Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС

по дисциплине «Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций» для студентов специальности 1-48 01 03

Часть 2

Методические материалы к практическим и семинарским занятиям

Составители: **Корж А.Ф., к.т.н., доцент**
Ткачев С.М., к.т.н., доцент

Новополоцк 2006

УДК 665.63 (675.8)
ББК 35.514
А 11

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

С.В. Покровская, к.х.н., доцент
А.И. Вегера. к.т.н., ОАО «Нафтан»

Рекомендован к изданию методической комиссией технологического факультета
А 11 Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций: Учеб.-метод. комплекс для студ. спец. 1-48 01 03 в 2-х ч./Сост.: А.Ф. Корж, С.М. Ткачев – ч.2 Методические материалы к практическим и семинарским занятиям. – Новополоцк: ПГУ, 2006. – 160с.

ISBN 5-7501-0296-3

В предлагаемом учебно-методическом комплексе представлены курс лекций (часть 1) и материалы к практическим и семинарским занятиям (часть 2) по курсу «Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций».

В части 2 приведены методики расчетов некоторых физико-химических свойств нефтяных фракций и газов, а также процессов и оборудования отдельных технологических процессов, входящих в состав комплексов глубокой переработки нефти и нефтяных фракций, методические рекомендации по выполнению курсового проекта. Помимо этого, в данной части учебно-методического комплекса представлены материалы по адсорбционным технологиям и сверхкритической экстракции в ряде отраслей, связанных с природными энергоносителями.

Предназначен для преподавателей и студентов химико-технологических специальностей вузов. Может быть полезен инженерно-техническим работникам нефтеперерабатывающей промышленности и смежных отраслей.

УДК 665.63 (675.8)
ББК 35.514

ISBN 5-7501-0296-3

© УО «ПГУ», 2006
© А.Ф. Корж, С.М. Ткачев, сост., 2006

СОДЕРЖАНИЕ

№ п/п	Наименование темы	Стр.
	Введение	4
1	Расчет критических параметров и молярных масс углеводородных смесей	7
2	Особенности расчета энтальпии газов и парогазовых смесей углеводородов	13
3	Некоторые особенности расчета процесса пиролиза утяжеленного сырья	21
4	Расчет реактора установки каталитического крекинга миллисеконд (MSCC фирмы UOP)	30
5	Основные элементы расчета реакторов риформинга	61
6	Адсорбция в технологиях разделения	85
7	Сверхкритическая экстракция в процессах добычи и переработки нефти, газа и каменного угля	116
8	Варианты задач к экзамену	125
	Приложение 1 - Методические указания к выполнению курсового проекта «Топливно-химический блок»	128
	Приложение 2 - Тексты программ, использованные в Учебно-методическом комплексе	156

Введение

Важным элементом при изучении процессов глубокой переработки нефти, чему посвящена дисциплина «Технология переработки нефти и газа, часть 2», являются практические и семинарские занятия. Предлагаемые студентам темы представлены ниже.

Темы практических и семинарских занятий

№№ п/п	Наименование темы	Содержание	Объем в часах
1	Топливно-химический блок (ТХБ)	Типовая схема ТХБ, назначение установок. Тенденции развития ТХБ	2
2	Висбрекинг, пиролиз, коксование	Анализ существующих технологических схем. Решение задач по расчету материального баланса и выбору режимных параметров.	2
3	Управление работой основного оборудования технологических установок НПЗ	Управление работой колонн, печей, реакторов. Включение в работу печей, насосов, теплообменников	2
4	Особенности составления технологических схем установок.	Составление схем блоков подготовки сырья (различные варианты), реакторного блока (выбор реакторов, анализ достоинств и недостатков разновидностей реакторов), блоков разделения продуктов (сепарация, ректификация, адсорбция, абсорбция, мембранный метод и т.д.)	6
		Контрольная работа на закрепление пройденного материала	2
5	Особенности проведения расчетов основного оборудования и процессов	Общие подходы к расчетам оборудования и процессов. Схема расчета реакторов. Решение задач по составлению материального баланса термодеструктивных и термокаталитических процессов	2
		Составление теплового баланса, нахождение энтальпии индивидуальных углеводородов и их смесей, расчет теплоты реакции. Составление теплового баланса реакторного узла технологической установки	2

№№ п/п	Наименование темы	Содержание	Объем в часах
		Расчет размеров реакторов и их основных элементов. Расчет гидродинамических сопротивлений слоя катализатора и элементов конструкций реакторов. Использование различных подходов к выбору методик расчета. Возможность использования ЭВМ для проведения расчетов реакторов.	2
		Проведение расчетов реакторов, используемых в нефтепереработке с помощью ЭВМ (занятие в классе ЭВМ).	2
		Особенности проведения расчетов сепарационного и ректификационного оборудования. Используемые методики расчетов. Возможность применения прикладных программ для проведения расчетов	2
		Контрольная работа по закреплению пройденного материала	2
6	Материальный баланс ТХБ	Составление схемы и материального баланса ТХБ при заданной глубине переработки нефти и выходах продуктов для нефтехимического синтеза.	2
		Особенности конструирования и расчета адсорбционных аппаратов и технологий	
7	Семинары *	*Новые технические решения в процессе каталитического крекинга* *Сверхкритическая экстракция*	2
		Новые достижения в гидрокрекинге нефтяного сырья *Адсорбционные процессы в технологиях нефтепереработки и нефтехимии*	2
		Всего	36

* - приведены примерные темы семинарских занятий, которые могут меняться.

Как показал опыт предыдущих лет, усваивание студентами ряда из представленных тем не вызывает затруднений. В тоже время темы, связанные с расчетом некоторых физико-химических величин, новых процессов и нового оборудования, достаточно сложно воспринимаются ими. В связи с этим в на-

стоящих методических материалах приведены только те темы, по которым недостаточно литературных источников или их нет пока вообще. Использованные в предлагаемой разработке методические подходы, могут применяться при работе с иными процессами нефтепереработки и нефтехимии.

1. РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И МОЛЯРНЫХ МАСС УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ.

Раздел подготовлен на основании статьи Жукова Н.П, Быченка В.И., Черепинникова И.А., Кузьмина С.Н. К расчету критических параметров нефтепродуктов. /Химия и технология топлив и масел, №4, 1993. – С. 29-32.

Применение новых технологий и рабочих веществ для интенсификации процессов переработки нефти требует внедрения эффективных методов расчета аппаратуры, в том числе теплофизических характеристик (ТФХ) веществ, особенно жидких, поскольку теория их строения является преимущественно качественной.

Экспериментальные методы определения ТФХ ввиду их дороговизны и длительности малоэффективны. Поэтому в инженерной практике предпочтение отдают приближенным методам расчета обобщающих ТФХ. Среди них наиболее распространены методы, использующие критические параметры. Применение последних в прямой форме и в виде относительных переменных в теории соответственных состояний позволяет приближенно рассчитать такие физические характеристики, как объем, энтальпия, теплопроводность, теплота парообразования, поверхностное натяжение, коэффициент объемного расширения и др. Для сложных смесей, к которым относятся нефтепродукты, критические параметры, строго говоря, являются псевдокритическими. Однако, следуя терминам, общепринятым в литературе по нефтепереработке и нефтехимии, будем называть их критическими.

Рассмотрим методы расчета критических температуры $T_{кр}$ и давления $p_{кр}$ для нефтепродуктов по минимальному числу исходных данных. В качестве таких данных используем температуру кипения и относительную плотность ρ_4^{20} жидкого нефтепродукта, которая была принята ранее в СССР в качестве стандартной характеристики.

Определение критической температуры. Для большой группы однокомпонентных жидкостей (включая органические) получен ряд расчетных формул. Некоторые из них приведены ниже.

Для *н*-парафиновых углеводородов (от метана до *н*-пентана включительно) применяют уравнение Гульдберга-Гюи:

$$T_{кр}=1{,}667T_{SH}$$

где T_{SH} - нормальная температура кипения, К.

Для низкокипящих (T_{SH}<235К) соединений и простых веществ рекомендуют формулу Мейсснера-Реддинга:

$$T_{кр}=1{,}77T_{SH} - 2$$

Для углеводородов с T_{SH}=235-600К используют уравнение:

$$T_{кр}=1{,}0277T_{SH}+159$$

Для ароматических углеводородов - гомологов бензола применяют формулу А.М. Мамедова:

$$T_{кр}=\frac{2{,}0996-0{,}95*10^{-12}T_{SH}}{\rho_{15}}T_{SH}$$

где ρ_{15} - плотность жидкости при 15^0С, кг/м^3.

Кроме того, А.М. Мамедовым предложены зависимости:

для *н*-парафиновых углеводородов

$$\frac{T_{KP}}{T_{SH}} = 1{,}79 - \frac{M-2}{175{,}88 - 1{,}17M}$$

для ароматических углеводородов

$$\frac{T_{KP}}{T_{SH}} = 2{,}1 - 0{,}001\frac{T_{SH}}{\rho_{15}^{15}}$$

где М - молярная масса; ρ_{15}^{15} - плотность жидкости при15^0С, отнесенная к плотности воды при 15^0С.

При известных значениях плотности ρ_1 и ρ_2 органической жидкости, соответствующих температурам T_1 и T_2, критическую температуру кипения $T_{кр}$ приближенно можно найти по формуле Л.П. Филиппова:

$$T_{кр}=-1{,}95\,\rho_{KP}\frac{\rho_1-\rho_2}{T_1-T_2}$$

где

$$\rho_{KP} = 0{,}253(\rho_1 - T_1\frac{\rho_1-\rho_2}{T_1-T_2})$$

Для полярных и неполярных углеводородов используют формулу Нокая:

$$\lg(1{,}8T_{кр})=1{,}2805+0{,}2985\lg(\rho_4*10^{-3})+0{,}6216\lg(1{,}8T_{SH})$$

где ρ_4 - плотность жидкости при 4^0С (допустимо использование плотности при 20^0С), кг/м^3.

Для эфиров, ассоциированных ароматических соединений, полярных углеводородов, неполярных органических соединений и неорганических веществ предназначена Формула Чен-Ху:

$$T_{кр}=T_{SH}*10^{1{,}59/\sqrt{M}}$$

Ряд рекомендаций разработан только для углеводородов. Так, для жидкостей с T_{SH}>235K предложено использовать метод Мейсснера-Реддинга:

$$T_{кр}=1{,}725T_{SH}-5{,}7$$

$$T_{кр}=1{,}12T_{SH}-131{,}8$$

формулу Гетеса и Тодоса:

$$T_{кр}=1{,}47T_{SH}^{1{,}03}$$

обобщенное выражение $T_{кр}$ для углеводородов:

$$T_{кр}=A\sqrt{T_{SH}}-B,$$

где А и В - постоянные, зависящие от природы жидкости; для парафиновых, олефиновых и ацетиленовых углеводородов А=40 и В=230 при $290 \le T_{SH} \le 570K$.

Для алифатических углеводородов можно использовать формулы:

Стила и Тодоса $T_{кр}$=B/(0,564C-1,452)

Формана и Тодоса $T_{кр}$=300,3a/(bR)

здесь В, С - константы, зависящие от давления насыщенных паров; a, b - постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль*К).

Для *н*-парафиновых углеводородов $T_{кр}$ можно выразить через молярную массу М:

$$T_{кр}=101,83(\lg M)^2+101,34 \lg M-343 \quad (1)$$

Для ароматических соединений и нафтенов (не содержащих галогены и серу) предложена формула:

$$T_{кр}=1,41T_{SH}+66-m(0,383T_{SH}-93)$$

где m - отношение числа атомов углерода, не входящих в кольцо, к их общему числу в молекуле.

Разработаны также методы на основе суммирования атомных и структурных составляющих. Они предусматривают использование нормальной температуры кипения и химической бурутто-формулы вещества в качестве исходных данных. Чаще других применяют зависимости Гульдберга, Риделя и Лидерсена.

Расчет критической температуры кипения смесей неопределенного состава осложняется, и для них применяют приближенные зависимости. Из смесей заданного состава следует выделить бинарные, для которых по сравнительно громоздким формулам можно получить более точные результаты. При известных критических температурах кипения компонентов критическую температуру кипения смеси можно приближенно рассчитать по зависимости Кэя, основанной на правиле аддитивности:

$$T_{кр}=\sum T_{KP}iy_i \quad (2)$$

где y_i - мольная доля *i*-го компонента в смеси.

Для смесей неопределенного состава формула (2) неприменима. В этом случае $T_{кр}$ отыскивают по различным эмпирическим зависимостям. Для углеводородов и топливных фракций (бензиновых, керосиновых, газойлевых и др.) можно использовать формулу Итона и Портера:

$$T_{кр}=355,1+0,97a-0,00049a^2 \quad (3)$$

где $T_{кр}$ - псевдокритическая температура;

$a=(1,8T_{50\ энгл}-359)\rho_{15}^{15}$ - индивидуальный коэффициент, характеризующий физические свойства нефтепродукта; $T_{50энгл}$ - температура выкипания 50% объема нефтепродукта по ГОСТ 2177-82, К.

Понятие температуры кипения усложняется при переходе от однокомпонентных жидкостей к смесям. Для последних характерно повышение этой температуры по мере выкипания более летучих компонентов. Подход к определению средней температуры кипения могут быть различными. В расчетных зависимостях используют следующие ее модификации: среднюю массовую $T_{масс}$, среднюю объемную T_v, среднемолярную $T_м$, среднюю кубическую $T_{куб}$, среднюю средних $T_{ср}$ и $T_{50\ энгл}$.

С термодинамической точки зрения иногда удобнее принимать за температуру кипения величину, физический смысл которой раскрывается ниже.

Для моторных топлив предлагается формула

$$t_{кр}=82+0,97Z-0,00049Z^2 \quad (4)$$

где $Z=(1,8t_{50\ энгл}-132)\rho_{15}^{15}$; $t_{50\ энгл}$ - в ^{0}С.

Для приближенного расчета критической температуры кипения (в ^{0}С) нефтяных фракций в инженерной практике применяется формула

$$t_{кр}=1,05t_{50\ энгл}+160 \qquad (5)$$

Аналогичная упрощенная формула Паркера и Макки для вычисления $T_{кр}$ нефтяных фракций (в шкале Кельвина):

$$T_{кр}=1,05T_{50\ энгл}+146 \qquad (6)$$

Анализируя приведенные для расчета критической температуры смесей выражения, можно отметить, что для них не указываются пределы применимости и не приводятся средние и максимальные погрешности расчета. Кроме того, ими невозможно пользоваться в отсутствие сведений о специфических средних температурах кипения смесей. С увеличением числа новых рабочих веществ, физические свойства которых определяются экспериментально по сокращенной программе, возникает необходимость в расчете $T_{кр}$ смесей по другим аргументам.

Такие аргументы для некоторых смесей заложены в Автоматизированную единую систему теплофизического абонирования (АВЕСТА). По ним не всегда можно определить полный спектр специфических средних температур кипения смесей неопределенного состава. Обычно приводят сведения о температуре $T_{р.н.}$, при которой жидкости находятся в равновесии с паром, имеющим нормальное атмосферное давление (р=0,101325 МПа).

Температуру $T_{р.н.}$ используют и для расчета ТФХ веществ. По физическому смыслу она является аналогом нормальной температуры кипения однокомпонентных жидкостей. Таким образом, для смесей неопределенного состава в отдельных случаях необходима приближенная оценка свойств по минимальному числу исходных данных, включающих и $T_{р.н.}$.

Для смесей нефтепродуктов при относительной плотности смеси ρ_4^{20}=0,982-0,915 и равновесной нормальной температуре кипения $T_{р.н.}$=555-593К критическую температуру кипения можно определять по молярной массе. Средняя кажущаяся молекулярная масса М нефтепродуктов вычисляется при этом на основе исходных экспериментальных данных: $T_{р.н.}$ и ρ_4^{20}.

В результате математической обработки методом наименьших квадратов получена следующая зависимость :

$$T_{кр}=281,45+3,02118M-4,20655*10^{-3}M^2$$

где М вычисляется по температуре $T_{р.н.}$ с помощью уравнения (7).

Эта формула справедлива для смесей нефтепродуктов при $T_{р.н.}$=555-593К, ρ_{15}^{15}=0,915-0,982 и М=70-260.

Определение молярной массы

Наиболее точно молярную массу смесей можно определить аналитическими методами: криоскопическим, эбулиоскопическим и, реже, осмометрическим. Приближенно ее можно рассчитать следующими методами: для смеси известного состава - по мольной доле и молярной массе компонентов с использованием правил аддитивности; для таких смесей, как нефть, нефтяные фракции и нефтепродукты, - по уравнениям Б.М. Воинова. Последние имеют вид:

для *н*-парафиновых углеводородов и узких нефтяных фракций парафинового основания:

$$M=52,63-0,246T_м+0,001T_M^2 \qquad (7)$$

для нефтяных фракций (уточнено А.С. Эйгенсоном путем введения характеризующего фактора $K=1,216T_M^{0,33}/\rho_{15}^{15}$):

$$M=7K-21,5+(0,76-0,04K)t_M+(0,0003K-0,00245)t_M^2 \qquad (8)$$

для ароматических углеводородов

$$M=-8,8+0,06T_M+0,00055T_M^2 \qquad (9)$$

Для бензиновых фракций рекомендована формула

$$M=0,4T_{50\ энгл}-45 \qquad (10)$$

Для нефтепродуктов можно использовать также приближенную формулу Крэга

$$M=44,29\,\rho_{15}^{15}/(1,03-\rho_{15}^{15}) \qquad (11)$$

Однако расчеты показывают, что формула Крэга не всегда дает удовлетворительные результаты.

При известных температуре кипения $T_{кип}$ и показателе преломления n_D^{20}, находим

$$\lg M=1,939436+0,0019764T_{кип}+\lg(2,15-n_D^{20}) \qquad (12)$$

Для смесей неопределенного состава рекомендовано уравнение:

$$M=-12272,6+9,486\,\rho_{15}^{15}+(8,3741-5,9912\,\rho_{15}^{15})T_B+[0,55556-0,42824\,\rho_{15}^{15}-$$
$$-0,11433(\rho_{15}^{15})^2*(1,3437-\frac{400,43}{T_B})10^7/T_B+0,1715-0,1387\,\rho_{15}^{15}+0,00387(\rho_{15}^{15})^2]*(1,8828-$$
$$-\frac{101,1}{T_B})10^{12}/T_B \qquad (13)$$

где T_B - нормальная температура кипения, полученная как средняя точка температурного диапазона кипения при нормальном атмосферном давлении.

Приближенно рассчитать М можно по уравнениям Кистяковского:

$$K=19,2+0,01M \qquad (14)$$

$$K=8,75+4,571\lg T_M \qquad (15)$$

где К - коэффициент пропорциональности к правилу Трутона.

Из уравнений (14) и (15) следует:

$$M=\frac{8,75+4,571\lg T_M-19,2}{0,01} \qquad (16)$$

Определение критического давления. Большая часть формул для расчета критического давления получена для однокомпонентных жидкостей. Для смесей известного состава критическое давление можно вычислить по формуле

$$p_{кр}=\sum y_i p_{кр i}$$

где y_i, $p_{кр\,i}$ - мольная доля *i*-го компонента в смеси и его критическое давление.

