

На правах рукописи



ИМАШЕВА МАРИЯ УРАЛОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ГАЗОЙЛЕЙ
ВТОРИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ВОВЛЕЧЕНИЯ ИХ В
КОМПОЗИЦИИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2016

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа.

Научный руководитель: **Ахметов Арслан Фаритович**

доктор технических наук,
профессор.

Официальные оппоненты: **Буряк Алексей Константинович**

доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Институт физической химии и
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН»,
лаборатория физико-химических основ хроматографии
и хроматомасс-спектрометрии, заведующий лабораторией;

Занозина Ирина Интерновна

доктор технических наук,
Публичное акционерное общество «Средневожский
научно-исследовательский институт по
нефтепереработке», отдел оценки качества нефти и
нефтепродуктов, начальник отдела.

Ведущая организация: ГУП «Институт нефтехимпереработки АН РБ».

Защита диссертации состоится «27» мая 2016 года в 14:30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.01 при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте <http://rusoil.net>.

Автореферат диссертации разослан

2016 год.

Ученый секретарь

диссертационного совета

профессор



Алик Михайлович Сыркин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. В настоящее время большое внимание уделяется углублению переработки нефти, расширению ассортимента, увеличению объема, улучшению качества моторных топлив и вовлечению в их состав дистиллятов вторичных процессов. Ужесточение экологических и эксплуатационных требований к качеству моторных топлив вызывают необходимость использования более информативных методов исследования его углеводородного состава. Для идентификации состава сложных смесей органических соединений, преимущественно для анализа легких бензиновых фракций, используется метод хроматомасс-спектрометрии.

Благодаря высокой чувствительности и наличию большой библиотеки эталонных масс-спектров (несколько сотен тысяч) хроматомасс-спектрометрия является мощнейшим аналитическим методом анализа и идентификации органических веществ. Однако анализ среднедистиллятных фракций затруднен из-за высокой температуры кипения компонентов, сложности состава топлив различного происхождения, таких как прямогонные дизельные фракции, легкие газойли коксования и каталитического крекинга, принципиально различающиеся по углеводородному составу, поэтому достоверных систематических данных по составу среднедистиллятных моторных топлив недостаточно. В связи с этим, исследования дизельных топлив, а также топлив вторичного происхождения, являются очень актуальными.

Для получения более точных данных о групповом составе среднедистиллятных нефтяных фракций целесообразно использование хроматомасс-спектрометрического метода анализа, который представляет комбинацию высокоэффективной капиллярной хроматографии и чувствительной масс-спектрометрии. Объединение этих методов позволяет разделять компоненты смеси, а затем проводить их качественный и количественный анализ.

ЦЕЛЮЮ РАБОТЫ ЯВЛЯЕТСЯ исследование состава прямогонных дизельных фракций, легкого газойля каталитического крекинга и легкого газойля коксования методом хроматомасс-спектрометрии.

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

- изучить имеющиеся опубликованные данные относительно химического состава различных фракций нефтепродуктов и методов его установления;

- методами жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии с использованием техники масс-фрагментограмм провести идентификацию группового состава прямогонных дизельных фракций установки АВТ-1 и установки гидроочистки;
- исследовать групповой углеводородный состав легкого газойля каталитического крекинга;
- исследовать групповой углеводородный состав легкого газойля установки коксования.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

Методом хроматомасс-спектрометрии с использованием техники масс-фрагментограмм впервые изучен и установлен групповой состав летней и зимней дизельной фракции смеси Западно-Сибирских нефтей.

Установлен компонентный состав сырья, поступающего на установку гидроочистки и гидроочищенных фракций после первой и второй ступени очистки.

Впервые методом масс-фрагментограмм определены составы легкого каталитического газойля установки каталитического крекинга и легкого каталитического газойля установки замедленного коксования (УЗК).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ. В работе проведены исследования, необходимые для разработки методов вовлечения вторичных газойлей в композиции сырья установок гидроочистки дизельных топлив и улучшения их качества. Установлены компонентные составы газойлей вторичного происхождения таких процессов нефтепереработки как каталитический крекинг и коксование.

В настоящее время практикуется вовлечение газойлей вторичного происхождения в дизельное топливо компаундированием с прямогонной дизельной фракцией в объеме не более 30% из-за большого количества полициклических углеводородов, устойчивых к гидрооблагораживанию. Доля газойлей в товарном дизельном топливе ограничивается высоким содержанием ароматических углеводородов, серы, низким цетановым числом и высокой плотностью. Нами определены температурные пределы выкипания, которые позволяют вовлечь газойли в производство товарного дизельного топлива. Для этого рекомендовано разделение легких газойлей на фракции н.к.–290 °С и фракцию 290 °С–к.к. Показано, что трициклические ароматические углеводороды, устойчивые к гидрооблагораживанию, начинают появляться во фракции 290 °С–к.к. В этой фракции содержится

также много трудноудаляемой серы в виде производных тиофена, и их вовлечение в производство дизельных топлив может значительно ухудшить качество получаемых продуктов. Поэтому для улучшения свойств смесового сырья гидроочистки целесообразно удалить его наиболее высококипящую фракцию, содержащую максимальное количество серы и полициклических ароматических углеводородов.

Таким образом, предложен метод дополнительного вовлечения газойлей вторичного происхождения в состав дизельных топлив, основанный на выделении легкой фракции, выкипающей до температуры 290 °С, которую можно использовать и как самостоятельное сырье процесса гидроочистки.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные положения представленной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XII Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2012); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2012» (Уфа, 2012); IV Международной научно-технической конференции «альтернативные источники сырья и топлива» (Минск, 2013); 1st International chemistry and chemical engineering conference (Baku, Azerbaijan, 2013).

ПУБЛИКАЦИИ. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 научных трудах, включая 3 статей в журналах, рекомендованных ВАК для издания, 3 тезиса докладов и 1 статья в международных конференциях.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация изложена на 107 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 37 рисунков, состоит из введения, 6 глав, выводов и списка цитированной литературы, который включает в себя 170 отечественных и иностранных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приводится обоснование актуальности диссертационной работы, формулируются ее цели и задачи исследования.

В **первой главе** приведен обзор научной литературы, посвященный хроматомасс-спектрометрическим исследованиям.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования.

В **третьей главе** приведены результаты анализа фракционного состава прямой дизельной фракции. Анализ был проведен на полуавтоматической уста-

новке дистилляции нефти «AUTOMAXX 9400» в соответствии с ASTM D2892. Для полученных в ходе разгонки фракций были определены их физико-химические свойства, такие как содержание серы, содержание моно-, би- и полиароматических углеводородов. Содержание ароматических углеводородов во фракциях прямогонного летнего дизельного топлива было определено с помощью жидкостного хроматографического анализа в соответствии со стандартом ГОСТ Р ЕН 12916-2008 (таблицы 1, 2, рисунок 1).

