

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

---

что также подтверждает сильное межмолекулярное взаимодействие депрессорно-диспергирующей присадки с парафиновыми углеводородами, и, менее сильное с ароматическими и нафтеновыми углеводородами.

При сравнении депрессорно-диспергирующих присадок, значения энергий межмолекулярного взаимодействия *n*-парафинов с *n*-додецилсукциниамидом меньше, чем при взаимодействии с ундециламинном итаконовой кислоты для парафинов (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) на 4,10 Дж/моль\*К, для нафтенов (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>) на 3,55 Дж/моль\*К. Значения энтальпий межмолекулярного взаимодействия при взаимодействии с *n*-додецилсукциниамидом, больше, чем при взаимодействии с ундециламинном итаконовой кислоты: для парафинов на 10,08 кДж/моль, для нафтенов на 9,40 кДж/моль. Это, вероятно, говорит о том, что наибольшая приёмистость дизельного топлива будет к депрессорно-диспергирующей присадке, содержащей *n*-додецилсукциниамид.

С помощью параметров энергии и энтальпии межмолекулярных взаимодействий было оценено взаимодействие различных углеводородов дизельной фракции с депрессорно-диспергирующей присадкой. Было установлено, что:

1. Депрессорно-диспергирующая присадка оказывает наибольшее влияние на парафиновые углеводороды, содержащиеся в топливе.

2. Наибольшее влияние на парафиновые углеводороды в составе дизельного топлива оказывает *n*-додецилсукциниамид.

Полученные параметры послужат обоснованием для выбора депрессорно-диспергирующей присадки, а также для разработки математической модели определения температуры застывания дизельных фракций, с учётом изменения углеводородного состава и межмолекулярных взаимодействий, возникающих между углеводородами дизельных фракций и присадками.

#### Литература

1. Гилева, М. В. Применение депрессорно-диспергирующей присадки при получении дизельного топлива для арктического климата [Текст] / М. В. Гилева, Н. А. Кулакова, В. Г. Рябов // Вестник ПНИПУ. – 2015. - №4. – С. 147-160.
2. Присадки для эксплуатации топлив при низких температурах [Текст] / А. Я. Дугиева, Б. А. Гайтукаева, Арсакова Р. Д., Султыгова З. Х. // Фундаментальные исследования. – 2012. – №9. – С.450-454.
3. Депрессорно диспергирующая присадка для гидроочищенного экологически чистого дизельного топлива [Текст] / Н. Д. Зинина, К. Ю. Симанская, М. В. Павловская, Д. Ф. Гришин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №8. – С.37-40.
4. Кондрашева, Н. К. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных и судовых топлив при помощи депрессорных присадок [Текст] / Н. К. Кондрашева, Д. О. Кондрашев, В. А. Рудко // Академический журнал Западной Сибири. – 2014. – Т. 10 –№2 (51). – С.41
5. Маннапов, И. В. Модификация свойств дизельных топлив присадками различного функционального назначения [Текст] / И. В. Маннапов, А. Ю. Спащенко // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2014. – №3. – С.168-185.
6. Митусова, Т. Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним [Текст] : учеб. Пособие / Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина. – М.: Техника, 2002. -64 с.
7. Выбор депрессорных присадок для дизельных топлив [Текст] / Ч. Хань, К. Зен, Х. Линь, П. Ван. // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №5. – С.18.

### **НЕСТАЦИОНАРНОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ**

**Бунаев А.А., Долганова И.О., Долганов И.М., Чернышов М.Н.**

Научный руководитель - научный сотрудник И.О. Долганова

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

В настоящее время процесс пиролиза углеводородов чаще всего проводится в трубчатых печах. Эффективность проведения процесса в аппаратах данного типа в многом зависит как состава подаваемого сырья, так и от термодинамических условий системы. Тем не менее, она так или иначе уменьшается в течение всего времени работы установки, так как в результате побочных процессов пиролиза в трубах печи накапливается кокс. Под действием высоких температур сырьевые углеводороды разлагаются на более легкие олефины, которые вступают в реакции полимеризации с образованием высокомолекулярных соединений. Эти промежуточные побочные продукты взаимодействуют друг с другом в реакциях поликонденсации. Таким образом в результате побочных процессов образуются соединения кокса. Его молекулы формируют крупные структуры, которые оседают на внутренней поверхности труб печи пиролиза.

В результате накопления кокса уменьшается эффективный диаметр реакционной трубы печи пиролиза, что, соответственно, ведет к увеличению значения времени контакта. Это, в свою очередь, приводит к тому, что снижается выход целевых продуктов пиролиза – этилена и пропилена. Также вследствие отложения кокса возникают участки теплового напряжения на реакторных трубах печи. В этих местах может возникнуть прогар, что потребует остановки производства и замены данной детали аппарата.

