

нефти наиболее экономически эффективным и распространенным способом является добавление химических реагентов – депрессорных присадок [3].

В качестве присадок использовали композиции двух образцов (табл. 2), в различном соотношении. Добавку присадок осуществляли в концентрациях от 50 г/т до 500 г/т.

Таблица 2

Качественный состав образцов	
Образцы-ингибиторы	Особенности композиций
Образец 1 – 70:30	полиэфир : нефтеполимерная смола
Образец 2 – 30:70	нефтеполимерная смола: полиэфир

Установлено, что наиболее эффективной депрессорной способностью является композиция Образца 2, так как снижение вязкости нефти при её добавлении составляет 35 – 40%, при минимальном расходе 50 г/т и 100 г/т.

Заключительным этапом расчета и моделирования являлось (рис.3) перемешивания нефти с добавлением депрессорной присадки в резервуаре при использовании устройства «Тайфун».

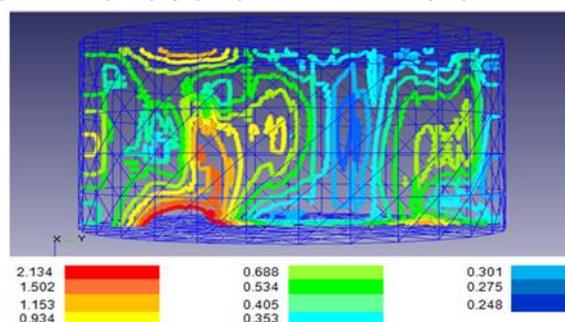


Рис. 3 Распределение скоростей движения нефти с присадкой в резервуаре, оснащенном устройством «Тайфун»

Из рисунка видно, что добавление эффективной депрессорной присадки и использование устройства «Тайфун» позволяет интенсифицировать процесс размыва донных отложений на 40 % за счет сниженной вязкости исследуемой нефти, активного перемешивания содержимого резервуара и высокой скорости струи жидкости.

В заключении можно сделать следующие выводы, что полученные модели и расчеты позволяют спрогнозировать вероятность и интенсивность нефтепарафиновых отложений в резервуарах, эффективность размывных устройств, и на основании полученных результатов принять своевременные меры по предотвращению накопления донных отложений.

#### Литература

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Альянс, 2008. – 753 с.
2. Лукьянова И.Э. Теоретические основы совершенствования методов расчета стальных вертикальных резервуаров с понтонами: Автореферат. Дис. ... докт. техн. наук. – Уфа, 2010. – 44 с.
3. Beshagina E.V., Loskutova Y.V., Yudina N.V., Krutey A.A. Paraffin Blockage Specificsin Model Petroliferous Systems// Procedia Chemistry, 2014. Vol. 10. P. 229-235.

### КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГИДРИРОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИОФЕНОВОГО РЯДА

К.И.Кузьмина

Научный руководитель доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Гидроочистка является одним из наиболее важных процессов в нефтепереработке. Гидроочистка дизельного топлива направлена на снижение содержания серы и полиароматических углеводородов в продукте [1].

Сернистые соединения в дизельной фракции представлены сульфидами и соединениями, содержащими атом серы в составе ароматических гетероциклов – тиофенами, бензотиофенами и их алкилзамещенными гомологами, а также в меньшей степени меркаптанами и дисульфидами [2].

Реализация процессов гидроочистки сопровождается сложной совокупностью химических и физических процессов на поверхности катализатора [3]. Очищаемое сырьё содержит большое количество индивидуальных серосодержащих компонентов, превращающихся с различными скоростями. При гидрообессеривании прямогонных фракций на катализаторах последнего поколения легко удаляются меркаптаны и сульфиды, остаточное содержание серы представлено преимущественно серосодержащими соединениями тиофенового ряда [4].

Реакции гидрогенолиза сернистых соединений характеризуются разрывом связи C-S и насыщением водородом свободных валентных и олефиновых связей. Устойчивость сернистых соединений увеличивается в следующем порядке: меркаптаны < дисульфиды < сульфиды < тиофены < бензотиофены < дибензотиофены.

Меркаптаны разрушаются по связи C-S с образованием сероводорода и углеводорода. Сульфиды проходят две стадии гидрирования: первая – разрыв связи C-S с образованием более легкого меркаптана и соответствующего углеводорода; вторая – гидрирование образовавшегося меркаптана с выделением углеводорода и сероводорода. Гидрогенолиз бензотиофенов протекает через гидрирование тиофенового кольца. При гидрогенолизе замещенного бензотиофена после насыщения тиофенового кольца происходит насыщение связи C-S в нем с образованием арилмеркаптанов. Они являются промежуточными соединениями, т. к. были найдены продукты их гидрирования (при гидрировании 2-метилбензотиофена образуется 75 % н-пропилбензола). Гидрообессеривание дибензотиофена происходит с высокой селективностью до дифенила [5].