Таблица 1 – Выход и содержание серы в летней прямогонной дизельной фракции

Пределы выкипания фракций, °С	Выход, % об.	Содержание общей серы, % мас.
110 – 220	8,9	0,49
220 – 240	14,5	0,57
240 – 260	5,7	0,77
260 – 280	8,8	1,09
280 – 300	11,3	1,13
300 – 320	17,0	1,17
320 – 330	7,2	0,76
330 – 340	3,8	1,04
>340	21,2	0,95
Итого в дизельной фракции	98,4	1,63

Таблица 2 – Содержание ароматических углеводородов в прямогонной дизельной фракции

Пределы выкипания фракций, °С	Средняя температура кипения фракций, °С	Содержание ароматических углеводородов во фракциях, % мас.			
		моноцикл.	бицикл.	полицикл.	сумма
110 – 220	165	19,05	1,92	0,09	21,10
220 – 240	230	25,24	5,75	0,49	31,48
240 – 260	250	26,40	5,31	0,11	32,00
260 – 280	270	27,76	8,25	0,79	36,79
280 – 300	290	32,95	10,54	0,78	44,27
300 – 320	310	22,48	17,77	3,80	44,05
320 – 330	325	15,44	12,86	3,03	31,33
330 – 340	335	14,02	11,56	4,75	30,33
>340	350	13,65	10,69	7,85	32,19
Сумма		21,30	8,02	3,00	32,32

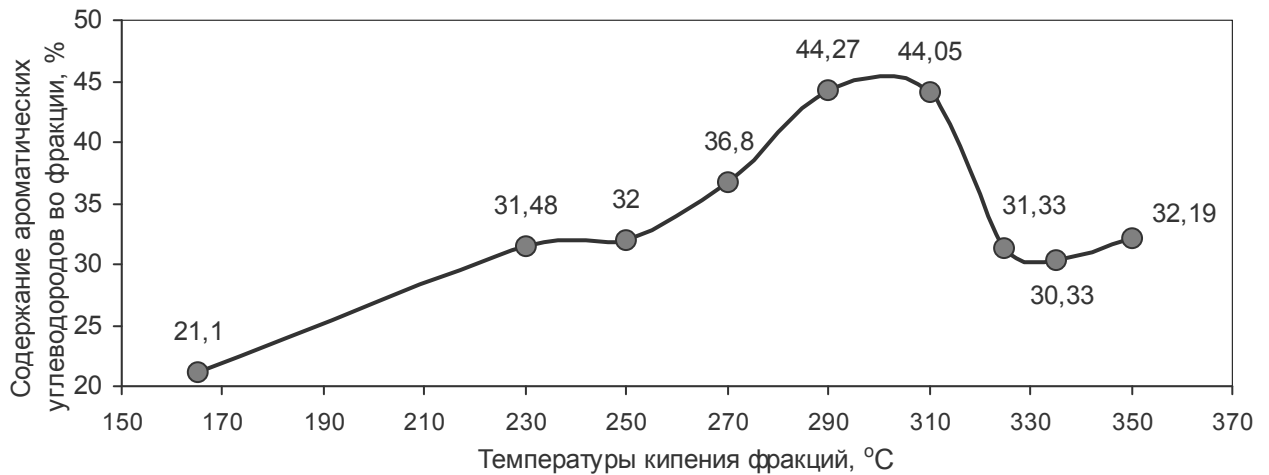


Рисунок 1 – Суммарное содержание ароматических углеводородов во фракциях прямогонного летнего дизельного топлива

Эти данные подтверждает хроматомасс-спектрометрический анализ прямогонного летнего и зимнего дизельного топлива. В качестве примера на рисунке 2 представлена масс-хроматограмма по полному ионному току летней дизельной фракции, полученная из Западно-Сибирской нефти.

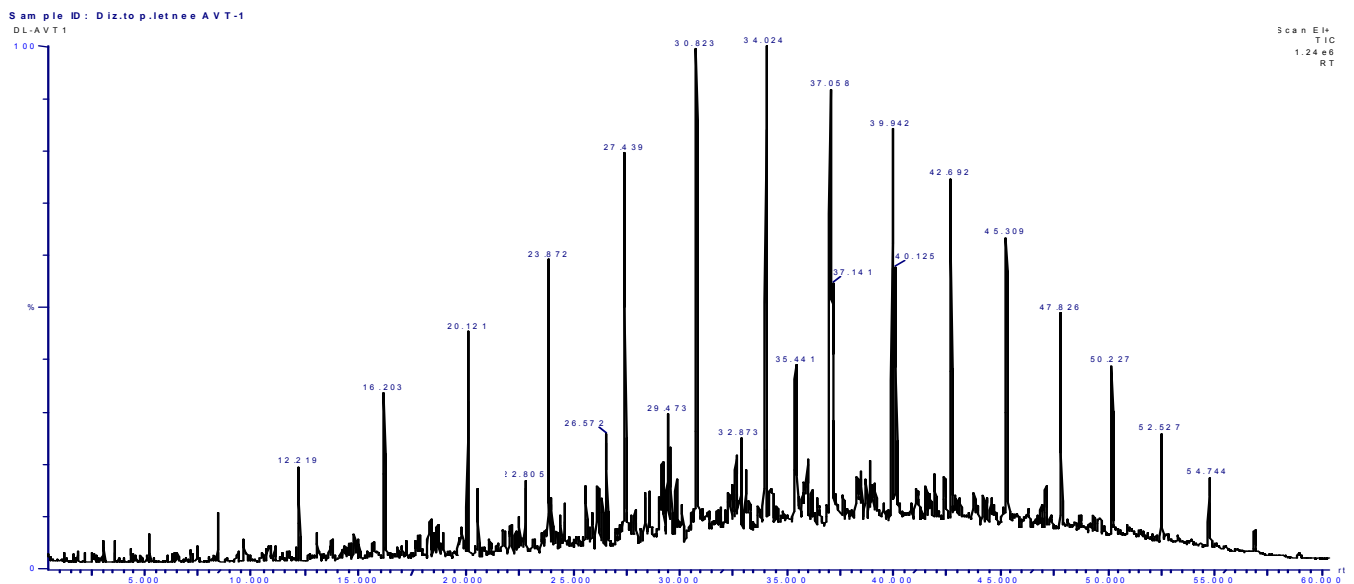


Рисунок 2 – Масс-хроматограмма летней дизельной фракции по полному току

Для определения группового состава летнего дизельного топлива использована техника масс-фрагментограмм (метод селективного ионного детектирования). Этот метод заключается в использовании программного обеспечения Mass Spectrometry Data Handling System при обработке масс-спектральных данных с

целью нахождения необходимой информации о составе сложных высококипящих смесей, а также в случае недостаточно полного разделения соединений.

По наиболее интенсивным массам ионов, характерных для определенных классов соединений, строятся масс-фрагментограммы различных типов соединений. Например, для нормальных алканов в масс-спектрах наиболее интенсивен ион m/z 57, компьютер выписывает содержание каждого из соединений, в соответствии с временами удерживания, в масс-спектре которого содержится этот пик иона. Так получается масс-фрагментограмма соединений в смеси, содержащих массовый пик 57. Суммируя содержание соединений в смеси, в которых содержится заданный пик, определяется количественное содержание алканов – их групповой состав. Для моноциклических ароматических углеводородов характеристическими являются осколочные ионы с массами m/z 91, 92, 120. Для алкенов – m/z 55; для нафталина и алкилнафталинов – m/z 128+142+156; для тиюфенов – m/z 84+97+122; для бензотиюфенов – m/z 147+162+176; для дибензотиюфенов – m/z 184+198+212. Этот прием позволяет получить достоверные данные среднестиллятных фракций. В качестве примера на рисунке 3 приведены масс-фрагментограммы летней дизельной фракции *n*-алканов, циклоалканов, бензола и алкилбензола.

Суммируя процентное содержание пиков соединений различных классов, установленных по масс-фрагментограммам, в масс-хроматограмме по полному току летней дизельной фракции определено процентное содержание этих соединений, т.е. установлен групповой состав. Показано, что основными компонентами являются нормальные и изо-парафины (таблица 3). Распределение нормальных парафинов описывается гауссовской кривой.

