО и образованием *м*-(1-Ад)ДФО; а так же в адамантильном заместителе - с появлением *п*-(2-Ад)ДФО и дальнейшим ростом его концентрации. При этом скорость образования *п*-(2-Ад)ДФО сохраняет преобладание над скоростью образования *м*-(1-Ад)ДФО во всем временном диапазоне исследования. Таким образом, высокая селективность адамантилирования ДФО на А-36 становится объяснимой – образующийся *о*-(1-Ад)ДФО быстро превращается в целевой *п*-(1-Ад)ДФО. Адамантан в качестве побочного продукта в этих условиях не образуется.
- При реализации процесса на хлористом алюминии наблюдается быстрое образование всех возможных изомеров АдДФО с накоплением адамантана в реакционной массе.
- Изучено химическое равновесие трёх независимых реакций (*орто*-(1-Ад)ДФО $\rightleftharpoons$ *пара*-(1-Ад)ДФО, *пара*-(2-Ад)ДФО $\rightleftharpoons$ *пара*-(1-Ад)ДФО, *пара*-(1-Ад)ДФО $\rightleftharpoons$ *мета*-(1-Ад)ДФО) в диапазоне 333-523К, определены значения констант равновесия. На их основе вычислены энтальпийные и энтропийные эффекты, дана их интерпретация.

В докладе будут представлены все этапы исследования, обсуждены вопросы селективного получения АдДФО в условиях кинетического контроля или при достижении равновесия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВО «СамГТУ» (код проекта 1708).

УДК 66.011

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ

*Татауричиков А.А.¹, Коткова Е.П.¹, Иванчина Э.Д.¹, Кривцова Н.И.¹,
Занин И.К.²*

¹Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

²КИНЕФ

187110, Кириши, шоссе Энтузиастов, 1

e-mail ied@tpu.ru

Гидроочистка – процесс каталитического превращения серосодержащих веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре. Нефтяные фракции подвергаются гидроочистке с целью снижения содержания сернистых соединений в бензинах и дизельных топливах, а также происходит насыщение непредельных углеводородов, снижение содержания смол, кислородсодержащих соединений, а также лёгкий гидрокрекинг молекул углеводородов.

В связи с возрастающей ролью процессов гидроочистки в нефтеперерабатывающей промышленности назревает необходимость разработки математических моделей на физико-химической основе для повышения эффективности работы промышленных установок.

На основании экспериментальных данных составлен список возможных реакций. Изменение энергии Гиббса представленных реакций рассчитано при помощи программных пакетов HyperChem и Gaussian 09. На основании расчётов термодинамических параметров реакций, протекающих в процессе сероочистки дизельного топлива, составлена схема превращений веществ. Адекватность модели реальному процессу проверялась

на основе экспериментальных данных с промышленной установки.

Необходимо отметить закономерное снижение активности СС по мере увеличения их молекулярной массы. Из данных таблицы 1 видно, отражено, как константа скорости гидрирования индивидуальных СС связана с изменением энергии Гиббса.

Таблица 1 – Изменение энергии Гиббса реакций и константы скорости гидрирования

№	Изменение энергии Гиббса, ΔG , кДж/моль	Константа скорости, k , ч ⁻¹	Реакция
1	-95,3	2,114	$C_9H_9S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{13} + H_2S$
2	-83,5	2,065	$C_{10}H_{11}S + 3H_2 \rightarrow C_{10}H_{15} + H_2S$
3	-71,1	1,956	$C_{11}H_{13}S + 3H_2 \rightarrow C_{11}H_{17} + H_2S$
4	-65,1	1,907	$C_{12}H_9S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$
5	-54,3	1,877	$C_{13}H_{11}S + 2H_2 \rightarrow C_{13}H_{13} + H_2S$
6	-53,7	1,761	$C_{14}H_{13}S + 2H_2 \rightarrow C_{14}H_{15} + H_2S$
7	-49,4	0,968	$C_{15}H_{15}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{17} + H_2S$

Полученные константы скорости для бензотиофенов и дибензотиофенов возрастают с уменьшением молекулярной массы молекулы и, соответственно, с увеличением модуля изменения энергии Гиббса.

Математическая модель процесса превращения серосодержащих соединений, включающих в себя гомологи бензотиофена и дибензотиофена, в процессе гидроочистки дизельного топлива, построена на экспериментальных данных с промышленной установки ЛГ-24/7. Приведены результаты расчёта кинетических параметров реакций. Выполнены исследования влияния температуры и объёмного расхода сырья установки на степень обессеривания.

УДК 66.097

ПОИСК НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Твердохлебов В.П.

Сибирский федеральный университет
660041, Красноярск, пр-т Свободный 82, к. 6
e-mail: yptverd@mail.ru

1 Термический крекинг

Существует два способа термической переработки тяжелого углеводородного сырья: термокрекинг и каталитический крекинг.

Термический крекинг – высокотемпературная переработка нефти и ее фракций с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы: легких моторных и котельных топлив, непредельных углеводородов, высокоароматизированного сырья, нефтяного кокса.

Термокрекинг протекает в основном по цепному радикальному механизму с разрывом связей C—C в молекулах парафиновых (C_5 и выше), нафтеновых, алкилароматических и высококипящих непредельных углеводородов нефтяного сырья и связи C—H в низкомолекулярных парафиновых и других углеводородах (рисунок 1). Одновременно с разрывом связей происходят реакции полимеризации (непредельные и циклопарафиновые углеводороды) и конденсации (непредельные, нафтенно-и алкилароматические углеводороды), приводящие к образованию смолисто-асфальтенового крекинг-остатка и кокса. Важнейшими параметрами, определяющими направление и скорость протекания термического крекинга, являются температура, продолжительность и давление. Изменения давления влияют на состав продуктов процесса вследствие изменения

скоростей и характера вторичных реакций полимеризации и конденсации, а также объема реакционной смеси.

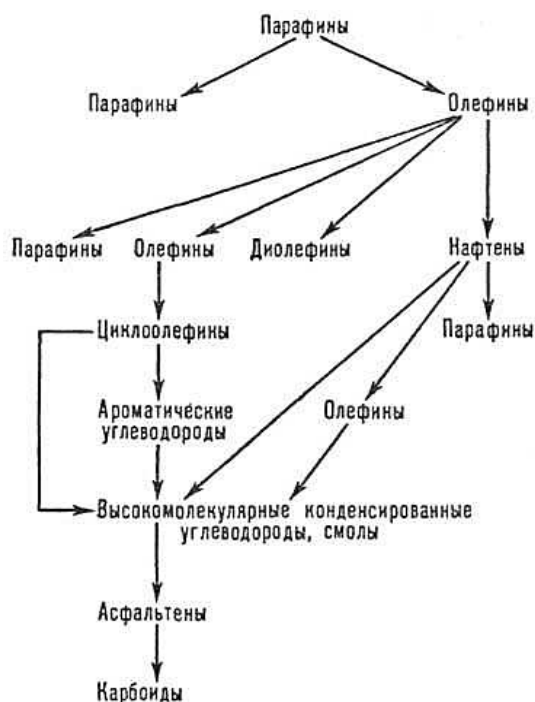


Рисунок 1 – Цепь реакций при термокрекинге парафиновых углеводородов

2 Каталитический крекинг

Термокаталитические процессы – термическая переработка углеводородного сырья в присутствии катализаторов, которые позволяют использовать более мягкие режимы (небольшое время контакта, более низкая температура и т.д.). К числу наиболее распространенных термокаталитических процессов нефтепереработки можно отнести каталитический крекинг. Целевое назначение процесса – получение высокооктановых компонентов автобензинов и жирного газа (особенно пропилена) из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки.

В температурных условиях процесса термодинамически обусловлено протекание большого числа химических реакций. К числу важнейших из них можно отнести следующие:

- изомеризацию углеводородов;
- полимеризацию углеводородов;
- конденсацию углеводородов;
- крекинг парафиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы;
- крекинг нафтеновых углеводородов с образованием олефиновых;
- деалкилирование алкилароматических углеводородов;
- крекинг олефиновых углеводородов с уменьшением их молекулярной массы.

Реакции каталитического крекинга протекают на границе твердой (катализатор), паровой и жидкой фаз (сырье), т.е. этот процесс – типичный пример гетерогенного катализа. Природа катализатора влияет на направление процесса в ту или иную сторону. Так, например, цеолитсодержащему катализатору больше присущи реакции изомеризации, протекающие с выделением теплоты, и в меньшей мере – свойственные катализаторам старого типа. Кроме того, цеолитные катализаторы значительно активнее и селективнее.

Тем не менее, термокаталитические процессы протекают при высоких температурах (300–800°C), что приводит к значительной деструкции углеводородов (газ, низкомолекулярные углеводороды) и, соответственно, к снижению выхода более ценных углеводородных фракций. В связи с чем поиск новых катализаторов для названного процесса, позволяющих снизить температуру крекинга, является актуальной задачей.

Одним из вариантов использования каталитических систем в этих процессах могут служить соединения, содержащие в своей молекуле металлы переменной валентности, в частности железо. Исследуемый комплекс хорошо растворяется в углеводородной среде, что положительно сказывается на скорости протекания процесса (гомогенность). В связи с чем ему было уделено особое внимание в работе.

3 Экспериментальная часть

С целью определения поведения выбранной системы «парафин–катализатор» в термодинамических условиях, был проведен дериватографический анализ. Поскольку в работе использовался принципиально новый катализатор, необходимо было подобрать такие условия, при которых его свойства будут наиболее благоприятно сказываться на протекании процесса. Таким образом, для анализа было подготовлено несколько образцов: «парафин», «парафин–катализатор», «парафин–катализатор–промотор».

В качестве опытных образцов использовались парафин C_{16} – C_{20} (по ГОСТ 23683-89) и металлоорганическое соединение, содержащее железо Fe^{+2} , а в качестве промотора катализатора использовали серную кислоту в следовом количестве.

Условия проведения дериватографического анализа:

- образца «парафин»: температура 27-550°C, скорость нагрева 6,2 °C/мин;
- образца «парафин–катализатор»: температура 29-630°C, скорость нагрева 5,8 °C/мин;
- образца «парафин–катализатор–промотор»: температура 28-510 °C, скорость нагрева 6,4°C/мин.

Результаты анализа дериватограмм сведены в таблицу.

Таблица – Результат обработки дериватограмм опытных образцов

	Характеристика	Образец «парафин»	Образец «парафин– катализатор»	Образец «парафин– катализатор– промотор»
1	Исходная масса образца, $m_{исх}$, мг	501,55	500,7	500,0
2	Масса остатка образца, $m_{ост}$, мг	0,7	0,85	4,6
3	Разность масс, $\Delta m = m_{исх} - m_{ост}$, мг	500,85	499,85	495,4
4	Степень превращения, %	99,86	99,83	99,08
5	$t_{плав}$, °C	74,25	69,3	81,6
6	$t_{разл}$, °C	288,7	264,6	244,8
7	Время начала разложения, (скорость реакции), τ , мин	37,8	35,74	29,5
8	Теплота фазового перехода, $\Delta H_{ф.п.}$, кДж/кг	237,0	268,0	262,1
9	Теплота разложения, ΔH_p , кДж/кг	615,3	458,7	404,5
10	Низшая теплотворная способность, Q, кДж/кг	3784,4	2827,8	2515,6

Данные дериватографического анализа позволяют сделать следующий вывод: при добавлении катализатора характер терморазложения парафина заметно изменяется ($\Delta = 24$ °C), что говорит о работе вещества как возможного катализатора разложения. Снижение температуры плавления характеризует

дисперсионный характер смеси продуктов, а температура разложения смеси «парафин–катализатор» указывает на возможное участие катализатора в процессе разложения.

Анализ приведенных в таблице данных показывает, что:

- 1) Степень превращения исследуемых образцов примерно одинакова (99,08–99,86 %).
- 2) При добавлении катализатора наблюдается снижение температур плавления и начала разложения, что указывает на участие катализатора в процессе.
- 3) Время начала разложения парафина значительно снижается при добавлении катализатора с промотором, что также свидетельствует о действии каталитической системы.
- 4) Показано, что с добавлением катализатора наблюдается снижение теплоты разложения и низшей теплотворной способности.
- 5) Полученные в ходе дериватографического анализа данные также указывают и на каталитическое действие добавок к катализатору.
- 6) Кроме того, образец «парафин–катализатор–промотор» с течением времени претерпевает внешнее изменение: происходит газообразование, изменяется окраска образца.