В целом число формул для расчета $p_{кр}$ гораздо меньше, чем для расчета $T_{кр}$, а приближенных формул с минимальным числом исходных данных - совсем немного. Из последних можно отметить следующие. Для нефтяных фракций применяют уравнение Льюиса:

$$p_{кр}=K*10^5T_{кр}/M \qquad (17)$$

где $p_{кр}$ - в Па; К - коэффициент, определяемый в зависимости от химического состава фракций или по формулам.

Для углеводородов (кроме нафтеновых и ароматических) можно использовать приближенную формулу Герцога:

$$p_{кр}=21,75*10^2T_{кр}/V_{кр} \qquad (18)$$

где $V_{кр}$ - мольный объем вещества в критической точке, $м^3$/моль.

Для *н*-парафиновых углеводородов применимо уравнение Тиличеева и Татевского:

$$p_{кр}=10^6(7,022-0,008T_{кр}) \qquad (19)$$

Для углеводородов (кроме нафтеновых и ароматических) с нормальной температурой кипения T_{SH}=236-600 К рекомендуют уравнение Мейсснера:

$$p_{кр}=\frac{20,8*10^5 T_{кр}}{10^3 V_{кр}-8} \qquad (20)$$

Для смесей углеводородов можно использовать формулу

$$p_{кр}=6895(710-2,07M) \qquad (21)$$

Для углеводородов C_2-C_5 приближенно справедливо уравнение Фроста

$$p_{кр}=10^5[49,2-(T_{кр}-300)0,95] \qquad (22)$$

2. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ЭНТАЛЬПИИ ГАЗОВ И ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одной из наиболее часто используемых в технологических расчетах теплофизических величин является энтальпия. Для жидких нефтепродуктов и их паров значения ее в широком интервале температур приводятся в книге (А.А.Кузнецов и др. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности, М.: Химия, 1974 г). Однако в ряде случаев нам надо определить энтальпию газов и парогазовых смесей углеводородов при заданной температуре, что достаточно затруднительно, если нет под рукой соответствующих номограмм и достаточно редкой справочной литературы.

2.1 Расчет коэффициентов A, B, C в формуле определения энтальпии газов при разных температурах на основе значения энтальпии газа при трех температурах

Значение энтальпии газов при трех температурах представлены в кн. А.А.Кузнецов и др. Расчет процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г. – С.219, 266, 268 и т.п.).

Таблица 2.1 – Энтальпия газов

Название газа	температура, К							
	1063	873	803	743	713	673	573	308
	Энтальпия, кДж/кг							
H_2	–	–	7700	6818	6374	–	–	–
CH_4	–	–	1618	1383	1274	–	–	–
C_2H_6	–	–	1434	1223	1120	–	–	–
C_2H_4	2080	1452	–	–	–	–	–	57,4
C_3H_8	–	–	1405	1196	1098	–	–	–
C_3H_6	2092	1451	–	–	–	–	–	57,0
Бутаны	–	–	1400	1193	1095	–	–	–
Бутилены	2370	1647	–	–	–	–	–	62
Пентаны	–	–	1392	1186	1090	–	–	–
Пентены	2353	1368	–	–	–	–	–	62
H_2S	–	1965	–	–	–	1447	1204	–
Вод. пар (300 кПа)	–	–	–	–	3361	3278	3071	–

Для определения энтальпии газов применяется общая формула:

$$q_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2$$

где q_i – энтальпия i-компонента, кДж/кг;
T – температура, при которой определяется энтальпия, град.К;
A_i, B_i, C_i – коэффициенты.

На основании данных, представленных в табл. 2.1 составляется система уравнений из трех неизвестных:

$$\begin{cases} q1 = A + B \cdot T1 + C \cdot T1^2 & (1) \\ q2 = A + B \cdot T2 + C \cdot T2^2 & (2) \\ q3 = A + B \cdot T3 + C \cdot T3^2 & (3) \end{cases}$$

Вычитая уравнение 2 из уравнения 3, находится зависимость коэффициента B от коэффициента C. Принимается:

$T1 - T2 = dT1$; $T1^2 - T2^2 = dT2$;

и тогда $$B = \frac{q1 - q2 - C \cdot dT2}{dT1} \qquad (4)$$

где q1 и q2 – энтальпия при температуре T1 и T2 соответственно, кДж/кг.

Далее для определения значения коэффициента C вычитается уравнение 3 из уравнения 2

$$\begin{cases} q2 = A + B \cdot T2 + C \cdot T2^2 \\ - \\ q3 = A + B \cdot T3 + C \cdot T3^2 \end{cases}$$

$$q2 - q3 = B \cdot T2 + C \cdot T2^2 - B \cdot T3 - C \cdot T3^2$$

Принимается: $T2 - T3 = dT3$;
$T2^2 - T3^2 = dT4$.

Тогда $q2 - q3 = B \cdot dT3 + C \cdot dT4$; откуда

$$C = \frac{q2 - q3 - B \cdot dT3}{dT4}.$$

С учетом значения коэффициента B по уравнению 4 находим:

$$C = \frac{q2 - q3 - \left(\frac{q1 - q2 - C \cdot dT2}{dT1}\right) \cdot dT3}{dT4}$$

или более рационально

$$C \cdot dT4 \cdot dT1 = q2 \cdot dT1 - q3 \cdot dT1 - q1 \cdot dT3 + q2 \cdot dT3 + C \cdot dT2 \cdot dT3 .$$

Тогда относительно коэффициента C имеем:

$$C \cdot (dT4 \cdot dT1 - dT2 \cdot dT3) = q2 \cdot (dT1 + dT3) - q3 \cdot dT1 - q1 \cdot dT3$$

Принимается:

$$dT4 \cdot dT1 - dT2 \cdot dT3 = K;$$
$$dT1 + dT3 = M.$$

В итоге:

$C = \frac{q2 \cdot M - q1 \cdot dT3 - q3 \cdot dT1}{K}$; и по уравнению 4

$B = \frac{q1 - q2 - C \cdot dT2}{dT1}$; а по уравнению 3

$A = q3 - B \cdot T3 - C \cdot T3^2$.

На основании этих расчетов для решения системы уравнений из трех неизвестных составлена программа <<ABCenta>> (Приложение).

На основании решения системы уравнений 1, 2, 3 и данных из табл.1 по программе <<ABCenta>> определены коэффициенты A, B, C для определения энтальпии газов и представлены в табл.2.2.

В качестве прикладного примера для широко используемого в нефтепереработке процесса приводится вывод уравнений для расчета энтальпии компонентов газопродуктовой смеси реактора установки каталитического риформинга.

Таблица 2.2 – Значение коэффициентов для определения энтальпии газов по уравнению $q_i = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2$

Наименование газа	Значение коэффициентов		
	A	B	C
Водород	– 4767,0	16,4200	– 0,001100
Метан	351,2	– 0,9504	0,003148
Этан	– 837,5	2,0850	0,000926
Этилен	– 404,8	1,1590	0,001100
Пропан	44,21	–0,2385	0,002400
Пропилен	– 380,10	1,0490	0,001100
Бутаны	– 155,00	0,3000	0,002000
Бутилены	– 446,00	1,2400	0,001300
Пентаны	181,85	– 0,5750	0,002600
Пентены	351,25	– 2,0860	0,003700
Водяной пар (300 кПа)	1942,73	1,8830	0,000200
Сероводород	17,28	1,7650	0,000530

В общем виде для расчета энтальпии компонента при данной температуре применяется уравнение:

$$q_T = A + B \times T + C \times T^2$$

где q_T – энтальпия компонента при температуре T, кДж/кг;

T – температура, °К;

A, B, C – коэффициенты.

Для определения коэффициентов A, B, C необходимо знать энтальпию компонента при трех различных температурах. Значения энтальпии при трех температурах T_1 = 803°К, T_2 = 743°К и T_3 = 713°К приведены в таблице 2.3 на основе данных, представленных в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г. – Табл.3.37 стр.266 и табл.3.40 стр.268.

Таблица 2.3 – Энтальпия компонентов газопродуктовой смеси реактора каталитического риформинга

Компонент	Энтальпия, кДж/кг, при температуре		
	803°К	743°К	713°К
H_2	7700	6818	6374
CH_4	1618	1383	1274
C_2H_6	1434	1223	1120
C_3H_8	1405	1196	1098
C_4H_{10}	1400	1193	1095
C_5H_{12}	1392	1186	1090
Ароматика	1713	1504	1408
Нафтены	1704	1500	1402
Парафины	1703	1497	1399

Составляем систему уравнений с тремя неизвестными коэффициентами:

$$\begin{cases} q_1 = A + B \times T_1 + C \times (T_1)^2 & (1) \\ q_2 = A + B \times T_2 + C \times (T_2)^2 & (2) \\ q_3 = A + B \times T_3 + C \times (T_3)^2 & (3) \end{cases}$$

Вычитаем уравнение 2 из уравнения 1 и определяем коэффициент B во взаимосвязи с коэффициентом C:

$$q_1 - q_2 = B \times (T_1 - T_2) + C \times \left[(T_1)^2 - (T_2)^2\right]$$

Принимаем $X = T_1 - T_2 = 803 - 743 = 60$,

$Y = (T_1)^2 - (T_2)^3 = 803^2 - 743^2 = 92760$.

Тогда

$$q_1 - q_2 = B \times X + C \times Y;$$

и $B = \dfrac{q_1 - q_2 - C \times Y}{X}$.

Вычитаем уравнение 3 из уравнения 2 и, подставляя в полученную разность знание коэффициента B, получаем значение коэффициента C:

$$q_2 - q_3 = B \times (T_2 - T_3) + C \times \left[(T_2)^2 - (T_3)^2\right]$$

Принимаем $d = 743 - 713 = 30$;

$F = (T_2)^2 - (T_3)^3 = 743^2 - 713^2 = 43680$.

Тогда

$$q_2 - q_3 = B \times d + C \times F;$$

$$C = \frac{\left[q_2 - q_3 - \dfrac{(q_1 - q_2 - C \times Y)d}{X}\right]}{F};$$

$$C = \frac{\left[q_2(X + d) - X \times q_3 - d \times q_1\right]}{(F \times X - Y \times d)}.$$

Подставляя значение коэффициентов B и C в уравнение 3, находим значение коэффициента A:

$$A = q_3 - B \times 713 - C \times 713^2$$

На основании полученных уравнений для определения коэффициентов A, B, C составлена программа "Enthalpy" для ЭВМ на языке Паскаль (Приложение), позволяющая рассчитать значения коэффициентов A, B, C для каждо-

го компонента газопродуктовой смеси реактора каталитического риформинга (см. программу "Enthalpy").

Результаты расчета энтальпии компонентов, кДж/кг:

водорода $q_{H_2} = -5349 + 16{,}4 \times T - 0{,}00111 \times T^2$;

метана $q_{C_1} = 2001 - T + 0{,}00315 \times T^2$;

этана $q_{C_2} = -352 + 2{,}1 \times T + 0{,}00093 \times T^2$;

пропана $q_{C_3} = 1306 - 0{,}2 \times T + 0{,}00241 \times T^2$;

бутанов $q_{C_4} = 913 + 0{,}3 \times T + 0{,}00204 \times T^2$;

пентанов $q_{C_5} = 1541 - 0{,}6 \times T + 0{,}00259 \times T^2$;

ароматики $q_{AR} = 2444 - 1{,}4 \times T + 0{,}00315 \times T^2$;

нафтенов $q_N = 634 + 1{,}1 \times T + 0{,}00148 \times T^2$;

парафинов $q_P = 1022 + 0{,}6 \times T + 0{,}00185 \times T^2$.

2.2 Физико-химические свойства компонентов газопродуктовой смеси реактора установки гидрокрекинга и поправка энтальпии компонентов на повышенное давление

Энтальпия компонентов газопродуктовой смеси реактора гидрокрекинга при низком давлении определяется для H_2 и C_1-C_5 по уравнениям, представленным ранее для компонентов реактора катриформинга.

Энтальпия сероводорода определяется при низком давлении по уравнению:

$q_{H_2S} = 3{,}4 + 0{,}1 \times T + 0{,}00021 \times T^2$, кДж/кг,

где T – температура, °К.

Это уравнение выведено на основании данных по энтальпии H_2S (см. табл.1.7 стр.11; 1.22 стр.44 в кн. Кузнецов А.А., Судаков Е.Н. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. – М.: Химия, 1983.).

Энтальпия паров при низком давлении сырья и полученных фракций определяется по уравнению:

$$q^{п} = \left(129{,}58 + 0{,}134 \times T + 0{,}00059 \times T^2\right)\left(4 - \rho_{15}^{15}\right) - 309 \text{, кДж\кг}$$

(См. Хорошко С.И. и Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. – Мн, Вышэйшая школа, 1989.) где Т – температура, °К.

Для энтальпии компонентов газопродуктовой смеси реактора гидрокрекинга надо вводить поправку на повышенное давление, которая вычитается из энтальпии компонента, определенная при низком давлении.

Поправка энтальпии паров на повышенное давление определяется по уравнению:

$$\Delta q = -\frac{18{,}44 \times P_{пр} \times T}{T_{пр}^3 \times M} \text{, кДж/кг}$$

(См. стр. 72-73 Гуревич И.Л. ТПНГ. - М.: Химия, 1972.)

где $P_{пр}$ – приведенное давление;
Т – температура паров, °К;
$T_{пр}$ – приведенная температура;
М – молярная масса нефтяной фракции.

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}};$$

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}};$$

где Р и Т – давление и температура в реакторе соответственно, кПа и °К;
$P_{кр}$ и $T_{кр}$ – критическое давление и критическая температура соответственно, кПа и °К.

Критические параметры углеводородов и сероводорода можно взять из кн. Гуревич И.Л. ТПНГ. Ч.1. - М.: Химия, 1972. – С.45, а нефтяных фракций определить по уравнениям приведенным в источнике (Эмирджанов О.Т. Основы технологических расчетов в нефтепереработке. – М.-Л.: Химия, 1965. – С.79):

$$T_{кр} = 355{,}1 + 0{,}97 \times A - 0{,}00049 \times A^2 \qquad °К;$$

$$P_{кр} = 100 \times B \times \frac{T_{кр}}{M} \quad кПа;$$

$$A = \left(1{,}8 \times t_{50\%} + 132\right)\rho_{15}^{15};$$

$$B = 5{,}53 + 0{,}855\frac{t_{70\%} - t_{10\%}}{60},$$

где М – молярная масса фракции;

$t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{70\%}$ - температура выкипания соответственно 10%, 50%, 70% объема фракции в °С;

ρ_{15}^{15} - относительная плотность.

Кроме этого, критические параметры можно рассчитать по уравнениям, приведенным в главе «К расчету критических параметров и молярных масс» настоящей разработки.

На основании выше приведенных уравнений и данных, представленных в таблице 2.4 определена поправка энтальпии паров на повышенное давление 15000 кПа при 410°С (683°К).

Таблица 2.4 – Физико-химические свойства компонентов газопродуктовой смеси реактора гидрокрекинга и поправка энтальпии на повышенное давление

Компоненты	Критические параметры		Молекулярная масса, M_i	Относительная плотность, ρ_{15}^{15}	Фракционный состав, °С			Поправка энтальпии, $-\frac{кДж}{кг}$ p=15000кПа T = 683°К
	$T_{кр}$, °К	$p_{кр}$, кПа			$t_{10\%}$	$t_{50\%}$	$t_{70\%}$	
Водород	33,2	1280	2	–	–	–	–	–8,5
Сероводород	337,6	9140	34	–	–	–	–	–98,3
Метан	190,5	4710	16	–	–	–	–	–54,5
Этан	305,4	4950	30	–	–	–	–	–116,4
Пропан	370	4320	44	–	–	–	–	–88,3
i-Бутан	408	3700	58	–	–	–	–	–88,4
i-Пентан	461	3380	72	–	–	–	–	–240
Пары сырья (вакуумный газойль)	807,4	1352	424	0,894	370	450	480	–550
н.к. – 82°С	505	3000	98	0,66	–	–	–	–260
82-150°С	572	3450	101	0,724	90	116	130	–322
150-250°С	660,5	2740	152	0,799	160	200	215	–412
250-370°С	747,4	2040	242	0,821	260	310	335	–510
Остаток – тяжелый газойль	790	1890	314	0,844	270	380	415	–495

Надо подчеркнуть, что поправка энтальпии на повышенное давление обязательно должна использоваться при расчете сырьевых теплообменников и тепловой мощности трубчатой печи перед реактором в процессе гидрокрекинга (особенно высокого давления).

3 НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УТЯЖЕЛЕННОГО СЫРЬЯ

3.1 Расчет теплоты реакции процесса пиролиза гидроочищенного вакуумного газойля (ГВГО)

Теплота реакции в стандартных условиях (25°С, 101 кПа) определяется по уравнению (см. Гуревич И.Л. ТПНГ Ч.1. – М.: Химия, 1972. – С.78.):

$$Q_р = \sum\left(Q_р^в\right)_{прод} - \sum\left(Q_р^в\right)_{исх} \qquad (1)$$

где $Q_р$ – теплота реакции, кДж/кг;

$\left(Q_р^в\right)_{исх}$ – высшая теплота сгорания исходных компонентов сырья, кДж/кг;

$\left(Q_р^в\right)_{прод}$ – высшая теплота сгорания полученных продуктов, кДж/кг.

Теплоты сгорания индивидуальных углеводородов приняты по справочным данным (см. Эмирджанов Р.Т. Примеры расчетов нефтезаводских процессов и аппаратов. – Баку, 1957. – С.393.), а для ГВГО, пиробензина и смолы пиролиза по уравнениям, приведенным в кн. Гуревич И.Л. ТПНГ Ч.1. – М., 1972. – С.75.

Плотность ГВГО, пиробензина, смолы пиролиза (ТЖТ) приняты по данным МНПЗ и ОАО "Полимир".

Таблица 3.1 – Плотности компонентов

Компонент	Относительная плотность	
	при 20°С ρ_4^{20}	при 15°С ρ_{15}^{15}
ГВГО	0,8906	0,894
Пиробензин	0,776	0,780
ТЖТ	1,042	1,044

Высшая теплота сгорания компонентов определяется по уравнениям (см. Гуревич И.Л. ТПНГ Ч.1. – М., 1972. – С.75):

$$Q_р^в = \left(8100C + 30000H\right)\cdot 4{,}19$$

$$H = \frac{26 - 15\cdot\rho_{15}^{15}}{100}$$

где $Q_р^в$ – высшая теплота сгорания компонентов, кДж/кг

С, Н – содержание в компоненте соответственно углерода и водорода, масс. доли;

ρ_{15}^{15} – относительная плотность компонента.

Содержание серы, кислорода и воды в компонентах принимается равным нулю.