Таблица 3 – Групповой состав дизельного топлива установки АВТ-1

Компонент	Содержание, % мас.
<i>n</i> -Парафиновые углеводороды	39,5
<i>изо</i> -Парафиновые углеводороды	18,3
Нафтеновые углеводороды	11,7
Моноциклические ароматические углеводороды (алкилбензолы, инданы и тетралины)	19,9
Нафталин и его гомологи	6,8
Фенантрен и его гомологи	1,7
Бензотиюфены	1,2
Дибензотиюфены	0,9

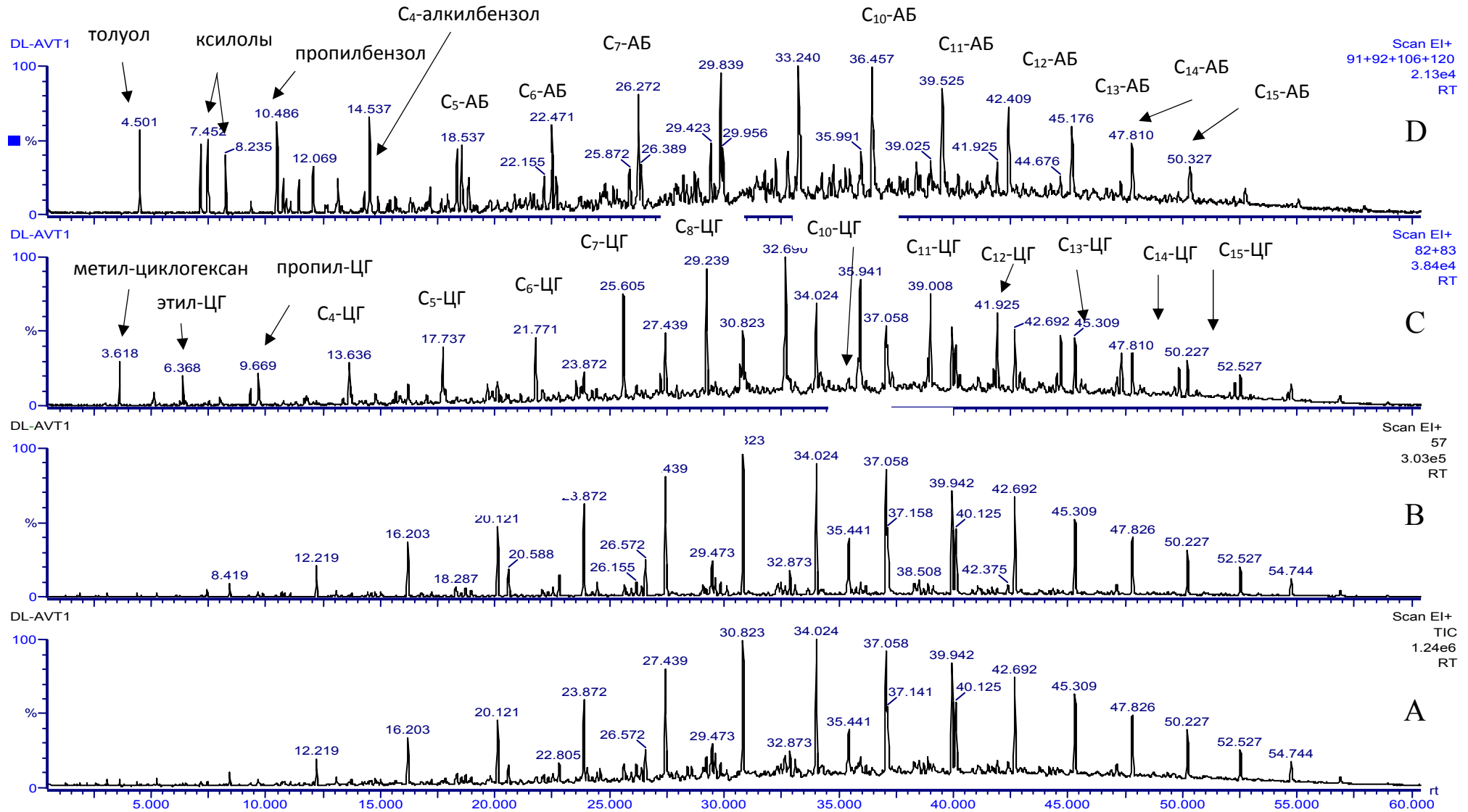


Рисунок 3— Масс-фрагментограммы летней дизельной фракции с установки АВТ-1: А – по полному току, В – нормальные алканы, С – циклоалканы, D – бензол и алкилбензолы

Установлено, что основными компонентами являются нормальные и изоалканы от C_9 до C_{26} , причем максимум их содержания находится в области $C_{14} \dots C_{17}$. Циклоалканы представлены алкилциклогексанами, их содержание весьма значительно – более 10%, немало и различных типов моноциклических ароматических углеводородов. Нафталин, фенантрен и их алкилпроизводные также содержатся в дизельной фракции в довольно существенных количествах. Бензо- и дибензотиофены в летней прямогонной дизельной фракции содержатся на уровне 2%.

Хроматомасс-спектрометрическая идентификация меркаптанов и сульфидов в данном случае затруднена, поскольку при их распаде образуются различные алкильные фрагменты, которые совпадают с фрагментами распада алканов.

Данные, полученные с использованием жидкостной хроматографии, отличаются от данных, полученных с использованием метода хроматомасс-спектрометрии. Эти неточности возможно связаны с различными методами идентификации углеводородов. В жидкостной хроматографии разделение условно соответствует растворимости компонентов в жидкости-носителе, а в хроматомасс-спектрометре разделение основано на отношении массы к заряду ионизированного соединения.

Таким образом, хроматомасс-спектрометрическим методом с использованием техники масс-фрагментограмм можно достаточно эффективно проводить анализ группового состава дизельных топлив и нефтяных фракций с близкими пределами выкипания.

Четвертая глава посвящена изучению группового состава дизельных фракций установки гидроочистки Л-24-7. Изучены составы образцов летней дизельной фракции: исходное топливо, поступающее на установку, та же фракция после гидроочистки. Для определения группового состава этих дизельных фракций также применена техника масс-фрагментограмм. По составу масс-фрагментограмм соединений различных классов, а также их процентному содержанию в масс-хроматограммах по полному току, рассчитаны групповые составы дизельных фракций установки гидроочистки (таблицы 4, 5).

Из анализа масс-фрагментограмм и группового состава сырья и гидроочищенной фракции следует, что основными компонентами являются нормальные и изоалканы. При этом в этих дизельных фракциях содержатся алканы от C_8H_{18} до $C_{26}H_{54}$, и распределение алканов имеет максимум в области $C_{14}H_{30} \dots C_{16}H_{34}$.

Сравнение группового состава сырья, поступающего на установку Л-24-7, и гидроочищенной фракции показывает, что их углеводородный состав аналогичен: *n*-алканы (36–38 %); *изо*-алканы (24–28 %); циклоалканы (8–12 %); моноциклические ароматические углеводороды (17–21 %); нафталин и его гомологи (4–6 %); фенантрен и его гомологи (~0,7%).

Таблица 4– Групповой состав сырья установки Л-24-7

Компонент	Содержание, % мас.
<i>n</i> -Парафины	36,9
<i>изо</i> -парафины	25,2
Нафтены	10,9
Моноциклические ароматические углеводороды (алкилбензолы, инданы и тетралины)	17,3
Нафталин и его гомологи	6,9
Фенантрен и его гомологи	0,9
Бензотиофены	1,1
Дибензотиофены	0,8

Таблица 5 – Групповой состав дизельного топлива после гидроочистки

Компонент	Содержание, % мас.
<i>n</i> -Парафины	36,1
<i>изо</i> -Парафины	26,2
Нафтены	13,4
Моноциклические ароматические углеводороды (алкилбензолы, инданы и тетралины)	20,1
Нафталин и его гомологи	3,5
Фенантрен, антрацен и их гомологи	0,7

Содержание циклоалканов по мере гидроочистки увеличивается, очевидно за счет гидрирования, прежде всего алкилбензолов. Уменьшение их содержания наблюдается на масс-фрагментограммах. Интересно, что суммарное содержание моноциклических ароматических углеводородов по мере гидроочистки также увеличивается, скорее всего, за счет образования изомеров алкилбензолов, тетралинов и инданов при частичном гидрировании нафталинов и бензотиофенов. Гидрируются также тетралины и инданы, изменение в содержании которых можно наблюдать по масс-фрагментограммам.