С целью повышения эффективности процесса, усовершенствование ведения процесса пиролиза углеводородов ведется по двум основным направлениям. Во-первых, проводится улучшение самого технологического процесса – то есть, применение более совершенных конструкций и устройств. Таким образом, разрабатываются новые конфигурации реакторных труб печей, принимаются меры повышения степени утилизации

тепла, ведется поиск ингибиторов коксоотложения. Помимо перечисленных, также разрабатывается ряд иных улучшений. Во-вторых, оптимизация режимов работы установок пиролиза с помощью математических моделей, реализованных в виде программного обеспечения. В рамках этого направления разрабатываются как детерминированные, так и стохастические модели процесса. В данном случае, больший интерес вызывают детерминированные модели, так как в силу математического аппарата, в основе которого лежат физико-химические и химические закономерности, они дают возможность определять влияние тех или иных параметров на эффективность процесса в явном виде, для того чтобы сформировать стратегию по его оптимизации.

Модель основана на схеме реакций для процесса пиролиза бензиновой фракции, представленной на рисунке 1.

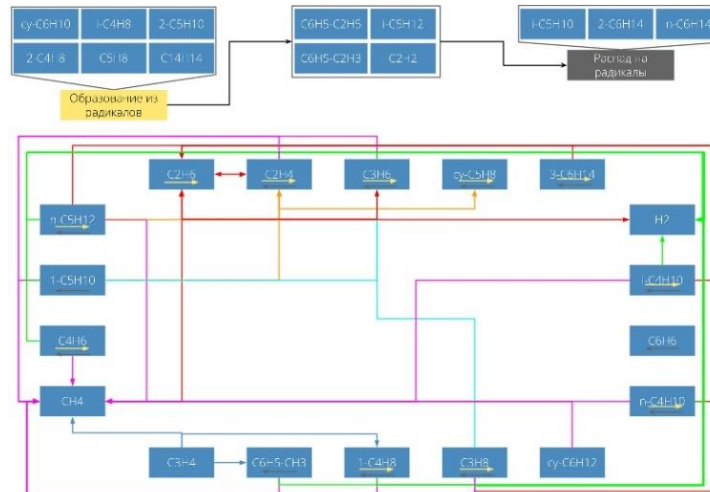


Рис. 1 Схема реакций процесса пиролиза

На основе данной схемы составлена математическая модель кинетики процесса.

Расчет происходит в два этапа. На первом рассчитываются константы скоростей реакций [2]:

$$K_i = K_{0i} \cdot P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right), i \in \{1, \dots, 62\},$$

где  $K_i$  – константа скорости реакции  $i$ ,  $c^{-1}$ ,  $K_{0i}$  – предэкспоненциальный множитель,  $c^{-1}$ ,  $P_0$  – давление процесса, атм,  $E_i$  – энергия активации реакции  $i$ , Дж/моль,  $T$  – температура процесса, °K.

На втором этапе производится расчет изменений концентраций компонентов, присутствующих в системе по длине трубы печи пиролиза. То есть, для каждого компонента рассчитывается сумма скоростей реакций, в которых участвует рассматриваемый компонент, каждая из которых умножена на стехиометрический коэффициент, с которым этот компонент в ней участвует [1]. При это, длина трубы выражена через время контакта.

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum a_{ij} \cdot K_j \cdot \prod C_i^{\alpha_{ij}},$$

где  $C_i$  – концентрация компонента  $i$ , моль/л,  $\tau$  – время контакта, с,  $a_{ij}$  – стехиометрический коэффициент компонента  $i$  в реакции  $j$ .

В представленной системе дифференциальных уравнений, однако, существует отличающееся выражение, которое предназначено для расчета динамики концентрации кокса [3]:

$$\frac{dC_{\text{кокса}}}{d\tau} = K_8 C_{\text{кокса}} - \exp(0,023 \cdot C_{\text{кокса}} - 1) \cdot G^{0,8} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^{-1,8},$$

где  $G$  – массовый расход сырья, кг/с,  $D$  – диаметр трубы, мм,  $\delta$  – толщина отложений кокса, мм.

Таким образом, с помощью полученной модели был смоделирован пиролиз бензиновой фракции, состав которой представлен в таблице 1.

Таблица 1  
Состав сырья пиролиза

Группа компонентов по длине углеродной цепи	Сумма концентраций, моль/л
C4	0,44
C5	1,67
C6	7,7

В результате была получена динамика целевых продуктов, представленная на рисунке 2.

Помимо этого, были получены результаты для роста слоя кокса в течение нескольких дней, которые представлены на рисунке 3.

