

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

низкотемпературной сепарации, приведенная на рисунке ниже, включает кожухотрубчатые теплообменники с U-образными трубками.

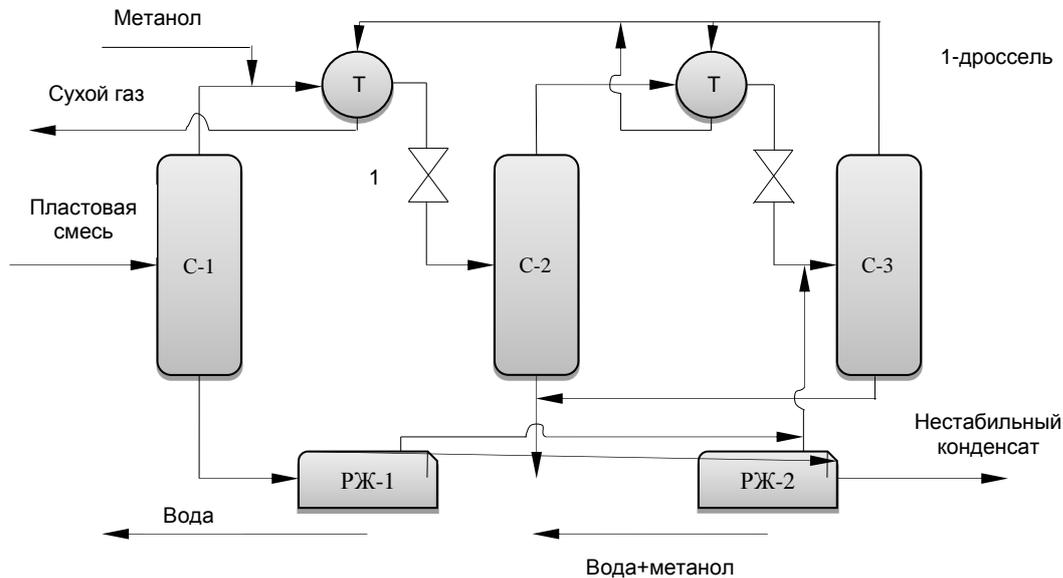


Рис. Упрощенная схема процесса низкотемпературной сепарации

Данная работа посвящена разработке математической модели и ее программной реализации для расчета блока теплообменников в схеме низкотемпературной сепарации.

Технологическая схема предусматривает охлаждение потока сырого газа перед второй и третьей ступенями сепарации встречным потоком охлажденного газа после третьей ступени сепарации. Для прогнозирования результатов подготовки газа, с учетом термодинамически возможных значений температур на входе в сепараторы С2 и С3, необходимо рассчитывать замкнутый технологический цикл с блоком теплообменников.

Моделирование процесса основано на применении уравнений теплового баланса и основного уравнения теплопередачи с учетом влияния составов потоков теплоносителей на их теплофизические свойства. Следует принять во внимание то, что расходы теплоносителей в аппарате не меняются. Так, уравнение теплового баланса имеет вид

$$Q = G_2 C_{p_2} (t_{2H} - t_{2K}) = G_x C_{p_x} (t_{xK} - t_{xH}), \quad (1)$$

где  $G_2, G_x$  -расходы соответственно горячего и холодного потоков, кг/ч;

$t_{2H}, t_{xH}$  -начальные температуры теплоносителей, °С;

$t_{2K}, t_{xK}$  -конечные температуры теплоносителей, °С;

$C_{p_2}, C_{p_x}$  -теплоемкости горячего и холодного потоков, Дж/(кг\* К).

В данном уравнении теплоемкости являются аддитивными величинами. Их значения зависят от составов газовых потоков и рассчитываются по эмпирической формуле Рида:

$$C_{p_i} = (A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3) \cdot 4.1887, \quad (2)$$

где  $A_i, B_i, C_i, D_i$  -эмпирические коэффициенты для  $i$ -го компонента, полученные на основе эксперимента;  $T$  -температура, К.

Таким образом, теплоемкость каждого потока газа рассчитывается по правилу аддитивности:

$$C_{p_{потока}} = \sum_{i=1}^N \frac{C_{p_i} x_i}{M_i},$$

здесь  $x_i$  -мольная доля каждого компонента в газовом потоке;

$M_i$  -молекулярная масса компонента, кг/моль.

Основное уравнение теплопередачи выглядит так:

$$Q = K_T F \Delta T,$$

где  $K_T$  -коэффициент теплопередачи;

$F$  -поверхность теплопередачи.