Теплота реакции при температуре пиролиза определяется по известному уравнению (см. кн. С.Н.Обрядчиков ТПНГ Ч.2. 1952 г. Стр. 377 и кн. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по ТПНГ, 1978 г.):

$$Q_{раб} = H_н + Q_р + H_к \qquad (2)$$

где $Q_{раб}$ – теплота реакции при рабочей температуре, кДж/кг;

$Q_р$ – теплота реакции в стандартных условиях, кДж/кг;

$H_н$ – энтальпия ГВГО при температуре входа в змеевик пиролиза, кДж/кг, температура входа принята 600°С;

$H_к$ – энтальпия продуктов пиролиза при температуре на выходе из змеевика, кДж/кг, температура выхода принята 820°С.

Выходы продуктов процесса пиролиза ГВГО приняты на основе усреднения литературных и лабораторных данных, полученных на кафедре ХТТ и УМ (см. кн. Т.Н.Мухина ид р. Пиролиз углеводородного сырья, 1987 г., стр. 56-58; отчет по ХД 9936/1377 2000 г., ПГУ, А.Ф.Корж).

Таблица 3.2 – Высшая теплота сгорания $\left(Q_р^в\right)$ ГВГО и продуктов пиролиза

Компоненты	$Q_р^в$, кДж/кг	Выход на сырье масс. доля, x_i	Доля теплоты сгорания, $Q_р^в \cdot x_i$, кДж/кг
ГВГО	44573	1,000	44573
Итого	–	–	44573
Водород	146022	0,0171	2497,0
Метан	55811	0,1458	8137,0
$\Sigma C_2(C_2H_4)$	50414	0,2800	14116,0
$\Sigma C_3(C_3H_6)$	49107	0,0778	3820,0
$\Sigma C_4(C_4H_{10})$	48487	0,0413	2002,0
Пиробензин	47062	0,3050	14354,0
ТЖТ	43425	0,1331	5780,0
Итого	–	1,0000	50706

На основании таблицы 3.2 и уравнения 1 тепловой эффект процесса пиролиза ГВГО при стандартных условиях составляет:

$$Q_р = 50706 – 44573 = 6133 \text{ кДж/кг}$$

Для определения теплоты процесса пиролиза ГВГО при заданной температуре проводится расчет энтальпии компонентов. Энтальпия сырья, пиробензина и ТЖТ рассчитываются по уравнениям, представленными в кн. Гуре-

вич И.Л. ТПНГ Ч.1, 1972 г. и кн. Сарданашвили А.Г. Примеры и задачи по ТПНГ, 1980 г.

Энтальпия углеводородных газов и водорода определяется из таблиц, представленных в приложениях в кн. Кузнецов А.А. и др. Расчеты процессов и аппаратов в нефтеперерабатывающей промышленности, 1974 г., стр.207, 266, 268. Данные по расчету энтальпии компонентов заносятся в таблицу 3.3. Принимается, что ГВГО поступает в пиролизный змеевик при 600°С.

Таблица 3.3 – Тепловой баланс пиролизного змеевика

Приход	Рабочая температура, °С	Энтальпия, кДж/кг		Всего, кДж/кг
		600°С	25°С	
ГВГО	600	1851	45,5	1806,0
Тепловой эффект процесса пиролиза в стандартных условиях	–	–	–	6133,0
Итого				7939,0

Расход	Выход, масс. доли, x_i	Энтальпия, кДж/кг		Энтальпия доли компонента, кДж/кг		Всего, кДж/кг
		при 820°С q_i^{820}	при 25°С q_i^{25}	при 820°С $q_i^{820} \cdot x_i$	при 25°С $q_i^{25} \cdot x_i$	
Водород	0,0171	11980	358,0	205	6,12	199
Метан	0,1458	2820	57,4	411	8,40	403
$\Sigma C_2(C_2H_4)$	0,2800	2139	41,0	599	11,00	588
$\Sigma C_3(C_3H_6)$	0,0778	2313	43,0	180	3,00	177
$\Sigma C_4(C_4H_{10})$	0,0413	2436	44	100	2,00	98
Пиробензин	0,3050	2688	49	837	15,00	822
ТЖТ	0,1331	2885	10	384	1,00	383
Теплота реакции в рабочих условиях	–	–	–	–	–	X
Итого	1,0000					7939,0

На основании данных табл. 3.3 и уравнения 2 теплота реакции пиролиза ГВГО при температуре 820°С равна:

$$X = 7939 - (199 + 403 + 588 + 177 + 98 + 822 + 383) = 5269 \text{ кДж/кг}$$

3.2 Расчет поверхности нагрева и времени пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике гидроочищенного вакуумного газойля (ГВГО)

Расчет ведется на основе методики расчета трубчатой печи пиролиза, представленной в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г. – С.209-211 с учетом современных тенденций.

Исходные данные:

Производительность печи по ГВГО	12500 кг/ч
Расход водяного пара на смешение с сырьем	10000 кг/ч
Плотность ГВГО при	
20°С	0,8906
15°С	0,8940
Температура парогазовой смеси	
на входе в змеевик	600°С
на выходе из змеевика	820°С

Поверхность нагрева реакционного змеевика:

$$F = \frac{Q_р}{q_р},$$

где F – поверхность нагрева, м^2;

$Q_р$ – количество радиантного тепла, кВт;

$q_р$ – средняя теплонаряженность поверхности нагрева змеевика (экранных труб), кВт/м^2.

Принимаем $q_р$ = 80 кВт/м^2 по данным в кн. Мухина Т.Н. и др. Пиролиз углеводородного сырья. 1987 г., с.102, табл.29 и практическим данным в ОАО "Полимир" для печи фирмы KTI (Kinetics Technology International). Печь KTI GK5 имеет теплоту радиации 9,6 МВт при поверхности змеевика 120 м^2, т.е.

$$q_р = \frac{9600}{120} = 80 \ \text{кВт}/\text{м}^2.$$

$$Q_р = Q_R + Q_1,$$

где Q_R – расход теплоты на реакцию пиролиза, кВт;

Q_1 – количество теплоты, затраченной на нагревание парогазовой смеси от $t_н$ = 600°С (ГВГО и водяной пар) до t = 820°С (пирогаз и водяной пар).

Теплота реакции q_R ГВГО принимается 5269 кДж/кг ГВГО, которая была определена в предыдущем подразделе.

$Q_R = G \cdot q_R = 12500 \cdot 5269 = 65862500$ кДж/ч = 18295 кВт,
где G – расход ГВГО в змеевик, кг/ч.

$$Q_1 = (G + z) \cdot (q_{820} - q_{600}) = (12500+10000) \cdot (3290 - 2658) = 14220\ 000 \text{ кДж/ч} = 3889 \text{ кВт}$$

где z – расход водяного пара, кг/ч;
q_{820} – энтальпия смеси пирогаза и водяного пара на выходе из змеевика, кДж/кг;
q_{600} – энтальпия смеси ГВГО и водяного пара на входе в змеевик, кДж/кг;
q_{820} и q_{600} взяты из таблицы 5.4.

Количество теплоты, необходимой для подвода в радиантной камере:

$Q_p = 18295 + 3889 = 22184$ кВт

Поверхность нагрева реакционного змеевика (экранных труб):

$$F = \frac{22184}{80} = 277 \text{ м}^2$$

Таблица 3.4 – Энтальпия компонентов при 600°С и 820°С

Компонент	t = 600°С			t = 820°С		
	Энтальпия, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$, q_i	x_i, масс. доля	$q_i \cdot x_i$, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг смеси}}$	Энтальпия, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$, q_i^x	$x_i^/$, масс. доля	$q_i^x \cdot x_i^/$, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг смеси}}$
ГВГО	1851	0,56	1036	–	–	–
Вод. пар	3687	0,44	1622	4156	0,44	1829
H_2	–	–	–	11978	0,0095	114
CH_4	–	–	–	2820	0,0815	230
Σ $C_2(C_2H_4)$ (выход C_2H_4 на ГВГО 25,8%)	–	–	–	2139	0,1567	335
Σ $C_3(C_3H_6)$ (C_3H_6 < 0,5%)	–	–	–	2313	0,0435	100
Σ $C_4(C_4H_8)$	–	–	–	2436	0,0230	56
Пиробензин	–	–	–	2688	0,1707	459
ТЖТ	–	–	–	2885	0,0751	216
ИТОГО		1,00	2658		1,00	3290
			q_{600}			q_{820}

В настоящее время для увеличения выхода этилена, снижения коксообразования и температуры стенки топки и труб время пребывания потока в змеевике не превышает 0,3-0,4 секунды (см. кн. Мухина Т.Н. и др. Пиролиз углеводородного сырья. 1987 г., с.107). Это достигается за счет увеличения удельной поверхности змеевика, т.е. поверхности на единицу объема трубы,

что требует применения труб малого диаметра. При этом достигается быстрый и равномерный нагрев парогазовой смеси.

$$A = \frac{F_т}{V_т} = \frac{\pi \cdot d_н \cdot L}{\frac{\pi \cdot d_{вн}^2}{4} \cdot L} = \frac{4 \cdot d_н}{d_{вн}^2},$$

где A – удельная поверхность змеевика, $м^2/м^3$;
$F_т$ – поверхность трубы, $м^2$;
$V_т$ – объем трубы, $м^3$;
L – длина трубы, м.

Например, для труб $d_н$ = 57 мм ($d_{вн}$ = 44 мм) и $d_н$ = 90 мм ($d_{вн}$ = 76 мм) удельная поверхность составит

$$A_{44} = \frac{4 \cdot 57}{44^2} = 0{,}11 \ м^2/м^3$$

$$A_{76} = \frac{4 \cdot 90}{76^2} = 0{,}062 \ м^2/м^3$$

В данном расчете для реакционного змеевика принимаются трубы с обогреваемой длиной 10,6 м с размерами 44×6,5 и 76×7 мм. В трубчатой печи ОАО "Полимир" фирмы KTI трубы 44×6,5 образуют 55% поверхности нагрева реакционного змеевика.

Для получения расчетной поверхности нагрева 277 $м^2$ и обеспечения обогреваемой длины трубы 10,6 м принимается, что трубы с размерами 44×6,5 мм дают 65,5% поверхности нагрева змеевика, т.е. 277·0,655 = 182 $м^2$. Тогда количество обогреваемых труб с размером 44×6,5 мм (n_1) на 32 входа паросырьевой смеси в змеевик на 4 потока составит:

$$n_1 = \frac{F_1}{3{,}14 \cdot d_н \cdot L_{об} \cdot m} = \frac{182}{3{,}14 \cdot 0{,}057 \cdot 10{,}6 \cdot 32} = 3,$$

где F_1 – поверхность нагрева труб с $d_н$ = 0,057 мм, $м^2$;
$d_н$ – наружный диаметр труб, м;
$L_{об}$ – обогреваемая длина трубы, м;
m – число входов в змеевик для четырех потоков паросырьевой смеси.

В змеевике две трубы с размером 44×6,5 мм соединяются с одной трубой 76×7 мм, что в итоге создает 16 потоков парогазовой смеси. В этих условиях каждый из 16 потоков должен иметь обогреваемых труб 76×7 мм длиной 10,6 м в количестве (n_2) рассчитанным по уравнению:

$$n_2 = \frac{F - F_1}{3{,}14 \cdot d_н \cdot L_{об} \cdot m} = \frac{277 - 182}{3{,}14 \cdot 0{,}090 \cdot 10{,}6 \cdot 16} = 2,$$

где F – поверхность нагрева реакционного змеевика, $м^2$;
F_1 – поверхность нагрева реакционного змеевика из труб 44×6,5 мм, $м^2$;
$d_н$ – наружный диаметр труб, м;
$L_{об}$ – обогреваемая длина трубы, м;
m – число потоков.

Для четырех потоков паросырьевой смеси принимается двухрядный змеевик с расстоянием между центрами труб равным трем их наружным диаметрам (см. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья. 1987 г., с.101). Тогда длина топки для установки труб змеевика составит ~12,5 м, а ее общая длина – 13 м. Расстояние между рядами принимается равным 3 диаметрам труб. Ширина топки принимается по данным фирмы KTI равной 2,6 м. Время пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике определяется по уравнению:

$$h = \frac{L_р}{w_{ср}}, \qquad (3)$$

где h – время пребывания, секунды;
$L_р$ – общая длина труб в одном потоке, м;
$w_{ср}$ – средняя скорость смеси в реакционном змеевике, м/с.
$L_р = 1{,}03 \cdot L_{об} \cdot (n_1 + n_2) = 1{,}03 \cdot 10{,}6 \cdot (3 + 2) = 54{,}6$ м
где 1,03 – коэффициент учитывающий увеличение длины змеевика для его крепления в верхней части и для отвода смеси в ЗИА;
$L_{об}$ – обогреваемая длина трубы, м;
n_1 – количество труб в потоке с $d_{вн} = 0{,}044$ м;
n_2 – количество труб в потоке с $d_{вн} = 0{,}076$ м;
Средняя скорость смеси:

$$w_{ср} = \frac{w_н + w_к}{2},$$

где $w_н$ – скорость паросырьевой смеси на входе в змеевик, м/с;
$w_к$ – скорость парогазовой смеси на выходе из змеевика, м/с.

$$w_н = \frac{y}{\rho_н^{600}}, \qquad (4)$$

$$w_к = \frac{y}{\rho_н^{820}}, \qquad (5)$$

где y – массовая скорость подачи паросырьевой смеси в змеевик, кг/($м^2$·с);
$\rho_н$ – плотность паросырьевой смеси на входе в змеевик, кг/$м^3$.

$$y = \frac{4(G+z)}{3600 \cdot \pi \cdot d_{вн}^2 \cdot m} = \frac{4(12500+10000)}{3600 \cdot 3.14 \cdot 0.044^2 \cdot 32} = 135 \ \text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с},$$

где G – расход через змеевик ГВГО, кг/ч;
z – расход через змеевик водяного пара, кг/ч;
$d_{вн}$ – внутренний диаметр трубы, м;
m – количество труб.

По данным фирмы KTI на бензине массовая скорость составляет ~100 кг/(м^2·с). Для тяжелого сырья массовая скорость обычно выше таковой для бензина на 20-35%, т.е. расчетная величина 135 кг/(м^2·с) вполне допустима.

На основе данных фирмы KTI принимается давление на входе в змеевик 400 кПа и на выходе из змеевика 250 кПа.

Плотность паросырьевой смеси на входе в змеевик:

$$\rho_н = \frac{M_{см} \cdot 273 \cdot P}{22{,}4 \cdot (t_н + 273) \cdot 98{,}1} = \frac{38{,}5 \cdot 273 \cdot 400}{22{,}4 \cdot (600 + 273) \cdot 98{,}1} = 2{,}193 \ \text{кг}/\text{м}^3,$$

где $M_{см}$ – молярная масса паросырьевой смеси, кг/кмоль;

P – давление на входе смеси в змеевик, кПа;

$t_н$ – температура смеси на входе в змеевик, °С.

Молярная масса ГВГО принята по данным МНПЗ (формула Крэга дает заниженную молярную массу).

Молярная масса смеси определена на основании данных таблицы 3.5 и уравнения

$$M_{см} = \sum M_i \cdot x_i' = 384 \cdot 0{,}056 + 18 \cdot 0{,}944 = 38{,}5 \ \text{кг}/\text{кмоль},$$

где M_i – молярная масса i-компонента смеси, кг/кмоль;

x_i' – молярная доля i-компонента.

Таблица 3.5 – Молярные доли компонентов паросырьевой смеси

Компоненты	Расход, кг/ч	Молярная масса, кг/кмоль, M_i	Количество, кмоль/ч	Молярная доля, x_i'
ГВГО	12500	384	32,6	0,056
Водяной пар	10000	18	555,6	0,944
ИТОГО	22500	–	588,2	1,000

Плотность парогазовой смеси на выходе из змеевика:

$$p_к = \frac{M_{ксм} \cdot 273 \cdot p_к}{22{,}4 \cdot (t_к + 273) \cdot 98{,}1} = \frac{19 \cdot 273 \cdot 250}{22{,}4 \cdot (820 + 273) \cdot 98{,}1} = 0{,}544 \ \text{кг}/\text{м}^3,$$

где $M_{ксм}$ – молярная масса парогазовой смеси на выходе из змеевика, кг/кмоль;

$p_к$ – давление на выходе из змеевика, кПа;

$t_к$ – температура парогазовой смеси на выходе из змеевика, °С.

Молярная масса парогазовой смеси определена на основании данных таблицы 5.4 и уравнения:

$$M_{ксм} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{M_i}} = \frac{1}{\frac{0{,}44}{18} + \frac{0{,}095}{2} + \frac{0{,}0815}{16} + \frac{0{,}1567}{28} + \frac{0{,}0435}{42} + \frac{0{,}023}{56} + \frac{0{,}1707}{95} + \frac{0{,}0751}{400}} =$$

$$= 19 \ \text{кг}/\text{кмоль}$$

где x_i – массовая доля i-компонента в парогазовой смеси;

M_i – молярная масса i-компонента, кг/кмоль.

Для газообразных продуктов молярные массы приняты по непредельным углеводородам. Молярная масса пиробензина ($M_{пб}$) определяется по

уравнению для ароматических углеводородов, представленному в кн. Расчеты основных процессов и аппаратов в нефтепереработке. Справочник. Под. редакцией Е.И.Судакова. 1979 г., с.24:

$$M_{пб} = -8{,}8 + 0{,}06 \cdot T + 0{,}00055 \cdot T^2 = -8{,}8 + 0{,}06(110 + 273) + 0{,}00055(110 + 273)^2 = 95,$$

где T – средняя температура кипения пиробензина, К.

На основе обобщенных литературных данных молярная масса смолы пиролиза принята 400 кг/кмоль.

Скорость парогазовой смеси на входе в змеевик по уравнению (4) составляет:

$$W_н = \frac{135}{2{,}193} = 61{,}5 \ м/с$$

Скорость парогазовой смеси на выходе из змеевика на основе уравнения (5) равна

$$W_к = \frac{135}{0{,}544} = 248 \ м/с$$

Средняя скорость

$$W_с = \frac{W_н + W_к}{2} = \frac{61{,}5 + 248}{2} = 155 \ м/с$$

Тогда в соответствии с уравнением (3) время пребывания парогазовой смеси в реакционном змеевике составит:

$$h = \frac{54{,}6 \ м}{155 \ м/с} = 0{,}35 \ \text{секунды}$$

Полученная величина не превышает принятого значения для современных печей пиролиза (см. кн. Мухина Т.Н. Пиролиз углеводородного сырья. 1987 г., с.107 и данные по работе печи GK-5 фирмы KTI в ОАО "Полимир").

4 РАСЧЕТ РЕАКТОРА УСТАНОВКИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА МИЛЛИСЕКОНД (MSCC ФИРМЫ UOP)

Подготовка исходных данных

На основе проекта установки MSCC для МНПЗ принимается

производительность реактора	
по сырью (смесь ГВГО с мазутом)	250 000 кг/ч;
плотность сырья при 15°С	915 кг/м^3;
молярная масса сырья	429 кг/моль;
содержание серы в сырье	0,2% масс.;
температура	
сырья на входе в стояк катализатора	190°С;
водяного пара на распыление сырья	190°С;
катализатора в стояке до подачи кислой воды	670°С;
кислой воды на входе в стояк	40°С;
давление в стояке	300 кПа.