УДК 532.5+ 665.63

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ КАВИТАЦИЯ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

*Терентьева В.Б., Николаев А.И., Торховский В.Н., Пешинев Б.В.,
Воробьев С.И.*

Московский технологический университет (МИТХТ)
119571, Москва, пр-т Вернадского, 86
e-mail: terenteva-vb@mail.ru

Снижение энергозатрат на прокачивание нефтяного сырья является актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. Одно из её решений заключается в снижении гидродинамического сопротивления. Частично достичь этого можно улучшением технических характеристик труб, насосного оборудования и т.д. Другое решение предполагает изменение физико-химических характеристик нефтяных дисперсных систем при специальном целенаправленном воздействии на них до и в процессе прокачки. Вариантом такого воздействия является кавитационная обработка. Достоинством этого метода является то, что он не требует значительных капитальных затрат на дополнительное оборудование. Это связано с тем, что кавитационные процессы протекают во всех случаях, предполагающих значительное изменение давления в системе. Это в полной мере относится и к насосам.

В работе представлены результаты исследований влияния кавитационной обработки на физико-химические характеристики нефтяных систем.

Эксперименты проводили с использованием дезинтеграционного аппарата ДА-1. Принцип действия ДА-1 основан на скоростном течении жидких сред в узком канале регулируемого сечения под действием высокого давления.

Объектом исследования являлась «Западно-Сибирская» нефть, характеризующаяся следующими показателями:

- плотность - 883,8 кг/м³;
- температура начала кипения - 54 °С;
- содержание фракций, выкипающих до 300 °С - 36,0 % об.

При обработке образца температура в аппарате поддерживалась на уровне ~ 20 °С. Нефть подвергалась 5 циклам обработки при давлении 30 МПа.

В процессе обработки, при прохождении нефтяной дисперсной системы через диффузор аппарата, возникали кавитационные процессы и, как следствие, локальное повышение температуры. Это приводило к разрушению ассоциатов углеводородов, их изомеризации и, возможно, крекингу. В результате плотность образца снизилась до 873,3 кг/м³, температура начала кипения до 50 °С, а содержание фракций, выкипающих до 300 °С возросло до 38,1 % об.

Расчетным путем были определены выхода фракций НК-180 °С и НК-360 °С. До кавитации эти показатели составляли соответственно 13,3 и 43,5 % масс. После обработки они возросли до 15,9 % масс. и 46,7 % масс. соответственно.

Следует отметить, что вязкость нефтяных систем взаимосвязана с их плотностью и содержанием низкокипящих погонтов. При увеличении содержания в нефти низкокипящих фракций, снижается не только её плотность, но и вязкость. В этой связи можно ожидать, что кавитационные явления, возникающие при скоростном течении жидких сред в узком канале (перекачка нефти специальным насосом) приведут к снижению гидродинамического сопротивления, и соответственно, к снижению энергозатрат.

УДК 661.721

ПАРОУГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРЕ С КЕРАМИЧЕСКИМИ ОБОГРЕВАТЕЛЬНЫМИ ТРУБАМИ

Тимошин Е.С., Морозов Л.Н., Батанов А.А.

Ивановский государственный химико-технологический
университет

153000, Иваново, Шереметевский пр-т, 7

e-mail: morozov@isuct.ru

В современных технологических схемах первичная переработка углеводородного сырья, в том числе природного газа, осуществляется в трубчатых и шахтных конверторах, где в качестве окислителей углеводородов используют водяной пар, углекислоту и кислород. Для глубокой переработки метана необходима высокая температура реакции, которая обычно достигается в реакторах шахтного типа, где кислород подаётся в реакционную зону. В трубчатых реакторах температура материала реакционной трубы не должна превышать 900 °С вследствие недостаточной термостойкости стали. В тоже время разработаны тепловые нагреватели из современных керамических материалов, которые выполнены в виде байонетных труб, где во внутреннем канале происходит сгорание топлива, а наружная труба служит источником тепла с температурой наружной стенки ~1300 °С. Поэтому поместив катализатор в пространство между нагревательными элементами реактора можно поддерживать достаточно высокую температуру в слое, обеспечивающую низкую концентрацию остаточного метана.

Состав конвертированного газа, необходимый для синтеза спиртов, например метанола, обеспечивается использованием в качестве окислителя природного газа пароуглекислотной смеси. Технологическая схема данного производства, вместе с реактором,

включает теплообменные аппараты, где высокопотенциальное тепло конвертированного и дымовых газов используется для получения пара, в том числе из газового конденсата, и подогрева входящих технологических потоков. Поскольку в дымовых газах содержится достаточное количество углекислоты, которая необходима для проведения риформинга углеводородного сырья, в схеме предусматривается система разделения дымовых газов путём промывки их растворами этаноламинов или поташа и возврата диоксида углерода в каталитический реактор.

При общем давлении процесса ~ 2 МПа и объемной скорости потока по сухому газу $\sim 1000 \text{ ч}^{-1}$ удельная тепловая нагрузка нагревательных труб составляет $6-7 \cdot 10^4 \text{ Вт/м}^2$. Передача тепла в трубах и межтрубном пространстве осуществляется конвекцией и тепловой радиацией от пламени, дымовых газов и стенки труб. Для обеспечения приемлемой скорости дымовых газов в теплообменных трубах (15-20 м/с) сжигание топлива нужно проводить при повышенном давлении, при этом также увеличиваются плотность газов и коэффициенты теплоотдачи. При давлении в трубах ~ 1 МПа величины коэффициентов теплоотдачи составляют $150-200 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, что обеспечивает передачу $\sim$ одной трети необходимого тепла за счёт конвекции. За счёт более высокой теплопроводности конвертированного газа коэффициенты теплоотдачи от труб к зернистому слою значительно выше ($\sim 1000 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$), и по механизму конвекции передаётся $\sim 70 \%$ тепла. Таким образом, данная конструкция конвертора позволит провести глубокую переработку метана без использования чистого кислорода.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МОТОРНЫХ МАСЕЛ В ПРИСУТСТВИИ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ПО ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ

Титушина О.В.

РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский пр-т, 65
e-mail: 19zuzu@gmail.com

В настоящий момент времени типичный уровень содержания сажи в рабочем масле 3-5%. Такой уровень сажи уже проявляет признаки приличного износа двигателя и существенно влияет на технические характеристики масла. При накоплении более 5% сажи в масле может происходить слипание ее частиц (коагуляция). Сажа, собираясь в сгустки, образует отложения, поглощающие противоизносные присадки и снижающие их эффективность, провоцирует абразивный износ деталей цилиндро-поршневой группы и газораспределительного механизма, а также вызывает загущение масла, затрудняя его поступление по системе.

Со стороны смазочных материалов, проблема загрязнения масла частицами сгорания решается путем диспергирования частиц во взвешенном состоянии. Масла, обладающие расширенными интервалами смены, обладают хорошей дисперсной способностью, но дальнейшее развитие этих свойств масла зашло в тупик и не имеет развития, повышать дальше содержание дисперсантов нельзя, потому что это негативно влияет на коррозию деталей в двигателе из-за свободных аминов.

Основная цель работы – изучение изменения реологических характеристик масла в присутствии сажи различной дисперсности. Задачей проведенного исследования является построение математической модели, позволяющей определять концентрацию сажи в масле по его вязкости, используя лабораторные методы.

В работе использовались следующие лабораторные методы: приготовление образцов, определение динамической вязкости на вискозиметре Гепплера, определение кинематической вязкости, определение динамической вязкости на вискозиметре Брукфильда.

Объектами исследования были базовое масло гидрокрекинга, товарное масло SAE 15-W40 (CF-4), товарное масло SAE 15-W40 (CI-4), техуглерод N - 220 - ТУ 38 41558-97, Техуглерод N - 330 - ТУ 38 41558-97, Техуглерод N - 660 - ТУ 38 41558-97.

В результате проведения работы были изучены изменения реологических характеристик для масел различного химического состава - базового масла гидрокрекинга и товарного масла - при добавлении сажи различной концентрации и степени дисперсности, а также построена упрощенная математическая модель, позволяющая определять концентрацию сажи по вязкости масла, используя лабораторные методы.

УДК 665.658.2 + 66.097

**ПОВЫШЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
Co(Ni)-Mo(W)S/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ
ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

Томина Н.Н., Максимов Н.М.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: tominann@yandex.ru

Гидрокаталитические процессы, прежде всего гидроочистка, занимают особое место в переработке нефтяных фракций с целью получения компонентов топлив и масел с улучшенными экологическими характеристиками. Проводится гидроочистка различных бензиновых фракций, прямогонных реактивных фракций, дизельных фракций различного происхождения, широких и узких вакуумных фракций, и т.д. Современные гидрогенизационные процессы (в том числе гидроочистка) могут полностью заменить традиционные процессы в производстве масел. Выработка современных нефтепродуктов может быть осуществлена только при использовании технологий, основанных на принципиально новых катализаторах гидроочистки.

В докладе представлены результаты исследований каталитической активности и физико-химических свойств Co(Ni)-Mo(W)S/Al₂O₃ сульфидных катализаторов гидроочистки, синтезированных на модифицированных носителях. Исследовано модифицирование Al₂O₃ неметаллами и переходными металлами. Полученные результаты приводят к мысли о возможности образования в сложных по составу сульфидных катализаторах супрамолекулярных структур. Дальнейшие исследования необходимы также для понимания роли дефектов кристаллической структуры смешанных сульфидов в повышении активности катализаторов гидроочистки.

Разработка способов управления активностью и селективностью сульфидной фазы путем введения очень небольших количеств (~ 0,5 мольных %) различных добавок в состав носителя или активной фазы чрезвычайно важна, т.к. дает возможность изменения активности в различных реакциях гидроочистки на 10÷30 % отн.

На основании этих подходов разработаны:

- катализаторы глубокой гидроочистки смесового сырья в производстве дизельного топлива;
- катализаторы глубокой гидроочистки вакуумного газойля и его смесей с продуктами коксования;
- катализаторы гидроочистки в производстве масел, позволяющие получать масла II группы по API при давлениях до 5 МПа.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение № 14.577.21.0140 от 28.11.2014, уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) – RFMEFI57714X0140).

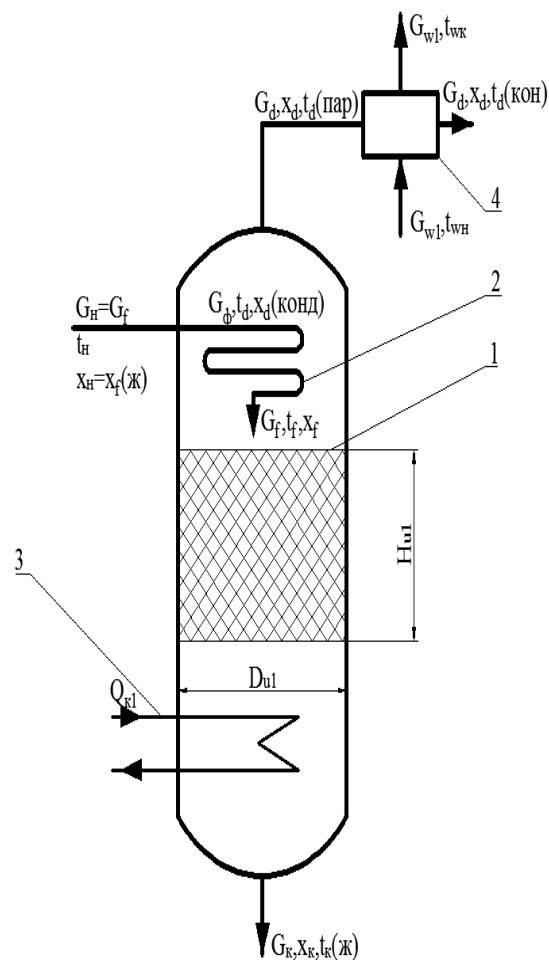
ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ С РЕЦИКЛОМ ПО ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Топилин М.В, Голованчиков А.Б.

Волгоградский государственный технический университет
400005, Волгоград, пр-т им. Ленина, 28
e-mail: topilinmik@gmail.com

В настоящее время остро стоит вопрос энергосбережения и энергоэффективности всех отраслей промышленности. Нефтеперерабатывающие предприятия являются одной из энергоемких отраслей промышленности. Поэтому при значительных масштабах производства каждый процент экономии энергии может оказать существенное экономическое влияние. Целью работы является модернизация конструкции ректификационной колонны для снижения энергозатрат на её обслуживание. В предлагаемой конструкции колонны в качестве продукта, обогащенного легколетучим компонентом выводится только дистиллят, а флегма конденсируется на поверхности трубок змеевика 2 и стекает как орошение верхней части колонны (рисунок 1).

