

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, CO₂, SO₂, полиароматических углеводородов, NO_x (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 CO₂, а также математическое моделирование конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды на основании термодинамических расчетов и физико-химических закономерностей процесса.

На первом этапе создания математической модели был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в исследуемом процессе. Расчет термодинамических параметров был проведен при помощи квантово-химических методов расчёта (теории функционала плотности). Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические параметры реакций процесса (при 520 °С, 1,2 МПа)

№	Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
1	Олигомеризация: 2Парафины C ₁ -C ₂ → Парафины C ₃ -C ₅ + 2H ₂	184,45	-28,0
2	Парафины C ₃ -C ₅ → Олефины + Парафины C ₁ -C ₂	69,52	-27,0
3	C ₃ -C ₅ → Ароматические УВ (C ₆ -C ₁₂) + 4H ₂ + Парафины C ₁ -C ₂	274,15	-65,0
4	6Олефины → Ароматические УВ (C ₆ -C ₁₂) + (2-3)H ₂	-248,0	-101,0
5	Полимеризация: Ароматические УВ → Полиароматические УВ	-94,84	-291,6
6	Образование кокса: Полиароматические УВ → Коронен + H ₂	-87,3	-97,5

Далее на основании литературных источников и термодинамических параметров реакций была составлена формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе, представленная на рисунке 1.

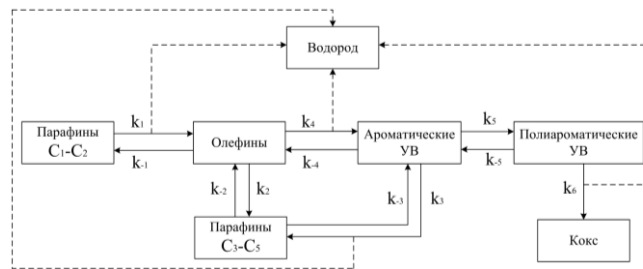


Рис. 1 Формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе

На схеме приняты следующие обозначения: Парафины C₁-C₂ – парафиновые углеводороды с количеством атомов углерода в молекуле 1 и 2; Парафины C₃-C₅ – парафиновые углеводороды с количеством атомов углерода в молекуле 3-5; Ароматические УВ – ароматические углеводороды; Полиароматические УВ – полиароматические углеводороды; k₁ – k₆ – константы скоростей прямых реакций; k₋₁ – k₋₅ – константы скоростей обратных реакций.

Разработанная схема превращений стала основой для кинетической модели исследуемого процесса.

Система уравнений кинетической модели:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{парафины C1-C2}}}{dt} = -2W_1 + 2W_{-1} + W_3 + W_2 \\ \frac{dC_{\text{парафины C3-C5}}}{dt} = -W_2 + W_{-2} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{олефины}}}{dt} = 4W_1 - 4W_{-1} - 4W_4 + 4W_{-4} + 4W_2 - 4W_{-2} \\ \frac{dC_{\text{Ароматические УВ}}}{dt} = -W_5 + W_4 + W_3 - W_{-3} - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{водород}}}{dt} = W_1 + W_3 + W_4 \\ \frac{dC_{\text{Полиароматические УВ}}}{dt} = -W_6 + W_5 - W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = W_6 \end{array} \right.$$

Уравнения скоростей реакций приведены в таблице 2.

Таблица 2

Уравнения скоростей реакций

№	Прямая реакция	Обратная реакция
1	$W_1 = k_1 * C_{\text{парафины C1-C2}}^2$	$W_{-1} = k_7 * C_{\text{водород}}^2 * C_{\text{парафины C3-C5}}$
2	$W_2 = k_2 * C_{\text{парафины C3-C5}}$	$W_{-2} = k_8 * C_{\text{олефины}} * C_{\text{парафины C1-C2}}$
3	$W_3 = k_3 * C_{\text{парафины C3-C5}}$	$W_{-3} = k_9 * C_{\text{Ароматические УВ}} * C_{\text{водород}} * C_{\text{парафины C1-C2}}$
4	$W_4 = k_4 * C_{\text{олефины}}^4$	$W_{-4} = k_{10} * C_{\text{Ароматические УВ}} * C_{\text{водород}}$
5	$W_5 = k_5 * C_{\text{Ароматические УВ}}$	$W_{-5} = k_{11} * C_{\text{Полиароматические УВ}}$
6	$W_6 = k_6 * C_{\text{Полиароматические УВ}}$	

Данная работа имеет практическое значение для реализации промышленного процесса конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды на цеолитных катализаторах, что, в свою очередь, решает проблемы нецелесообразного и экономически неэффективного использования ценного природного ресурса.