Нафталин и алкилнафталины присутствуют как в сырье, так и в гидрогенизатах. Суммарное содержание нафталинов уменьшается. При этом их соотношение меняется по мере гидроочистки. Содержание нафталина уменьшается в большей степени, чем метилнафталинов, а диметилнафталинов – в меньшей степени, чем метилнафталинов. Незначительное количество фенантронов (порядка 1%) практически не меняется по мере гидроочистки. После гидроочистки практически исчезают бензо- и дибензотиофены. Следует отметить рост содержания моноциклических ароматических углеводородов по мере углубления гидроочистки и сохранение содержания фенантронов.

Таким образом, с использованием хроматомасс-спектрометрии и техники масс-фрагментограмм получены групповые составы исходного сырья и гидроочищенной дизельной фракции.

Пятая глава посвящена изучению состава легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) и его узких фракций, полученных из смеси Западно-Сибирских нефтей. Для этого проведена дистилляция ЛГКК по стандарту ASTM D2892-11a.

Одним из основных крупнотоннажных процессов вторичной переработки является каталитический крекинг, где кроме высокооктанового бензина и сжиженных газов получают компонент дизельного топлива – легкий газойль каталитического крекинга с пределами начала кипения 175–200 °С и конца кипения 320–360 °С. Вовлечение этого компонента в дизельное топливо практикуется компаундированием с прямогонной дизельной фракцией в объеме до 30% и последующей гидроочисткой. Доля ЛГКК в товарном дизельном топливе ограничивается высоким содержанием ароматических углеводородов, серы, низким цетановым числом и высокой плотностью, поэтому, для продуктов определены такие параметры, как относительная плотность, показатель преломления, содержание общей серы и групповой компонентный состав.

Дистилляция проведена в два этапа, на первом из которых в условиях вакуума 20 мм рт. ст. получены 4 фракции и кубовый остаток с температурой начала кипения 290 °С. На втором этапе задана глубина вакуума 1 мм рт. ст., где из остатка первого этапа получены 7 узких фракций. При проведении эксперимента определена температура начала кипения ЛГКК, равная 132 °С, и температура конца кипения, равная 356 °С (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты дистилляции ЛГКК

Пределы выкипания фракций, °С	Выход, % мас.
132 – 240	22,82
240 – 250	25,07
250 – 280	24,53
280 – 290	6,30
>290 (остаток)	19,94
290 – 300	0,49
300 – 310	0,59
310 – 320	1,22
320 – 330	3,91
330 – 340	2,83
340 – 350	5,82
350 – 356	0,49
>356 (остаток)	3,32
Потери	2,59
Итого	100

Для полученных продуктов определены: относительная плотность по ГОСТ 3900-85, показатель преломления по ГОСТ 18995.2-73 и содержание общей серы по ГОСТ Р 51947-2002 (таблица 7, рисунки 4–6).

Таблица 7 – Результаты анализа продуктов дистилляции ЛГКК

Пределы выкипания фракций, °С	Относительная плотность ρ_4^{20} , кг/л	Показатель преломления, n_D^{20}	Содержание общей серы, % мас.
132 – 240	0,928	1,533	0,329
240 – 250	0,981	1,568	0,465
250 – 280	0,996	1,581	0,490
280 – 290	1,002	1,585	0,467
290 – 300	1,017	1,594	0,396
300 – 310	1,018	1,596	0,399
310 – 320	1,048	1,604	0,412
320 – 330	1,050	1,608	0,419
330 – 340	1,052	1,611	0,430
340 – 350	1,045	1,609	0,424
350 – 356	1,062	1,627	0,460
>356 (остаток)	1,083	–	0,469