Принципиальная схема работы реактора установки MSCC представлена на рисунке 4.1.

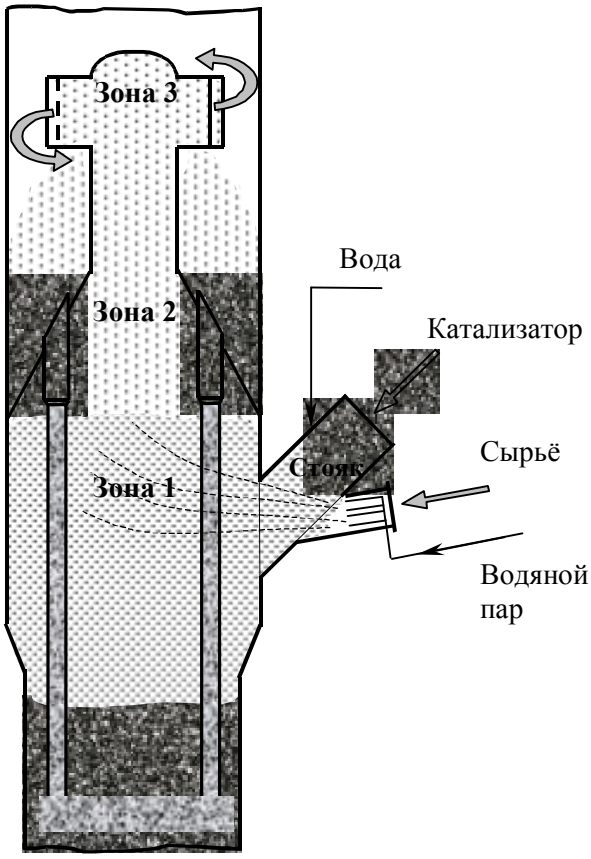


Рисунок 4.1 – Схема расположения системы ввода катализатора, сырья и реакционных зон реактора

Расчет количества циркулирующего катализатора

На установке каталитического крекинга катализатор выполняет функции:

- ускоряет реакции крекинга углеводородов;
- вносит необходимое количество тепла в реактор для испарения и нагрева паров сырья до температуры реакции;
- вносит необходимое количество тепла для проведения реакций крекинга;
- выносит из реактора в регенератор на своей поверхности образовавшийся кокс.

Сначала мы рассчитываем количество циркулирующего катализатора для выполнения его функции теплоносителя.

Для более полного понимания процессов, имеющих место в реакторе, составляем принципиальную схему его работы, которая представлена на рисунке 1.

Необходимое количество тепла, которое должен внести катализатор в реактор определяется по уравнению:

$$GK \cdot CK \cdot (TK - 540) = QC + QВП + QВО + QR \qquad (1)$$

где GK, CK – расход циркулирующего катализатора, кг/ч, и его теплоемкость, кДж/(кг·°С);

CK = 1,68 кДж/(кг·°С) (Manual SSCC фирмы UOP, стр.VIII-22);

TK – температура катализатора, поступающего из регенератора в стояк, °С;

TK = 670°С (принимаем);

540 – температура потока выходящего из стояка в реактор (пары сырья, катализатор, водяной пар), °С, она принята с учетом понижения температуры в реакторе за счет расхода тепла на реакции.

QC, QВП, QВО, QR – тепло затраченное на нагрев сырья, водяного пара (распылитель), воды в стояке, превращенной в пар и тепло реакции, кДж/ч (кВт).

Количество тепла, которое вносит катализатор в реактор, определяется на основе теплового баланса стояка. Принимаем, что температура продуктов реакции на выходе из реактора равна 527°С. С учетом падения температуры по высоте реактора за счет расхода тепла на реакцию, принимаем температуру выхода смеси паров сырья, катализатора и водяного пара из стояка 540°С. Расход циркулирующего катализатора определяется на основе теплового баланса стояка, который представлен в таблице 4.1 с учетом рисунка 4.1.

Таблица 4.1 – Тепловой баланс стояка катализатора

Поток	Кол-во, кг/ч	Теплоемкость, кДж/(кг·°С)	Температура, °С	Теплота испарения, кДж/кг	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Приход тепла						
с катализатором	X	1,68	670	–	–	$\frac{1,68 \cdot 670}{3600} \cdot X = 0,3127X$
с кислой водой	12500	4,19	40	–	–	$\frac{12500 \cdot 4,19 \cdot 40}{3600} = 582$
с сырьем (жидкость)	250000	–	190	–	400	$\frac{250000 \cdot 400}{3600} = 27778$
с водяным паром (распылитель сырья)	2500	2,1	190	–	–	$\frac{2500 \cdot 2,1 \cdot 190}{3600} = 277$
					ИТОГО	0,3127 · X + 28637
Расход тепла						
с катализатором	X	1,68	540	–	–	$\frac{907 \cdot X}{3600} = 0,252 \cdot X$
на нагрев кислой воды до температуры кипения	12500	4,19	133-40 (93)	–	–	$\frac{12500 \cdot 4,19 \cdot 93}{3600} = 1353$
на испарение кислой воды	12500	–	–	2166	–	$\frac{1250000 \cdot 2166}{3600} = 7521$
на перегрев водяного пара из кислой воды	12500	2,1	540-133 (407)	–	–	$\frac{12500 \cdot 2,1 \cdot 407}{3600} = 2968$
на перегрев водяного пара – распылителя сырья	2500	2,1	540-190 (350)	–	–	$\frac{2500 \cdot 2,1 \cdot 350}{3600} = 510$
на нагрев и испарение сырья	250000	–	от 190 до 540	–	1630-400 (1230)	$\frac{250000 \cdot 1230}{3600} = 85417$
тепло на реакцию крекинга	250000	теплота реакции 289 кДж/кг сырья				$\frac{250000 \cdot 289}{3600} = 200699$
					ИТОГО	0,252 · X + 117838

При составлении теплового баланса стояка катализатора температура сырья и пара распылителя, теплоемкость кокса и водяного пара, теплота реакции крекинга углеводородов приняты из кн. Manual SSCC фирмы UOP, стр.VIII-14, 22, 23, 27.

Температура кипения воды при 300 кПа и теплота парообразования кислой воды взяты из кн. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. – Приложение 19. Энтальпии жидкого и парообразного сырья определены по уравнению Крэга.

На основе теплового баланса стояка катализатора представленного в таблице 1 составляется уравнение:

$$0,3127 \times X + 28\,637 = 0,252 \times X + 117\,838$$

из которого определяется X – расход циркулирующего катализатора

$$X = \frac{117838 - 28637}{0,3127 - 0,252} = 1469500 \ \text{кг}/\text{ч}$$

т.е. кратность циркуляции катализатора составляет

$$\frac{1469500}{250000} \approx 5{,}88,$$

что можно считать нормальным. См. Manual SSCC фирмы UOP, стр.VIII-24.

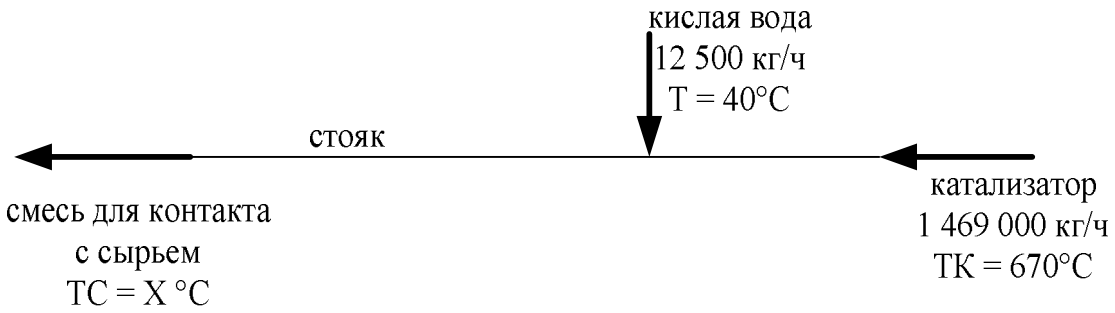
Кроме того, расход циркулирующего катализатора должен быть таким, чтобы содержание образовавшегося кокса на его поверхности было не более 1% (см. Manual SSCC фирмы UOP, стр.VIII-24). По данным фирмы UOP при крекинге смеси ГВГО с мазутом образуется не более 4,8% кокса на сырье.

В наших условиях содержание кокса на поверхности катализатора составит:

$$\frac{4{,}8 \cdot 250000}{1469500} = 0{,}817\%$$

Расчет температуры смеси катализатора с водяным паром, полученным из кислой воды, при контакте в стояке с сырьем

Эта температура необходима для расчета времени нагрева сырья и плотности катализатора. Она рассчитывается на основе теплового баланса процесса контакта воды с катализатором (см. рис.4.1) и данной схемы:



Тепловой баланс процесса производства водяного пара представлен в таблице 4.2. На основе теплового баланса составляется уравнение:

$$460\ 095 = 7\ 904 + 693 \cdot TC$$

из которого определяется температура смеси катализатора с водяным паром (TC) перед его контактом с сырьем:

$$TC = \frac{160095 - 7904}{693} = 652°C.$$

Таблица 4.2 – Тепловой баланс процесса преобразования кислой воды в водяной пар в стояке катализатора

Потоки	Расход, кг/ч	Температура, °С	Теплоемкость, $\frac{кДж}{кг \cdot °С}$	Количество тепла, кВт	Примечание
Приход тепла					
с кислой водой	12500	40	4,19	582	см. табл.1
с катализатором	1469500	670	1,69	459513	0,3127 · 1469500 см. табл.1
			ИТОГО	460095	
Расход тепла					
на нагрев кислой воды до температуры кипения при 300 кПа	12500	133-40 (93)	–	1353	см. табл.1
на испарение кислой воды	12500	133	–	7521	см. табл.1
на перегрев водяного пара из кислой воды	12500	ТС – 133	2,1	$\frac{12500 \cdot 2{,}1(ТС - 133)}{3600}$	
с катализатором после получения водяного пара и его перегрева	1469500	ТС	1,68	$\frac{1469500 \cdot 1{,}68 \cdot ТС}{3600}$	
			ИТОГО	7904+693 · ТС	

Подача кислой воды в стояк катализатора позволяет уменьшить температуру катализатора перед его контактом с сырьем и понизить плотность потока катализатора. Уменьшение температуры катализатора перед его контактом с сырьем позволяет иметь более высокую кратность катализатор/сырье, что способствует сохранению активности катализатора. Пониженная плотность (менее 100 кг/м^3) потока катализатора позволяет иметь его интенсивный контакт с сырьем.

При движении катализатора в катализатопроводе под действием силы тяжести частицы катализатора касаются друг друга, а между ними имеется дымовой газ, катализатор имеет насыпную плотность. В этих условиях частицы с дымовым газом занимают объем равный объему куба с длиной ребра равного диаметру частицы (см. рис. 4.2, а).

Равномерно распределить жидкие частицы сырья и его пары в таком потоке катализатора невозможно. Подача кислой воды в такой поток катализатора и превращение ее в водяной пар позволяет увеличить расстояние между частицами и, следовательно, движение сырья через слой катализатора. Основная масса катализатора (90%) представлена частицами с диаметром до 100 микрон. В связи с этим для расчета принимаем частицы этого диаметра d = 100 микрон (см. рис. 4.2). Тогда объем, занимаемый частицей с дымовым газом (плотный слой катализатора) составит

$$Vn = 100 \cdot 100 \cdot 100 = 1 \cdot 10^6 \text{ микрон}^3.$$

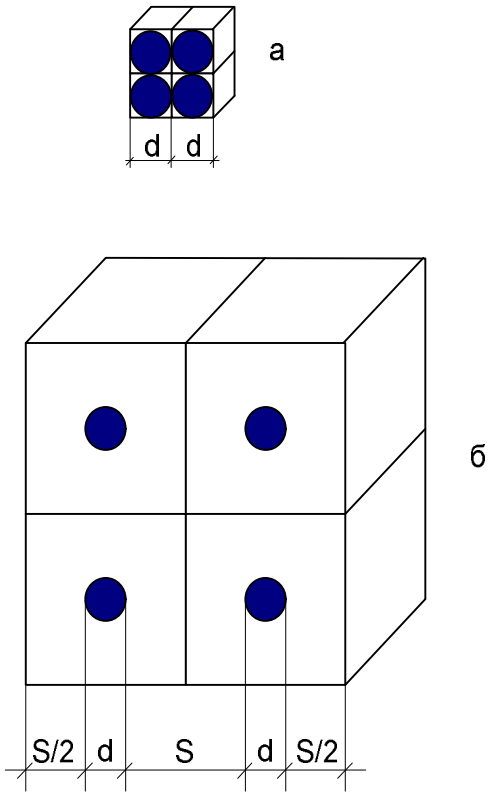


Рисунок 4.2 – Схема расположения частиц катализатора
а – при движении в катализатопроводе;
б – при движении в стояке в присутствии водяного пара, полученного из кислой воды.

Распределительное устройство для сырья по данным фирмы UOP позволяет иметь частицы сырья, подаваемого в стояк катализатора, диаметр которых в среднем составляет 80 микрон. При таком размере частиц сырья расстояние между поверхностями частиц катализатора можно принять ~100 микрон (S = 100 микрон, см. рис. 4.2, б).

При этих данных частица катализатора с водяным паром будет занимать объем куба с ребром равным

$$d + 2 \cdot \left(\frac{S}{2}\right) = 100 + 100 = 200 \text{ микрон}$$

и объем занимаемый частицей катализатора составит

$$VP = 200 \cdot 200 \cdot 200 = 8 \cdot 10^6 \text{ микрон}^3 .$$

Это говорит о том, что плотность потока катализатора надо понизить минимум в 8 раз. В принятых нами условиях плотность потока катализатора, разбавленного полученным водяным паром составит (см. кн. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. – С.10):

$$РК = \frac{1469500 + 12500}{\frac{1469500}{1400} + \frac{12500}{0,711}} = 80 \ кг/м^3$$

где РК – плотность потока катализатора с водяным паром, кг/м^3;
1400 – плотность частиц катализатора, кг/м^3 (см. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – 1973 г. – С.106);
0,711 (PV) – плотность водяного пара, кг/м^3

$$PV = \frac{18}{224} \cdot \frac{273}{273 + 652} \cdot \frac{300}{100} = 0,711 \ кг/м^3$$

где 652 – температура потока катализатора с водным паром, °С;
300 – давление в стояке, кПа.

Такую пониженную плотность потока катализатора в лифр-реакторе создать невозможно, т.к. увеличение подачи водяного пара приводит к значительному увеличению диаметра лифт-реактора, т.е. его надо заменить на реактор, применяемый на установках MSCC. Повышенная плотность потока катализатора в лифт-реакторе (400-500 кг/м^3) не позволяет катализатору проявить в полной мере свою активность и применить его для крекинга тяжелого сырья.

Насыпная плотность катализатора в среднем равна 720 кг/м^3, т.е. подача воды в стояк позволила понизить плотность потока катализатора в $\frac{720}{80} \approx 9$ раз, что обеспечит расстояние между частицами более 100 микрон.

Расчет времени контакта катализатора для нагрева, испарения и перегрева паров сырья до температуры реакции

Время контакта катализатора с сырьем до его входа в реактор определяется по уравнению (см. кн. Гуреев А.А. и др. Производство высокооктановых бензинов. – 1981 г. – С.139):

$$H = \frac{3600 \cdot (GK \cdot CK + GV \cdot CV) \cdot (TC - TR) \cdot R \cdot PG}{3 \cdot A \cdot (GC + GD) \cdot DT} \qquad (2)$$

где H – время контакта, сек;
GK – расход катализатора, кг/ч, GK = 1469000 кг/ч;
TC – температура катализатора, °С, TC = 652°С;
TR – температура сырья, °С, TR = 540°С;
R – средний радиус частиц катализатора, м.;
PG – плотность частиц катализатора, кг/м^3, PG = 1400 кг/м^3;
CK – теплоемкость катализатора, кДж/(кг · °С), СК = 1,68 кДж/(кг °С);
GC – расход сырья, кг/ч, GC = 250000 кг/ч;
DT – среднелогарифметический температурный напор тепловых потоков сырья и катализатора, °С;

GV – расход водяного пара, получаемого при испарении кислой воды, кг/ч, CV = 12500 кг/ч;

GD – расход пара распылителя, кг/ч, GD = 2500 кг/ч;

CV – теплоемкость водяного пара, кДж/(кг · °С), CV = 2,1 кДж/(кг · °С);

A – коэффициент теплоотдачи от катализатора к парам сырья, кДж/(м^2 · ч · °С), A = 1670 кДж/(м^2 · ч · °С).

Температурный напор – ДТ определяется при прямотоке на основе схемы:

Температуры сырья и катализатора выравниваются в пределах 1°С (см. в кн. Гуреева А.А.)

$$ДТ = \frac{462 - 1}{2{,}3 \cdot \lg \frac{4{,}62}{1}} = 75°С.$$

Средний радиус частиц катализатора

Средний радиус частиц определяется на основе гранулометрического анализа катализатора. Для примера возьмем данные фирмы Grace (см. табл.4.3).

Таблица 4.3 – Гранулометрический состав катализатора

Размер частиц (микрон)	Средний диаметр частиц, микрон	Массовая доля
20-40	30	0,12
40-80	60	0,60
80-105	93	0,21
105-150	127	0,07
	ИТОГО	1,00

Средний диаметр частиц катализатора определяется по уравнению (см. кн. Скобло А.И. и др. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – 1982 г. – С.398):

$$d = \frac{1}{\frac{0,12}{30} + \frac{0,6}{60} + \frac{0,21}{93} + \frac{0,07}{127}} = 60 \text{ микрон}$$

Тогда средний радиус частиц катализатора составит 30 микрон или 30 · 10^{-6} м.

В соответствии с уравнением 2 время контакта катализатора с сырьем для его нагрева до температуры реакции составит:

$$H = \frac{3600 \cdot (1469000 \cdot 1,68 + 2,1 \cdot 12500) \cdot (652 - 540) \cdot 30 \cdot 10^{-6} \cdot 1400}{3 \cdot 1670 \cdot (250000 + 2500) \cdot 75} = 0,445 \text{ секунд} =$$
$$= 445 \text{ миллисекунд}$$

Из уравнения 2 видно, что для понижения времени контакта катализатора с сырьем для его нагрева необходимо применять катализатор с пониженной плотностью частиц и теплоемкостью, т.е. частицы катализатора должны иметь больше пор с повышенным их диаметром.

Фирма UOP для расчета теплового баланса применяет катализатор с теплоемкостью 1,68 кДж/(кг · °С) в то время как в России имеется катализатор с теплоемкостью 1,05-1,13 кДж/(кг · °С) (см. кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г. – С.219).

Пониженное время контакта катализатора с сырьем для его нагрева до температуры реакции уменьшает вероятность коксообразования, сохраняет активность катализатора, что в итоге увеличивает выход бензина и снижает выход кокса.

