

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций при 698 К

Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Н-парафины = Изо-парафины	11,162	-8,007
Изо-парафины = Олефины	90,070	-17,027
Олефины = Ароматические углеводороды	-423,713	-327,707
Олефины = Диолефины	-24,042	-17,711
Диолефины = Циклоолефины	-154,795	-31,741
Циклоолефины = Ароматические углеводороды	-168,128	-153,029
Циклоолефины = Нафтены	-168,128	-153,029
Олефины = Нафтены	-211,364	-30,646

была составлена формализованная схема превращений стабильного газового конденсата на цеолите, представленная на рисунке 1.

Разработанная схема превращений стала основой для кинетической модели исследуемого процесса.

Список литературы

1. Степанов В.Г., Ионе К.Г. Цеоформинг – перспективный процесс производства неэтилированных автомобильных бензинов. *Химия и технология топлив и масел*, 2000. – №1. – С. 8–12.
2. Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продуктов процесса «Цеоформинг» в качестве смешанных компонентов // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2019. – №2. – С. 217–242.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В.В. Быкова, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, дом 30, violetta.gneusheva@gmail.com*

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 применение

в мировой энергетике. Цеолиты, применяющиеся в данном процессе, характеризуются высокой активностью и селективностью, а также стойкостью к каталитическим ядам [2].

Целью данной работы является разработка математической модели процесса конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды на основе подхода к моделированию [3].

На первом этапе работы проведены расчеты термодинамических параметров реакций процесса при 520 °С, 1,2 МПа (таблица 1).

Далее на основании литературных источников и термодинамических параметров реакций

была составлена формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолите.

Разработанная схема превращений стала основой для кинетической модели исследуемого процесса:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{\text{парафины } C1-C2}}{dt} = -2W_1 + 2W_{-1} + W_3 + W_2 \\ \frac{dC_{\text{парафины } C3-C5}}{dt} = -W_2 + W_{-2} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{олефины}}}{dt} = 4W_1 - 4W_{-1} - 4W_4 + 4W_{-4} + 4W_2 - 4W_{-2} \\ \frac{dC_{\text{ароматические УВ}}}{dt} = -W_5 + W_4 + W_3 - W_{-3} - W_{-4} \\ \frac{dC_{H_2}}{dt} = W_1 + W_3 + W_4 \\ \frac{dC_{\text{полиароматические УВ}}}{dt} = -W_6 + W_5 - W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{кокс}}}{dt} = W_6 \end{array} \right.$$

Уравнения скоростей реакций приведены в таблице 2.

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций процесса

Реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
2 Парафины $C_1-C_2 \rightarrow$ Парафины $C_3-C_5 + 2H_2$	184,45	-28,0
Парафины $C_3-C_5 \rightarrow$ Олефины + Парафины C_1-C_2	69,52	-27,0
$C_3-C_5 \rightarrow$ Ароматические УВ (C_6-C_{12}) + $4H_2$ + Парафины C_1-C_2	274,15	-65,0
6 Олефины \rightarrow Ароматические УВ + (2-3) H_2	-248,0	-101,0
Ароматические УВ \rightarrow Полиароматические УВ	-94,84	-291,6
Полиароматические УВ \rightarrow Коронен + H_2	-87,3	-97,5

Таблица 2. Уравнения скоростей реакций

Прямая реакция	Обратная реакция
$W_1 = k_1 \cdot C_{\text{парафины } C1-C2}^2$	$W_{-1} = k_7 \cdot C_{\text{водород}} \cdot C_{\text{парафины } C3-C5}$
$W_2 = k_2 \cdot C_{\text{парафины } C3-C5}$	$W_{-2} = k_8 \cdot C_{\text{олефины}} \cdot C_{\text{парафины } C1-C2}$
$W_3 = k_3 \cdot C_{\text{парафины } C3-C5}$	$W_{-3} = k_9 \cdot C_{\text{ароматические УВ}} \cdot C_{H_2} \cdot C_{\text{парафины } C1-C2}$
$W_4 = k_4 \cdot C_{\text{олефины}}^4$	$W_{-4} = k_{10} \cdot C_{\text{ароматические УВ}} \cdot C_{H_2}$
$W_5 = k_5 \cdot C_{\text{ароматические УВ}}$	$W_{-5} = k_{11} \cdot C_{\text{полиароматические УВ}}$
$W_6 = k_6 \cdot C_{\text{полиароматические УВ}}$	

Список литературы

1. Акрамов Т.Ф. Рациональное использование попутного нефтяного газа [Текст] / Т.Ф. Акрамов, Н.Р. Яркеева // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР, 2019. – №1. – С. 68–77.
2. Быкова В.В. Исследование конверсии попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе в ароматические углеводороды // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной науч-

но-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21–24 Сентября 2020. – Томск: ТПУ, 2020 – С. 360.