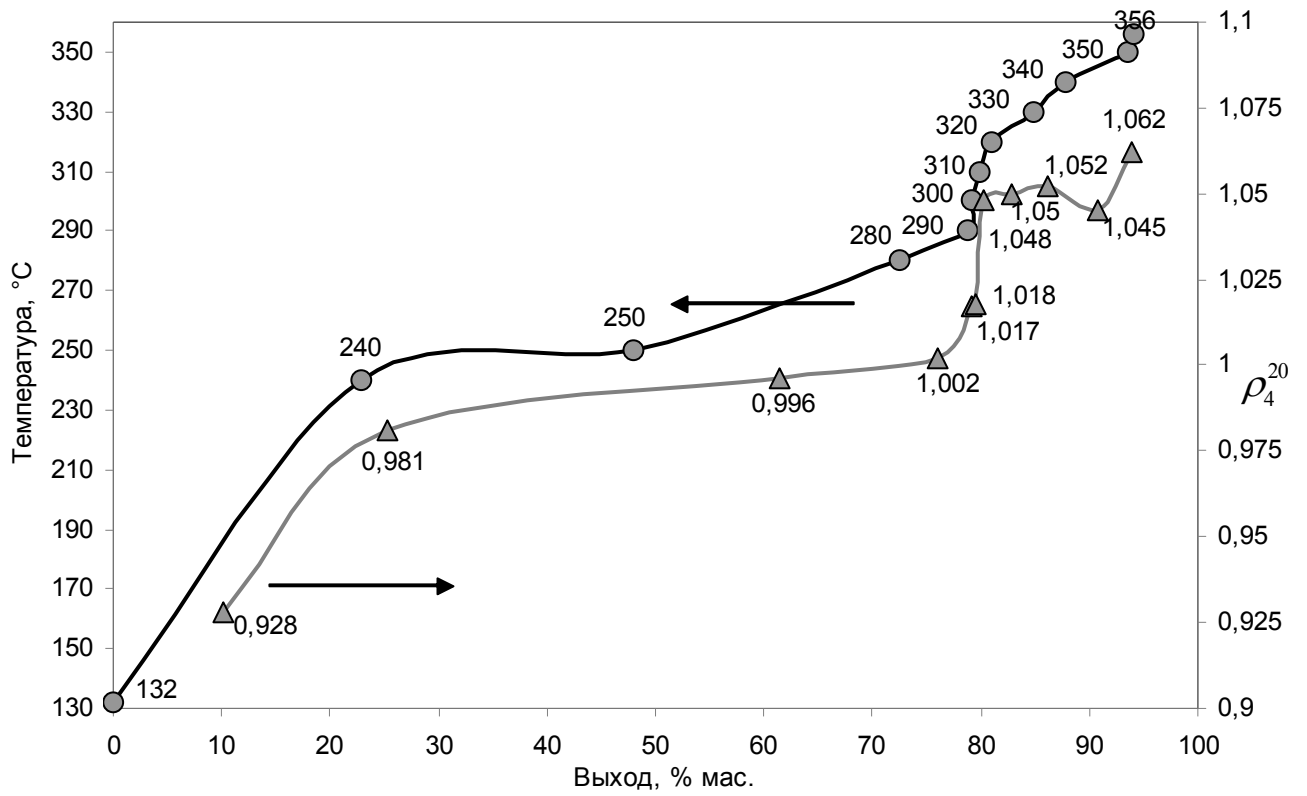


Рисунок 4 – Распределение показателя относительной плотности по фракциям ЛГКК

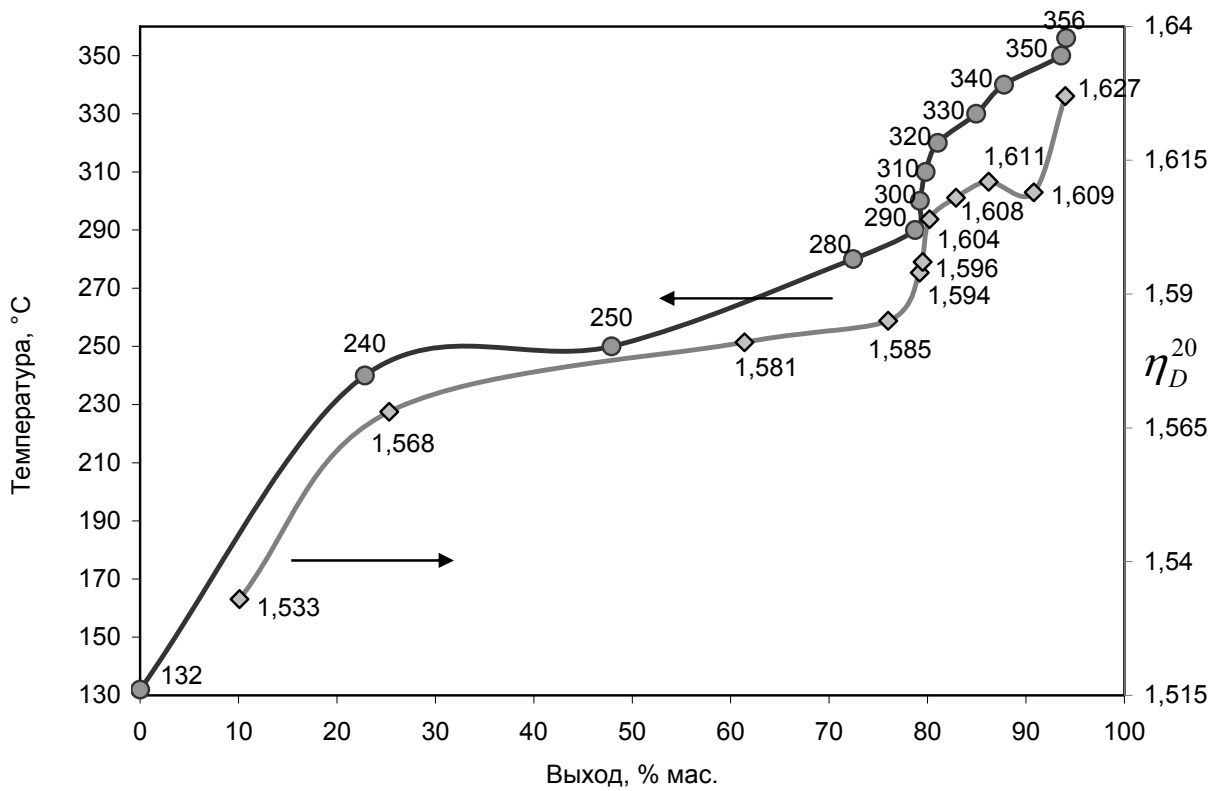


Рисунок 5 – Распределение показателя преломления по фракциям ЛГКК

Как видно из таблицы 7, относительная плотность анализируемых продуктов дистилляции ЛГКК значительно выше, чем в товарном дизельном топливе, где она должна составлять не более 845 кг/м^3 .

Из рисунков 4 и 5 видно, что с увеличением пределов выкипания фракций наблюдается повышение показателей относительной плотности и преломления. Причиной, по всей вероятности, является высокое содержание полициклических ароматических соединений и повышение их концентрации с увеличением температур выкипания продуктов дистилляции ЛГКК. Во фракциях выкипающих при температурах выше $290 \text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается резкое изменение показателей, что говорит о значительном отличии их углеводородного состава. По-видимому, в более высококипящих фракциях происходит значительное увеличение содержания трициклических ароматических углеводородов. Аналогична ситуация с содержанием общей серы (рисунок 6).

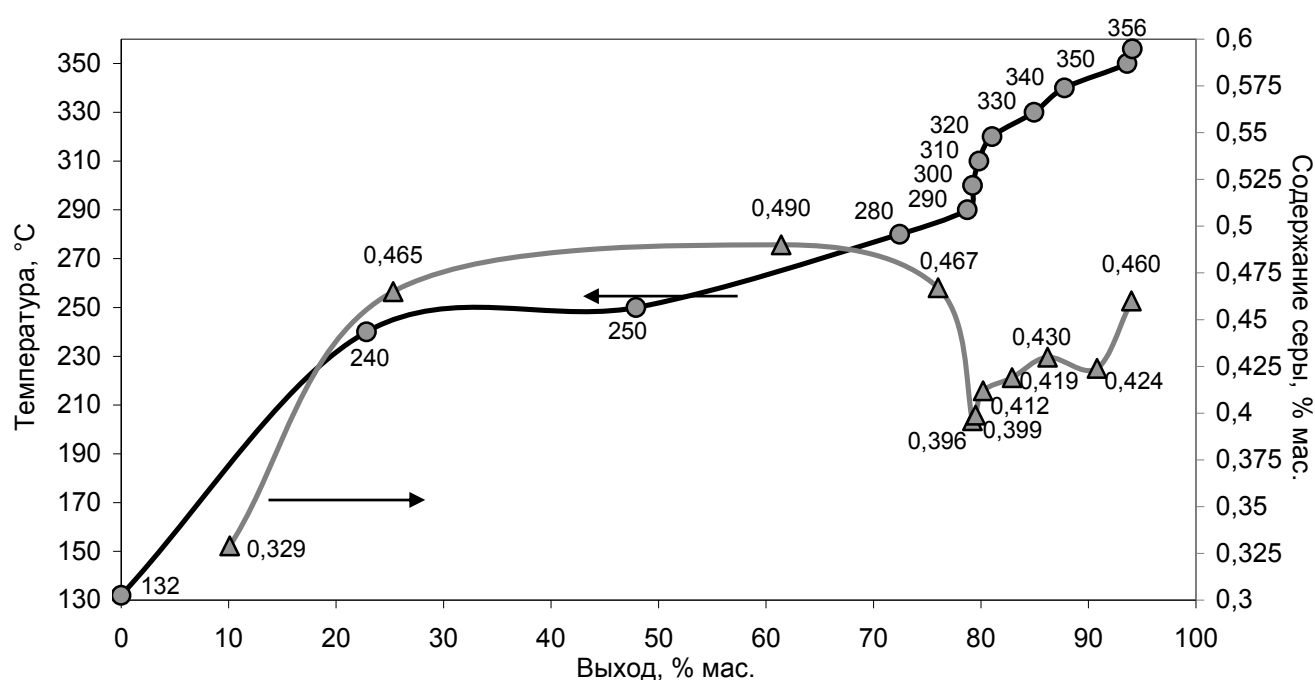


Рисунок 6 – Распределение общей серы по фракциям ЛГКК

Значительное количество общей серы приходится на фракции $240\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$, после чего происходит резкое снижение ее концентрации и дальнейший рост в интервале температур $290\text{--}356 \text{ }^\circ\text{C}$. Данное явление можно объяснить качественным изменением структуры сернистых соединений с повышением пределов выкипания продуктов дистилляции ЛГКК. До температуры $290 \text{ }^\circ\text{C}$ в составе фракций преобладает сера в сульфидной форме. После $290 \text{ }^\circ\text{C}$ сера содержится в кон-

денсированных соединениях и ее содержание снижается. С дальнейшим утяжелением фракций содержание серы растет.