Расчет диаметра стояка катализатора

Диаметр стояка, по которому катализатор поступает в реактор под действием давления в регенераторе и силы тяжести, определяется по уравнению:

$$d = \sqrt{\frac{VK}{0,785 \cdot W}}$$

где VK – объемный расход катализатора, $м^3$/с;
W – скорость потока катализатора, м/с
W = 0,6 м/с (принимается по данным в кн. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – 1973 г. – С.106).

Тогда

$$d = \sqrt{\frac{146900}{3600 \cdot 0{,}785 \cdot 0{,}6 \cdot 720}} = 1{,}1 \text{ м}$$

где 720 – минимальная насыпная плотность катализатора, кг/м^3.

В технологических условиях на катализатор российских фирм указывается, что насыпная плотность катализатора не менее 720 кг/м^3.

При подаче сырья в поток катализатора возникает эрозия стенки. Для исключения эрозии стенки стояка в этом месте стояк покрывают футеровкой толщиной ~100 мм. В связи с этим диаметр стояка принимаем равным 1,3 м.

Диаметр стояка катализатора рассчитывается без учета расходов паров сырья и водяного пара, т.к. они образуются в конце стояка при его соединении с реактором и не создают существенного сопротивления движению потока катализатора.

Расчет первой реакционной зоны реактора

Реакционный объем реактора установки типа MSCC состоит из трех зон, которые отличаются друг от друга своим объемом и скоростью потоков реакционной смеси (см. рис. 1 и 2).

Наличие этих зон объясняется тем, что, во-первых, нижняя часть реактора служит стриппингом для отпарки углеводородов из катализатора, которая требует пониженной скорости потока и, следовательно, более повышенного диаметра реактора. Во-вторых, на выходе реакционной смеси из реактора необходимо обеспечить мгновенное выделение катализатора из реакционной смеси для исключения перекрекинга и перегрузки циклона. Выделение катализатора происходит с применением специального устройства за счет действия центробежных и инерционных сил, которые проявляются при высоких скоростях потока (20-25 м/с), что требует уменьшения диаметра реактора (см. рис. 4.1). Устройство для выделения отработанного катализатора из реакционной смеси устанавливается в верхней части реакционной зоны реактора на трубе (рис. 4.2). Присоединение этой трубы (третья зона реактора) к основной части реактора (первая зона реактора) происходит с применением усеченного кругового конуса (вторая зона реактора), который позволяет избежать застойных зон в реакторе.

В итоге в реакторе создаются три зоны реакции, объем которых составляет в среднем 72,5% для первой зоны, 21% для второй и 6,5% для третьей от общего объема реактора. Эти цифры далее будут применены с некоторой корректировкой для определения глубины крекинга (выхода продуктов) в каждой зоне реактора.

Устройство реактора установки MS CC Мозырского НПЗ приведено на рисунке 4.3.

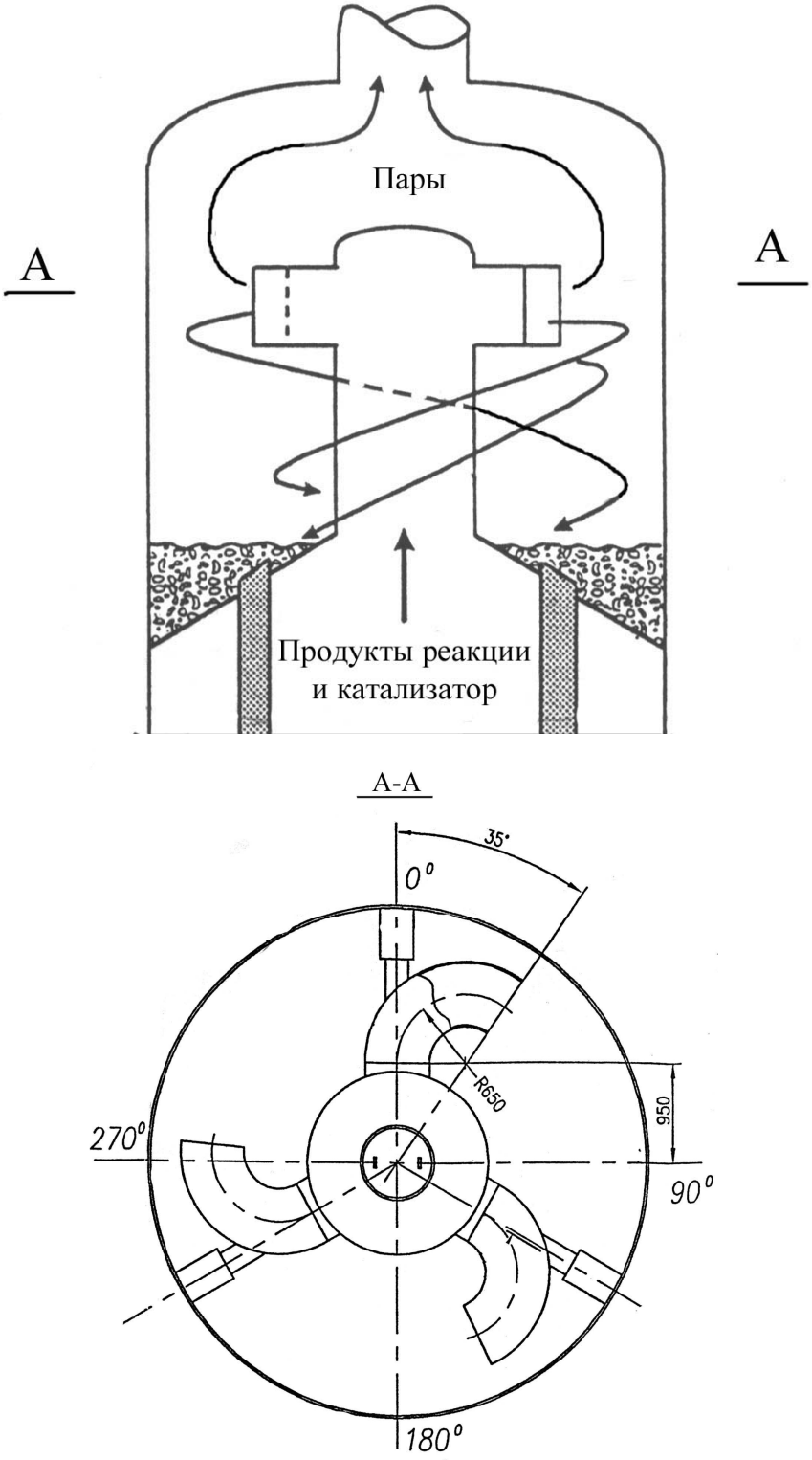


Рисунок 4.2 – Схема вихревой сепарационной системы на выходе продуктов из реакционной зоны реактора

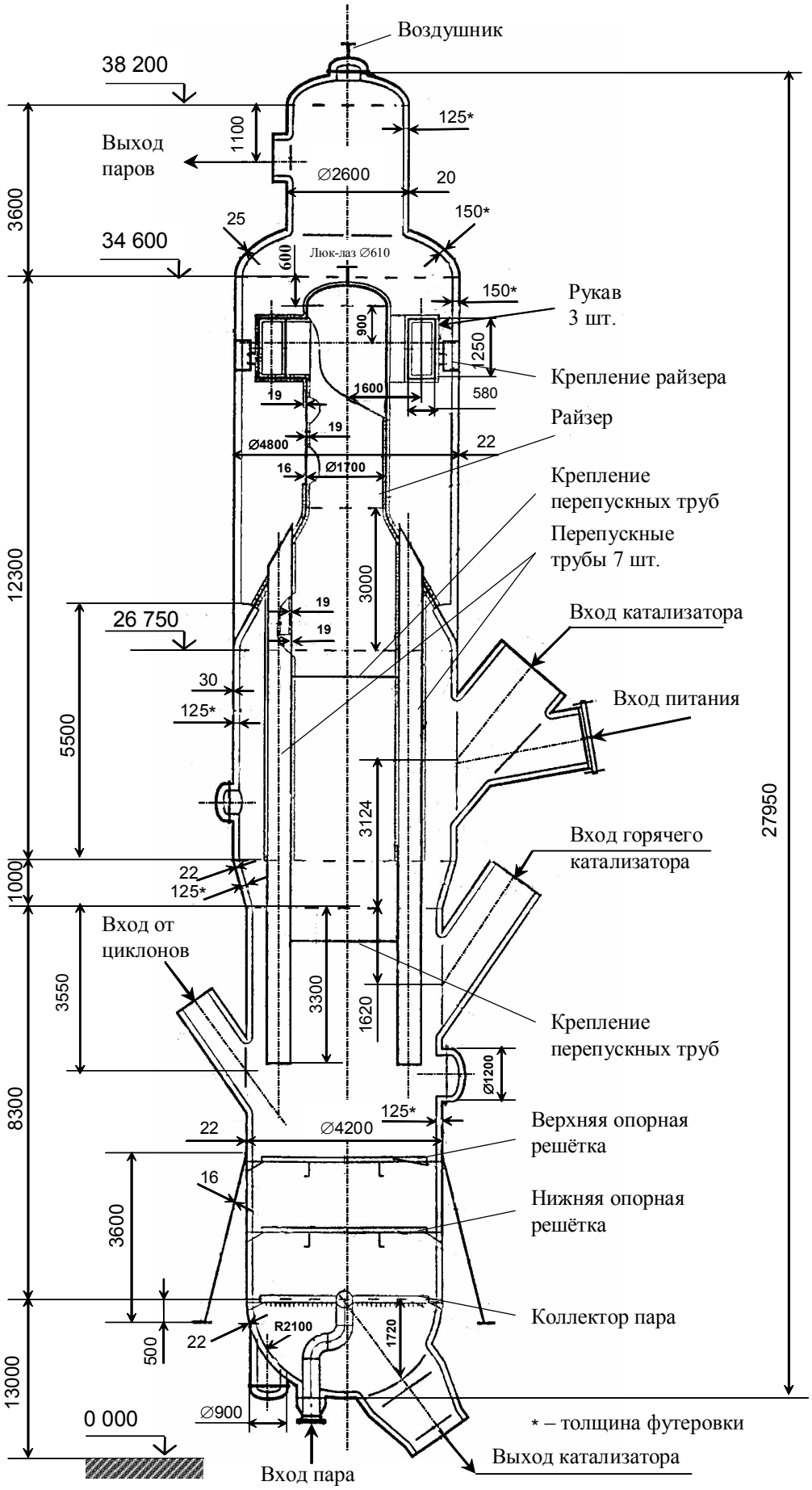


Рисунок 4.3 – Реактор установки MS CC

Выход продуктов процесса каталитического крекинга

Выход продуктов процесса крекинга смеси ГВГО и мазута принимаем по данным фирмы UOP для МНПЗ, который представлен в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Материальный баланс процесса

Потоки	Количество, кг/ч	% масс. на загрузку реактора
Приход		
Сырье – смесь ГВГО с мазутом	250 000	100,00
ИТОГО	250 000	100,00
Расход		
Газ (C_1-C_2)	7 475	2,99
Пропан-пропиленовая фракция	13 500	5,40
Бутан-бутиленовая фракция	23 500	9,40
Бензин	122 000	48,80
Легкий газойль	41 125	16,45
Тяжелый газойль	30 400	12,16
Кокс	12 000	4,80
ИТОГО	250 000	100,00

Для данного материального баланса процесса глубина крекинга составляет

$$ГК = Г + Б + К = 17,79 + 48,80 + 4,80 = 71,60\%,$$

где Г, Б, К – выход газа, бензина и кокса, соответственно, % масс. на сырье.

Состав газообразных фракций

Состав газообразных фракций и выход их компонентов на сырье принимается по данным МНПЗ (см. таблица 4.5).

Свойства жидких продуктов

Бензин

Плотность при 20°С, $\rho_4^{20} = 0,744$

Молярная масса МБ = 103 = 69 + 0,18 · 105°С + 0,0014 · 105^2

при характеризующем факторе (К – фактор)

$$К = 1,216 \cdot \frac{\sqrt[3]{378}}{0,748} = 11,73$$

где 105°С (378 К) – температура выкипания 50% бензина, °С (К);

Таблица 4.5 – Состав газообразных фракций

Компоненты	Выход, % масс. на сырье	Масс. доля компонента во фракции	M_i	$\frac{x_i}{M_i}$	Молярная масса фракции
		Сухой газ			
H_2S	0,19	0,063	34	0,00185	$M_{ср} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{M_i}}$
H_2	0,12	0,041	2	0,02050	
CH_4	1,00	0,334	16	0,02087	
$= C_2$	0,81	0,271	28	0,00968	$M_{ср} = \frac{1}{0,0626}$
C_2	0,81	0,291	30	0,00970	$M_{ср} = 16$
ИТОГО	2,99	1,000	–	0,06260	–
		Пропан-пропиленовая фракция			
$= C_3$	4,5	0,833	42	0,0198	$M_{ср} = \frac{1}{0,0236}$
C_3	0,9	0,167	44	0,0038	$M_{ср} = 42,4$
ИТОГО	5,4	1,000	–	0,0236	–
		Бутан-бутиленовая фракция			
$= i\text{-}C_4$	1,8	0,191	56	0,0034	$M_{ср} = \frac{1}{0,0177}$
C_4	4,9	0,521	56	0,0093	
Бутилены					
$i\text{-}C_4$	2,0	0,213	58	0,0037	$M_{ср} = 56,5$
$n\text{-}C_4$	0,7	0,075	58	0,0013	
ИТОГО	9,4	1,000	–	0,0177	–

0,748 – плотность бензина при 15°С.

0,748 = 0,744 + 0,0042 (см. Гуревич И.Л. ТПНГ. Ч.1, стр.39).

Надо обратить внимание на выход сероводорода и иметь в виду, что выход сероводорода при каталитическом крекинге составляет ~38% от содержания серы в сырье (0,19/0,5), где 0,5 – содержание серы в сырье.

Легкий газойль

Плотность при 20°С $\rho_4^{20} = 0,931$

Плотность при 15°С $\rho_{15}^{15} = 0,931 + 0,00297 = 0,933$

К-фактор $K = 1,216 \cdot \frac{\sqrt[3]{543}}{0,933} = 10,63$

Молярная масса МЛГ = 57 + 0,24 · 207°С + 0,0009 · 270^2 = 187

где 270°С (543 К) – температура выкипания 50% для легкого газойля (см. Гуревич И.Л. ТПНГ. Ч.1, стр.39).

Тяжелый газойль

Плотность при 20°С $\rho_4^{20} = 1{,}02$

Плотность при 15°С $\rho_{15}^{15} = 1{,}02 + 0{,}00257 = 1{,}022$

К-фактор $K = 1{,}216 \cdot \frac{\sqrt[3]{690}}{1{,}022} = 10{,}5$

Молярная масса МТГ = 57 + 0,24 · 417°С + 0,0009 · 417^2 = 313

где 417°С (690 К) – температура выкипания 50% для тяжелого газойля (см. Гуревич И.Л. ТПНГ. Ч.1, стр.39; Manual MSCC. стр.VIII-8).

При расчете тепловых балансов энтальпии газообразных продуктов приняты на основе их молярной массы, т.е. были приняты зависимости энтальпии от температуры для метана, пропана, бутана, которые были установлены при расчете реактора катриформинга. Для паров сырья и жидких продуктов энтальпии определены на основе уравнения Воинова Б.П. (см. Гуревич И.Л. ТПНГ. Ч.1, стр.71).

Уравнения для определения энтальпии продуктов представлены в программе для ЭВМ <PERZONA> .

Расчет первой реакционной зоны реактора

Как уже отмечалось в начале занятия объем первой зоны составляет ~72,5% общего реакционного объема реактора и можно сказать, что в ней будет достигнута глубина крекинга более 72,5% от необходимой (71,6%). Учитывая то, что в первой зоне пары сырья контактируют со свежим (регенерированным) катализатором, а во второй и третьей зонах контакт паров сырья происходит с частично закоксованным катализатором, обладающим меньшей активностью, принимаем, что в первой зоне достигается глубина крекинга на 30% выше чем в других зонах, т.е. 72,5 · 1,3 = 94,2% от общей глубины крекинга.

Следовательно, в первой зоне глубина крекинга составит

71,6 · 0,942 = 67,48%

Для расчета принимаем 67%. Необходимо, чтобы при этой глубине крекинга (67%) средняя температура реакционной смеси была не ниже 520-525°С для получения максимального выхода бензина. Далее эта температура подтверждается расчетом теплового баланса этой зоны (см. табл.3).

<u>Температура выхода реакционной смеси из первой зоны</u>

Эта температура устанавливается на основе теплового баланса для первой зоны реактора (см. табл. 4.6). Принимается, что через первую зону проходит 97% циркулирующего катализатора, т.е.

1469000 · 0,97 = 1425000 кг/ч

где 146900 – масса циркулирующего катализатора, т.е. масса катализатора на выходе из стояка совместно с парами сырья, кг/ч;

3% катализатора осаждается из-за потери скорости его частиц при соприкосновении со стенкой реактора.

Теплота реакции крекинга принята 289 кДж/кг сырья по данным фирмы UOP (см. Manual MSCC, стр.VIII-27).

В первую реакционную зону поступает водяной пар из отпарной зоны реактора в дополнение к водяному пару, полученному из кислой воды (12500 кг/ч) и затраченного на диспергирования сырья (2500 кг/ч). Расход водяного пара, поступающего в первую зону из отпарной принимаем 3 кг/т циркулирующего катализатора или

3* 1469000/1000 = 4407 кг/ч (см. Manual MSCC, стр.III-7)

Общий расход водяного пара в первую зону составляет

12500 + 2500 + 4407 = 19407 кг/ч

Таблица 4.6 – Тепловой баланс первой реакционной зоны реактора

Потоки	Расход, кг/ч	Температура, К	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Вход в 1 зону				
Приход				
Пары сырья	250 000	813 (540°С)	1 580	109 113
Водяной пар	19 407	813	540°С · 2,1	6 113
Катализатор	1 425 000	813	540°С · 1,68	359 100
ИТОГО	1 694 407	–	–	474 935 (een)
Выход из 1 зоны				
Расход				
Сухой газ	0,67 · 7 475 = 5 008	796 (523°С)	1 587	2 208
Пропан-пропиленовая фракция	0,67 · 13 500 = 9 045	796	1 196	3 005
Бутан-бутиленовая фракция	0,67 · 23 500 = 15 745	796	1 372	6 004
Бензин	0,67 · 122 000 = 84 740	796	1 673	37 997
Легкий газойль	0,67 · 41 125 = 27 554	796	1 561	11 945
Тяжелый газойль	0,67 · 30 400 = 20 368	796	1 506	8 523
Непревращенное сырье	(i – 0,67) · 250 000 = 82 500	796 (523°С)	1 577	36 143
Кокс	0,67 · 12 000 = 8 040	796	1,68 · 526°С	1 958
Водяной пар	19 407	796	2,1 · 526°С	5 909
Катализатор	1 425 000	796	1,68 · 526°С	347 130
Тепло реакции	qR	$\frac{289\cdot(250000-82500)}{3600}$		13 400
Потери тепла	приняты (0,2% от een)			950
ИТОГО	1 694 407	796 (523°С)	–	475 220 (SSE)

Расчет температуры реакционной смеси на выходе из первой зоны реактора на основе теплового баланса ведется с применением метода приближения. Работа долгая, рутинная и для ее избежания составлена программа на языке <Паскаль> < PERZONA> (см. Приложение).