$\Delta T$  является разностью температур, и находится из уравнения:

$$\Delta T = \frac{(t_{2к} - t_{хн}) - (t_{2н} - t_{хк})}{\ln \left( \frac{t_{2к} - t_{хн}}{t_{2н} - t_{хк}} \right)}, \quad (3)$$

В результате простых преобразований можно получить формулу для расчета конечной температуры холодного потока:

$$t_{хк} = t_{хн} + (t_{2н} - t_{хн}) N \frac{e^{M(1-N)} - 1}{e^{M(1-N)} - N}, \quad (4)$$

$$\text{где } M = \frac{K_T F}{G_z C_{p_z}}; \quad N = \frac{G_z C_{p_z}}{G_x C_{p_x}}, \quad (5)$$

Коэффициент теплопередачи зависит от процессов теплоотдачи в трубном и межтрубном пространстве, а также от эффектов термических сопротивлений стенки. При этом для расчета коэффициентов теплоотдачи газовых смесей применены формулы:

$$\alpha_{mp} = \frac{1}{d_{вн}} \cdot \left( \frac{G_z}{N_{mp} \cdot d_{вн}} \right)^{0.8} (3.43 + 2.71 \cdot 10^{-3} \cdot t_{2н}); \quad (6)$$

$$\alpha_{м/мр} = \frac{1}{d_{внеш}} \cdot \left( \frac{G_{хн}}{d_{внеш} \cdot S} \right)^{0.6} (3.483 + 7.27 \cdot 10^{-3} \cdot t_{хн}), \quad (7)$$

где  $d_{вн}$ ,  $d_{внеш}$  - внутренний и внешний диаметры труб;

$N_{mp}$  - число труб;

$S$  - площадь сечения межтрубного пространства.

Данная методика находится на стадии доработки, так как требуется учет дополнительных параметров для реальных газов. Реализация методики проводится поэтапно, с проверкой и сопоставлением рассчитанных значений с имеющимися экспериментальными данными. Так, разность между рассчитанными из теплового баланса и экспериментальными значениями конечных температур теплоносителей невелика, например, для потоков рекуперативного теплообменника после первой ступени сепарации она составила 0.304°C и 0.0002°C.

В целом, полученные по данной методике расчеты результаты говорят о возможности ее использования для прогнозирования температур потоков в схеме низкотемпературной сепарации на установках комплексной подготовки газа, разработке на ее основе программного модуля, включение которого в моделирующую систему комплексной подготовки газа позволит рассчитывать замкнутые технологические циклы и определять термодинамически обоснованные значения температур на входе во вторую и третью ступени сепарации.

#### Литература

1. Иванчина Э.Д., Абрамин А.Л. Модульный принцип расчета ХТС. – Томск: ТПУ, 2004.
2. Р. Рид, Дж. Прауснитц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей под редакцией Б.И. Соколова. – Л.: Химия, 1982. – 592с.
3. Савельев Н.И., Лукин П.М. Расчет и проектирование кожухотрубчатых теплообменных аппаратов: Уч. пособие. - Чебоксары, 2010. – 80с.

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ НА КИНЕТИКУ ОСАДКООБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОПАРАФИНИСТОЙ НЕФТИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИНГИБИТОРОВ ПАРАФИНООТЛОЖЕНИЯ

Н.С. Рыжова<sup>1</sup>, М.С. Чучковская<sup>2</sup>, Ю.В. Лоскутова<sup>3</sup>

Научный руководитель – доцент Е.В. Бешагина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия

<sup>3</sup>Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

В процессе добычи и транспортировки нефти под действием внешних факторов на поверхности оборудования выделяются и сорбируются асфальтосмолопарафиновые отложения (АСПО). Количество и состав АСПО определяются в первую очередь дисперсной фазой нефти и внешними условиями: температурой, давлением и гидродинамическими факторами. [2, 1]. Введение в эксплуатацию на территории Западной Сибири и, в частности, в Томской области, новых месторождений, нефти которых характеризуются низким содержанием смол и асфальтенов и высокими температурами застывания за счет повышенного содержания парафинов, требует применение дополнительных мер и новых технологий, обеспечивающих их бесперебойную добычу и транспортировку.

Нефть Ондатрового месторождения (Томская область) является легкой ( $\rho=0,753 \text{ г/см}^3$ ), маловязкой, имеет низкую температуру начала кипения ( $НК = 33 \text{ }^\circ\text{C}$ ), в ней отсутствуют асфальтены и содержится порядка 1,5 % мас. смол. Однако за счет повышенного содержания парафинов ( $\sim 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) она характеризуется высокой