Литература

1. Акрамов, Т. Ф. Рациональное использование попутного нефтяного газа [Текст] / Т.Ф. Акрамов, Н. Р. Яркиева // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2019. – № 1. – С. 68–77.
2. Алтынов А.А., Богданов И.А., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава сырья и технологических параметров на характеристики продуктов цеоформинга стабильного газового конденсата // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2019. – № 11. – С. 9-14.
3. Белинская Н.С. Применение метода математического моделирования для поиска оптимальных технологических параметров процессов алкилирования бензола // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. – 2013. – № 1 (5). – С. 125-130.
4. Быков Р.А., Быкова В.В. Оценка термодинамической вероятности превращений углеводородов стабильного газового конденсата в процессе цеоформинг // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XXIV Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 75-летию Победы в Великой Отечественной войне, Томск, 6-10 Апреля 2020. – Томск: Изд-во ТПУ, 2020 – Т. 2. – С. 276-277.
5. Лицинер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л. Конверсия ПНГ в ароматические углеводороды // Катализ в промышленности. – 2018. – Т. 18. – № 5. – С. 45-52.
6. Mo, J. The impact of the EU ETS on the corporate value of European electricity corporations [Text] / J. Mo, L. Zhu, Y. Fan // Energy. – 2012. – Т. 45. – P. 3–11.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЦЕТАТА КАЛЬЦИЯ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА
ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА**

Гончаров А.В., Кривцов Е.Б.

Научный руководитель – старший научный сотрудник Е.Б. Кривцов

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Увеличение мирового спроса на углеводородное топливо, рост цен на нефть вследствие снижения запасов легких нефтей, приводят к необходимости переработки тяжелых нефтей и остатков их атмосферно-вакуумной перегонки. Кроме этого, прогнозируется увеличение доли вакуумных остатков (гудроны) до 50 % от общего объема переработанной сырой нефти [4]. Вовлечение вакуумных остатков в процессы нефтепереработки позволит увеличить глубину переработки нефти, что соответствует стратегии научно-технического развития Российской Федерации. Переработка вакуумных остатков осложнена высоким содержанием смол и асфальтенов, которые являются наиболее полярными и сложными нефтяными компонентами. Гудроны характеризуют как высокоароматичную фракцию с низким содержанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. В составе вакуумных остатков содержатся значительные количества соединений серы, азота, кислорода и некоторые металлы, присутствующие в исходной нефти: ванадий, никель и железо, содержание которых может достигать 10⁻² % мас. [3]. Известно, что гетероатомные фрагменты сконцентрированы в основном в смолах и асфальтенах, которые способны оказывать негативное влияние на процессы нефтепереработки, способствуя снижению активности катализатора. Таким образом, эффективное удаление высокомолекулярных компонентов является одной из основных проблем для нефтеперерабатывающей промышленности во всем мире.

Основными технологиями переработки тяжелых нефтяных остатков являются процессы термического и каталитического крекинга, которые играют важную роль в конверсии низкокачественных нетрадиционного углеводородного сырья. Проведение каталитических процессов с использованием цеолитных катализаторов экономически неэффективно, т.к. присутствующие в гудронах гетероатомные высокомолекулярные соединения приводят к зауглероживанию поверхности катализатора, а также отравлению каталитической системы сернистыми соединениями. В последнее время активно развиваются процессы термического крекинга в присутствии различных твердофазных добавок (например, карбонаты, ацетаты щелочных и щелочноземельных металлов) [1]. Применение таких добавок позволит снизить содержание высокомолекулярных компонентов и выход получаемых побочных продуктов (газообразные и твердые продукты крекинга), повысить количество светлых дистиллятных фракций.

Цель работы заключалась в установлении влияния добавки ацетата кальция на состав продуктов крекинга гудрона.

Объектом исследования являлся гудрон Новокуйбышевского НПЗ (НГ). В составе гудрона содержатся в значительном количестве сернистые соединения (содержание серы составляет 3,04 % мас.) и высокомолекулярные компоненты (смолы и асфальтены). Основные физико-химические параметры гудрона представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика гудрона Новокуйбышевского НПЗ

Объект	Элементный состав, % мас.:		Вещественный состав, % мас.:			Фракционный состав		
	S	H/C	Масла	Смолы	Асф.	T _{н.к.}	200-360	>360
НГ	3,04	1,56	60,7	33,6	5,7	343,0	1,4	98,6

Крекинг объекта исследования проводили в автоклавах объемом 12 см³ в течение 30 минут при температуре процесса 500 °С. Масса гудрона, подготовленного для эксперимента, составляла около 7 г. Массовая доля твердофазной добавки (ацетат кальция) составляла от 0,33 до 16,53 % мас. от навески Новокуйбышевского гудрона.

Вещественный состав гудрона и продуктов его термической обработки устанавливали по стандартной методике (СТО 1246-2011) [2].