В этой программе применен оператор повтора repeat, начиная с температуры 755 К (482°С) с интервалом 0,5 К и условие окончания (until) при равенстве прихода и расхода тепла в первой зоне (SSE > = EEN).

Температуру равную 791 К (523°С) на выходе реакционной смеси из первой зоны можно считать удовлетворительной, хотя по данным фирмы UOP на выходе из третьей зоны реактора для данного сырья показывается температура 800 К (527°С) (см. Manual MSCC фирмы UOP, черт. 02-AL-O, 05-AL-2, 02-AL-3, поток 200 и 199).

Диаметр реактора в первой реакционной зоне

Диаметр реактора для первой зоны определяется по уравнению:

$$dR = \sqrt{\frac{S}{0{,}785}}, \qquad (1)$$

где S – сечение реактора, м^2.

$$S = \frac{V}{W} + SS,$$

где SS – сечение реактора, занятое стояками катализатора, м^2;

V – объемный расход смеси паров сырья водяного пара и катализатора, поступающей в реактор из стояка катализатора, м^3/с;

W – допустимая скорость смеси в переходной зоне от псевдоожиженного слоя до зоны отпарки.

W = 0,6 м/с (принята по данным в кн. Кузнецов А.А. и др. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. – 1974. – С.222, 225; кн. Бондаренко Б.И. Установки каткрекинга. – 1958. – С.150; Суханов В.П. Катпроцессы в нефтепереработке. – 1973. – С.106).

Объемный расход паров сырья, водяного пара и катализатора определяется по формуле:

$$V = \frac{\left[\frac{GK}{PK} + \left(\frac{GC}{MC} + \frac{VП}{18}\right) \cdot \frac{22{,}4 \cdot TE}{273} \cdot \frac{100}{P}\right]}{3600},$$

где GK – расход циркулирующего катализатора, кг/ч;

PK – плотность частиц катализатора, кг, PK = 1400 кг/м^3;

GC – расход паров сырья, кг/ч, GC = 250 000 кг/ч;

МС – молярная масса сырья, МС = 429;

VП – расход водяного пара, кг/ч, VП = 19 407 кг/ч;

ТЕ – температура смеси, поступающей в реактор, К, ТЕ = 813 К = 540°С;

Р – давление в первой зоне, кПа, Р = 300 кПа.

Следовательно,

$$V = \frac{\left[\frac{1469000}{1400} + 22{,}4 \cdot \left(\frac{250000}{429} + \frac{19407}{18}\right) \cdot \frac{TE \cdot 100}{273 \cdot 300}\right]}{3600}$$

$$V = 10{,}55 \ \text{м}^3/\text{с}$$

При этом расходе смеси живое (свободное) сечение реактора для первой зоны должно быть

$$S = \frac{10{,}55}{0{,}6} = 17{,}58 \ \text{м}^2$$

Часть площадки сечения реактора (SS) занята стояками, по которым, выделенный в сепарационном устройстве, закоксованный катализатор поступает в отпарную зону реактора.

Площадь сечения стояков определяется по формуле:

$$SS = \frac{VK}{W},$$

где VK – объемный расход катализатора, проходящего через стояк, м^3/с;

W – скорость движения потока катализатора в стояке, м/с.

Принимаем, что в сепарационном устройстве выделяется 90% катализатора выходящего из реактора, т.е.

1425000 · 0,9 = 1282500 кг/ч (см. табл. 4.6)

W = 0,4 м/с (принимается по данным кн. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. 1973. – С.106)

Тогда

$$SS = \frac{1282500}{3600 \cdot 720 \cdot 0{,}4} = 1{,}42 \ \text{м}^2,$$

где 720 – принятая насыпная плотность катализатора, кг/м^3.

По данным фирмы UOP насыпная плотность может доходить до 880 кг/м^3 (см. Manual MSCC, стр. VI-23).

Следовательно, истинная площадь сечения реактора составляет:

$$SR = S + SS = 17{,}58 + 1{,}42 = 19 \ \text{м}^2$$

Для перетока отработанного катализатора, выделенного из продуктов реакции на их выходе из реактора в сепарационном устройстве принимаем 4 стояка.

Тогда диаметр стояка равен:

$$dS = \sqrt{\frac{1,42}{4 \cdot 0,785}} = 0,67 \text{ м},$$

где 1,42 – сечение четырех стояков, м^2;

4 – количество стояков.

Диаметр реактора в первой реакционной зоне будет равен, в соответствии с уравнением 1:

$$dR = \sqrt{\frac{19}{0,785}} = 4,9 \text{ м}.$$

Объем и высота первой реакционной зоны реактора

Объем реакционной зоны реактора должен обеспечить время контакта паров сырья с катализатором на уровне 5-8 секунд. Объем первой реакционной зоны определяется по уравнению:

$$VZ1 = TR \cdot VC,$$

где VZ1 – объем первой зоны, м^3;

TR – время контакта, секунды; принимаем TR = 5,5 с;

VC – средний объемный расход продуктов через первую зону, м^3/с

$$VC = \frac{(VE + V)}{2},$$

где VE – объемный расход продуктов на выходе из первой зоны, м^3/с;

V – объемный расход продуктов на входе в зону, м^3/с;

$$VE = 22,4 \cdot \frac{TX}{273} \cdot \frac{100}{290} \cdot \sum \frac{G_i}{M_i} + \frac{GK}{1400 \cdot 3600},$$

где TX – температура выхода продуктов из зоны, К; TX = 796 К (см. табл.3);

G_i – выход продуктов крекинга, кг/ч, (см. табл.3);

M_i – молярная масса продуктов крекинга;

290 – давление смеси на выходе из первой зоны, кПа;

1400 – плотность частиц катализатора, кг/м^3;

GK – расход катализатора через зону, кг/ч.

$$VE = 22,4 \cdot \frac{796 \cdot 100}{3600 \cdot 273 \cdot 290} \cdot \left(\frac{5008}{16} + \frac{9045}{42,4} + \frac{15475}{56,5} + \frac{81740}{103} + \frac{27554}{187} + \right.$$

$$\left. + \frac{20368}{313} + \frac{82500}{429} + \frac{19407}{18} \right) + \frac{1425000}{1400 \cdot 3600} = 19,5 \text{ м}^3/\text{с}$$

Следовательно, объем первой реакционной зоны реактора равен:

$$VZ1 = 5,5\text{с} \cdot \frac{(19,5 + 10,55)}{2} = 82,5 \text{ м}^3$$

Высота первой зоны определяется из уравнения:

$$HZ = \frac{VZ1}{S} = \frac{82{,}5\ м^3}{17{,}58\ м^2} = 4{,}69\ м,$$

где S – площадь живого сечения реактора в первой зоне, $м^2$,
S = 17,58 $м^2$ (см. расчет сечения первой зоны).

Итоги расчета первой реакционной зоны реактора:

расход
сырья, кг/ч – 250 000
циркулирующий катализатор, кг/ч – 1 425 000
доля бензина, полученная в
зоне, от его общего выхода – 0,67
температура, °С,
на входе – 540 (813 К);
на выходе – 523 (796 К);
время реакции, с – 5,5;
высота зоны, м – 4,69;
диаметр реактора в первой зоне, м – 4,9;
давление, кПа – 290.

Расчет второй реакционной зоны реактора

Ранее указывалось, что объем второй реакционной зоны составляет ~ 21% от общего объема реактора, т.е. в $72{,}5/21 = 3{,}45$ раза меньше первой зоны.

На этом основании принимаем, что во второй зоне глубина крекинга (С) составляет:

$$C = 67/3{,}45 = 19{,}4\%\ масс.$$

Для расчета принимаем глубину крекинга на выходе из второй зоны:
C2 = 67 + 19,3 = 86,3%

Температура выхода продуктов процесса крекинга из второй реакционной зоны реактора

Эта температура определяется на основе теплового баланса для второй реакционной зоны. Количество тепла, поступающего во вторую зону, берется из теплового баланса первой зоны, т.е. тепло на выходе из первой зоны (вторая часть расчета SSE, см. табл.4.6). Однако из этого количества тепла (SSE) надо отнять тепло реакции QR=13440 кВт и потери тепла 950 кВт, т.к. реакция прошла в первой зоне и потери тепла были в первой реакционной зоне.

Тогда приход тепла на входе во вторую реакционную зону реактора составит

SEN = SSE(1) – QR – SP = 475220 + 13400 + 950 = 460830 кВт (см. табл.3)

Тепловой баланс второй реакционной зоны представлен в таблице 4.7.

Расчет температуры на выходе продуктов из второй зоны представлен на основе программы <PERZONA> (Приложение) при выходе целевых продуктов в этой зоне 0,863 от принятого выхода.

Таблица 4.7 – Тепловой баланс второй реакционной зоны реактора

Потоки	Расход, кг/ч	Температура, К	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Вход во 2 зону				
Приход				
Реакционная смесь	1 694 407	796 (523°С)	-	460 830
ИТОГО	1 694 407	-	-	460 830 (een)
Выход из 2 зоны				
Расход				
Сухой газ	0,863 · 7 475 = 6 450	791,5 (518,5°С)	1 571	2 814
Пропан-пропиленовая фракция	0,863 · 13 500 = 11 650	791,5 (518,5°С)	1 183	3 830
Бутан-бутиленовая фракция	0,863 · 23 500 = 20 280	791,5	1 359	7 654
Бензин	0,863 · 122 000 =105 286	791,5	1 659	48 535
Легкий газойль	0,863 · 41 125 = 35 490	791,5	1 548	15 257
Тяжелый газойль	0,863 · 30 400 = 26 235	791,5	1 494	10 885
Непревращенное сырье	(1-0,863)·250000 =34250	791,5	1 564	14 879
Кокс	0,863 · 12 000 = 10 356	791,5	1,68 · 519°С	2 503
Водяной пар	19 407	791,5	2,1 · 519°С	5 864
Катализатор	1 425 000	791,5	1,68 · 519°С	344 470
Тепло реакции	$QR = \frac{(0,863 - 0,67) \cdot 289 \cdot 250000}{3600}$			3 873
Потери тепла	приняты ~ 0,09% от een			400
ИТОГО	1 694 404	791,5	-	460 967 (SSE)

Результаты расчета:

Температура ГПС на входе во вторую зону ТЕ = 523°С = 796 К

Температура ГПС на выходе из второй зоны ТХ = 518,5°С = 791,5 К

На основе теплового баланса второй реакционной зоны реактора температура (К) реакционной смеси на выходе из этой зоны составляет 791,5 К (518,5°С).

Объемный расход реакционной смеси на выходе из второй зоны

$$V2 = \frac{GK}{3600 \cdot PK} + 22{,}4\frac{TX \cdot 100}{273 \cdot P2 \cdot 3600} \cdot \sum \frac{G_i}{M_i} = \frac{1425000}{3600 \cdot 1400} + 22{,}4\frac{791{,}5 \cdot 100}{273 \cdot 280 \cdot 3600} \times$$

$$\times \left(\frac{6450}{16} + \frac{11650}{42{,}4} + \frac{20280}{56{,}5} + \frac{105286}{103} + \frac{35490}{187} + \frac{26235}{313} + \frac{34250}{429} + \frac{19407}{18} \right) = 22{,}6 \ \text{м}^3/\text{с}$$

где РК – плотность частиц катализатора, кг/м^3; РК = 1400 кг/м^3;

ТХ – температура на выходе из второй зоны, К; ТХ = 791,5 К;

Р2 – давление во второй зоне, кПа; Р2 = 280 кПа;

G_i – количество i-компонента в реакционной смеси, кг/ч; (см. табл.4.7);

M_i – молярная масса i-компонента, кг/кмоль; (см. табл.4.5 и свойства продуктов).

Средний объемный расход компонентов реакционной смеси во второй зоне:

$$VC2 = \frac{VE + V2}{2} = \frac{19{,}5 + 22{,}6}{2} = 21 \ \text{м}^3/\text{с}$$

где VE – объемный расход компонентов на входе во вторую зону, м^3/с; VE = 19,5 м^3/с (см. расчет первой зоны);

V2 – объемный расход компонентов на выходе из второй зоны, м^3/с; V2 = 22,6 м^3/с.

Время контакта (НК) реакционной смеси с катализатором во второй зоне принимается с учетом выхода целевых продуктов в этой зоне по отношению к их выходу в первой зоне:

$$НК = \frac{5{,}5 \cdot (0{,}863 - 0{,}670)}{0{,}67} = 1{,}6 \ \text{с}$$

где 5,5 – время контакта реакционной смеси в первой зоне реактора, с;

0,67; 0,863 – доля выхода целевых продуктов отпринятого (см. табл.4.4, 4.6, 4.7).

Для расчета размеров второй зоны реактора время контакта (НК) принимаем 1,2 с (72 миллисекунд), т.к. во второй зоне крекинг имеет низкую глубину и высокое соотношение катализатор/непревращенное сырье

$\left(\frac{1425000}{82500} \approx 17\right)$, однако активность катализатора ниже, чем в первой зоне, т.к. он содержит кокс, полученный в первой зоне.

При времени контакта 1,2 с объем второй реакционной зоны должен составить:

$VZ2 = VC2 \cdot HK = 21 \cdot 1{,}2 = 25$ м^3

где VC2 – средний объемный расход реакционной смеси, проходящей через вторую зону, м^3/с; VC2 = 21 м^3/с;

НК – время контакта, с; НК = 1,2 с.

Объем второй реакционной зоны – это объем усеченного конуса (VYK), который определяется по уравнению:

$$VYK1 = 0{,}262 \cdot h\,(dr^2 + dr \cdot ds + ds^2) \qquad (2)$$

где h – высота усеченного конуса (высота второй реакционной зоны), м;

dr – диаметр основания усеченного конуса (диаметр реактора в первой реакционной зоне), м; dr = 4,9 м;

ds – диаметр верхнего основания усеченного конуса (диаметр реактора в третьей реакционной зоне), м.

Однако объем усеченного конуса должен быть выше объема определенного по формуле 2, т.к. часть его объема занимают 4 стояка, через которые ссыпается отработанный и выделенный из реакционной смеси в сепарационном устройстве катализатор.

Тогда объем стояков, проходящих через конус, составит:

$VST = 4 \cdot 1{,}5 \cdot 0{,}67^2 \cdot 0{,}785 = 2{,}11$ м^3,

где 4 – количество стояков;

1,5 и 0,67 – высота и диаметр стояка, м.

С учетом объемов второй реакционной зоны и четырех стояков объем усеченного конуса составит:

$VYK1 = 25 + 2{,}11 = 27{,}11$ м^3

По уравнению 2 определяется высота усеченного конуса (высота второй реакционной зоны реактора):

$$h = \frac{3{,}82 \cdot VYK1}{\left(dr^2 + dr \cdot ds + ds^2\right)}$$

Диаметр верхнего основания усеченного конуса определяется из условия, при котором обеспечивается скорость движения реакционной смеси на входе в третью зону реактора (скорость на входе в лифт реактор W2) на уровне 10 м/с (см. Сарданашвили А.Г., Львова А.И. Примеры и задачи по ТПНГ. – М., 1980. – С.169):

$$ds = \sqrt{\frac{V2}{0{,}785 \cdot W2}} = \sqrt{\frac{22{,}6}{0{,}785 \cdot 10}} = 1{,}7 \text{ м}$$

где V2 – объемный расход реакционной смеси на выходе из второй зоны, $м^3/с$;

V2 = 22,6 $м^3/с$;

W2 – принятая скорость движения реакционной смеси на входе в третью зону реактора, м/с; W2 = 10 м/с.

Тогда высота усеченного конуса (высота второй реакционной зоны реактора), составит:

$$h = \frac{3{,}82 \cdot 27{,}71}{\left(4{,}9^2 + 4{,}9 \cdot 1{,}7 + 1{,}7^2\right)} = 2{,}94 \text{ м}$$

Итоги расчета второй реакционной зоны реактора:

Температура, °С	
на входе в зону	523
на выходе из зоны	518,5
Доля бензина от его общего выхода:	
полученная во второй зоне	0,193
на выходе из второй зоны с учетом его получения в первой зоне реактора	0,863
Время реакции, с	1,20
Высота зоны	2,94
Диаметр зоны, м	
в верхней части	1,74
в нижней части	4,90
Объем второй реакционной зоны, $м^3$	27,11
Давление, кПа	280

Расчет третьей реакционной зоны реактора

В третьей реакционной зоне заканчивается процесс крекинга и достигается заданный выход бензина (см. табл.4.5). В этой зоне образуется 13,7% масс. (1-0,863) бензина от его общего выхода (см. табл.4.7).

Температура выхода продуктов процесса крекинга из третьей зоны реактора

Температура выхода продуктов из третьей зоны определяется на основе теплового баланса зоны. Количество тепла, поступающего в третью зону, равно количеству тепла, выходящего из второй реакционной зоны, без тепла реакции и потерь. В третьей зоне принимаем, что потери тепла отсутствуют, т.к. корпус зоны находится внутри осаждающего потока катализатора. Тогда приход тепла в третью зону равен:

een = 460 967 – 3 873 – 400 = 456 694 кВт

Тепловой баланс третьей реакционной зоны представлен в табл.4.8. Тепловой баланс рассчитан с применением ПЭВМ по программе <<trizona>>, которая представлена после табл.5. На основе теплового баланса третьей реакционной зоны получена температура продуктов крекинга на выходе из третьей зоны, т.е. на выходе из реактора, равная 516°С (789 К).

Таблица 4.8 – Тепловой баланс третьей реакционной зоны реактора

Потоки	Расход, кг/ч	Температура, К	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Вход во 3 зону				
Приход				
Реакционная смесь	1 694 404	791,5 (518,5°С)	-	456 694 (een)
ИТОГО	1 694 404	791,5	-	456 694 (een)
Выход из 3 зоны				
Расход				
Сухой газ	7 475	789 (516°С)	1 560	3 240
Пропан-пропиленовая фракция	13 500	789	1 176	4 409
Бутан-бутиленовая фракция	23 500	789	1 350	8 812
Бензин	122 000	789	1 650	55 947
Легкий газойль	41 125	789	1 539	17 585
Тяжелый газойль	30 400	789	1 485	12 546
Кокс	12 000	789	1,68 · 516	2 886
Водяной пар	19 407	789	2,1 · 516	5 835
Катализатор	1 425 000	789	1,68 · 516	342 807
Тепло реакции	$QR = \frac{(1-0{,}863)\cdot 289\cdot 250000}{3600}$			2 780
ИТОГО	1 694 404	789	-	456 820

Итоги расчета:

Температура на входе в третью зону TE = 791,5 К = 518°С
Температура на выходе из третьей зоны TX = 789 К = 516°С

Время контакта в третьей реакционной зоне реактора и ее размеры

Расход реакционной смеси на выходе из третьей зоны.

Для расчета расхода реакционной смеси на выходе из третьей зоны применяются те же уравнения, которые применялись для расчета первой и второй реакционной зон.

