

УДК 608.2.

В.В. Быкова, Н.С. Белинская
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет, г. Томск

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В данной статье освещается потенциал преобразования попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды с целью рационализации использования природных ресурсов. Проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе конверсии попутного нефтяного газа. Составлена формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ; ароматические углеводороды; конверсия.

V.V. Bykova, N.S. Belinskaya
National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk

MATHEMATICAL MODELING OF THE PROCESS OF ASSOCIATED PETROLEUM GAS CONVERSION INTO LIQUID HYDROCARBONS

This article shows the potential for converting of associated petroleum gas into liquid hydrocarbons for the rational use of natural resources. Thermodynamic analysis of the reactions passing in the associated petroleum gas conversion process has been carried out. A formalized scheme of associated petroleum gas conversions on a zeolite catalyst has been drawn up.

Keywords: associated petroleum gas; aromatic hydrocarbons; conversion.

Ввиду своего вклада в выбросы парниковых газов, нефтепереработка относится к числу секторов, включенных в систему торговли выбросами European Commission [1]. 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 [2, 3].

Объектом исследования является процесс конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды.

На сегодняшний день актуальными являются исследования с применением математических моделей, разработанных на основе термодинамических и кинетических закономерностей процесса.

Метод исследования процесса конверсии попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды – метод математического моделирования.

Целью данной работы является 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 закономерностях процесса.

На первом этапе создания математической модели был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в данном процессе. Расчет термодинамических характеристик был проведен с использованием 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: 2 Парафины C ₁₋₂ → Парафины C ₃₋₅ + 2H ₂	184,45	-28,0
2	Парафины C ₃₋₅ → Олефины + Парафины C ₁₋₂	69,52	-27,0
3	C ₃₋₅ → Ароматические УВ (C ₆ -C ₁₂) + 4H ₂ + Парафины C ₁₋₂	274,15	-65,0
4	6 Олефины → 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 (рисунок 1).

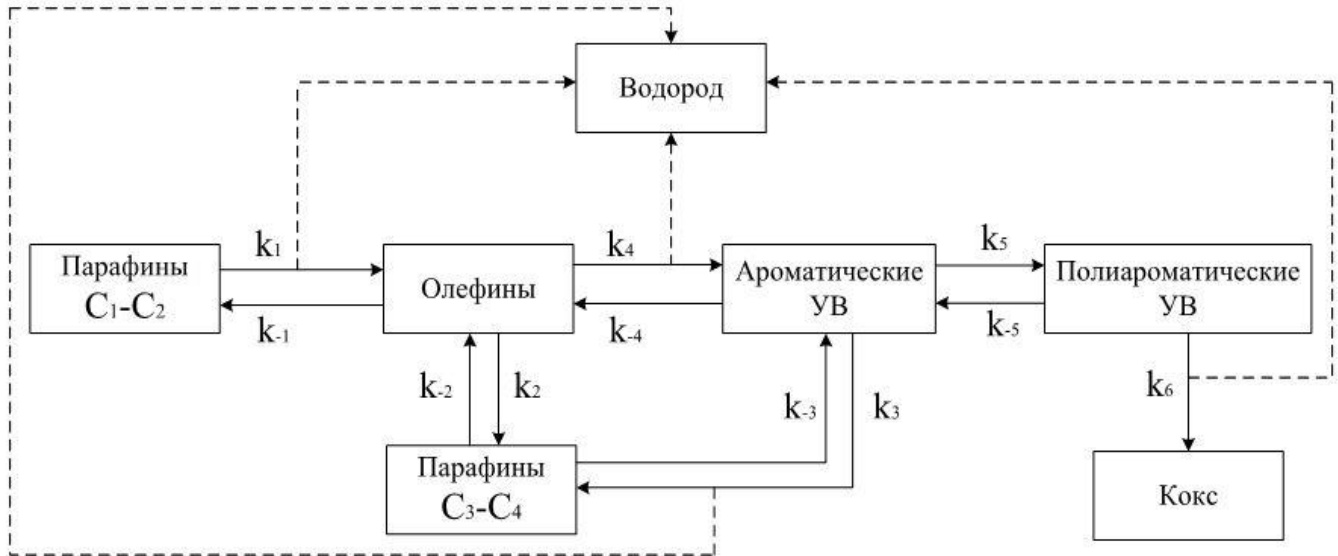


Рисунок 1 – Формализованная схема превращений попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе:

Парафины C₁-C₂ – углеводороды с количеством атомов углерода в молекуле 1 и 2; Парафины C₃-C₅ – 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:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_{1-2}}{dt} = -2W_1 + 2W_{-1} + W_3 + W_2 \\ \frac{dC_{3-5}}{dt} = -W_2 + W_{-2} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{олефин}}}{dt} = 4W_1 - 4W_{-1} - 4W_4 + 4W_{-4} + 4W_2 - 4W_{-2} \\ \frac{dC_{\text{арУВ}}}{dt} = -W_5 + W_4 + W_3 - W_{-3} - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = W_1 + W_3 + W_4 \\ \frac{dC_{\text{ПАУ}}}{dt} = -W_6 + W_5 - W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{КОКС}}}{dt} = W_6 \end{array} \right. \quad (1)$$

Уравнения скоростей реакций приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Уравнения скоростей реакций

№	Прямая реакция	Обратная реакция
1	$W_1 = k_1 * C_{1-2}^2$	$W_{-1} = k_7 * C_{H_2}^2 * C_{3-5}$
2	$W_2 = k_2 * C_{3-5}$	$W_{-2} = k_8 * C_{\text{олефин}} * C_{1-2}$
3	$W_3 = k_3 * C_{3-5}$	$W_{-3} = k_9 * C_{\text{АрУВ}} * C_{H_2} * C_{1-2}$
4	$W_4 = k_4 * C_{\text{олефин}}^4$	$W_{-4} = k_{10} * C_{\text{АрУВ}} * C_{H_2}$
5	$W_5 = k_5 * C_{\text{АрУВ}}$	$W_{-5} = k_{11} * C_{\text{ПАУ}}$
6	$W_6 = k_6 * C_{\text{ПАУ}}$	

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.

Список литературы

1. Мо J. L., Zhu L., Fan Y. The impact of the EU ETS on the corporate value of European electricity corporations //Energy. – 2012. – Т. 45. – №. 1. – С. 3-11.
2. Акрамов Т.Ф., Яркеева Н.Р. Рациональное использование попутного нефтяного газа // Научные труды НИПИ Нефтегаз ГНКАР. – 2019. – №. 1. – С. 68-77.
3. Кириллов В. А., Собянин В. А., Снытников П. В. Технология переработки попутных нефтяных газов малоресурсных и малонапорных нефтяных месторождений в метановодородные смеси и товарный природный газ //Нефть. Газ. Новации. – 2014. – №. 8. – С. 68-75.

Сведения об авторах

Быкова Виолетта Витальевна - бакалавр Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, email: violetta.gneusheva@gmail.com

Белинская Наталия Сергеевна - кандидат технических наук, доцент Отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, email: belinskaya@tpu.ru

About the authors

Bykova Violetta Vitalievna - Student of National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: violetta.gneusheva@gmail.com

Belinskaya Natalia Sergeevna – Candidate of Engineering Sciences, associate professor of the division for chemical engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, email: belinskaya@tpu.ru