Результаты расчета для бинарной смеси «этиловый спирт-вода» показали, что при проведении ректификации предлагаемым способом экономия тепловой энергии составляет 6% без увеличения объема колонны.



1 – исчерпывающая часть; 2 – теплообменник для конденсации флегмы и нагревания исходной смеси; 3 – кипятильник куба; 4 – конденсатор дистиллята

Рисунок 1 – Схема неполной ректификационной колонны с исчерпывающей частью и конденсирующей флегмы внутри колонны

Преимущество рассматриваемой схемы ректификации связано с уменьшением энергозатрат на подогрев сырья, так как часть энергии подводится вместе с теплом самой колонны и созданием дополнительной поверхности массообмена.

УДК 66.048.3 + 620.193.16

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ АТМОСФЕРНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНОГО СЫРЬЯ

Трынкин П.В.^{}, Николаева М.В.^{*}, Чижевская Е.В.^{**},
Воробьев С.И.^{***}, Антонюк С.Н.^{*}, Торховский В.Н.^{*}*

^{*}Московский технологический университет (МИТХТ)
119571, Москва, пр-т Вернадского, 86
e-mail: antonyuk2006@yandex.ru.

^{**}Объединенный центр исследований и разработок
119333, Москва, Ленинский проспект, 55/1, с. 2

^{***}Первый Московский государственный медицинский
университет имени И.М. Сеченова
119991, Москва, Трубецкая ул., 8, стр.2

В структуре добываемого и перерабатываемого на НПЗ нефтяного сырья заметно увеличилась доля нефтей с высокой вязкостью и повышенной концентрацией сернистых соединений, а также с низким содержанием светлых топливных дистиллятов. Для повышения эффективности переработки таких нефтей прибегают к их компаундированию с менее вязким углеводородным сырьем и, в частности, со стабильными газовыми конденсатами. Последние характеризуются незначительной концентрацией сернистых соединений и высоким содержанием светлых фракций. Прирост добычи углеводородов газоконденсатных месторождений опережает прирост добычи нефти. Это делает актуальной проблему совместной переработки нефтей и газовых конденсатов как с точки зрения расширения сырьевой базы НПЗ, так и с позиции увеличения выпуска товарных моторных топлив.

Не затрагивая проблему оптимального компаундирования нефти и газового конденсата, в наших исследованиях использовали в качестве сырья смесь, содержащую (по массе) 90 % нефти и 10 % стабильного газового конденсата.

Характеристики нефти: плотность (20°C) – 919,2 кг/м³; вязкость (20°C) - 150,9 мм²/с; T_{заст} – минус 3,8°C; содержание (%)

мас.): смол – 20,2; асфальтенов – 7,4; парафина – 1,9; общей серы – 3,5. До 320°C выкипает ≈ 30 % мас. нефти. Показатели стабильного газового конденсата: плотность (20 °C) – 750,9 кг/м³; вязкость – 0,7940 мм²/с; T_{заст} – ниже минус 21°C; содержание общей серы – 0,008 % мас. До 320°C выкипает ≈ 90 % мас. конденсата.

Активацию нефти и ее смеси с конденсатом проводили кавитационным воздействием в дезинтеграционном аппарате ДА-1 при давлении сжатия 50 МПа. Атмосферную перегонку нефти, конденсата и их смеси осуществляли до 320°C методом постепенного испарения на лабораторной установке АРНП-1. Отбирали фракции, выкипающие в пределах НК-150°C (бензиновая), 150-250°C (керосиновая) и 250-320°C (дизельная).

Установлено, что при атмосферной перегонке компаунда содержание в сырье бензиновой фракции увеличилось на 60 %, за счет чего суммарный выход дистиллятов повысился на 20 %. После активации нефти кавитацией в ней на 28% увеличилась концентрация дизельной фракции и на 11 % - атмосферных погонов в целом. После кавитации компаунда существенных изменений по сравнению с исходной смесью при перегонке не обнаружено.

Наиболее значимый эффект (суммарный выход дистиллятов возрос на 25%) достигнут при перегонке сырья, состоящего из активированной нефти, смешанной затем с конденсатом. При этом выход каждой фракций превышал полученный при перегонке нефти: бензиновой – на 70 %, керосиновой – на 17 % и дизельной – на 6 %. Оптимизация состава компаунда позволит еще в большей степени повысить эффективность переработки нефтегазоконденсатного сырья.

Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 2014/114, код проекта 564.

УДК 665.64.097.3

**ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОПЫТ РАБОТЫ НАНЕСЕННЫХ
СЕТЧАТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ЭКОЛОГИИ**

Тушканов И.М.

ООО «Термокем»

142432, Черноголовка, Институтский пр-т, 8, оф. 310

e-mail: petrokataliz@mail.ru, tushkanov.igor@mail.ru

Термостойкие катализаторы на металлическом носителе.

Разработаны и активно используются российской химической промышленностью (в агрегатах по окислению аммиака типа УКЛ-7, АК-72, АСАК компаний Еврохим, Уралхим, Куйбышевазот (цех ГАС), СДС-групп и пр.) катализаторы нового типа, в которых активная металлическая фаза (Pt) непосредственно нанесена на металлический носитель [1]. Такие катализаторы сочетают высокую теплопроводность и механическую прочность, а металлический носитель позволяет формировать каталитический элемент реактора с упорядоченным пространственным расположением катализатора и в оптимальной для конкретного процесса форме [2]. Возможны нанесения различной активной фазы (Pt, Pd, Cr, Ni, Co, Mo), включая сложные оксидные системы.

Металлические катализаторы испытаны в процессах высокотемпературного газофазного окисления и жидкофазного гидрирования. Катализатор с металлической платиной на сетчатом носителе из жаростойкой стали в реакции окисления аммиака воздухом не уступает по эффективности используемым стандартным цельнометаллическим катализаторам, а его стабильная активность сохраняется в процессе пребывания в реакционной зоне промышленных реакторов (АК-72 и УКЛ-7) при давлении до 7,3 атм., температуре до 950⁰С и скорости потока 4-7 м/с на

протяжении более 10 000 часов даже при содержании активного компонента всего 0,1—0,3 мас. %.

Активность сетчатых катализаторов с нанесённым палладием в реакциях жидкофазного гидрирования (на примерах растительного масла и нитробензола) сопоставима с активностью стандартных мелкодисперсных катализаторов (порошкообразный никель; палладий, нанесенный на пористый оксид алюминия), имеющих на 3 порядка большую величину поверхности. Это открывает возможности для создания безфилтрационных технологий процессов жидкофазного гидрирования.

Предложенная технология открывает возможности использования нанесённых сетчатых катализаторов в комплексной переработке углеводородов, например, в гидрировании ароматических углеводородов (производство капролактама) и ароматических нитросоединений (получение полиуретанов и органических красителей).

Свежие инженерные решения и новые конструкторские разработки могут положить начало эффективного использования сетчатых нанесённых катализаторов в новых типах реакторов по переработке углеводородов: в процессах гидрирования, изомеризации, окисления, в т.ч. в окислительных преобразованиях метана [3]. Использование сетчатых катализаторов в нефтехимии уже сейчас возможно при производстве чистого этилена в трубчатых реакторах.

Сетчатые нанесенные катализаторы на кремнезёмной основе. Экология. Нанесенные сетчатые катализаторы на кремнезёмную основу (SiO_2) могут быть использованы, например, при дожигании остаточных углеводородов при получении гелия из попутного газа. Такие катализаторы уже сейчас решают экологические задачи нейтрализации вредных выбросов

(дожигание органики) на лакокрасочных производствах (ООО «Алкотек», г. Калуга и ГК «Дорхан», г. Обнинск, Московской обл.) [4]. Ведется работа по внедрению каталитических узлов очистки загрязняющих выбросов на Новолипецком металлургическом комбинате (агрегат по производству листа для «белой» техники). Разработаны также каталитические узлы очистки от оксидов азота (при добавлении восстановителя) для выхлопов турбин газоперекачивающих агрегатов (ГПА) ПАО «Газпром» путем модернизации шумоглушителя (заявка на изобретение 2016131777).

Литература

- [1] В.В.Кедров, Г.В.Струков, П.И.Хальзов, В.Н.Звягин. Катализаторы на металлическом носителе. *Катализ в промышленности*, 2004, №4, 53-59.
- [2] Т.Г.Алхазов, Л.Я.Марголис, Глубокое каталитическое окисление органических веществ. *Москва, Химия*, 1985. 25.
- [3] В.С.Арутюнов, О.В.Крылов, Окислительные превращения метана. *Москва, Наука*, 1998.
- [4] В.А.Бокий. Опыт промышленной эксплуатации нанесённых сетчатых катализаторов. *Катализ в промышленности*, 2012, №3, 62-65.

УДК 665.63.033.28

ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ТЯЖЁЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

*Тыщенко В.А., Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Волкова Н.Е.,
Занозина И.И.*

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: zanozinaii@svniinp.ru

Как известно, тяжелые высоковязкие нефти (ТВВН) отличаются от традиционных повышенным содержанием в ней смолисто-асфальтовых веществ (САВ). Повышенное содержание САВ обуславливает, соответственно, высокое содержание серы, солей и металлов, что в свою очередь создает условия, приводящие к выходу из строя технологического оборудования производства. Отсюда производственная оценка сырой нефти в значительной мере зависит от содержания в ней САВ. Суммарное содержание САВ в обычных нефтях колеблется от долей процентов до 45%, а в ТВВН достигает до 70 % мас.

Однозначно в числе первых этапов схемы переработки ТВВН должен быть процесс деасфальтизации. На данный момент универсальных технологических условий деасфальтизации ТВВН не разработано.

Цель работы заключалась в экспериментальном подборе условий получения деасфальтизата и асфальта для последующего изучения физико-химических характеристик последних.

В качестве объектов исследования послужили образцы ТВВН с плотностью 1010 кг/м³ при 15 °С, содержанием серы 3,6 % мас. (по ГОСТ Р 51858 – высокосернистая, битуминозная). Среднее содержание САВ в объектах исследования составляло 46,7 %.

На основе литературных источников и большого числа экспериментальных данных, полученных в ходе исследования ТВВН, была разработана процедура проведения процесса деасфальтизации в лабораторных условиях. В качестве растворителя использовался изначально гексан и петролейный эфир марки 40:70. Однако из-за высокой летучести петролейного эфира от него пришлось отказаться и использовать гексан.

Предварительно по разработанной процедуре были наработаны деасфальтизаты из смесового образца нефти при различных соотношениях «сырье : растворитель» (без учета количества растворителя, пошедшего на отмывку асфальтенов). В таблице представлены условия проведения деасфальтизации, выход и основные показатели качества деасфальтизата.

Таблица – Условия проведения деасфальтизации

Условия проведения деасфальтизации	Деасфальтизаты			
	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Кратность - сырье:растворитель (гексан)	1:8	1:8	1:6	1:7
Температура процесса, °С	60-70	60-70	60-70	60-70
Выход деасфальтизата, %	86,89	86,47	78,27	79,8
Выход асфальтенов, %	11,01	11,13	19,63	17,7
Потери, %	2,1	2,4	2,1	2,5
Показатели качества				
Плотность при 20 °С, кг/м ³	987,5	990,8	977,0	980,7
Содержание серы, % мас.	3,34		2,41	

Как видно из результатов экспериментов, для переработки ТВВН при выходе деасфальтизата 78-87 % при температуре процесса 60-70 °С требуется 6–7 объемов растворителя (гексан) на 1 объем сырья (оптимальный выход асфальтенов).

УДК 665.61.035

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЯЖЕЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

*Тыщенко В.А., Гарина Н.Ю., Спиридонова И.В., Занозин И.Ю.,
Бабинцева М.В., Занозина И.И.*

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: zanozinaii@svniinp.ru

Рациональная переработка тяжелых высоковязких нефтей (ТВВН) затрудняется тем, что базы данные по их свойствам и составу весьма неполны, разноречивы. Поэтому исследование ТВВН является актуальной задачей, решение которой означает систематизацию и обобщение сведений о физико-химических свойствах, составе и качестве отдельных этих уникальных нефтей. Для выбора варианта переработки ТВВН необходимы данные о плотности, фракционном составе, потенциальном содержании фракций – сырье технологических процессов, содержании серы, низкотемпературных и вязкостных свойствах и др. Отсюда комплексное исследование хотя бы нескольких ТВВН – является неоспоримо важной задачей (табл.).