Объемный расход реакционной смеси на выходе из третьей реакционной зоны равен:

$$V3 = \frac{1425000}{3600 \cdot 1400} + 22{,}4 \frac{789 \cdot 100}{273 \cdot 270 \cdot 3600} \times$$
$$\times \left(\frac{7475}{16} + \frac{13500}{42{,}4} + \frac{23500}{56{,}5} + \frac{122000}{103} + \frac{41125}{187} + \frac{30400}{313} + \frac{19407}{18} \right) = 25{,}3 \ \text{м}^3/\text{с}$$

Выходы продуктов приняты на основании табл.4.8. Давление в третьей реакционной зоне принято 270 кПа.

Средний объемный расход компонентов в третьей реакционной зоне составляет:

$$VC3 = \frac{22{,}6 + 25{,}3}{2} \approx 24 \ \text{м}^3/\text{с}$$

где 22,6 – объемный расход компонентов на входе в третью реакционную зону, т.е. на выходе из второй зоны, $м^3/с$.

Время контакта (НК3) реакционной смеси с катализатором принимаем в этой зоне с учетом выхода в ней целевых продуктов по отношению к их выходу во второй реакционной зоне:

$$НК3 = \frac{1{,}2 \cdot (1 - 0{,}863)}{0{,}863 - 0{,}67} \approx 0{,}85 \ \text{с} \approx 43 \ \text{милисеконд}$$

где 0,67 и 0,863 – доля выхода целевых продуктов в первой и второй реакционных зонах от общего выхода (см. табл.4.6, 4.8);

1,2 – время контакта во второй реакционной зоне, с.

Учитывая то, что в третьей зоне создается высокое соотношение катализатор/непревращенное сырье, принимается время контакта 0,6 с (36 милисеконд).

Тогда объем третьей реакционной зоны составит:

$VZ3 = VC3 \cdot HK3 = 24 \cdot 0,6 = 14,5$ м^3

Диаметр третьей реакционной зоны равен верхнему диаметру усеченного конуса, объем которого составляет вторую реакционную зону, т.е. d3 = 1,74 м. Следовательно, высота третье реакционной зоны равна:

$$h3 = \frac{V23}{0,785 \cdot d3^2} = \frac{14,5}{0,785 \cdot 1,74^2} \approx 6 \text{ м}$$

Итоги расчета третьей реакционной зоны реактора:

Температура, °С	
на входе в зону	518,5 (791,5 К)
на выходе из зоны	516,5 (789 К)
Выход бензина на сырье, % масс.	48,80
Доля бензина от его общего выхода:	
полученная во третьей зоне	0,137
Время реакции, с	0,85 (43 милисеконд)
Высота зоны, м	6,00
Диаметр зоны, м	1,74
Объем второй реакционной зоны, м^3	14,50
Давление, кПа	270,00

Размер и количество отверстий в сепарационоой системе на выходе из реакционной зоны реактора

Для обеспечения завихрения и, следовательно, сепарационного эффекта, скорость истечения газообразного потока должна быть в пределах 15÷25 м/с (см. А.И.Скобло и др. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – 1982 г. – С.372). Скорость истечения газопродуктовой смеси на выходе из отверстий сепарационного устройства принимается 21 м/с (WS).

Принимается три отверстия. Площадь сечения трех отверстий составляет:

$$FS = \frac{VS}{WS} = \frac{25,3}{21} = 1,2 \text{ м}^2$$

Размер отверстий принимается:

длина – 0,940 м;

ширина – 0,430 м.

Общая площадь сечения одного отверстия:

$SO = 0,94 \cdot 0,43 = 0,4$ м^2.

Высота и диаметр отпарной зоны реактора

Ниже первой реакционной зоны находится отпарная зона. Высота отпарной зоны должна быть такой, при которой

- создается гидравлический затвор, предотвращающий попадание воздуха в реактор из регенератора при аварийных ситуациях;
- обеспечивается скорость движения потока отработанного катализатора в стояк перед регенератором;
- проходит отпарка углеводородов из пор частиц закоксованного катализатора.

Гидравлический затвор должен обеспечить перепад давления на уровне 40 кПа (см. Manual MSCC. – стр.VIII-12, 16). Перепад давления (ΔP) определяется по уравнению:

$$\Delta P = H \cdot PC \qquad (1)$$

где H – высота зоны отпарки, м;

PC – плотность потока катализатора, кг/м^3 (см. Хорошко С.И. Сборник задач. – С.100).

$$PC = \frac{1469000 + 3 \cdot 1469}{\frac{1469000}{1400} + \frac{3 \cdot 1469}{1{,}497}} = 369 \ \text{кг}/\text{м}^3$$

где 1469000 – расход циркулирующего катализатора, кг/ч;

1469 – расход циркулирующего катализатора, тонн/ч;

3 – расход водяного пара на отпарку, кг/тонн (см. Manual MS CC. – стр.V-25);

1,497 – плотность водяного пара, кг/м^3.

Расход водяного пара в стриппинг на отпарку углеводородов из пор катализатора:

$$VSM = \frac{3 \cdot 1469000}{1000} = 4407 \ \text{кг}/\text{ч}$$

Плотность водяного пара, поступающего на отпарку углеводородов:

$$PO = \frac{18}{22{,}4} \cdot \frac{273}{273 + 240} \cdot \frac{350}{100} = 1{,}497 \ \text{кг}/\text{м}^3$$

где 240 – температура водяного пара поступающего на отпарку, °C;

350 – давление внизу отпарной секции (стриппинга) при вводе водяного пара, кПа.

На основе уравнения 1 высота отпарной зоны равна:

$$H = \frac{\Delta P}{PC} = \frac{40000 \ \text{Па}}{369 \ \text{кг}/\text{м}^3} = \frac{40000 \ \text{Н}/\text{м}^2}{9{,}81 \cdot 369 \ \text{Н}/\text{м}^2} = 11{,}1 \ \text{м}$$

Для равномерного распределения водяного пара в потоке катализатора устанавливаются две сетчатые тарелки с размером отверстий от 30×30 до

50×50 мм при расстоянии между тарелками около 1,5 м. Подача водяного пара в стриппинг производится через маточник.

Диаметр отпарной зоны реактора

Диаметр отпарной зоны реактора должен обеспечить скорость потока на уровне 102 000 кг/ч катализатора на 1 м^2 живого сечения отпарной секции, что позволяет иметь высокую степень отпарки углеводородов и пониженный расход водяного пара (см. кн. Бондаренко Б.И. Установки каталитического крекинга. – 1958 г., стр.152). Следовательно, сечение отпарной секции равно:

$$S = \frac{1469000\ \text{кг}/\text{ч} \cdot \text{м}^2}{102000\ \text{кг}/\text{ч}} = 14{,}4\ \text{м}^2$$

откуда диаметр отпарной секции:

$$d = \sqrt{\frac{14{,}4}{0{,}785}} = 4{,}3\ \text{м}.$$

Суммарный тепловой баланс реактора

Суммарный тепловой баланс реактора составляется для проверки температуры реакционной смеси на выходе из третьей реакционной зоны реактора с учетом работы отпарной зоны реактора.

При отпарке углеводородов из пор катализатора водяным паром выделяется тепло (теплота адсорбции). Теплота адсорбции водяного пара принята 3654 кДж/кг водяного пара (см. Б.И.Бондаренко. Установки каткрекинга. – 1958 г., стр.292).

Часть водяного пара адсорбируется в порах катализатора и выносится вместе с ним в регенератор. Количество водяного пара адсорбированного на катализаторе принимаем на уровне 0,25% от массы катализатора, т.е. 1 469 000 кг/ч · 0,0025 = 3 673 кг/ч.

Суммарный тепловой баланс реактора с учетом трех реакционных зон и стриппинга представлен в табл.4.9. Температура ГПС на выходе из реактора, представленная в табл.4.9, рассчитана по программе <<TBRsumarF>> (см. Приложение).

Расхождение между температурой ГПС на выходе из третьей реакционной зоны (температура на выходе из реактора) при позонном расчете теплового баланса реактора и температурой ГПС на выходе из реактора, рассчитанной на основе суммарного теплового баланса реактора составляет ~1,5°С (516-514,5; см. табл.4.8, 4.9), что подтверждает правильность расчетов.

Таблица 4.9 – Суммарный тепловой баланс реактора

Потоки	Расход, кг/ч	Температура, К	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт	Обозначение в программе теплового потока
Приход					
Сырье	250 000	463	400	27 778	qf
Катализатор	1 469 000	943	1,68·(943-273)	459 307	qvk
Кислая вода	12 500	313	4,19·40	582	qvo
Водяной пар в стриппинг	4 407	513	2,1·(513-273)	617	qvw
Водяной пар на распыление сырья	2 500	513	2,1·240	350	qvf
Теплота адсорбции водяного пара в стриппинге	3 673	-	3 654	3 728	qab
ИТОГО	-	-	-	492 362	een
Расход					
Сухой газ	7 475	787,5 (514,5°С)	1 565	3 228	sdg
Пропан-пропиле-новая фракция	13 500	787,5	1 171	4 392	spp
Бутан-бутиленовая фракция	23 500	787,5	1 345	8 777	sbb
Бензин	122 000	787,5	1 646	85 770	sga
Легкий газойль	41 125	787,5	1 534	17 529	slg
Тяжелый газойль	30 400	787,5	1 481	12 506	shg
Кокс	12 000	793 (520°С)	1,68·520	2 912	gko
Водяной пар в продуктах реакции	15 734	787,5 (514,5°С)	2,1·514,5	4 718	sv
Водяной пар, адсорбированный катализатором	3 673	793 (520°С)	2,1·520	1 114	ssv
Катализатор	1 469 000	793 (520°С)	1,68·520	356 477	qgk
Тепло реакции	-	$\frac{289 \cdot 250000}{3600}$		20 069	qr
Потери тепла	-	-	-	4 923	sp
ИТОГО	-			492 417	sse

Результаты расчета:

Температура:

катализатор на входе в стояк реактора 943 К (670°С)

сырья на входе в стояк 463 К (190°С)

выхода ГПС из реактора 787,5 К (514,5°С)

выхода отработанного катализатора 793 (520°С)

Расход сырья в реакторе	250 000 кг/ч
Выход бензина на сырье	48,8% (122 000 кг/ч)
Время контакта сырья с катализатором	7,5 с
Объем реактора	116,6 $м^3$

Количество продуктов, поступающих из реактора в ректификационную колонну при температуре ~515°С = (516 + 514,5)/2, и количество отработанного катализатора, адсорбированного им водяного пара, и кокса при температуре 520°С принимается из суммарного теплового баланса реактора (см. табл.4.9)

5 ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ РАСЧЕТА РЕАКТОРОВ РИФОРМИНГА

Подготовка исходных данных для расчета реакторов установки каталитического риформинга бензина

Первая промышленная установка каталитического риформинга бензиновых фракций на платиновом катализаторе была пущена в эксплуатацию почти 60 лет назад (1948 г. США, установка платформинг фирмы UOP). Эти установки приобрели большое значение в нефтеперерабатывающей промышленности, т.к. позволяли получать из нефти высококачественные бензин, дизельное топливо и реактивное топливо с наименьшими затратами. Установки каталитического риформинга вместе с установками АТ, гидроочистки топлив стали неотъемлемой составной частью НПЗ. Надо сказать, что установки каталитического риформинга задержали развитие процесса каталитического крекинга и гидрокрекинга. Такой НПЗ (АТ + гидроочистка + каталитический риформинг) имел низкую глубину переработки нефти, но это было в те времена экономически выгодно, т.к. росла доля котельного топлива в энергетическом балансе всех стран за счет снижения потребления каменного угля при росте производства электроэнергии и значительном увеличении добычи нефти. Например, СССР увеличил добычу нефти с конца 50^{х} годов со 100 млн. т/год до 640 млн. т/год к концу 60^{х} годов.

Мы полагаем, что студентам Полоцкого государственного университета не придется проводить расчет новых реакторов. Однако в практической деятельности инженера необходимо знать этот расчет и применять его для решения вопросов производства, особенно, если Вы работаете начальником установки, технологом производства, инженером техотдела. Данные, полученные в результате расчета, позволяют проанализировать работу реакторов, сделать выводы и наметить методы улучшения работы реакторов.

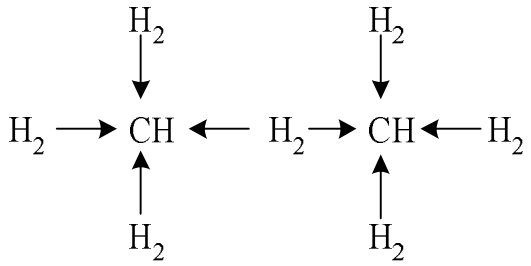
Российская проектная организация "Леннефтехим" имеет программу для ЭВМ расчета реакторов каталитического риформинга и НПЗ может ее приобрести. Эта программа имеет много общего с методикой, изложенной в кн. Кузнецова А.А. и др. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974. – С. 251-288.

Основные реакции

В присутствии платино-реневых катализаторов в процессе каталитического риформинга протекают около 100 различных реакций. Для расчета применяют 4 вида реакций:

- превращение нафтеновых углеводородов в ароматические;
- превращение парафиновых углеводородов в нафтеновые;
- гидрокрекинг нафтенов;
- гидрокрекинг парафинов.

Протекание других реакций условно исключается в связи с их незначительным влиянием на процесс до сохранения активности катализатора. Надо подчеркнуть, что основные реакции могут проходить в присутствии катализатора при данной температуре и в присутствии водорода, который вводится специально в зону реакции для сохранения активности катализатора. Молярное соотношение водород/сырье (H/CH) для этих реакций составляет не менее 4 (4-7), т.е. парциальное давление водорода в реакционной смеси превышает 50% общего давления для предотвращения образования непредельных углеводородов. Это достигается за счет циркуляции ВСГ, которая позволяет блокировать каждую молекулу углеводородов четырьмя и более молекулами водорода.



Для нашего расчета принимаем молярное соотношение $H/CH = 5{,}5$.

Сырье принимается с относительной плотностью $\rho_4^{20} = 0{,}736$ (МНПЗ), для которого молярная масса (будет далее рассчитана) равна 112 кг/кмоль.

Расход 100% H_2 на 1 кмоль сырья составляет:

$$5{,}5 \cdot 22{,}4 = 123 \text{ нм}^3 \text{ H}_2$$

1 кмоль сырья имеет объем:

$$\frac{M_c}{\rho_4^{20}} = \frac{112 \text{ кг}}{736 \text{ кг/м}^3} = 0{,}152 \text{ м}^3,$$

где M_c – молярная масса сырья.

Тогда расход 100% на 1 м^3 сырья составит:

$$\frac{123 \text{ нм}^3 \text{ H}_2}{0{,}152 \text{ м}^3 \text{ сырья}} = 810{,}5 \text{ нм}^3 \text{ H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$$

Принимаем ВСГ с содержанием H_2 80% об. и получаем расход циркулирующего ВСГ

$$\frac{810{,}5}{0{,}8} = 1013 \text{ нм}^3 \text{ H}_2/\text{м}^3 \text{ сырья}$$

Для расчета реактора расход ВСГ (кратность циркуляции) берем

$$n = 1000 \text{ нм}^3 \text{ ВСГ}/\text{м}^3 \text{ сырья}$$

<u>Константы скорости основных реакций</u>

В кн. Кузнецова А.А. Константы определяются на основе графиков, что делает невозможным применение их при расчетах на ЭВМ.

Преобразуем графики в алгебраические уравнения, не основе уравнения Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (1)$$

где E – энергия активации, кДж/кмоль;

R – универсальная газовая постоянная, R = 8,31 кДж/кмоль·К;

T – температура, град. К;

K – константа скорости реакции

$$K = \frac{\text{кмоль}}{\text{час·Па·кг катализатора}} \text{ или } K = \frac{\text{кмоль}}{\text{час·кПа}^2\text{·кг катализатора}}$$

в зависимости от применяемого графика;

K_0 – коэффициент, имеющий размерность константы скорости реакции (K).

В уравнении 1 два неизвестных K_0 и E. Для определения K_0 и E составляется система из двух уравнений, в которых проставляются температуры и константы скоростей реакции, определяемые на основе графиков. Уравнения составляются на практических занятиях, а их решение – домашнее задание.

Вывод уравнения для определения константы скорости реакции превращения нафтеновых углеводородов в ароматические (дегидрирование нафтенов)

Из кн. Кузнецова А.А. (стр.259, рис.3.13 стр.254, 275) находим:

Температура, К	Константа скорости $\frac{\text{кмоль}}{\text{ч·кПа·кг катализатора}}$
803 (530°C)	$314{,}5 \cdot 10^{-6}$
793 (520°C)	$290{,}5 \cdot 10^{-6}$

Тогда

$$\begin{cases} 314{,}5 \cdot 10^{-6} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{8{,}31 \cdot 803}\right) \\ 290{,}5 \cdot 10^{-6} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{8{,}31 \cdot 793}\right) \end{cases}$$

или

$$\begin{cases} 314{,}5\cdot 10^{-6} = K_0\cdot \exp\left(-\dfrac{E}{6673}\right) \\ 290{,}5\cdot 10^{-6} = K_0\cdot \exp\left(-\dfrac{E}{6590}\right) \end{cases}$$

Откуда

$$K_0 = \frac{314{,}5\cdot 10^{-6}}{\exp\left(-\dfrac{E}{6673}\right)}$$

Подставляем K_0 во второе уравнение:

$$290{,}5\cdot 10^{-6} = \frac{314{,}5\cdot 10^{-6}\cdot \exp\left(-\dfrac{E}{6590}\right)}{\exp\left(-\dfrac{E}{6673}\right)}$$

Логарифмируем

$$\ln 290{,}5 - \ln 314{,}5 = \frac{E}{6673} - \frac{E}{6590}$$

6673·6590·(5,67 – 5,75) = 6590·E – 6673·E = -83E

3,517915 = 83E

$$E = 42384 \ {}^{кДж}\!/_{кмоль}$$

и $E/R = \dfrac{42384}{8{,}31} = 5100$

Подставляем E в первое уравнение для определения K_0

$$314{,}5\cdot 10^{-6} = K_0\cdot \exp\left(-\frac{42384{,}5}{6673}\right) = K_0\cdot \exp(-6{,}35)$$

$$K_0 = \frac{314{,}5\cdot 10^{-6}}{\exp(-6{,}35)} = \frac{314{,}5\cdot 10^{-6}}{0{,}001747} = 180048\cdot 10^{-6} = 180\cdot 10^{-3}$$

Таким образом, константа скорости реакции превращенная нафтенов в ароматику определяется по уравнению:

$$K1 = 180048\cdot 10^{-6}\cdot \exp\left(-\frac{5100}{T}\right) \ {}^{кмоль}\!/_{ч\cdot кПа\cdot кг\ кат}$$

Проверка уравнения

К1 при 793 К

$$K1 = 180 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{5100}{793}\right) = 180 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-6{,}43) = 180 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}001612 =$$
$$= 0{,}2902 \cdot 10^{-3} = 290 \cdot 10^{-6}$$

Из графика (рис.3.13) К1 = $290{,}5 \cdot 10^{-6}$, т.е. уравнение можно применять для расчета К1.