Общее содержание серы определяли на спекрофотометре SPECTROSKAN-S, позволяющему измерять массовую долю серы в нефтепродуктах согласно ГОСТ Р 51947-2002.

Для анализа сернистых соединений использовали пламенно-фотометрический детектор (ПФД). Качественный состав сернистых соединений определяли путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений (бензотиофен, дибензотиофен) и анализируемых компонентов, а также использовали литературные данные [6, 7].

В ходе исследования были расписаны скорости химических реакций по закону действующих масс, где в качестве исходных компонентов выступают соответствующие сернистые соединения, подвергающиеся гидрированию, и водород. Кинетическая модель превращения сернистых соединений в процессе гидроочистки будет представлять собой систему дифференциальных уравнений скоростей расходования индивидуальных сернистых соединений (табл.).

Таблица

Кинетическая модель гидрообессеривания дизельной фракции

Группа сернистых соединений	Соединения	Реакция	Зависимость концентрации веществ от времени	Скорости превращения
Бензотиофен	C <sub>1</sub> БТ	$C_9H_8S + H_2 \rightarrow C_9H_{10}S$ $C_9H_{10}S + H_2 \rightarrow C_9H_{12}S$ $C_9H_{12}S + H_2 \rightarrow C_9H_{14}S$ $C_9H_8S + 3H_2 \rightarrow C_9H_{12} + H_2S$ (2-метилбензотиофен) (пропилбензол)	$\frac{dC_{C1BT}}{dt} = -k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C^3_{H_2}$	$W_1 = k_1 \cdot C_{C1BT} \cdot C^3_{H_2}$
	C <sub>2</sub> БТ	$C_{10}H_{10}S + H_2 \rightarrow C_{10}H_{12}S$ $C_9H_{12}S + H_2 \rightarrow C_9H_{14}S$ $C_9H_{14}S + H_2 \rightarrow C_9H_{16}S$ $C_{10}H_{10}S + 3H_2 \rightarrow C_{10}H_{14} + H_2S$ (2-этилбензотиофен) (бутилбензол)	$\frac{dC_{C2BT}}{dt} = -k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C^3_{H_2}$	$W_2 = k_2 \cdot C_{C2BT} \cdot C^3_{H_2}$
	C <sub>3</sub> БТ	$C_{11}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{14}S$ $C_{11}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{16}S$ $C_{11}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{11}H_{18}S$ $C_{11}H_{16}S + 3H_2 \rightarrow C_{11}H_{16} + H_2S$ (2-пропилбензотиофен) (пентилбензол)	$\frac{dC_{C3BT}}{dt} = -k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C^3_{H_2}$	$W_3 = k_3 \cdot C_{C3BT} \cdot C^3_{H_2}$
	C <sub>4</sub> БТ	$C_{12}H_{14}S + H_2 \rightarrow C_{12}H_{16}S$ $C_{12}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{12}H_{18}S$ $C_{12}H_{18}S + H_2 \rightarrow C_{12}H_{20}S$ $C_{12}H_{14}S + 3H_2 \rightarrow C_{12}H_{18} + H_2S$ (2-бутенбензотиофен) (гексилбензол)	$\frac{dC_{C4BT}}{dt} = -k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C^3_{H_2}$	$W_4 = k_4 \cdot C_{C4BT} \cdot C^3_{H_2}$
	C <sub>5</sub> БТ	$C_{13}H_{16}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{18}S$ $C_{13}H_{18}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{20}S$ $C_{13}H_{20}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{22}S$ $C_{13}H_{16}S + 3H_2 \rightarrow C_{13}H_{20} + H_2S$ (2-пентенбензотиофен) (гептилбензол)	$\frac{dC_{C5BT}}{dt} = -k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C^3_{H_2}$	$W_5 = k_5 \cdot C_{C5BT} \cdot C^3_{H_2}$
Дибензотиофен	ДБТ	$C_{12}H_8S + H_2 \rightarrow C_{12}H_8 + H_2S$ (дифенил)	$\frac{dC_{ДБТ}}{dt} = -k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_6 = k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2}$
	C <sub>1</sub> ДБТ	$C_{13}H_{10}S + H_2 \rightarrow C_{13}H_{12} + H_2S$ (4-метилдифенил)	$\frac{dC_{C1ДБТ}}{dt} = -k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_7 = k_7 \cdot C_{C1ДБТ} \cdot C_{H_2}$