Установлено, что все три образца нефти по значениям плотности и вязкости можно охарактеризовать, как сверхтяжелые (плотность выше 1000 кг/м^3) и высоковязкие (вязкость при 50°C - $8304,6...10430 \text{ мм}^2/\text{с}$). По содержанию общей серы все нефти можно отнести к особо высокосернистым (содержание серы $3,68...4,35 \text{ \% мас.}$).

Исходя из результатов проведенного исследования, можно сделать вывод, что в образцах нефтей отсутствуют парафины.

По фракционному составу исследуемые нефти практически одинаковы, начало кипения ТВВН выше 200°C , т.е. в них

отсутствуют бензиновые фракции, а до 360 °С выкипает всего 13,5...14,7 %.

Таблица – Физико-химические характеристики образцов нефти

Наименование показателей	Результаты анализов		
	Обр.1	Обр.2	Обр.3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1008,4	1012,6	1017,3
Содержание общей серы, % мас.	3,68	3,69	4,35
Температура застывания, °С	+ 28	+ 32	+21
Вязкость кинематическая, мм ² /с:			
- при 50 °С	9258,5	8304,6	10430
- при 100 °С	239,7	224,9	261,8
Содержание металлов, ppm			
- никеля,	93,3	93,8	101
- ванадия	434,5	435,7	590
Содержание, %:			
- асфальтенов,	14,7	14,1	14,0
- смол	31,2	29,1	34,4
- парафина	<0,1	<0,1	<0,1

В таблице приведена малая часть результатов углубленного исследования ТВВН. Полностью полученная информация может быть использована для составления базы данных физико-химических характеристик ТВВН.

УДК 665.622.4

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ТЯЖЁЛЫХ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

*Тыщенко В.А., Гарина Н.Ю., Занозин И.Ю., Бабинцева М.В.,
Занозина И.И.*

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: zanozinaii@svniinp.ru

Повышение добычи нефтей, в особенности тяжелых высоковязких нефтей (ТВВН), за счет использования острого пара приводит к образованию водонефтяных эмульсий с аномально высокой агрегативной устойчивостью. Подготовка к переработке ТВВН, образующих с водой стойкие эмульсии, осложняется малой разностью плотностей пластовой воды и нефти, высокой вязкостью последней и зачастую повышенным содержанием механических примесей, что вызывает трудности использования традиционных методов подготовки нефтей (обезвоживания и обессоливания). В литературе практически нет информации по проведению обезвоживания сверхтяжелых нефтей. Поэтому разработка технологии обезвоживания ТВВН является актуальной и составляет цель настоящего исследования.

Для отработки технологии обезвоживания ТВВН в качестве объектов исследования применяли 4 образца ТВВН. Все образцы нефти изначально были обводнены, в таблице 1 приведены характеристики образцов нефтей, взятых на исследование.

Для подготовки нефти к исследованию было проведено обезвоживание нефтей без использования эмульгатора методом азеотропной перегонки, основанной на способности воды образовывать с некоторыми органическими веществами азеотропы – нераздельнокипящие смеси.

Таблица – Физико-химические характеристики образцов нефти

Наименование показателей	Метод испытания	Результат по образцам нефти			
		Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Плотность, кг/м ³ , - при 15°C , - при 20°C - API	ГОСТ Р				
	51069	973,4	1017,2	1046,5	1022,4
	ГОСТ	970,0	1013,8	1043,1	1019,0
	3900	13,7	7,5	3,6	6,3
Содержание воды в исходной нефти / после обезвоживания, % мас.	ГОСТ 2477	2,5 / 0,3	7,5 / 0,5	10,0 / 0,5	9,1 / 0,5

В качестве азеотропного агента был выбран толуол, хорошо растворяющий нефть и позволяющий стабильно вести технологический процесс обезвоживания. Количество толуола по отношению к нефти использовалось примерно 20 % об. Избыток толуола удалялся из смеси обычным отгоном при атмосферном давлении и нагреве до 150 °С, позволяющем не захватывать при этом начальные фракции нефти (начало кипения ТВВН выше 200 °С).

Таким образом, в результате проведенного эксперимента показана возможность обеспечить высокое обезвоживание ТВВН методом азеотропной перегонки.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ
ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ПРОИЗВОДСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Тыщенко В.А., Шейкина М.А.¹, Гаврилова И.А., Шейкина Н.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

¹Самарский государственный технический университет

443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

e-mail: sekr@svniinp.ru

Смазочные материалы для объектов специальной техники занимают важное место в ряду горюче-смазочных материалов в связи с их особым назначением - обеспечением работоспособности изделий, их надежности, безопасности. Несмотря на небольшую потребность, такие масла в силу своей уникальности имеют стратегическое значение в обеспечении обороноспособности страны. Ранее в СССР имелась возможность изготавливать высококачественные смазочные материалы из масляных малопарафинистых бессернистых нефтей. Истощение и потеря месторождений нефти уникального состава (бакинских, балаханских, грозненских) привели к прекращению производства целого ряда продуктов, в том числе гидравлических масел РМ, РМЦ, ЛЗ-МГ-2, компрессорного масла К4-20. Необходимо отметить, что в настоящее время на НПЗ России фактически отсутствует выбор, сортировка и специальная переработка ценных масляных нефтей. Действующая технология производства масел в основном базируется на процессах селективной очистки и сольвентной депарафинизации, главным недостатком которых является ограниченная возможность повышения качества целевых продуктов и значительная зависимость от состава

перерабатываемых нефтей. Использование гидрогенизационных процессов в производстве высококачественных масел свидетельствует об их эффективности и открывает реальные перспективы создания в промышленных масштабах нового поколения конкурентоспособных смазочных материалов, не уступающих уровню европейских производителей, что в свою очередь способствует преодолению технологического отставания отрасли смазочных материалов от мирового рынка.

Рассматривая в качестве приоритета повышение надежности и эффективности специальной техники, специалисты института при выполнении НИОКР определили на основе комплексного анализа ключевые требования к создаваемой продукции, разработали новый рецептурно-технологический вариант формирования комплекса эксплуатационных свойств масла, включающий в себя сбалансированную композицию присадок, которая синергетически совмещена с уникальным химическим составом основы, что обеспечило получение комплексного химмотологического эффекта, усиливающегося в динамических условиях эксплуатации объекта.

Результатом реализованного комплекса работ является создание рецептур смазочных материалов нового поколения для объектов «Роскосмоса» и Министерства обороны РФ (взамен масел, утративших сырьевую базу), разработка и внедрение инновационных технологий производства маловязких деароматизированных гидравлических масел МГ-5-Б, МГ-7-Б, МГ-10-Б для ракетно-космической техники, нефтяного масла К4-20 для компрессоров высокого давления. В основу разработанных технологий положены процессы гидрирования и каталитической гидродепарафинизации при высоком давлении, обеспечивающие получение основ масел заданного углеводородного состава с регламентированным содержанием углеводородов различного строения.

УДК 665.6.035.6

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ПОЛИМЕРНО-БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

Тюкилина П.М., Зиновьева Л.В., Фалина О.С., Шейкина Н.А.

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: sekr@svniinp.ru

Традиционные способы регулирования свойств нефтяного дорожного битума не дают возможности улучшить его характеристики во всем нужном диапазоне температур. Модификация битума полимером – это единственное средство, которое может улучшить все эксплуатационные свойства асфальтобетона и летом, и зимой. Основная технологическая сложность при получении полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) заключается в обеспечении максимальной растворимости полимера в битуме за счет введения пластифицирующих добавок. Чаще всего для этих целей используют индустриальное масло, являющееся дорогостоящим нефтепродуктом. Для снижения стоимости полимерно-битумного вяжущего предлагается в качестве пластификатора использовать экстракты селективной очистки масел, представляющие собой концентраты ароматических углеводородов. Однако, применяемый ароматический пластификатор ЭСОМ типа ПН-6 содержит канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Наличие ПАУ в составе масла обуславливает потенциальную канцерогенность ароматических масел. К полициклоароматическим углеводородам, содержащимся в ЭСОМ, относится в первую очередь бенз(а)пирен, являющийся типичным примером канцерогенного соединения, которое может участвовать в обмене веществ организма человека на разных стадиях как один из наиболее активных метаболитов. Введение экстракта типа ПН-6 в

полимерно-битумное вяжущее, используемое для дорожного строительства, приведет в процессе укладки и эксплуатации дорожного полотна к миграции канцерогенных веществ в окружающую среду, нанося вред здоровью человека.

Для повышения экологичности получаемого полимерно-битумного вяжущего, уменьшения миграции вредных веществ в окружающую среду, снижения стоимости продукта путем замены товарных компонентов на нетоварные углеводородные фракции нефтепереработки при сохранении высоких значений физико-механических свойств вяжущего предлагается в качестве пластификатора при получении ПБВ использовать смесь утяжеленного гудрона вязкостью до 300 с и дополнительно отбираемой дистиллятной фракции 480-610 °С – слоп. Высоковязкий гудрон содержит до 40 % тяжелых ароматических углеводородов, повышающих растворимость полимера в битуме, а дистиллятная фракция, содержащая 28-29 % мас. парафино-нафтеновых углеводородов, улучшает низкотемпературные свойства получаемого ПБВ (температура хрупкости, эластичность при 0 °С). Использование дистиллятной фракции высокой глубины отбора 480-610 °С позволяет значительно снизить стоимость ПБВ и в дальнейшем асфальтобетона, а вакуумный газойль так называемых верхних фракций (340-480 °С) использовать как сырье вторичных процессов переработки нефти с целью увеличения отбора светлых нефтепродуктов. Данные пластифицирующие компоненты не несут товарной ценности, тем самым позволяя получать гомогенное полимерно-битумное вяжущее с заданным комплексом физико-химических свойств.

Использование предлагаемой композиции позволяет получить экологически чистый продукт, не содержащий в своем составе канцерогенных веществ.

УДК 665. 6(075.8)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНО- ВОЛНОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Угловский С.Е.¹, Зарифьянова М.З.², Яруллин Р.С.^{1,2}, Вафина С.Д.²

¹Татнефтехиминвест-холдинг

420061, Казань, ул. Н. Ершова 29А

² Казанский национальный исследовательский технологический
университет

420015, Казань, К. Маркса, 68

e-mail: zmuslimaz@mail.ru

На фоне истощения запасов и резкого снижения объемов добычи традиционной легкой нефти в настоящее время все больше вовлекаются в переработку тяжелые нефти, являющиеся альтернативным источником нефтяного сырья. Добыча и переработка тяжелых нефтей требует использования дорогостоящих энергоемких технологий, поэтому применение нетрадиционных, более простых и дешевых способов их переработки, является актуальной задачей.

Для интенсификации процессов переработки тяжелых нефтей Ашальчинского месторождения Республики Татарстан и Семеновского месторождения Республики Крым был использован импульсно-волновой реактор «ЯРУС», в котором обрабатываемая среда находится в ионизированном состоянии одновременно в виде пара, жидкости и плазмы. В реакторе «ЯРУС» углеводородное сырье подвергается термическому, гидродинамическому, электромагнитному и акустическому воздействиям, под действием которых происходят деструктивные процессы с образованием низкомолекулярных углеводородов и увеличением выхода светлых фракций. Разгонка нефти проводится при атмосферном давлении и температуре не выше 300 °С, темные фракции получаются без использования вакуума.

Ашальчинская тяжелая высоковязкая нефть, добытая паротепловым воздействием на пласт, имеет следующие физико-химические показатели: плотность $\rho_{20} = 958 \text{ кг/м}^3$, кинематическая вязкость $\nu_{20} = 129,7 \text{ см}^2/\text{с}$, температура начала кипения 180°C , содержание светлых фракций 27 %. После обработки ашальчинской нефти в реакторе «ЯРУС» дополнительно получается до 10 % газовой фракции $\text{C}_1\text{-C}_4$, увеличивается выход светлых фракций до 70 %, снижается плотность до $\rho_{20} = 895 \text{ кг/м}^3$, снижается кинематическая вязкость более чем в 2100 раз до $\nu_{20} = 5,57 \text{ мм}^2/\text{с}$ ($0,06 \text{ см}^2/\text{с}$), что облегчает транспортировку нефти по трубопроводу. Выход бензиновой фракции составляет 12 %, керосиновой фракции – 18 %, дизельной фракции – 40 %.

Семеновская тяжелая нефть имеет следующие физико-химические показатели: плотность $\rho_{20} = 912 \text{ кг/м}^3$, кинематическая вязкость $\nu_{20} = 43,47 \text{ мм}^2/\text{с}$, температура начала кипения 200°C , содержание дизельной фракции 58 %. После обработки в реакторе «ЯРУС» снижается температура начала кипения нефти до 90°C , выход светлых нефтепродуктов увеличивается до 65 %, из них на бензиновую фракцию приходится 2 %, на керосиновую фракцию – 14 %, на соляровый дистиллят – 49 %.

