

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА

А.Д. Афанасьева<sup>1</sup>, Н.И. Кривцова<sup>1</sup>, Т.А. Калиев<sup>1,2</sup>

Научные руководители – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина<sup>1</sup>; к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

<sup>2</sup>ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»  
Казахстан, г. Павлодар, vafand@mail.ru

Цифровая трансформация промышленности, в том числе и нефтеперерабатывающей, предполагает разработку и внедрение в управление производством математических моделей химико-технологических процессов и программных продуктов, разработанных на их основе.

Цель работы – разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля, пригодной для прогнозирования состава и свойств сырья процесса каталитического крекинга.

Для достижения поставленной цели на первых этапах требуется установить и проанализировать основные физико-химические закономерности промышленного процесса гидропереработки и осуществить термодинамические расчеты.

Для создания математической модели химико-технологического процесса, первоначально необходимо определить перечень реакций и соединений, участвующих в химических превращениях конкретного процесса.

Вследствие сложности химизма процессов нефтепереработки, а также большого количества индивидуальных компонентов реакционной смеси и реакций их полные кинетические модели весьма громоздки, поэтому используются различные упрощения, основанные на объединении реагентов и реакций в псевдореагенты и групповые реакции, соответственно [1].

Анализ литературных данных показал, что типичными представителями серо- и азотсодержащих соединений высококипящих нефтяных фракций являются бензотиофен и дибензотиофен, пиридин, индол, карбазол, для которых были проведены расчеты с определением термодинамических параметров, подтверждающие возможность протекания реакций в условиях проведения промышленного процесса гидроочистки.

Расчет термодинамических параметров процесса гидроочистки осуществлен с помощью программы Gaussian, реализующей метод DFT – Density Functional Theory. Результаты квантово-химических расчетов термодинамических параметров гетеросодержащих соединений вакуумного газойля представлены в таблице.

Энергия Гиббса реакции гидрирования бензотиофена до этилбензола составляет –112,82 кДж/моль. Гидрообессеривание дибензотиофена происходит с высокой селективностью с превращением до дифенила [2] с энергией Гиббса –25,29 кДж/моль. Суммарный тепловой эффект процесса гидроочистки вакуумного газойля составляет около –757 кДж/моль.

Исходя из полученных значений изменения энергии Гиббса, реакционная способность снижается с усложнением молекулы. Наблюдаемая тенденция полностью коррелируется с литературными данными по гидроочистке вакуумного дистиллята [2, 3].

**Таблица 1.** Значения термодинамических параметров реакций гидрирования серо- и азотсодержащих соединений (при 350 °С и 4 МПа)

Группа сернистых и азотистых соединений	Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
Бензотиофен	$C_{15}H_{20}S + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + H_2S$	–190,97	–112,82
Дибензотиофен	$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$	–54,96	–25,29
Пиридин	$C_{15}H_{25}N + 5H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + NH_3$	–325,84	–109,18
Индол	$C_{15}H_{21}N + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + NH_3$	–152,71	–72,85
Карбазол	$C_{15}H_{15}N + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + NH_3$	–32,47	–5,16

Таким образом, в рамках работы определены группы гетерогенных псевдокомпонентов, заложенные в схему превращения процесса ги-

дроочистки вакуумного газойля, и проведена оценка их реакционной способности с использованием квантово-химических методов расчета.

### Список литературы

1. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.129–133.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1.– СПб.: Изд во НПО «Профессионал», 2002.– 988 с.
3. Becker P.J., Celse B., Guillaume D., Dulot H., Costa V. Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach // Fuel, 2015.– V.139.– P.133–143.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (АСПО) В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

А.А. Аязбекова

Научный руководитель – к.х.н, доцент Е.В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aayazbekovaaliya@gmail.com

Актуальность работы заключается в решении проблемы подбора эффективного растворителя для обеспечения максимальной эффективности удаления АСПО.

Проанализированы влияния различных растворителей на структурно-реологические свойства нефти; показана возможность эффективного использования гуминовых кислот для высокопарафинистой нефти в качестве растворителя.

Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с АСПО эффективным способом является использование химического метода, основанного на применении ингибирующих присадок и различных растворителей. Эти методы хороши тем, что, применяя их, не обязательно знать состав и свойства нефти, из которой образовались эти отложения, также эти методы применяются без учета состава низко- и высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ [1–2]. Количество АСПО во всех образцах было определено методом «холодного» стержня. В дальнейшем полученные осадки были использованы в лаборатории в качестве АСПО по методике «Башнефть» для исследова-

ния и подбора растворителей для их удаления. В качестве объекта исследования был выбран образец высокопарафинистой нефти Верхне-Салатского месторождения (Томская область).

В данной работе были использованы два класса различных растворителей: природные (газовый конденсат и гуминовая кислота) и органические (керосин). Было проведено два эксперимента с одним и тем же образцом нефти.

По итогам первого эксперимента было выяснили, что самым действенным растворителем является – керосин, так как у него самая высокая

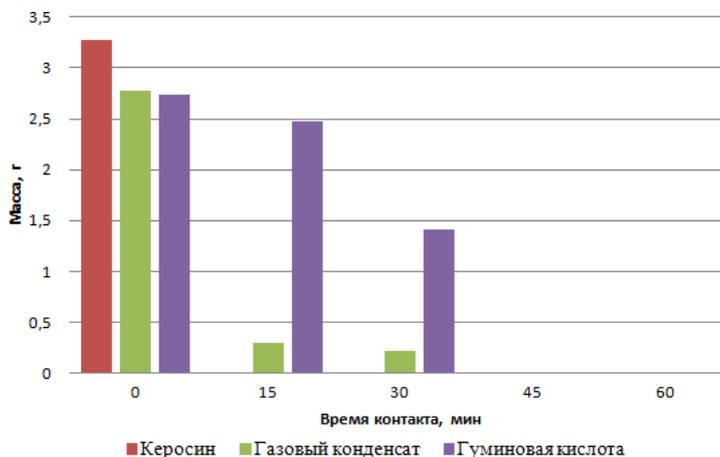


Рис. 1. Зависимость времени контакта от массы осадка при проведении первого эксперимента