Так как сульфидная сера легче поддается гидроочистке, можно рекомендовать вовлекать фракцию ЛГКК, выкипающую до 290 °С, в сырье установки гидроочистки дизельных топлив. Фракции 290–356 °С ЛГКК и остаток (>356 °С) содержат много трудноудаляемой серы, предположительно в виде производных тиофена, их вовлечение в производство дизельных топлив может значительно ухудшить качество получаемых продуктов.

Для подтверждения наличия значительного количества полициклических ароматических соединений во фракциях, выкипающих при температурах выше 290 °С, был проведен хроматографический анализ компонентного состава исследуемых фракций ЛГКК в соответствии со стандартом ГОСТ Р ЕН 12916-2008 (таблица 8).

Таблица 8 – Компонентный состав фракций ЛГКК

Пределы выкипания фракций, °С	Средняя температура кипения фракций, °С	Содержание ароматических углеводородов во фракциях, % мас.			
		моноцикл.	бицикл	полицикл	сумма
132 – 240	186	12,0	33,6	0,1	45,7
240 – 250	245	5,0	66,6	0,3	71,9
250 – 280	265	2,4	75,5	0,5	78,5
280 – 290	285	0,5	75,8	0,5	76,8
290 – 300	295	0,4	76,0	7,2	83,6
300 – 310	305	0,0	78,9	10,2	89,1
310 – 320	315	0,0	75,2	17,0	92,2
320 – 330	325	0,0	63,9	18,8	82,7
330 – 340	335	0,0	60,0	23,3	83,3
340 – 350	345	0,0	59,0	21,8	80,8
350 – 356	353	0,0	39,7	47,0	86,7
>356	–	0,0	35,7	47,6	83,3
Итого	–	1,7	61,7	16,2	79,6

Из таблицы 8 видно, что фракции, выкипающие при температурах выше 290 °С, содержат значительное количество устойчивых к гидрооблагораживанию полициклических ароматических углеводородов и серы. Наличие этих соединений приводит к необходимости значительного ужесточения режима гидрооблагораживания сырья. Выход фракции 290 °С–конец кипения составляет около 15–20 % мас.

Распределение моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов по фракциям ЛГКК приведены на рисунке 7.

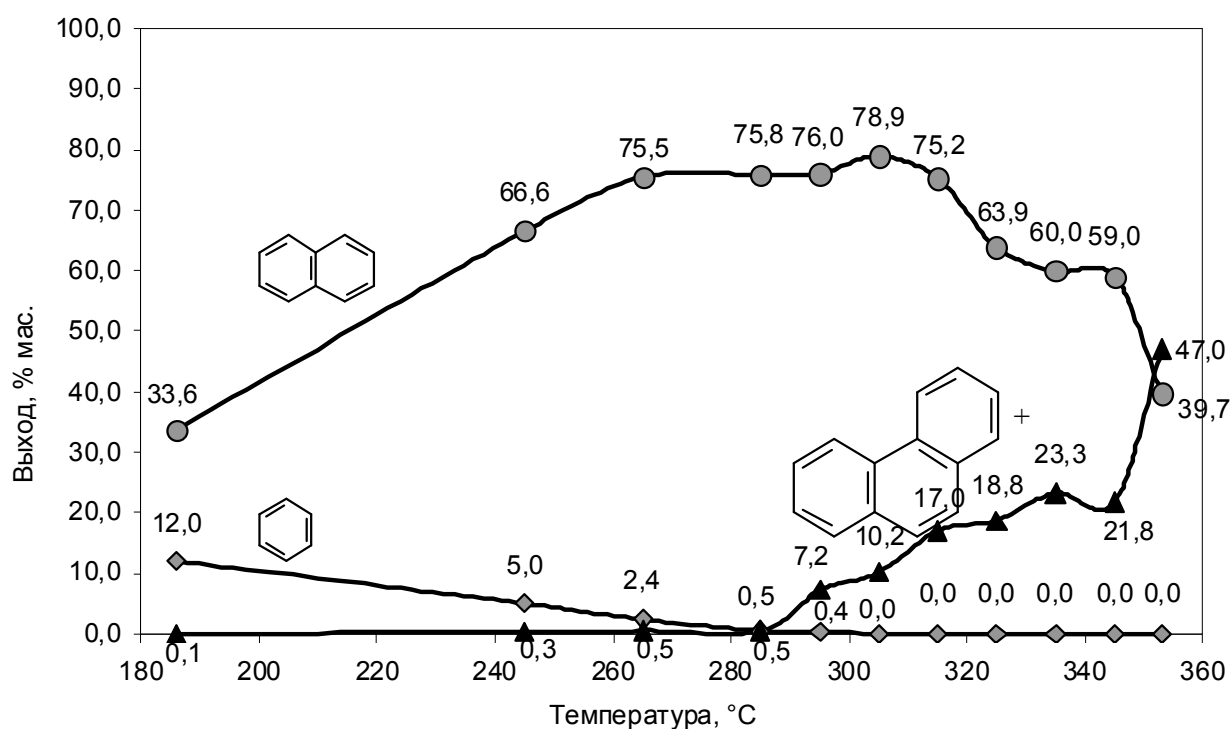


Рисунок 7 – Распределение моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов по фракциям ЛГКК

Таким образом, в качестве компонента сырья гидроочистки дизельных топлив рекомендуется использовать дистиллят ЛГКК с концом кипения 290 °С, что существенно облегчит работу установки и позволит вовлечь ЛГКК в производство товарного дизельного топлива в значительно большем объеме.

Проведенное нами хроматографическое исследование не дает нам данных по компонентному составу легкого каталитического газойля, поэтому для выяснения его состава был использован метод хроматомасс-спектрометрии.

Сопоставление масс-хроматограммы по полному ионному току и масс-фрагментограмм позволило получить групповой состав легкого каталитического газойля (таблица 9).

Таблица 9 – Групповой состав легкого каталитического газойля

Компонент	Содержание, % мас.
<i>n</i> -Парафины	8,8
<i>изо</i> -Парафины	6,3
Моноциклические ароматические углеводороды (алкилбензолы, инданы)	19,9
Бициклические ароматические углеводороды (нафталин и его гомологи)	43,1
Полициклические ароматические углеводороды (фенантрен, пирен и их гомологи)	17,5
Бензотиофены	1,6
Дибензотиофены	2,8

Основными компонентами газойля являются ароматические углеводороды (нафталин, метил- и диметилнафталин), содержание которых достигает 80%. Соотношение моноароматических углеводородов к бициклическим и к трициклическим ароматическим углеводородам 19.9%: 43.1%: 17.5% (1:2:1). Количество моноциклических ароматических углеводородов порядка 20%, в том числе и инданы, содержание которых не превышает 2%. При этом установлено значительное содержание толуола, ксилолов, пропил- и гексилбензолов. Нормальных алканов C₁₀...C₂₅ около 15%. Сероорганические соединения представлены бензотиофенами – 1,6% и дибензотиофенами – около 3%.

Таким образом, состав легкого каталитического газойля каталитического крекинга очень сильно отличается от состава, например, прямогонных дизельных фракций (таблица 3). Это подтверждается данными результатов анализов группового состава более узких фракций легкого газойля каталитического крекинга методом жидкостной хроматографии (таблицы 2 и 8, рисунок 8). Из этих зависимостей видно, что с увеличением пределов выкипания фракций уменьшается содержание моноциклических ароматических углеводородов и повышается содержание бициклических ароматических углеводородов, максимальная их концентрация наблюдается в температурном пределе 300–310 °С. Начиная с 310–320 °С появляются трициклические ароматические углеводороды.