Преимуществами переработки тяжелых нефтей в реакторе «ЯРУС» являются: снижение плотности и вязкости нефтей, увеличение выхода светлых фракций, возможность переработки сырой нефти в одну стадию без системы оборотного водоснабжения, переработка нефти непосредственно на месте ее добычи, а также не требуются высокие затраты тепловой энергии и обширный парк технологического оборудования. Установка «ЯРУС» по габаритным размерам компактная, ее можно разместить в железнодорожном контейнере и перевозить на малые месторождения с небольшими объемами добычи нефти.

УТИЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНО-ВОЛНОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Угловский С.Е.¹, Зарифьянова М.З.², Яруллин Р.С.^{1, 2}, Вафина С.Д.²

¹Татнефтехиминвест-холдинг

420061, Казань, ул. Н. Ершова 29А

² Казанский национальный исследовательский технологический
университет

420015, Казань, К. Маркса, 68

e-mail: usm7@yandex.ru

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности образуется большое количество нефтесодержащих отходов, которые при отсутствии технологии их обезвреживания являются источниками загрязнения окружающей среды. В связи с этим большое значение имеет переработка отходов нефтепродуктов с использованием передовых технологий, позволяющих извлечь ценные компоненты для повторного использования, а сами отходы сделать безопасными.

На ПАО «Казаньоргсинтез» ежедневно для промывки печей пиролиза применяют до 20 т судового маловязкого топлива (СМТ). В процессе утилизации отхода в импульсно-волновом реакторе «ЯРУС» при различных интенсивностях обработки исходного сырья были получены бензиновая фракция 75-180 °С (выход 10 % мас.), две лигроино-керосиновые фракции 110-260 °С и 130-260 °С (выход 68 % мас.), а также кубовый остаток > 260 °С (выход 22 % мас.). Физико-химические характеристики полученных фракций представлены в таблице.

В реакторе «ЯРУС» обрабатываемая среда находится в ионизированном состоянии, одновременно в виде пара, жидкости и плазмы. В результате термических, гидродинамических, электромагнитных и акустических воздействий на углеводороды

протекают деструктивные процессы с образованием низкомолекулярных соединений.

Таблица – Физико-химические показатели нефтяных фракций, полученных при переработке отработанного СМТ в импульсно-волновом реакторе «ЯРУС»

№ п/ п	Показатель	Фракция нефтепродукта, °С		
		75-180	110-260	130-260
1	Плотность при 20 °С, кг/м ³	736	781	784
2	Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	—	1,81	3,98
3	Фракционный состав, пределы перегонки, °С:			
	начало кипения	75	114	131
	10 % отгон	102	182	185
	50 % отгон	129	207	208
	90 % отгон	164	236	240
	конец кипения	179	253	256
	остаток и потери, %	2,0	4,0	4,0
4	Низшая теплота сгорания, кДж/кг	—	43460	43490
5	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	—	44	52
6	Октановое число	76	—	—
7	Цетановое число	—	54	47
8	Цетановый индекс	—	53	54

Данные нефтяные фракции могут быть использованы в качестве сырья для получения автомобильных бензинов, авиационных керосинов, компонентов легкого и тяжелого дизельных топлив.

УДК 66.061.3

ТЕХНОЛОГИЯ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОСТНОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Хайрутдинов В.Ф., Гумеров Ф.М., Фарахов М.И.

Инженерно-внедренческий центр «Инжехим»

420049, Казань, ул. Шалапина, 14/83

e-mail: kvener@yandex.ru

Обращение с нефтяными шламами является сложным и трудоемким процессом. Особую остроту в последнее время проблема переработки и утилизации нефтяных шламов приобрела в старейших нефтедобывающих регионах, из-за отсутствия на протяжении многих десятилетий должного внимания со стороны недропользователей к этой проблеме и накопления этих отходов в объемах, исчисляемых сотнями тысяч тонн.

В последние годы нефтедобывающими предприятиями в производство внедряются различные технологические решения, направленные на утилизацию отходов бурения. Однако, унифицированного способа переработки нефтешламов с целью обезвреживания и утилизации не существует.

Таким образом, основной целью настоящего исследования является разработка инновационной технологии по утилизации нефтяных шламов. В основе подобной технологии предложено использовать сверхкритический флюидный (СКФ) экстракционный процесс (процесс экстракции с использованием растворителя в сверхкритическом флюидном состоянии).

СКФ экстракционная технология переработки нефтяных шламов, исследуемая в настоящей работе, является крайне актуальной, экологически оправданной и перспективной с точки зрения экономической целесообразности и рентабельности.

Достаточно отметить, что подобный принцип применительно к нефтяным шламам был уже реализован фирмой «ТЕХАСО» (США) в промышленном варианте.

В рамках данной работы представлены результаты использования процессов жидкостной и сверхкритической флюидной экстракции для выделения нефтепродуктов из нефтяных шламов. В качестве экстрагента использована смесь, состоящая из 75% мас. пропана и 25% мас. бутана. Исходный нефтешлам характеризуется отсутствием воды и содержанием механических примесей в количестве 12.05% масс. Экстракционные процессы осуществлены в температурном диапазоне 85-160°C и интервале давлений 5-50 МПа.

Установлена эффективность и предпочтительность СКФ экстракционного процесса с пропан-бутановым экстрагентом в рамках задачи извлечения нефтепродукта из нефтяного шлама. Приведены результаты косвенной оценки узких диапазонов давлений для первой (5-6,5 МПа) и второй (11-12 МПа) кроссоверных точек изотерм растворимости исследованных нефтепродуктов в пропан - бутановом растворителе.

Выделенный нефтепродукт при 20°C характеризуется плотностью и кинематической вязкостью, соответственно равными 880 кг/м³ и 73,75 мм²/с, содержанием серы в количестве 2.831% масс. и температурами начала и конца кипения, соответственно равными 43,6°C и 325°C.

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Соглашение № 14.574.21.0085. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57414X0085.

УДК 621.899

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОТРАБОТАННЫХ ТОПЛИВНЫХ МАСЕЛ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Хусаинова О.В., Григорьева О.В., Григорьева О.Б., Бекин В.В.

Тольяттинский государственный университет

445020, Тольятти, ул. Белорусская, 14

e-mail: groly@yandex.ru

По оценкам экспертов в России ежегодно образуется не менее пятиста тысяч тонн отработанных масел, главным источником которых является автопарк. Однако, большая часть их либо сбрасывается, либо сжигается и только порядка 15-16% идет на восстановление. Поиски путей оптимального применения компонентов отработанных масел является актуальной задачей, в том числе и в рамках решения экологической проблемы.

В связи с этим целью нашей работы является исследование состава образцов отработанных топливных масел, рассматриваемых в качестве потенциальных источников ингибиторов коррозии.

В работе рассмотрено 4 типа топливного масла (моторные полусинтетические, моторное специальное и трансмиссионное) от различных типов автомобиля с одинаковым пробегом и схожими условиями эксплуатации. Образцы, у которых ранее была определена антикоррозионная активность, были исследованы методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и хромато-масс-спектропии.

В условиях ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1220 были проанализированы гексановая и водно-ацетонитрильная вытяжки проб отработанных топливных масел (НФ- и ОФ-вариантами ВЭЖХ, соответственно). В гексановую вытяжку при этом переходит базовая часть, а в водно-ацетонитрильную –

водорастворимая часть, содержащая основное количество присадок. ВЭЖХ и хромато-масс-спектрометрическое исследование показывает, что базовая часть всех исследованных проб идентична и ее состав не может быть причиной повышенной антикоррозионной активности одной из проб, а вот состав водно-ацетонитрильной вытяжки различен. Таким образом, повышенное ингибирующее действие одной из проб, может быть объяснено сохраняющими свое действие присадками.

Для повышения ингибирующего эффекта отработанных масел была проведена реакция олигомеризации под действием инициатора – пинана. Контроль условий олигомеризации также проводили хроматографическим методом. Определение скорости коррозии показало, что она существенно снижается при введении инициатора радикальной полимеризации.

В целом, суммарное ингибирующее действие отработанных топливных масел обусловлено действием остаточных ингибирующих присадок и образующихся при модификации пленочных структур.

УДК 665.632

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Чалов К.В., Луговой Ю.В., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет

170026, Тверь, наб. А. Никитина, 22

e-mail: sulman@online.tver.ru

Нефтесодержащие отходы (нефтешламы) являются крупнотоннажными, образование которых происходит на всех этапах добычи, переработки и транспортировки нефти, что говорит о распространенности и актуальности проблемы, требующей наискорейшего решения.

По данным BP Statistical Review of World Energy 2015 мировой объем добычи нефти увеличивается с каждым годом и к настоящему времени составляет порядка 4200 млн. тонн в год. При этом доля нефтесодержащих отходов образующихся при добыче и переработке может достигать 7-8% от общего объема добытой нефти. Существенные загрязнения окружающей среды происходят в результате разливов нефти, сброса сточных вод, сжигания или захоронения нефтяных отходов. Ежегодно десятки тысяч тонн нефтяных отходов складываются в шламонакопителях, что является свидетельством нерационального и неэффективного использования ископаемых топлив.

В настоящей работе исследован процесс каталитического пиролиза нефтесодержащих отходов с использованием хлорида кобальта. Модельный нефтешлам изготавливался из кварцевого песка (фракция 0,1-0,4мм) и нефти Каспийского месторождения в различных массовых соотношениях.

Исследование кинетики процесса пиролиза нефтешлама было проведено на термовесах TG 209 F1 (NETZSCH) с различной скоростью нагрева (1, 5, 10, 15 и 20°C). Для анализа были

использованы образцы нефтесодержащих отходов с массовым содержанием нефтяной фракции 20% без катализатора и с добавлением CoCl_2 5% (масс.).

Математическая обработка экспериментальных данных ТГА процесса пиролиза нефтешлама проводилась с использованием программного обеспечения «NETZSCH Thermokinetics 3.1» по модель-независимым методам Фридмана (дифференциальный метод) и Озавы-Флинна-Уолла (интегральный метод).

Для определения кинетических параметров каждой стадии по отдельности и модели процесса пиролиза нефтесодержащих отходов был использован метод нелинейной регрессии. С учетом данных изоконверсионных методов анализа, был протестирован ряд кинетических моделей. Получены статистически достоверные кинетические модели для описания процесса некаталитического и каталитического пиролиза нефтешлама.

Согласно полученным моделям, процесс некаталитического пиролиза состоит из 3-х стадий, а процесс каталитического из 4-х стадий. Были рассчитаны кинетические параметры процесса.

Применение хлорида кобальта в процессе пиролиза нефтесодержащих отходов приводит к снижению кажущейся энергии активации процесса термодеструкции на последних стадиях примерно на $10 \div 20$ кДж/моль, а также к изменению порядка реакции, что может быть связано с катализом хлоридом кобальта процесса деструкции.

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ РЕАКЦИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Чередниченко О.А., Романенкова В.В., Грязнова И.А.

Научный руководитель – к.т.н., доцент, Самборская М.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

e-mail: 210389@mail2000.ru

Процесс цеоформинга – промышленно освоенная технология производства высокооктановых бензинов на цеолитных катализаторах [1]. Относительно низкие эксплуатационные затраты и капитальные вложения, простота технологии процесса, низкая взрыво – и пожароопасность из – за отсутствия водорода, слабая чувствительность катализатора к составу и качеству сырья, делают процесс рентабельным и привлекательным для реализации. Сокращение числа стадий масштабного перехода и времени разработки промышленных реакторов возможно за счет предпроектной оптимизации на математических моделях.

Таким образом, основной целью работы является разработка модели реактора превращений углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах.

Для достижения поставленной цели авторами были решены следующие задачи:

1. Оценена термодинамическая вероятность протекания реакций на цеолитсодержащих катализаторах;
2. Предложена схема превращений модельной смеси углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах.
3. Подобраны кинетические параметры реакций и построена модель реактора с использованием программы HYSYS Aspen TechTM.

Большинство реакций являются обратимыми, поэтому в модели реактора принят тип реакций Simple Rate. Скорость реакции описывается уравнением:

$$r = k \cdot (C_a - \frac{C_E}{K'}),$$

где k – константа скорости реакции; C_a , C_E – концентрация исходного вещества и продукта реакции; K' – константа равновесия

Температурная зависимость константы равновесия в рамках данной модели выражается как:

$$\ln(K') = A' + \frac{B'}{T} + C' \cdot \ln(T) + D' \cdot T,$$

где A' , B' , C' , D' – свободные члены уравнения.