3. Белинская Н.С. Применение метода математического моделирования для поиска оп-

тимальных технологических параметров процессов алкилирования бензола // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе, 2013. – №1 (5). – С. 125–130.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ГУДРОНА В ПРИСУТСТВИИ ДИКУМИЛПЕРОКСИДА

А.В. Гончаров, Е.Б. Кривцов, Ю.А. Иовик
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е.Б. Кривцов

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, tad111-2011@mail.ru

В последние годы в связи с увеличением спроса на моторное топливо (бензиновая фракция) возникает необходимость вовлечения в переработку тяжелых нефтяных остатков (мазут, гудрон), что позволит увеличить глубину нефтепереработки и получить дополнительные количества дистиллятных фракций [1]. Однако переработка вакуумных остатков осложнена высоким содержанием смол, асфальтенов, а также гетероатомных компонентов, которые являются причиной снижения активности катализаторов в процессах нефтепереработки. Перспективным направлением переработки вакуумных остатков является термический крекинг с применением добавок, способных образовывать свободные радикалы в реакционной смеси (напр. дикумилпероксид, стирол и др.), тем самым инициируя реакции, направленные на получение дополнительных количеств топливных фракций [2]. Цель работы заключалась в исследовании влияния добавки дикумилпероксида на состав продуктов крекинга высокосернистого гудрона.

Объектом исследования являлся остаток атмосферно-вакуумной перегонки нефти на Новокуйбышевском НПЗ (НГ). В составе вакуумного остатка присутствуют в значительном количестве смолы – 33,6%, асфальтены – 5,7%, а также сернистые соединения ($S_{\text{общ}}$ – 3,04 % мас.), низкое атомное отношение Н/С (таблица 1) характеризует гудрон как неподходящее сырье для получения дистиллятных фракций.

Крекинг объекта исследования проводили в автоклавах объемом 12 см³, температура процесса составляла 500 °С, продолжительность – 30 минут. В качестве радикалообразующей добавки был выбран дикумилпероксид (Acros Organics, CAS number 80-43-3, концентрация

99 % мас.). Массовая доля дикумилпероксида (ДКП) составляла от 0,1 до 2,5 % мас. от навески гудрона. Вещественный состав гудрона и продуктов его термической обработки устанавливали по стандартной методике (СТО 1246-2011). Определение фракционного состава исходного объекта исследования и жидких продуктов крекинга в присутствии различных количеств добавки осуществляли, основываясь на данных термогравиметрического анализа, который проводили на дериватографе Q-1000, фирмы MOM (Венгрия).

Т.к. содержание высокомолекулярных компонентов в объекте исследования превышает 39 % мас., изменения в составе целевых продуктов крекинга в значительной степени будут зависеть от их термической стабильности. Установлено, что при термическом крекинге протекают реакции газо- и коксообразования (таблица 2) вследствие деструкции компонентов смол и асфальтенов. Выход дистиллятных фракций составляет 51,3 % мас.

В присутствии добавки дикумилпероксида (0,1 % мас.) интенсифицируются реакции деструкции высокомолекулярных компонентов: доля смол в продуктах крекинга снижается до 11,5%, доля асфальтенов – до 1,3 % мас. Содержание дистиллятных фракций увеличивается, вероятно за счет деструкции компонентов смол. Увеличение количества добавки ДКП (1 % мас.) приводит к замедлению реакций газообразования и конденсации высокомолекулярных компонентов гудрона в твердые продукты крекинга. Это приводит к увеличению выхода жидких продуктов крекинга и содержания масел в их составе, количество фракций с температурой кипения выше >360 °С также увеличивается.