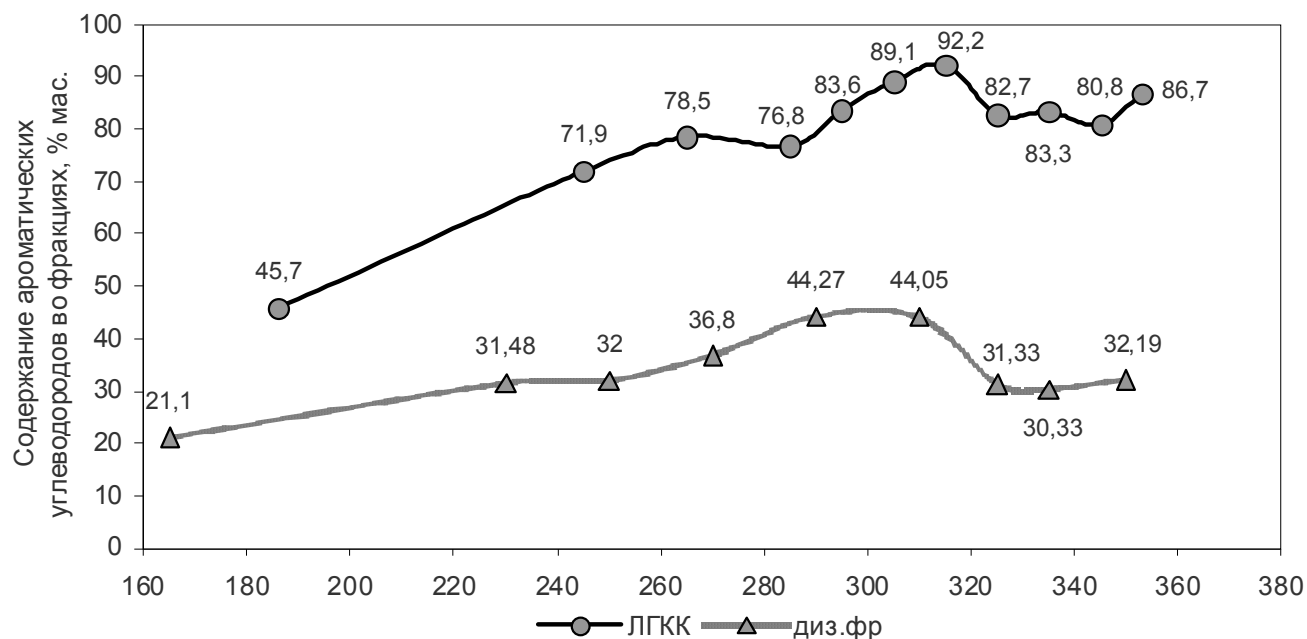


Рисунок 8 – Сравнение групповых составов легкого газойля каталитического крекинга и прямогонной дизельной фракции

Также, в отличие от дизельной фракции, в легком газойле не наблюдается наличие алкилбензолов с длинными боковыми цепями, т.к. они подвергаются реакциям крекинга, в результате чего происходит отрыв алкильных групп от замещенных бензолов. Чем больше алкильная группа, тем легче она отщепляется от исходного соединения. Небольшие отличия данных полученных методом жидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии, возможно, возникли из-за нечеткого разделения на хроматографе; также, возможно, моноциклические тетралины и инданы, определенные хроматографически, были ошибочно приняты за бициклические ароматические углеводороды.

Шестая глава посвящена изучению группового состава легкого газойля коксования и его узких фракций. Определены такие показатели как: плотность, фракционный состав, содержание серы, содержание ароматических веществ, показатель преломления.

Физико-химические свойства легкого газойля коксования (фракция 138–350 °C): плотность по ГОСТ 3900-85: $\rho_4^{20}=0,873$; температура вспышки по ГОСТ 6356-75: $T_{всп.}=64$ °C; показатель преломления: $n_D^{20}=1,46$; содержание серы по ГОСТ Р 51947-2002: 2,77 % мас.

Очевидно, что полициклические ароматические углеводороды и трудноудаляемые соединения серы распределены неравномерно, концентрируясь в высококипящих фракциях. Для выяснения температурных пределов в которых концен-

трируются данные соединения, был определен фракционный состав исследуемого газойля и исследованы физико-химические свойства полученных фракций – плотность по ГОСТ 3900-85, показатель преломления, содержание серы по ГОСТ Р 51947-2002, содержание моно-, би-, три- и полиароматических углеводородов (таблица 10).

Таблица 10 – Физико-химические свойства фракций легкого газойля коксования

Фракция	Выход, % об.	Плотность ρ_4^{20} кг/см ³	Содержание серы, %	Показатель преломления n_D^{20}
138–200 °С	11,7	0,81	0,60	1,45
200–220 °С	20,7	0,82	0,57	1,46
220–260 °С	16,2	0,85	0,95	1,47
260–280 °С	12,8	0,87	1,30	1,48
280–300 °С	12,8	0,88	1,35	1,49
300–320 °С	11,4	0,89	1,52	1,50
320 °С–к.к.	11,2	0,90	1,74	1,55

Определение содержания ароматических соединений во фракциях легкого газойля коксования проведено по ГОСТ РЕН 12916-2008. Экспериментально полученные данные приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Содержание ароматических соединений

Пределы выкипания фракций, °С	Средняя температура кипения фракций, °С	Содержание ароматических углеводородов во фракциях, % мас.			
		моно-цикл.	бицикл.	полицикл.	сумма
138 – 200	169	18,3	5,0	0,0	23,3
200 – 220	210	21,5	4,9	0,0	26,4
220 – 260	240	19,1	11,1	0,0	30,2
260 – 280	270	17,8	16,2	0,4	34,4
280 – 300	290	16,8	18,2	1,1	36,1
300 – 320	310	14,5	16,6	1,6	32,7
320 – кк	330	14,9	18,4	3,4	36,7
Итого	–	17,4	11,7	0,75	29,9

Плотность, показатель преломления, содержание серы возрастают с ростом температуры кипения исследуемых фракций. Во фракциях н.к.–200 °С, 200–220 °С

и 220–260 °С не обнаружено трициклических ароматических соединений, а моно- и бициклические возрастают с ростом температуры кипения фракций. Начиная с фракции 260–280 °С, начинают появляться трициклические соединения, а моно- и бициклические убывают. Наибольшее содержание полициклических (би- и три-) ароматических углеводородов находится во фракции 320 °С–к.к. (21,8% мас.). Отсюда следует, что для улучшения свойств смесового сырья гидроочистки при добавлении данного легкого газойля коксования целесообразно удалить его высококипящую фракцию, содержащую повышенное количество серы (1,74% мас.) и полициклических ароматических углеводородов. На рисунке 9 изображено содержание ароматических углеводородов в легком газойле коксования.

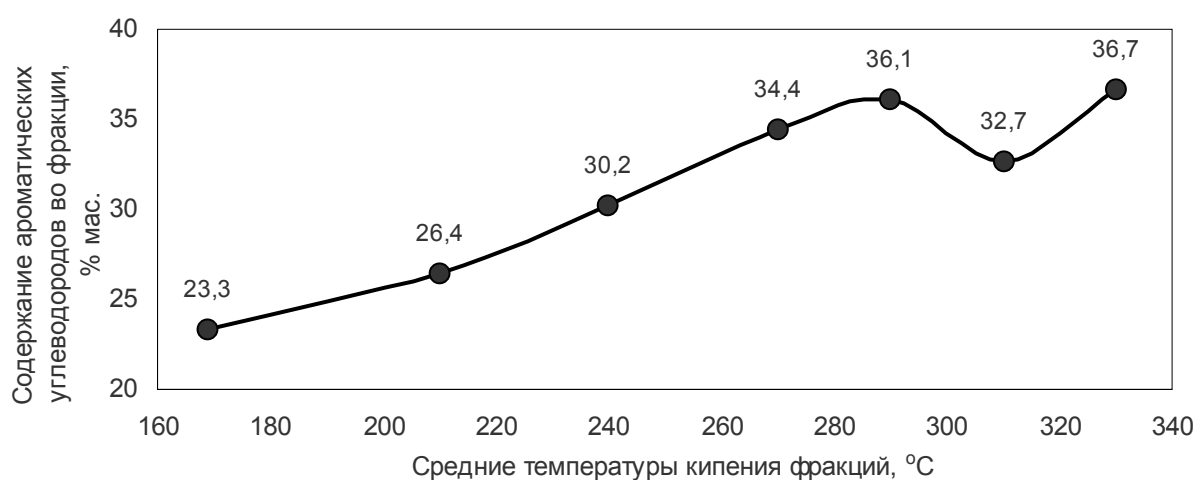


Рисунок 9 – Содержание ароматических углеводородов в легком газойле коксования

Эти данные также подтверждены методом хроматомасс-спектрометрии. С использованием техники ионного селективного детектирования по характеристическим массам ионов построены масс-фрагментограммы. Исходя из них и масс-хроматограммы по полному току рассчитан компонентный состав легкого газойля (таблица 12).