На основе выполненных термодинамических расчетов получены зависимости логарифма константы равновесия от температуры в интервале 593 – 723K, что соответствует температурам проведения процесса.

Результаты работы позволяют сделать следующие выводы:

- проведена оценка термодинамической вероятности протекания реакций углеводородов на цеолитных катализаторах;
- сформирована схема превращения углеводородов;
- найдены температурные зависимости логарифма константы равновесия от температуры;
- подобраны кинетические параметры и построена модель реактора в среде HYSYS AspenTech™;
- выполнена проверка и установлена адекватность модели экспериментальным данным.

Литература

1. Primo A., Garcia H.; *Chem. Soc. Rev.* 2014; 43: p. 7548 – 7561.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ
ОТЛОЖЕНИЙ, ВЫЗВАННЫХ ПРИМЕНЕНИЕМ
ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ
СЕРОВОДОРОДА**

*Чернова М.М., Чернова В.М., Федоров И.И., Беркович К.В.,
Долганов Р.А., Тыщенко В.А.*

Средневолжский научно-исследовательский институт по
нефтепереработке

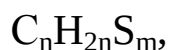
446200, Новокуйбышевск, ул. Научная, 1

e-mail: sekr@svniinp.ru

С середины 2012 года на ряде российских НПЗ было отмечено несколько "нетипичных" случаев образования коррозионных отложений нехарактерного химического состава в конденсаторах воздушного охлаждения и рефлюксных емкостях, а также в шлемовых линиях колонн атмосферной перегонки нефти.

В лаборатории коррозии и технологических сред ПАО "СвНИИ НП" проводятся работы по изучению данной проблемы. В результате комплексных физико-химических исследований отложений с технологического оборудования было выявлено:

1) наличие коррозионно-активных циклических сераорганических соединений в составе отложений с общей брутто-формулой:



где n, m- целые числа [1,2,3..];

2) источник образования отложений - нефть, обработанная поглотителем сероводорода на основе формальдегида.

В целях подтверждения выше перечисленного в лабораторных условиях института был проведен эксперимент, имитирующий реальный процесс образования "нетипичных" отложений. Эксперимент по получению модельных отложений состоял из следующих стадий:

- поглощение сероводорода углеводородной средой в течение определенного времени (30, 45 или 60 мин);
- взаимодействие поглотителя и сероводорода в течение 2 ч;
- термическая обработка модельной среды.

Модельные отложения, полученные в ходе эксперимента, исследовались с использованием комплекса химических и физико-химических методов анализа. Как и в случае детального изучения реальных объектов, в модельных образцах методом газовой хроматографии с селективным масс-детектированием были обнаружены циклические сернистые соединения, а именно 1,2,4-трителиолан, 1,3,5-трителиан, 1,2,4,6-тетрителипан и др. Отложения нерастворимы в воде, частично растворимы в диметилсульфоксиде, хлороформе, 1,4-диоксане и этаноле.

УДК 66.095.21.097.3

**АНАЛИЗАКТИВНОСТИ И
СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА
ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЁГКИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ
МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

*Чузлов В.А., Иванчина Э.Д., Молотов К.В.**

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

*КИНЕФ

187110, Кириши, шоссе Энтузиастов, 1

Прямогонные бензиновые фракции, получаемые первичной перегонкой нефти и газового конденсата содержат в своём составе значительное количество парафиновых углеводородов линейного строения с низким октановым числом и не могут быть использованы в качестве компонента моторного топлива. Современные экологические требования жёстко регламентируют содержание ароматических углеводородов и, в частности, бензола в составе моторных топлив, поэтому одним из наиболее перспективных способов повышения октанового числа прямогонных бензиновых фракций является внедрение в схему нефтеперерабатывающего предприятия процесса каталитической изомеризации в среде водородсодержащего газа. В процессе изомеризации нефти получают изомеризат с октановым числом 80-92 пунктов в зависимости от структуры технологической схемы. При этом выход продукта на сырьё составляет 98%. При компаундировании изомеризат смешивается с другими компонентами товарных бензинов, что даёт возможность понижать содержание в них вредных веществ до уровня соответствия требованиям технического регламента к классам ЕВРО-4 и ЕВРО-5.

Катализаторы процесса изомеризации на основе сульфатированных оксидов металлов сочетают в себе высокую

активность и устойчивость к каталитическим ядам, а также обладают способностью к регенерации. Схема процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций «за проход» является наиболее простой, обладает минимальными капитальными и эксплуатационными затратами и обеспечивает производство изокомпонента с ОЧИ 80-82 пп. Введение в схему «за проход» рециклов по непревращённым пентанам и малоразветвлённым гексанам существенно затрудняет условия её эксплуатации, однако, позволяет достичь прироста в ОЧИ порядка 10-12 пп. Катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия при длительной эксплуатации теряют хлор, в результате чего их активность снижается. При этом необходима щелочная промывка органического хлора в специальных скрубберах. Хлорированные катализаторы не регенерируются, а срок их службы 3-5 лет.

В данной работе для описания нестационарных каталитических процессов изомеризации углеводородного сырья использован метод математического моделирования.

С использованием метода математического моделирования сложных нестационарных каталитических процессов переработки углеводородного сырья проведена оценка эффективности эксплуатации катализаторов процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций на основе $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и $\text{Pt}/\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы на основе сульфатированного оксида циркония сохраняют высокую активность и стабильность в течение всего рабочего цикла, в то время как каталитические системы на основе хлорированного оксида алюминия быстрее теряют свою активность. Схема процесса изомеризации с рециклом по непревращённым углеводородам C_5 и C_6 предполагает значительные капитальные и эксплуатационные затраты, однако, её применение позволит добиться прироста ИОЧ изомеризата в 10-12 пунктов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТ-БУТИЛАРЕНОВ

Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244
e-mail: shakyh@mail.ru, nesterovatn@yandex.ru

Алкилфенолы (АФ) имеют большое практическое значение в развитии современной промышленности. Они используются в производстве пенопластов, полимерных эмульсий, ПАВ, присадок к маслам и топливам и стабилизаторов термической деструкции полимеров, антиоксидантов.

Дифенилоксид (ДФО), бифенил (БФ) и их производные представляют практический интерес вследствие способности работать при высоких температурах, выполнять функции теплоносителей и смазывающих веществ, откуда следуют жесткие требования к термической стабильности подобных продуктов.

В данной работе для термолиза нами избраны структуры, обладающие заведомо значительной термической стабильностью в изомерных группах трет-бутил-фенолов, трет-бутилбифенилов и трет-бутил-дифенилоксидов: 4-трет-бутилфенол (4-ТБФ), 4-третбутилбифенил (4-ТББФ), 4-трет-бутилдифенилоксид (4-ТБДФО).

На данный момент нами выполнены следующие исследования:

- Разработана индивидуальная методика исследования термической стабильности рассматриваемых соединений.
- Проведена идентификация всех компонентов реакционных масс, полученных в результате термолиза 4-ТБФ, 4-ТББФ и 4-ТБДФО с помощью методов ГЖХ, ГХ-МС и химического эксперимента.

- Установлено, что под воздействием высоких температур (673-763 К) для соединений трех различных классов наблюдается активное протекание изомеризации «4-трет-бутиларен → 4-изобутиларен». Значение константы скорости этой реакции на 1-2 порядка превосходит значения констант скорости, относящихся к прочим превращениям исходного вещества. При этом 4-изобутиларен является основным продуктом превращений.
- Предложена схема превращений, протекающих в системах, и построены кинетические модели. Константы скорости рассчитаны дифференциальным методом путем совместной обработки всех экспериментальных данных с критерием оптимизации:

$$\sum_n \left(\left(\frac{dCi}{dt} \right)_{\text{эксп}} - \left(\frac{dCi}{dt} \right)_{\text{расчет}} \right)^2, \text{ где } n - \text{ количество измерений}$$

- Адекватность разработанной модели подтверждена путем сопоставления значений экспериментальных концентраций компонентов со значениями концентраций, полученными расчетным методом Рунге-Кутты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВО «СамГТУ» (код проекта 1708).

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
Mo-W ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В
ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЕССЕРИВАНИИ
ДИБЕНЗОТИОФЕНА**

Шелдаисов-Мещеряков А.А., Никульшин П.А.

Самарский государственный технический университет
443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244

В связи с ужесточающимися экологическими требованиями к моторным топливам по содержанию серы, а также с учётом увеличивающейся доли добычи «тяжелой высокосернистой нефти», перед нефтеперерабатывающей промышленностью острее встает вопрос совершенствования технологий по удалению сернистых соединений. Как один из самых многообещающих процессов в данном направлении рассматривается процесс окислительного обессеривания, который имеет ряд весомых преимуществ: низкая температура проведения процесса (40-70°C), атмосферное давление, получение ценных продуктов-сульфонов. Указанные факторы значительно снижают капитальные затраты при строительстве промышленных установок. Также не стоит забывать, что в процессе окислительного обессеривания наибольшему воздействию подвергаются трудноудаляемые, в традиционной гидроочистке, сернистые соединения (дибензотиофен (ДБТ) и его производные), данный фактор способствует получению дизельных топлив с ультранизким содержанием серы.

Основная задача работы – исследование каталитической активности катализаторов на основе массивных и нанесенных на Al_2O_3 гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина $SiMo_xW_{12-x}O_{40}$ в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена. Синтез ГПК был проведен в несколько стадий путем получения солей искаженных Кеггиновских (лакунарных) гетерополианионов, с

последующим селективным введением Мо и выделением ГПК эфирной экстракцией. Структуру ГПК подтверждали методами ИК и КР-спектроскопии, а также РФА. Катализаторы на носителе Al_2O_3 были приготовлены методом пропитки с последующей сушкой, либо прокаливанием. Каталитические свойства изучали в реакторе идеального смешения периодического действия при температуре 60°C , атмосферном давлении с использованием в качестве сырья модельной смеси состава: н-октан, ДБТ, гексадекан. Исследовалось влияние следующих параметров: мольное отношение катализатора к ДБТ, окислителя (в роли окислителя - пероксид водорода 30%) к ДБТ, содержание MoO_3 , конечная температура прокаливания катализатора. Продукты реакции – сульфоксид и сульфен – идентифицировали методом хроматомассспектрометрии.

Установлено, что более высокую активность в окислительном обессеривании ДБТ показывают молибденсодержащие катализаторы. Нанесенные на оксид алюминия образцы проявили более высокую активность, чем массивные при $\text{Mo/S} = \text{const}$. При этом, на активность влияла температура прокаливания катализатора. Прокаливание $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора при 400°C привело к увеличению активности в 1,6 раза по сравнению с сушенным образцом. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 550°C не привело к приросту активности. В докладе обсуждаются причины найденных эффектов, а также варианты использования сульфенов для реактивации отработанных катализаторов гидроочистки.

КОНСТРУКЦИЯ КАРТРИДЖА ДЛЯ СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА

Шолдан И.А., Зотов Ю.Л., Голованчиков А.Б.

Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр-кт им. В.И.Ленина, 28
e-mail: irina.scholdan@yandex.ru

Каталитический крекинг является наиболее высокотоннажным промышленным каталитическим процессом. Ранее данный процесс осуществляли в основном с использованием цеолитсодержащих катализаторов с добавками редкоземельных элементов. Такие катализаторы очень чувствительны к отложению кокса, который приводит к значительному снижению каталитической активности.

Поэтому, в последнее время большой научный интерес проявляется к разработке новых каталитических процессов, применяющих катализаторы на основе стекловолокнистых носителей (СВК), обеспечивающих высокую каталитическую активность поверхности катализатора, достигаемую за счет способности стекловолокон стабилизировать высокодисперсные состояния переходных металлов.

Предмет изучаемой работы представляет варианты инжиниринга каталитических технологий, основанных на применении гетерогенных СВК. Главная задача заключается в совершенствовании каталитической системы на основе СВК для селективного разложения углеводородных газов с целью минимизировать процесс осаждения кокса и образования других нежелательных побочных примесей.

В основном стекловолокнистые катализаторы организованы в виде специально оборудованных картриджей. Конструкция картриджей заметно влияет на крекирующую способность поверхности катализатора, а также гидравлическое сопротивление

в реакционных аппаратах. Существуют статические картриджи для стекловолоконистого гетерогенного катализатора, каталитические элементы которых представлены в виде рулонов или различных форм многоугольников, цилиндров, спиралей и др.