Группа сернистых соединений	Соединения	Реакция	Зависимость концентрации веществ от времени	Скорости превращения
	C <sub>2</sub> -ДБТ	$C_{14}H_{12}S + H_2 \rightarrow C_{14}H_{14} + H_2S$ (4,6-диметилдифенил)	$\frac{dC_{C_2ДБТ}}{dt} = -k_8 \cdot C_{C_2ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_8 = k_8 \cdot C_{C_2ДБТ} \cdot C_{H_2}$
	C <sub>3</sub> -ДБТ	$C_{15}H_8S + H_2 \rightarrow C_{15}H_8 + H_2S$ (4,4',6-триметилдифенил)	$\frac{dC_{C_3ДБТ}}{dt} = -k_9 \cdot C_{C_3ДБТ} \cdot C_{H_2}$	$W_9 = k_9 \cdot C_{C_3ДБТ} \cdot C_{H_2}$

$$\frac{dC_{H_2S}}{dt} = k_1 \cdot C_{C_1БТ} \cdot C_{H_2}^3 + k_2 \cdot C_{C_2БТ} \cdot C_{H_2}^3 + k_3 \cdot C_{C_3БТ} \cdot C_{H_2}^3 + k_4 \cdot C_{C_4БТ} \cdot C_{H_2}^3 + k_5 \cdot C_{C_5БТ} \cdot C_{H_2}^3 + k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_7 \cdot C_{C_1ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_8 \cdot C_{C_2ДБТ} \cdot C_{H_2} + k_9 \cdot C_{C_3ДБТ} \cdot C_{H_2},$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -k_1 \cdot C_{C_1БТ} \cdot C_{H_2}^3 - k_2 \cdot C_{C_2БТ} \cdot C_{H_2}^3 - k_3 \cdot C_{C_3БТ} \cdot C_{H_2}^3 - k_4 \cdot C_{C_4БТ} \cdot C_{H_2}^3 - k_5 \cdot C_{C_5БТ} \cdot C_{H_2}^3 - k_6 \cdot C_{ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_7 \cdot C_{C_1ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_8 \cdot C_{C_2ДБТ} \cdot C_{H_2} - k_9 \cdot C_{C_3ДБТ} \cdot C_{H_2},$$

Начальные условия:  $t=0$ ,  $C_i=C_{i0}$ , где  $i$ -соответствующее сернистое соединение (C<sub>1</sub>-БТ, C<sub>2</sub>-БТ, C<sub>3</sub>-БТ, C<sub>4</sub>-БТ, C<sub>5</sub>-БТ ДБТ, C<sub>1</sub>-ДБТ, C<sub>2</sub>-ДБТ, C<sub>3</sub>-ДБТ).

Полученная модель является формализованной и квазигомогенной, следовательно, константы  $k_1$ -  $k_9$  являются эффективными.

Таким образом, разработанная кинетическая модель гидрирования сернистых соединений тиофенового ряда представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка. Эта модель процесса является основой для построения компьютерной моделирующей системы.

#### Список литературы

1. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 2000. – 224 с.
2. Ахметов С.А.. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
3. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Техника. – 2001. – 384 с.
4. Inoue S., Takatsuka T., Wada Y., Hirohama S., Ushida T. Distribution function model for deep desulfurization of diesel fuel // Fuel. 2000. – Vol.79. – P. 843–849
5. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II / под ред.В.А. Столярной. – СПб.: Изд-во НПО «Профессионал»,2005. – 1142 с.
6. Anne Belinda Bjerre, Emil Sorensen. Hydrodesulfurization of Sulfur-Containing PolyaromaticCompound in Light Oil // Ind. Eng. Chem. Res. – 1992. – Vol. 5, № 31 – P. 1577–1580.
7. Chambers Laura, L Duffy Michael.Optimization of sulfur analysis in petroleum products using a pulsed flame photometric detector (PFPD) // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. And Appl. Spectroscop., New Orleans, La, March 17–22, 2002 / PITTCO, 2002: Book Abstr. New Orleans. La. 2002. – P. 256

### РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ РАСЧЕТА БЛОКА ТЕПЛООБМЕННИКОВ В СХЕМЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СЕПАРАЦИИ

Н.В.Попова

Научный руководитель доцент Е.А.Кузьменко

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

В настоящее время одной из наиболее актуальных и перспективных задач в промышленности является получение газового топлива. Это связано с множеством факторов, главный из которых - это постепенное истощение мировых запасов нефти. Согласно данным British Petroleum на конец 2013 года, Россия является вторым мировым лидером по запасам природного газа (16,8%). Качественная промысловая подготовка газа – сложная и трудоемкая задача, вовлекающая применение современных технологий и оборудования, которое будет отвечать требованиям и стандартам качества подготавливаемого газа.

Как правило, газ, добываемый со скважин, содержит капельную жидкость, поэтому требуется предварительная осушка газа. Основная технология, которая применяется для осушки, это технология низкотемпературной сепарации. Цель данной технологии заключается в улавливании капель влаги путем понижения температуры газа до порядка -30°C. Снижение температуры достигается за счет эффекта изоэнтальпийного (с использованием эжектора либо дросселя) или изоэнтропийного (с использованием турбодетандера) расширения газа, а также применения рекуперативного теплообмена. Схема