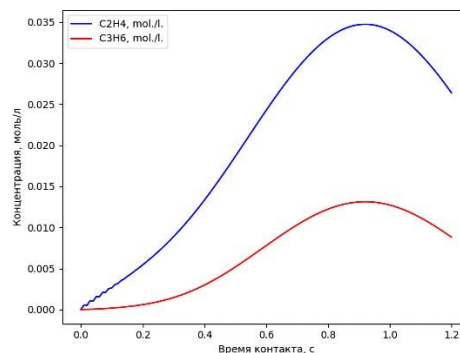


Рис. 2 Динамика концентраций этилена и пропилена

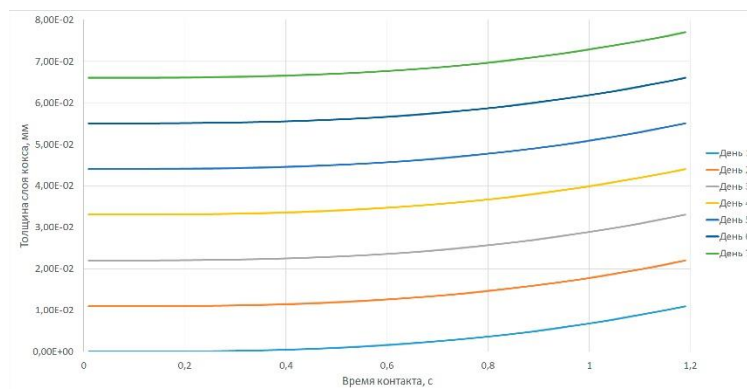


Рис. 3 Накопление слоя кокса в течение нескольких дней

Тем не менее, модель на данном этапе еще не завершена. Так, в дальнейшем необходимо сделать модель полностью нестационарной, поскольку на данном этапе количество кокса, выраженное в том или ином виде, является единственным компонентом, изменяющимся с течением астрономического времени. Помимо этого, необходимо реализовать расчет потерь давления в реакторной трубе печи, поскольку давление напрямую влияет на константы скоростей, а, значит, и динамику концентраций. Наконец, планируется также ввести расчеты термодинамических условий процесса.

#### Литература

1. Битюков В.К., Тихомиров С.Г., Арапов Д.В., Саввин С.С. Моделирование процесса пиролиза прямогонного бензина с использованием генетического алгоритма//Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – Воронеж, 2015. – №3. – С. 79 – 84
2. Самедов Ф.А., Морозов А.Ю., Самойлов Н.А., Просочкина Т.Р. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов//Нефтехимия. – Москва, 2019. – № 2. – С. 143 – 151.
3. Fernandez-Baujín J. M., Solomon S. M. New reactor design offers benefits//Oil Gas J. – 1976. – V. 74. – P. 94-95.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Быкова В.В., Белинская Н.С.

Научный руководитель - научный сотрудник Н.С. Белинская  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Ввиду своего вклада в выбросы парниковых газов, нефтепереработка относится к числу секторов, включенных в систему торговли выбросами Европейской комиссии [6]. Сжигание газа является источником летучих органических соединений, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, полиароматических углеводородов, NO<sub>x</sub> (оксиды азота) и сажи, являющихся веществами, загрязняющими окружающую среду, которые прямо и косвенно влияют на климатические процессы Земли. В связи с этим, новые экологические нормы вынуждают нефтяную отрасль внедрять инновационные технологии.

Процессы нефтедобычи и нефтепереработки оказывают сильное воздействие на окружающую среду из-за значительного количества попутного нефтяного газа, сжигаемого на факелах [1].

Объектом исследования является процесс конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды. Данный процесс позволяет эффективно утилизировать попутный нефтяной газ и получать ароматические углеводороды – ценное нефтехимическое сырье. Кроме того, в реакциях процесса образуется водородсодержащий газ, который является высокоэнергетическим топливом, находящим всё большее внедрение в структуру мировой энергетики [3]. Цеолитные катализаторы, применяющиеся в данном процессе, характеризуются высокой активностью и селективностью, а также стойкостью к каталитическим ядам [2].

На сегодняшний день актуальными являются исследования с применением математических моделей, разработанных на основе термодинамических и кинетических закономерностей процесса [3,4].

Метод исследования процесса конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды – метод математического моделирования.

Целью данной работы является исследование конверсии попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе в ароматические углеводороды.

Задачи данной работы включают освещение потенциала преобразования попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды, которые могут стать альтернативным источником для производства ценного нефтехимического сырья, при одновременном снижении выбросов CO<sub>2</sub>, а также математическое моделирование конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды на основании термодинамических расчетов и физико-химических закономерностей процесса.