Предлагается новая динамическая конструкция картриджа (рис. 1) для осуществления высокотемпературных гетерогенных каталитических реакций с катализатором на основе стекловолоконистого носителя, состоящая из центрального металлического стержня 2, на котором равномерно по высоте закреплены каталитические элементы, выполненные в виде металлических цилиндрических пружин 3, на поверхность которых сплошным слоем нанесен катализатор 1. Металлические цилиндрические пружины, свободно вибрируя под действием реакционного газового потока, способствуют снижению гидравлического сопротивления реакционных аппаратов, а также максимальному использованию поверхности катализатора.

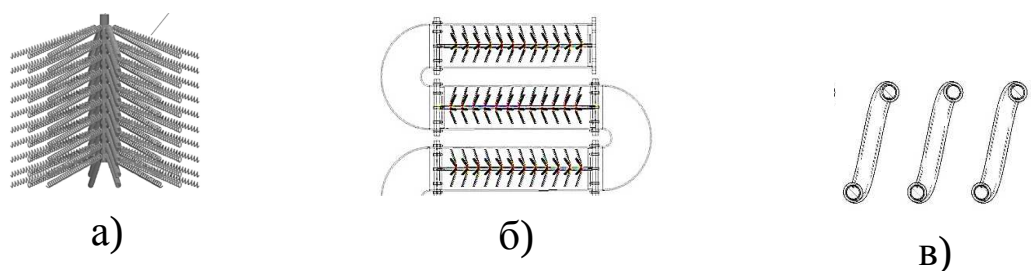


Рисунок 1. Конструкция картриджа для гетерогенного СВК: а) общий вид картриджа; б) расположение картриджа в аппарате; г) фрагмент пружины в разрезе

Внедрение предлагаемого варианта использования каталитической системы на основе СВК позволит расширить возможности эффективного проведения процессов высокотемпературного каталитического крекинга.

АНАЛИЗ УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ ФЕНОЛОМ

Эйсфельд К.Ю., Леденев С.М.

Волгоградский государственный технический университет,
400005, Волгоград, пр-кт им. В.И.Ленина, 28
e-mail: Kirillka04031994@yandex.ru

Производство высококачественных отечественных базовых основ минеральных масел является одной из приоритетных задач для нефтеперерабатывающих компаний России. Увеличение требования качества базовых масел, требует динамичной модернизации технологии действующих установок селективной очистки.

Настоящая работа посвящена анализу технологии селективной очистки масляных фракций фенолом на примере установки типа А-37/1 с производительностью по сырью 190 т/год. С целью интенсификации данного процесса был проведен структурно-функциональный анализ данной установки, по результатам которого было установлено, что одним из узких мест технологии является невысокий уровень отбора целевых продуктов, что вероятно связано с недостаточной эффективностью работы контактных устройств, выполненных в виде ситчатых тарелок.

На основании проведенного анализа действующей установки и патентно-информационного поиска усовершенствования процесса установлено, что увеличение выхода рафинатов может быть достигнуто за счет замены действующих контактных устройств на регулярную насадку фирмы ИМПА Инжиниринг и созданием дополнительного рецикла целевых и побочных продуктов [1].

Таким образом структурно-функциональный анализ позволил выделить основные подсистемы и их функции, сформировать технические требования к работе данной системы, и предложить

пути увеличения выхода и повышения качества получаемых рафинатов на установке селективной очистки масел.

Литература

1. Осинцев А.А., Зиганшин К.Г., Зиганшин Г.К., Логинов С.А., Косульников А.В., Мыльцын А.В. Опыт модернизации экстракционных колонн процесса селективной очистки масляных фракций и деасфальтизата фенолом и N-метилпирролидоном на ОАО “Рязанский НПЗ” // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Тезисы докладов Всерос. науч. конф. / Редкол.: Самойлов Н.А и др. – г.Уфа: Изд-во УГНТУ, 2006. – С.73

**ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ
КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.**

Юдаев С.А. Ивашкина Е.Н.*. Кулажская А.Д.**, Ларина С.О.***

*Национальный исследовательский Томский политехнический
университет, Институт природных ресурсов.

634050, Томск, пр-т Ленина, 30

**Российский химико-технологический университет

им. Д.И. Менделеева,

125047, Москва, Миусская площадь, 9

e-mail: udgin92@mail.ru

В мире увеличивается спрос на продукты эпоксидирования метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), в качестве полупродуктов необходимых для последующих синтезов азот и серосодержащих соединений и в качестве товарных продуктов, в частности, пластификаторов и стабилизаторов для поливинилхлорида[1]. В настоящий момент существует ряд способов получения эпоксидированных метиловых эфиров жирных кислот (ЭМЭЖК) отличающимися как эпоксидирующими агентами, так и катализаторами и условиями процесса, например, надкислотами (надмуравьиной, надуксусной, м-хлорпероксибензойной), пероксидом водорода, гидропероксидом третбутила и т.д.

В настоящее время существует потребность разработки альтернативных методов получения ЭМЭЖК, одним из таких методов может являться процесс окислительного эпоксидирования, кинетические закономерности которого изучали в настоящей работе. На рис.1. представлена упрощенная схема превращений МЭЖК в ЭМЭЖК.

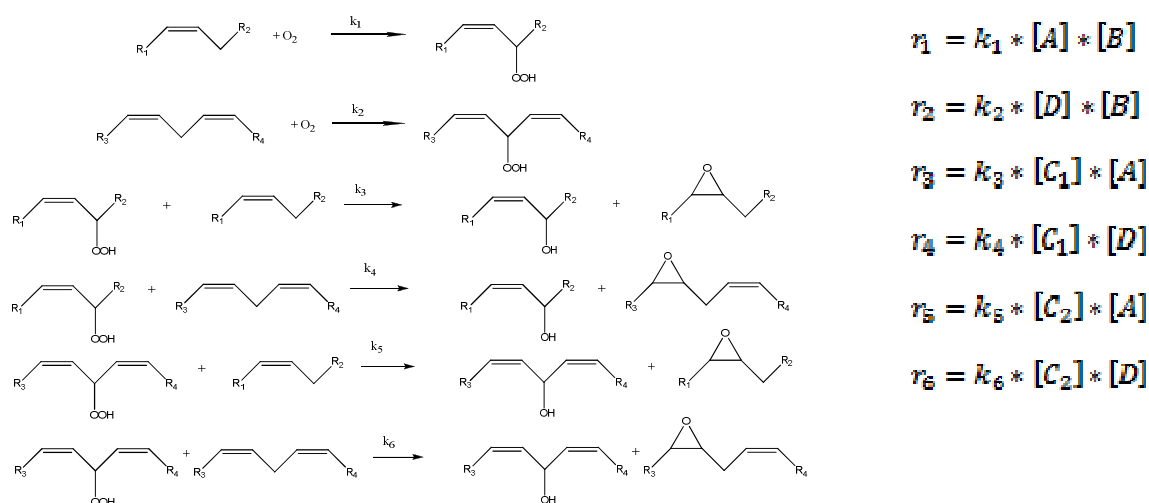


Рис. 1. Схема превращения МЭЖК.

Все эксперименты проводили в барботажном реакторе колонного типа при гомогенном катализе Мо-содержащими комплексами, в качестве окислителя использовался кислород воздуха. В ходе исследования изучили влияние технологических параметров, концентрации исходных веществ и катализатора на скорость процесса и на состав продуктов реакции.

Установили, что состав продуктов окисления практически не изменяется в диапазоне температур 100-120°C и при различных гидродинамических режимах, а скорость реакции r_2 наиболее чувствительна ко всем параметрам процесса. Наблюдаемая константа скорости k_2 расходования МЭЖК изменяется в пределах от 0,1 до 0,25 ч⁻¹. Что свидетельствует о протекании процесса в переходной области. В наблюдаемую константу скорости входит как истинная константа скорости, так и коэффициент массопередачи кислорода в жидкую фазу.

Литература

1. Jitendra K. Satyarthi, D. Srinivas. // Selective epoxidation of methyl soyate over alumina-supported group VI metal oxide catalysts. // Applied Catalysis A: General 2011 Vol. 401, p.189 –198.

УДК 665.64.097.3

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ РИФОРМИНГА ИППУ СО РАН. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА РЕАЛЬНОМ СЫРЬЕ

*Яблокова С.С.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Кирьянов Д.И.¹, Удрас И.Е.¹,
Затолокина Е.В.¹, Загоруйко А.Н.^{3,4}, Белый А.С.^{1,2}*

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Омск, ул.Нефтезаводская, 54

²Омский государственный технический университет
644050, Омск, пр. Мира, 11

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т акад. Лаврентьева, 5

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

634050, Томск, пр. Ленина, 30

e-mail: sveta@ihcp.ru

Каталитический риформинг бензиновых фракций один из основных процессов для производства моторных топлив и ценных углеводородов для нефтехимии. В промышленности процесс осуществляется с применением полиметаллических катализаторов, основу которых составляет Pt на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Re, Sn, Ir и др. элементов.

В настоящей работе приводятся результаты исследования процесса риформинга на пилотной установке с применением полиметаллических катализаторов (см. табл.), разработанных в ИППУ СО РАН, на промышленном сырье – прямогонных бензиновых фракциях различного происхождения.

Показатель/ содержание	ПР-71	ПР- 81А	ПР- 81D	ПР-81 F	ШПР- 81
Pt, % мас.	0,25	0,25	0,30	0,35	0,25
Re, % мас.	0,30	0,30	0,30	-	0,30
Cl (F), % мас.	1,0	1,0	1,0	(0,3)	1,0

Получены показатели в широком диапазоне условий процесса риформинга таких как давление, температура, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции и др. параметры. Результаты технологических исследований были использованы для уточнения рецептуры катализаторов, определения материальных балансов на реальном промышленном сырье для прогнозирования показателей работы катализаторов на промышленных установках риформинга. Кинетические закономерности на различном сырье и в широком диапазоне условий были использованы при моделировании процесса риформинга [1].

Новые катализаторы ИППУ СО РАН были загружены в установки риформинга и успешно эксплуатируются на 10 НПЗ России и СНГ [2].

В работе приводятся данные по сопоставлению показателей новых катализаторов риформинга ИППУ СО РАН с современными зарубежными аналогами.

Литература

[1] A.N. Zagoruiko, A.S. Belyi, M. D. Smolikov, A.S. Noskov, *Catalysis Today* 2014. **220– 222** . 168– 177.

[2] М.Д. Смоликов, Д.И.Кириянов, К.В.Колмагоров, И.Е.Удрас, Е.В.Затолокина, А.С.Белый, *Катализ в промышленности* 2013,**6**, 36-41.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ ФИШЕРА-ТРОПША

Якуба Э.С., Зубков И.Н.

Южно-российский государственный политехнический университет
(НПИ) им. М.И. Платова
346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
e-mail: yakuba.ella@yandex.ru

В связи с истощением запасов нефтяного сырья и обострением политической обстановки в ряде нефтедобывающих стран становится востребованным производство синтетических моторных топлив, производимых из природного газа, угля, торфа, органических отходов.

Возможно, что производство синтетических жидких топлив станет частью сектора мировой нефтяной и газовой промышленности [1].

Перспективными жидкими моторными топливами в настоящее время считаются метанол, диэтиловый эфир, водород, эфиры растительных масел [2]. Однако наиболее предпочтительными являются синтетические жидкие моторные (СЖТ) топлива, полученные посредством синтеза Фишера-Тропша (СФТ). Основное их преимущество – отсутствие необходимости изменять конструкцию автомобильного двигателя в отличие от выше перечисленных синтетических топлив. Кроме того в силу особенностей производства топлива, полученные по методу СФТ отличаются большей однородностью. Кроме того, они более экологичны, так как не содержат азот- и серосодержащих соединений.

Синтез Фишера-Тропша включает 3 стадии: получение синтез-газа, синтез углеводородов, получение целевого продукта (моторных топлив).

Основные способы получения синтез-газа: паровая конверсия, парциальное окисление или сочетание этих процессов. Выбор

метода осуществляется в соответствии со свойствами исходного углеводородного сырья [2].

Существует несколько видов реакторов, предназначенных для синтеза углеводородов: кожухо-трубчатый реактор со стационарным слоем (давление 2-3 мПа, ОСГ=1000 – 2000 ч⁻¹, размер гранул 3-5 мм); аппараты с псевдоожиженным слоем катализатора.

Образующиеся углеводороды содержат бензиновую, керосиновую, дизельную фракции, а также воски. Лёгкие фракции значительно превосходят по свойствам топлива, полученные на основе природной нефти. Они не содержат азотистые и сернистые соединения и полностью соответствуют европейским стандартам. Кроме того, следует отметить, что ФТ-воски отличаются высокой степенью чистоты, и могут быть использованны как в производстве свечей, так и мазей.