Основными компонентами являются нормальные и изоалканы от C_9 до C_{19} – суммарно порядка 35%, а также моно- и бициклические ароматические соединения тоже порядка 35%. Содержится также большое количество алкенов – порядка 15%. Алкены представлены гомологами от C_9 до C_{17} . Моноциклические ароматические углеводороды представлены алкилбензолами и инданами, но инданы содержатся в следовых количествах. Следует отметить наибольшее содержание пентилбензола и высокое содержание пропилбензола. Практически отсутствуют

ксилолы и их гомологи с длинными боковыми цепями, поскольку они подвергаются реакциям крекинга, в результате чего происходит отрыв алкильных групп от замещенных бензолов. Из полиароматических углеводородов идентифицированы би-, три- и тетрациклические ароматические соединения, при этом две последние группы содержатся в следовых количествах. Идентифицировано большее количество нафталина, метил- и диметилнафталина. Сероорганические соединения включают тиофен, метил- и диметилтиофены, а также бензотиофены и дибензотиофены.

Таблица 12 – Групповой состав легкого каталитического газойля установки замедленного коксования

Компонент	Содержание, % мас.
<i>n</i> -алканы	18,9
<i>изо</i> -алканы	16,7
Алкены	15,6
Моноциклические ароматические углеводороды (алкилбензолы, инданы)	18,1
Бициклические ароматические углеводороды (нафталин и алкилнафталины)	16,1
Тиофены	1,7
Бензотиофены	10,8
Дибензотиофены	2,1

ВЫВОДЫ

1. Методом хроматомасс-спектрометрии с использованием техники масс-фрагментограмм установлен групповой состав прямогонных и гидроочищенных летней и зимней дизельных фракций смеси Западно-Сибирских нефтей. Показано, что основными компонентами гидрогенизата являются нормальные и изоалканы. Суммарное их содержание составляет 57 – 62 % мас. Циклоалканы представлены алкилциклогексанами, их содержание увеличивается за счет гидрирования алкилбензолов. Из ароматических углеводородов присутствуют моно-, би- и трициклические углеводороды.

2. Показано, что по мере гидроочистки содержание моноциклических углеводородов растет, что связано с образованием изомеров алкилбензолов, тетралинов и инданов при гидрировании нафталинов и бензотиофенов. Их суммарное содержание составляет 18–20 % мас. Бициклические (нафталины) содержатся в пределах

от 3–7 % мас., содержание их уменьшается после второй ступени очистки, т.к. они подвергаются гидрированию. Трициклические углеводороды присутствующие как в сырье, так и в гидроочищенных фракциях, практически не подвержены гидрированию в процессе гидроочистки.

3. Впервые методом хроматомасс-спектрометрии установлен групповой состав газойлей вторичного происхождения. В газойле каталитического крекинга содержание ароматических углеводородов достигает 80% мас. В газойле коксования основными компонентами являются нормальные и изоалканы ($\approx 35\%$), а также моно- и бициклические ароматические соединения ($\approx 35\%$), содержание алкенов до 15%.

4. Установлено, что с повышением конца кипения фракций уменьшается содержание моноциклических ароматических углеводородов, это сопровождается появлением бициклических, содержание которых в газойле каталитического крекинга составляет более 40%, а в газойле коксования – 16%. Начиная с 290–300 °С появляются трициклические соединения, такие как фенантрен, метил- и диметилфенантрены. В газойле каталитического крекинга присутствует также и тетрациклический пирен. Суммарное содержание полиароматических углеводородов в газойле каталитического крекинга составляет 18% мас. В газойле коксования из моноароматических углеводородов идентифицированы пентил- и пропилбензолы и инданы, содержащиеся в следовых количествах. Трициклические соединения также идентифицированы, но они содержатся в следовых количествах. Алкилбензолы с длинными боковыми цепями в обоих газойлях отсутствуют, поскольку они подвергаются реакциям крекинга, в результате чего происходит отрыв алкильных групп.

5. Так как полициклические ароматические углеводороды в процессе гидроочистки не подвергаются гидрированию, предложено фракционирование газойлей каталитического крекинга и коксования с вовлечением фракции выкипающей до 290 °С в качестве компонента сырья гидроочистки дизельных топлив. А фракции 290 °С–к.к., содержащие полициклические соединения, такие как фенантрен, метил- и диметилфенантрены, пирен, а также трудноудаляемые серосодержащие соединения, использовать в качестве разбавителей тяжелых топлив (мазотов и судовых топлив).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Имашева М.У. Хроматомасс-спектрометрическое изучение состава дизельных фракций / М. У. Имашева, А.Ф. Ахметов, Л.Ф. Коржова // Баш. хим. ж. – 2012. –Т. 19, № 4. – С. 61–67.
2. Имашева М.У. Оценка дистиллятов легкого газойля каталитического крекинга как сырья установки гидроочистки дизельных фракций/ И.Р. Якупов, В.В. Юрченко, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2014. – №5. – С. 209–222. <http://ogbus.ru/article/ocenka-distillyatov-legkogo-gazojlya-kataliticheskogo-krekinga-kak-syrya-ustanovki-gidroochistki-dizelnyx-frakcij/>
3. Имашева М.У. Хроматомасс-спектрометрическое изучение состава легкого каталитического газойля каталитического крекинга/ М. У. Имашева, А.Ф. Ахметов, Л.Ф. Коржова // Баш. хим. ж. – 2014. – Т. 21, № 1. – С. 82–86.
4. Имашева М.У. Хроматомасс-спектрометрическое исследование состава дизельных фракций установки гидроочистки статья в сборнике трудов/ М. У. Имашева, А.Ф. Ахметов, Л.Ф. Коржова // 1stInternational chemistry and chemical engineering conference.– Вак, 2013. – С. 894–908.
5. Имашева М.У. Хроматомасс-спектрометрическое исследование состава «легкой» смолы и дизельной фракции сланцевого происхождения / М. У. Имашева, А.Ф. Ахметов, Л.Ф. Коржова // Альтернативные источники сырья и топлива: тезисы докладов IVМеждународ. науч.- техн. конф. «АИСТ-2013».– Минск: Изд-во «Белорусский государственный технологический университет», 2013. – С. 82.
6. Имашева М.У. Хроматомасс-спектрометрическое исследование дизельного топлива /М. У. Имашева, А.Ф. Ахметов, Э.А. Круглов // Нефтегазопереработка-2012. Материалы Международ. науч.-практ. конф. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2012. – С. 106–108.
7. Имашева М.У. Перспективы использования хроматомасс-спектрометрии в нефтехимии // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: Материалы XII Международ. науч. конф. – Уфа: Изд-во «Реактив», 2012. –С. 179–180.