

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА
ГИДРООЧИСТКИ В РЕАКТОРНОМ БЛОКЕ ЛГ-24/7**

А. А. Татаурщиков, Н. И. Кривцова

Научный руководитель, профессор Э. Д. Иванчина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

Гидроочистка дизельного топлива является процессом, заслуживающим особого внимания в сфере переработки нефтепродуктов. Это связано с увеличением добычи нефти с высоким содержанием серы, а также ужесточением нормативных требований к качеству дизельного топлива и содержанию в нём сераорганических соединений. Необходимость оптимизации рассматриваемого процесса ставит перед инженером-технологом задачу его компьютерного моделирования, которое позволило бы без затрат на натурные эксперименты выявить закономерности протекания химических реакций в процессе гидроочистки и выдать рекомендации по оптимизации.

Цель данного исследования заключается, в выявлении закономерностей влияния технологических режимов проведения процесса гидроочистки на активность катализатора и качество гидроочищенной дизельной фракции.

Экспериментальные данные позволили составить список возможных реакций. Изменение энергии Гиббса ΔG для каждой реакции рассчитывалось с помощью программных пакетов Gaussian 09 и HyperChem. В ранее опубликованных работах проведено определение кинетических параметров методом решения обратной кинетической задачи [1,2]. Полученные кинетические параметры, представленные в таблице 1, используются в текущей математической модели процесса.

Таблица 1

Изменение энергии Гиббса реакций и константы скорости гидрирования сераорганических соединений

№	Изменение энергии Гиббса ΔG , кДж/ моль	Константа скорости, к, ч ⁻¹	Реакция
1	-71,1	2,114	(C ₁ БТ) C ₉ H ₉ S + 3H ₂ → C ₉ H ₁₃ + H ₂ S
2	-83,5	2,065	(C ₂ БТ) C ₁₀ H ₁₁ S + 3H ₂ → C ₁₀ H ₁₅ + H ₂ S
3	-95,3	1,956	(C ₃ БТ) C ₁₁ H ₁₃ S + 3H ₂ → C ₁₁ H ₁₇ + H ₂ S
4	-49,4	1,907	(ДБТ) C ₁₂ H ₈ S + 2H ₂ → C ₁₂ H ₁₀ + H ₂ S
5	-53,7	1,877	(C ₁ ДБТ) C ₁₃ H ₁₁ S + 2H ₂ → C ₁₃ H ₁₃ + H ₂ S
6	-54,3	1,761	(C ₂ ДБТ) C ₁₄ H ₁₃ S + 2H ₂ → C ₁₄ H ₁₅ + H ₂ S
7	-65,1	0,968	(C ₃ ДБТ) C ₁₅ H ₁₅ S + 2H ₂ → C ₁₅ H ₁₇ + H ₂ S

На основании рассчитанных термодинамических параметров реакций, составлена схема превращений веществ (рис.1).

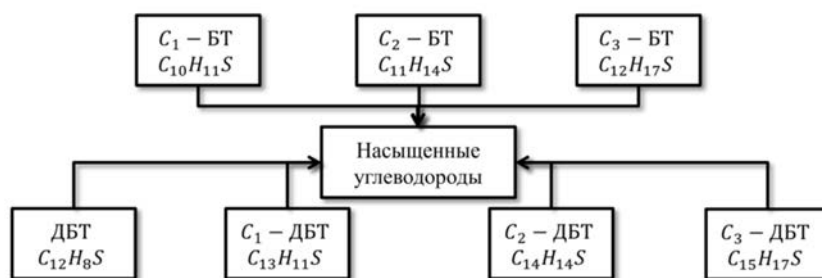


Рис. 1. Кинетическая модель процесса

Модель использована при расчёте кинетических констант, что осуществлялось путём сравнения расчётного содержания серы в продукте с общим выходом серы на установке. Для этого использовался метод наименьших квадратов (1).

$$\sum (S_{\text{эксп}} - S_{\text{расч}})^2 \leq E \quad (1)$$

где $S_{\text{расч}}$ – расчётное общее количество серы в продукте; $S_{\text{эксп}}$ – количество серы в продукте согласно экспериментальным данным; E – заданная точность подбора кинетических параметров.

Расчётные данные приведены в таблице 2. При этом давление смеси сырья и водородсодержащего газа в реакторе 30-34 кгс/см², температура – от 320 до 350°C.

С использованием модели исследовано влияние температуры на степень сероочистки дизельного топлива (рис. 2).

Таблица 2

Расчётные константы скорости превращения компонентов, ч ⁻¹			
День работы установки	23.12.14	24.12.14	25.12.14
$C_9H_9S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{13} + H_2S$	1,58	1,51	1,60
$C_{10}H_{11}S + 3H_2 \rightarrow C_{10}H_{15} + H_2S$	1,51	1,45	1,54
$C_{11}H_{13}S + 3H_2 \rightarrow C_{11}H_{17} + H_2S$	1,51	1,44	1,53
$C_{12}H_8S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	1,35	1,30	1,37
$C_{13}H_{11}S + 2H_2 \rightarrow C_{13}H_{13} + H_2S$	1,37	1,32	1,39
$C_{14}H_{13}S + 2H_2 \rightarrow C_{14}H_{15} + H_2S$	1,27	1,22	1,29
$C_{15}H_{15}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{17} + H_2S$	0,70	0,67	0,71
S в продукте (расчёт), % масс.	0,0031	0,0042	0,0030
S в продукте (мониторинг), % масс.	0,0030	0,0040	0,0030
Погрешность расчётных данных относительно экспериментальных данных, %	3,333	5,000	0,000



Рис. 2. Температурная зависимость выхода серы, в составе гидроочищенного дизельного топлива.

Относительная погрешность расчётов, осуществлённых по данным за весь период мониторинга установки, составила не более 5% по общему содержанию серы в продукте гидроочистки. Подтверждается прямая зависимость константы скорости превращения рассчитываемого серосодержащего компонента от изменения энергии Гиббса реакции гидрогенолиза.

Согласно последнему стандарту Euro-5, регулирующему качество дизельного топлива, максимальное содержание серы в нём не должно превышать 10 ppm. По результатам расчётов остаточное содержание серы достигает порогового значения 10 ppm уже при 356°C и расходе сырья от 50 до 60 м³/ч.

Литература

1. N.I. Krivtsova, A.A. Tataurshikov, I.D. Ivanchina, E.B. Krivtsov, A.K. Golovko. Calculation of the Kinetic Parameters of the Hydrofining Process of Diesel Fraction Using Mathematical Modeling // International Conference on Oil and Gas Engineering, OGE-2015. Omsk State Technical University, Omsk, Russian Federation, 25 – 30 April 2015 – Procedia Engineering / Volume 113, 2015. Pages 73 – 78.
2. A.A. Tataurshchikov. Reverse kinetic problem for diesel fraction hydrotreating process // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XIX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, Том II; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – 962 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ГАЗОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ДЕГАЗАЦИИ НА УСТАНОВКЕ КОМПЛЕКСНОЙ ПОДГОТОВКИ ГАЗА Н. Л. Тулина^{1,2}, С. Б. Лучинин²

Научный руководитель, доцент Н. В. Ушева¹, главный специалист Д. А. Полтавский²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа, г. Томск, Россия

Одной из ключевых проблем, стоящих перед нефтегазовой отраслью, является повышение эффективности разработки месторождений и сокращение технологических потерь. Поэтому актуальной является задача подготовки и рационального использования низконапорных и факельных газов.