Целесообразность создания производств на основе синтеза Фишера-Тропша определяется двумя факторами: ценой на нефть и затратами на данное производство. Поскольку на данном этапе устойчиво сформирован рынок природной нефти и нефтепродуктов, и необходимы затраты на строительство производств топлив из альтернативного сырья, стоимость их будет значительно больше. Однако стремительное сокращение запасов нефти, угроза топливного кризиса в ближайшем будущем заставит производителей прибегнуть к синтезу Фишера-Тропша.

Литература

1. Крылова А.Ю. Козюков Е.А. Состояние процессов получения синтетических жидких на основе синтеза Фишера-Тропша // Химия твёрдого топлива. – 2007. – № 6. – С. 16-25.
2. Булкатов А.Н., Горелик Е.П., Кукулин В.И., Макулин А.В., Марин М.Ю Газохимическая технология GTL // Газопереработка. – 2009. – № 9. – С. 24-29.

АЛФАВИТНЫЙ АВТОРСКИЙ СПИСОК

Blanchard P.	194	Богданов И.А.	13, 50
Briois V.	194	Борецкая А.В.	52
Fournier M.	194	Ботин А.А.	54
Griboval A.	194	Бохан С.А.	56
Lamonier C.	194	Бочковая Т.А.	58
Lancelot C.	194	Булычев Б.М.	235
Loca D.	112	Бурдакова Е.С.	60
Payen E.	194	Бурнина М.А.	62
Абделсалам Я.И.	8	Ванчурич В.И.	64
Агабеков С.С.	10, 243	Варакин А.Н.	66
Алексаиян К.Г.	11	Вафина С.Д.	288, 290
Алескерова З.Ф.	105	Винидиктова М.В.	68
Алтынов А.А.	13, 50	Виноградова Н.Я.	86
Анашкин Ю.В.	15	Вишневская Е.Е.	70
Анищенко О.В.	30	Волкова Н.Е.	278
Антонов С.А.	17	Воробьев С.И.	263, 273
Антонюк С.Н.	273	Воротынцев А.В.	114
Аскерова А.И.	105	Воротынцев В.М.	114
Афанасьев С.В.	19, 21, 23	Востриков С.В.	170
Афанасьева Д.А.	34	Вырлан П.А.	54
Ахмадова Х.Х.	25	Вяткин Ю.Л.	164
Ахметов А.Ф.	27, 72	Габдулхаков Р.Р.	76
Ахметов С.А.	29	Гаврилова И.А.	158, 284
Бабинцева М.В.	101, 278, 280, 282	Галиахметов Р.Н.	72, 249
Баклан Н.С.	143, 145, 147	Галиуллин Э.А.	74
Балашов В.А.	56, 233	Гарина Н.Ю.	280, 282
Бальжинимаяев Б.С.	122, 124, 251	Гераськина М.Н.	76
Батанов А.А.	265	Гильманшина К.А.	80
Батырбеков Е.О.	112	Гиндуллина Л.Р.	76
Башкатов В.В.	30	Глаголева О.Ф.	214
Бекешев М.М.	32	Гличева К.Р.	11
Бекин В.В.	294	Голик К.С.	107
Белинская Н.С.	34, 36	Голованчиков А.Б.	82, 219, 233, 271, 308
Белов В.В.	38	Головко А.К.	134
Белопухов Е.А.	120	Голосман Е.З.	38
Белый А.С.	40, 120, 314	Горбаченко В.И.	82
Беркович К.В.	300	Горлов Е.Г.	86
Бескова А.В.	42, 44, 46	Григорьева О.Б.	294
Битиев Г.В.	86	Григорьева О.В.	294
Бобровский Е.С.	126	Грушова Е.И.	118, 156, 198
Богданов А.Е.	48	Грязнова И.А.	298

Грязнова Ю.В.	84	Имаева Л.Р.	107
Гуляева Л.А.	86	Инсапова А.Р.	109
Гумеров Ф.М.	292	Исмаилов Э.Г.	111
Гусева И.А.	143, 145, 147	Исмаилова А.Б.	112
Давлетшин А.Р.	76	Ишутенко Д.И.	15
Дик П.П.	204	Кадомцева А.В.	114
Дикуть М.В.	156	Казакова Е.Ю.	116
Дмитриев А.В.	166	Караченко О.И.	64
Дмитриева О.С.	166	Карпенко О.В.	118
Долганов Р.А.	300	Карпов А.Б.	132
Долганова И.О.	149	Кашин Е.В.	17
Дорохов В.С.	15, 172	Кашкай А.М.	105
Еремина Ю.В.	94	Килякова А.Ю.	11
Есин Е.В.	88, 139	Киргина М.В.	13, 50, 231
Жагфаров Ф.Г.	132	Кирьянов Д.И.	120, 314
Жилкина Е.О.	90, 160, 200, 247	Китова М.В.	17
Жирнов В.В.	92	Климов О.В.	204
Жулавская Ю.А.	94	Ковалёв Е.В.	251
Жунусбекова Н.М.	112	Ковалева Ю.Н.	126
Журавлева Л.М.	96	Коган В.М.	15, 172
Заглядова С.В.	17	Кожевникова Ю.В.	116
Загоруйко А.Н.	314	Козлов А.М.	132
Закирова З.Р.	8	Коклюхин А.С.	128
Занин И.К.	255	Кокшаров А.Г.	130
Занозин И.Ю.	101, 280, 282	Колосов Н.А.	235
Занозина И.И.	101, 278, 280, 282	Кондратенко А.Д.	132
Зарифянова М.З.	288, 290	Конькова Т.В.	64
Затолокина Е.В.	314	Корнеев Д.С.	134
Звукова Т.М.	235	Корнишина Л.Е.	136
Зиновьева Л.В.	286	Коробейников А.В.	88, 139, 243
Зотов Ю.Л.	58, 308	Котенко А.П.	141, 154
Зубков И.Н.	103, 316	Коткова Е.П.	255
Зуйков А.В.	186	Котов С.В.	42, 44, 46, 142, 145, 147,
Зульфугарова С.М.	105	Красильникова Ю.В.	80
Зырянова И.В.	36	Кривцова Н.И.	255
Ибрагимов А.А.	107	Крутей А.А.	149
Иванова И.А.	62	Крымкин Н.Ю.	151
Иванчина Э.Д.	130, 149, 190, 255, 302	Кузнецова О.А.	154
Ивашкина Е.Н.	34, 149, 190, 202, 312	Кузьмин А.А.	90
Ильясов И.Р.	52	Куис О.В.	156

Кулагина А.В.	221	Нестерова Т.Н.	151, 170, 253, 304
Кулажская А.Д.	312	Нечуговский А.И.	38
Куликов А.Б.	196, 206	Николаев А.И.	263
Куликова И.А.	158	Николаева М.В.	273
Курмаев Д.А.	235	Никульшин П.А.	15, 66, 128, 182, 194, 212, 306
Кучерявая Е.В.	160	Никульшина М.С.	194
Ламберов А.А.	52	Носков А.С.	204
Ларина С.О.	312	Онищенко М.И.	196
Леденев С.М.	92, 310	Оруджева Ф.А.	105
Лисицин Д.Ю.	162	Осадченко А.И.	227
Лищинер И.И.	164	Паклин А.И.	200
Лобасенко В.С.	168	Паппел К.Х.	202
Лоскутова Ю.В.	225	Паськова А.Н.	198
Луговой Ю.В.	296	Пахомчик А.С.	198
Луценко А.С.	36	Певнева Г.С.	134
Лыжова А.О.	66	Перейма В.Ю.	204
Мадышев И.Н.	166	Пермяков Е.А.	172
Мазулин Р. Э.	168	Петров А.Ю.	64
Мазурин О.А.	170	Петров В.В.	60
Максимов А.Л.	196, 206	Петров С.М.	8, 62
Максимов В.В.	172	Петрухина Н.Н.	206
Максимов Н.М.	229, 269	Пешнев Б.В.	263
Максимова А.В.	186	Пиголева И.В.	17
Малова О.В.	164	Пильщиков В.А.	208
Мамедова М.Т.	174	Пимерзин А.А.	180, 182, 192, 212, 229
Марков В.В.	176	Пимерзин Ал.А.	192
Мартенс Е.Я.	178	Пискунов И.В.	214
Маслов И.А.	17	Поздняков В.В.	158
Матвеева А.И.	180	Попкова В.В.	217
Махмутова О.Н.	76	Попова Н.В.	36
Меленевский В.Н.	134	Попок Е.В.	225
Минаев П.П.	182	Прохоренко Н.А.	219
Минибаев Р.Р.	184	Пшенина Д.А.	141
Можаев А.В.	128, 194	Рахимов М.Н.	107
Молотов К.В.	302	Репина А.С.	101
Морозов Л.Н.	265	Репина О.В.	253
Мосолов К.А.	186	Розенцвет В.А.	245
Муравьева А.В.	188	Романенкова В.В.	298
Мурадова П.А.	105	Рохин А.В.	221
Мустафин А.Г.	72	Рохина Е.Ф.	221
Мустафин И.А.	72, 249	Рузанова О.В.	223
Назарова Г.Ю.	190	Рыжова Н.С.	225
Налетова А.М.	192	Саблина Н.А.	245

Сальников В.А.	227	Фалина О.С.	286
Самсонов М.В.	229	Фарахов М.И.	74, 292
Сардарян Р.А.	103	Фахрутдинов Р.З.	74
Свиридова Е.В.	231	Федоров И.И.	300
Свиридова Т.Д.	56, 233	Фомин В.Н.	136
Сейтенова Г.Ж.	190	Францина Е.В.	34, 36
Сергеев С.П.	19, 21, 23	Хайрутдинов В.Ф.	292
Сизов А.И.	235	Хамзин Ю.А.	107
Сизова И.А.	196	Хамидуллина Д.А.	76
Симонян Г.С.	237	Хлебникова Е.С.	202
Смоликов М.Д.	120, 239, 314	Хусаинова О.В.	294
Собина Е.П.	241	Цветкова И.В.	32
Спиридонова И.В.	101, 278, 280	Чалов К.В.	296
Станкевич К.Е.	72	Чередниченко О.А.	298
Стахив В.И.	10, 88, 139, 243	Чернова В.М.	300
Стоцкая О.А.	245	Чернова М.М.	300
Студенников В.О.	247	Чернышева Е.А.	116, 217
Судакова О.М.	72, 249	Чернякова Е.С.	68, 130
Сукнёв А.П.	122, 124, 251	Чижевская Е.В.	273
Сульман Э.М.	296	Чузлов В.А.	302
Сыркин А.М.	25	Шакун В.А.	151, 304
Таразанов С.В.	253, 304	Шаманов В.Б.	184
Татаурщиков А.А.	255	Шариф А.С.	198
Твердохлебов В.П.	257	Шафран Т.А.	190
Терентьева В.Б.	263	Шевченко А.А.	80
Тимофеева Г.В.	143, 145, 147	Шевченко Ю.Н.	23
Тимофеева Н.А.	109	Шейкина М.А.	284
Тимошин Е.С.	265	Шейкина Н.А.	284, 286
Титов М.П.	208	Шелдаисов- Мещеряков А.А.	306
Титушина О.В.	267	Шириязданов Р.Р.	107
Томина Н.Н.	229, 269	Шкуренок В.А.	120
Тонконогов Б.П.	10	Шолдан И.А.	308
Топилин М.В.	82, 271	Шумовский А.В.	86
Торховский В.Н.	263, 273	Эйсфельд К.Ю.	310
Трынкин П.В.	273	Юдаев С.А.	312
Тушканов И.М.	275	Юдина Н.В.	225
Тыщенко В.А.	42, 44, 46, 143, 158, 278, 280, 282, 284, 300	Яблокова С.С.	314
Тюкилина П.М.	286	Яковенко Р.Е.	103
Угловский С.Е.	288, 290	Якуба Э.С.	103, 316
Удрас И.Е.	314	Якупов Н.В.	76
Фаддеев Н.А.	103	Яруллин Р.С.	288, 290
Фалеев С.А.	130	Ященко Т.М.	38

ДЛЯ ЗАМЕТОК

**«ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО
СЫРЬЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ».**

Печатается в авторской редакции

Компьютерная верстка: *Н.М. Максимов*

Подписано в печать

Формат бумаги 60х84¹/₁₆.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. п.л. 10,5. Уч. – изд.л. 10,5.

Тираж 50.

Рег. № 158/16

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования

«Самарский государственный технический
университет»

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

Главный корпус

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.
Корпус №8.