Вывод уравнения для определения константы скорости реакции превращения парафиновых углеводородов в нафтеновые

Из кн. Кузнецова А.А. находим (стр.254 рис.3.14, стр.260)

Температура, К	Константа скорости реакции P→N $\text{кмоль}/\text{ч}\cdot\text{кПа}^2\cdot\text{кг катализатора}$
803 (530°С)	$2{,}398 \cdot 10^{-9}$
793 (520°С)	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$

Система уравнений:

$$\begin{cases} 2{,}2 \cdot 10^{-9} = K_0 \cdot \exp\left(-\dfrac{E}{8{,}31 \cdot 793}\right) = K_0 \cdot \exp\left(-\dfrac{E}{6590}\right) \\ 2{,}398 \cdot 10^{-9} = K_0 \cdot \exp\left(-\dfrac{E}{8{,}31 \cdot 803}\right) = K_0 \cdot \exp\left(-\dfrac{E}{6673}\right) \end{cases}$$

Откуда

$$K_0 = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-9}}{\exp\left(-\dfrac{E}{6590}\right)}$$

Подставляем K_0 во второе уравнение

$$2{,}398 \cdot 10^{-9} = \frac{2{,}2 \cdot 10^{-9}}{\exp\left(-\dfrac{E}{6590}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{E}{6673}\right)$$

Логарифмируем

$$\ln 2{,}398 = \ln 2{,}2 + \frac{E}{6590} - \frac{E}{6673}$$

Далее

6590·6673·(ln2,398 – ln2,2) = 6673E – 6590E

43 973 936·(0,8746 – 0,7884) = 83E

$$E = 4790553/83 = 45669 \ \text{кДж}/\text{кмоль}$$

и $E/R = \frac{45669}{8,31} = 5496$

Тогда

$$K_0 = \frac{2,2\cdot10^{-9}}{\exp\left(-\frac{45669}{6590}\right)} = \frac{2,2\cdot10^{-9}}{\exp(-6,93)} = \frac{2,2\cdot10^{-9}}{0,000978} = 2,25\cdot10^{-6}$$

В итоге уравнение для расчета константы скорости реакции превращения парафиновых углеводородов в нафтеновые (К2)

$$K2 = 2,25\cdot10^{-6}\cdot\exp\left(-\frac{45669}{RT}\right) = 2,25\cdot10^{-6}\cdot\exp\left(-\frac{5496}{T}\right) \text{ кмоль}/\text{ч}\cdot\text{кПа}^2\cdot\text{кг кат}$$

Проверка К2 при Т = 803 К

$$K2 = 2,25\cdot10^{-6}\cdot\exp\left(-\frac{5496}{803}\right) = 2,25\cdot10^{-6}\cdot\exp(-6,844) = 2,25\cdot10^{-6}\cdot0,001065 =$$

$$= 2,398\cdot10^{-9} \text{ кмоль}/\text{ч}\cdot\text{кПа}^2\cdot\text{кг кат}$$

На основе графика из кн. Кузнецова А.А. (рис.3.14, стр.254) К2 = $2,398\cdot10^{-9}$, что говорит о правильности уравнения.

Вывод уравнения для определения константы скорости реакции гидрокрекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов

Из книги Кузнецова А.А. находим константы при двух температурах и составляем систему уравнений с двумя неизвестными (стр.257, рис.3.15, стр.261, 276)

Температура, К	Константа скорости реакции гидрокрекинга, кмоль/ч·кг катализатора
793 (520°С)	0,0714
803 (530°С)	0,1000

Система уравнений:

$$\begin{cases} 0,0714 = K_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = K_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{8,31\cdot793}\right) = K_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{6590}\right) \\ 0,1 = K_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = K_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{8,31\cdot803}\right) = K_0\cdot\exp\left(-\frac{E}{6673}\right) \end{cases}$$

Откуда

$$K_0 = \frac{0,1}{\exp\left(-\frac{E}{6673}\right)}$$

Подставляем K_0 во второе уравнение

$$0{,}0714 = \frac{0{,}1 \cdot \exp\left(-\frac{E}{6590}\right)}{\exp\left(-\frac{E}{6673}\right)}$$

Логарифмируем

$$\ln 0{,}0714 = \ln 0{,}1 + \frac{E}{6673} - \frac{E}{6590}$$

Далее

6673·6590·(ln0,0714 – ln0,1) = 6590E – 6673E

43 973 936·(-2,639 + 2,302) = -83E

$$E = 178544 \ \text{кДж}/\text{кмоль}$$

$$E/R = \frac{178544}{8{,}3} = 21485$$

Тогда

$$K_0 = \frac{0{,}1}{\exp\left(-\frac{178544}{6673}\right)} = \frac{0{,}1}{\exp(-26{,}75)} = \frac{0{,}1}{2{,}41 \cdot 10^{-12}} = 4{,}17 \cdot 10^{10} \ \text{кмоль}/\text{ч·кг кат}$$

Тогда уравнение для расчета константы скорости реакции гидрокрекинга парафинов и нафтенов представляет в виде:

$$K3 = 4{,}17 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{21485}{T}\right) \ \text{кмоль}/\text{ч·кг катализатора}$$

Проверка К3 при Т = 803 К

$$K3 = 4{,}17 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{21485}{803}\right) = 4{,}17 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-26{,}75) = 4{,}17 \cdot 10^{10} \cdot 2{,}14 \cdot 10^{-12} = 0{,}1$$

что и было определено из рис.3.15.

Сырье установки катриформинга

Физико-химические свойства сырья принимаем по данным МНПЗ (см. табл.5.2):

плотность сырья $\rho_4^{20} = 0{,}736$

содержание углеводородов, % масс.

ароматических – 8,7

нафтеновых – 31,0

парафиновых – 60,3

Таблица 5.1 – Фракционный состав сырья

Температура отгона, К (°С)				
н.к.	10%	50%	90%	к.к.
357 (84)	372 (96)	392 (119)	428 (155)	450 (177)

Таблица 5.2 – Качество сырья и продуктов установки катриформинга МНПЗ

Показатели	Прямогонный бензин, 62-180°С	Стабильный гидрогенизат	Стабильный катализат
Плотность, ρ_4^{20}	0,736 – 0,742	0,739 – 0,744	0,775 – 0,789
Фракционный состав, °С			
начало кипения	79 – 86	80 – 89	40 – 47
10%	93 – 100	96 – 101	62 – 74
50%	115 – 122	113 – 124	113 – 121
90%	152 – 162	151 – 160	165 – 169
конец кипения	173 – 180	174 – 180	200 – 210
выход, % об.	98	98	98
Химический состав, % масс.			
ароматические углеводороды	7,4 – 9,2	7,8 – 10,1	60,4 – 66,0
нафтеновые углеводороды	33,6 – 38,2	25,4 – 37,0	2,9 – 6,0
парафиновые углеводороды	51,3 – 58,7	55 – 66,5	25,4 – 33,5
непредельные углеводороды	0,2 – 0,25	0,06 – 0,1	1,6 – 2,6
Содержание серы, ppm	220 – 380	0,1 – 0,33	–
Содержание воды, ppm	11 – 65	9,3 – 22	–
Содержание хлора, ppm			
общее	40 – 90	3,2 – 5,3	6,3 – 7,2
неорганический	28 – 79	0,4 – 0,9	0,5 – 1,6
органический	12 – 30	2,9 – 4,6	5,4 – 6,3
Октановое число			
МОЧ	–	–	85,5 – 88,4
ИОЧ	–	–	95,4 – 98,7

В данной методике сырье условно представляется тремя углеводородами (P, N. A). Эти углеводороды определяются на основе молярной массы и химсостава сырья и химического строения углеводорода с учетом среднего содержания атомов углерода (углеродное число) в молекуле усредненного углеводорода. При расчете углеродного числа, на основе которого устанавливается химическая формула углеводорода, получается кубическое уравнение. В кн. Кузнецова А.А. (стр.256) предлагается графический метод его решения.

Это требует много времени. Мы предлагаем программу для ЭВМ на языке Паскаль для расчета углеродного числа.

Известно, что в сырье установки каталитического риформинга могут присутствовать углеводороды с углеродным числом от 6 до 11, что позволяет организовать цикл с применением оператора повтора Repeat с применением условия окончания Until. Условие окончания цикла определяется тогда, когда при определенном углеродном числе с заданной точностью, например 0,01, рассчитываемое значение молярной массы будет ≥ молярной массе сырья.

На языке Паскаль эта программа (cnombr) представлена в Приложении

Вводя в программу вышеприведенные данные, получаются такие результаты расчета:

Молярная масса сырья MC = 111,8 кг/кмоль;

Молярная масса ароматики сырья MA = 105,4 кг/кмоль;

Молярная масса нафтенов сырья MN = 111,4 кг/кмоль;

Молярная масса парафинов сырья MP = 113,4 кг/кмоль;

Углеродное число сырья C = 7,96.

Рассчитываем молярные доли компонентов сырья.

Таблица 5.3 – Молярный состав сырья

Компоненты	Молярная масса, M_i	Содержание в сырье		Количество компонента, кмоль/ч, N_i
		масс. доли, y_i	мол. доли, $y_{M_i} = y_i \frac{MC}{M_i}$	
Ароматика	105,4	0,087	0,092	NA = 98,7
Нафтены	111,4	0,310	0,311	NN = 333,3
Парафины	113,4	0,603	0,597	NP = 640,6
Сумма	–	1,000	1,000	1073

Принимаем производительность установки – 120 т/ч (GC) или $\frac{120000}{736} = 165\ {}^{м^3}/_{ч}$ (VC).

Это ~1 млн. т/год при переработке 7 млн. т нефти/год.

Количество кмоль/час сырья (см. табл.3.2)

$$NC = \frac{120000\ {}^{кг}/_{ч}}{111{,}8\ {}^{кг}/_{кмоль}} = 1073\ {}^{кмоль}/_{ч}$$

Расход ВСГ

$$VH = \frac{G_c \cdot n}{\rho_c} = \frac{120000\ \text{кг}/\text{с} \cdot 1000\ \text{нм}^3/\text{м}^3\ \text{сырья}}{736\ \text{кг}/\text{м}^3} = 163000\ \text{нм}^3/\text{ч}$$

$$\text{или } MG = \frac{163000\ \text{нм}^3/\text{ч}}{22{,}4\ \text{нм}^3/\text{кмоль}} = 7276\ \text{кмоль}/\text{ч}$$

G_c, n и ρ_c – даны ранее.

Состав циркулирующего ВСГ принимается по данным МНПЗ. Расчет количества компонентов ВСГ представляется в табл. 3.4.

Таблица 5.4 – Состав и количество компонентов ВСГ

Компоненты	Молярная масса, M_i	Содержание компонента в ВСГ, мол. доли, y_i	$M_i y_i$	Количество компонента, кмоль/ч, $NK_i = MG \cdot y_i$
H_2	2	0,800	1,6	NH = 5820,9
CH_4	16	0,070	1,12	C1 = 509,4
C_2H_6	30	0,060	1,80	C2 = 436,8
C_3H_8	44	0,045	1,98	C3 = 327,5
C_4H_{10}	58	0,019	1,102	C4 = 137,6
C_5H_{12}	72	0,006	0,432	C5 = 43,8
Сумма	–	1,000	7,03 МВ≈7 кг/кмоль	7276 кмоль/ч

Количество парафиновых углеводородов в циркулирующем газе:

$$NPC = 7276 - 5820{,}9(H_2) = 1456\ \text{кмоль}/\text{ч}$$

Выход ароматических углеводородов зависит от парциального давления компонентов сырьевой смеси.

Принимаем по данным МНПЗ общее давление газосырьевой смеси на входе

в 1ый реактор – 1800 кПа (π)
во 2ой реактор – 1700 кПа;
в 3ий реактор – 1600 кПа.

Расчет парциального давления компонентов газосырьевой смеси (ГСС) на входе в 1ый реактор представлен в табл. 5.5.

Таблица 5.5 – Парциальное давление компонентов ГСС на входе в 1ый реактор

Компонент	Количество, кмоль/ч, NK_i	Содержание компонента, $yK_i = \frac{NK_i}{\sum NK_i}$, мол. доли	Парциальное давление, кПа, $PP_i = \pi \cdot yK_i = 1800 \cdot yK_i$
Ароматика (NA)	98,7	0,0118	21,24
Нафтены (NN)	333,7	0,0400	72,00
Парафины сырья (NP)	640,6	0,0767	138,06
H_2 (PH2)	5820,9	0,6971	1254,78 (69,7%)
Парафины ВСГ (NPC)	1456,0	0,1744	313,92
ИТОГО	8350	1,000	1800 кПа

Молярное соотношение водород/углеводороды сырья (H/CH) равно $5{,}42 = \frac{5820{,}9 \ \text{кмоль}/\text{ч}}{1073 \ \text{кмоль}/\text{ч}}$, которое можно считать удовлетворительным. При этом соотношении установка катриформинга имела пробег без регенерации катализатора более 2^{х} лет. Ранее было рассчитано соотношение H/CH = 5,5, расхождение допустимо. Принимаем среднюю объемную скорость подачи сырья в реакторы W = 1,112^{-1} (по данным МНПЗ). Тогда объем катализатора в 3^{х} реакторах составит:

$$WK = \frac{VC}{W} = \frac{165 \ \text{м}^3/\text{ч}}{1{,}112^{-1}} = 146 \ \text{м}^3$$

где VC – объемный расход сырья, определен ранее, м^3/ч.

Масса катализатора в 3^{х} реакторах

МК = 146 м^3 · 660 кг/м^3 = 96360 кг

где 660 кг/м^3 – насыпная плотность катализатора.

Принимаем распределение катализатора между реакторами по данным МНПЗ в соотношении 1:2,9:7,3. Тогда количество катализатора в каждом реакторе принимает значения, представленное в табл. 5.6.

Таблица 5.6 – Распределение катализатора по реакторам

Номер реактора	Количество катализатора	
	объем, м^3, VK_i	масса, кг, GK_i
1	1300 (VK1)	8610 (GK1)
2	38,00 (VK2)	24950 (GK2)
3	95 (VK3)	62800 (GK3)
ИТОГО	146	96360

Вывод уравнений для расчета энтальпии углеводородов на основе табличных данных

Для расчета теплового баланса необходимо знать энтальпию компонентов газосырьевой смеси и газопродуктовой. В кн. Кузнецова А.А. приводятся значения энтальпии компонентов при разных температурах в виде таблиц, что затрудняет их применение при составлении программы расчета на ЭВМ.

Энтальпия газов зависит от температуры и давления и в общем виде представляется уравнением:

$$q = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \text{ кДж/кг} \qquad (2)$$

где A, B, C – коэффициенты;

q – энтальпия, кДж/кг;

T – температура в К.

В кн. Кузнецова А.А. утверждается, что поправку на давление можно не учитывать, потому что эта поправка не имеет практического значения, т.к. с ее применением разность тепла на входе и выходе из реактора значительно меньше потерь тепла.

В уравнении 2 коэффициенты A, B, C можно определить для определенного углеводорода и водорода если известна энтальпия этого компонента при 3^x температурах. Эти энтальпии можно взять из таблиц в кн. Кузнецова А.А. Для примера составим уравнение для определения энтальпии ЭТАНА. Составление уравнений для других компонентов смеси выдается в качестве домашнего задания. Петров А.Б. составляет уравнение для расчета энтальпии водорода, Сидоров А.С. – метана и т.д.

На основе таблиц 3.37, 3.40; стр.266, 268 в кн. Кузнецова А.А. определяется энтальпия этана при 3^x температурах

$$q_{C2}^{530} = 1434 \ {}^{\text{кДж}}\!/_{\text{кг}} \ (530°\text{C},\ 803\ \text{К})$$

$$q_{C2}^{470} = 1223 \ {}^{\text{кДж}}\!/_{\text{кг}} \ (470°\text{C},\ 743\ \text{К})$$

$$q_{C2}^{440} = 1120 \ {}^{\text{кДж}}\!/_{\text{кг}} \ (440°\text{C},\ 713\ \text{К})$$

Составляется система уравнений с 3-мя неизвестными:

$$\begin{cases} 1120 = A + B \cdot 713 + C \cdot 713^2 \\ 1223 = A + B \cdot 743 + C \cdot 743^2 \\ 1434 = A + B \cdot 803 + C \cdot 803^2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 1120 = A + 713 \cdot B + 508369 \cdot C \\ 1223 = A + 743 \cdot B + 552049 \cdot C \\ 1434 = A + 803 \cdot B + 644809 \cdot C \end{cases} \qquad (3)$$

$$\begin{cases} 1223 = A + 743 \cdot B + 552049 \cdot C \\ 1120 = A + 713 \cdot B + 508369 \cdot C \end{cases}$$

$$103 = 30 \cdot B + 436803 \cdot C$$

$$B = \frac{-43680 \cdot C + 103}{30} \qquad (4)$$

$$\begin{cases} 1434 = A + 803 \cdot B + 644809 \cdot C \\ 1223 = A + 743 \cdot B + 552049 \cdot C \end{cases}$$

$$211 = 60 \cdot B + 92760 \cdot C$$

$$B = \frac{211 - 92760 \cdot C}{60}$$

Тогда

$$\begin{cases} B = \frac{211 - 92760 \cdot C}{60} \\ B = \frac{-43680 \cdot C + 103}{30} \end{cases}$$

$$0 = \frac{211 - 92760 \cdot C}{60} - \frac{-43680 \cdot C + 103}{30} = 3{,}52 - 1546 \cdot C = 3{,}43 + 1456 \cdot C = 0{,}09 - 90 \cdot C$$

$$C = \frac{0{,}09}{90} = 0{,}001$$

Далее определяется коэффициент B из уравнения 4

$$B = \frac{-43680 \cdot 0{,}001 + 103}{30} = \frac{103 - 43{,}68}{30} = 1{,}98$$

Коэффициент A определяется из уравнения 3 системы уравнений с 3-мя неизвестными:

1434 = A + 803·1,98 + 664809·0,001

Откуда

A = 1434 – 1588 – 664,81 = -799

Таким образом энтальпию этана в интервале температур 713-803 К можно определить по уравнению:

$$q_{C2} = -799 + 1{,}98 \cdot T + 0{,}001 \cdot T^2 \ \text{кДж}/\text{кг}$$

Проверка энтальпии этапа при 743 К (440°С) с применением уравнения:

$$q_{C2}^{713} = -799 + 1{,}98 \cdot 713 + 0{,}001 \cdot 713^2 = -799 + 1411 + 508{,}4 = 1120 \ \text{кДж}/\text{кг}$$

по таблице 3.40 стр.268 в книге Кузнецова А.А.

$q_{C2}^{713} = 1120\ {}^{кДж}/_{кг}$, т.е. уравнение справедливо.

Расчет материального и теплового балансов первого реактора установки каталитического риформинга

Расчет балансов первого реактора основан на данных ранее проведенных занятиях.

Расчет количества нафтенов, превращенных в ароматику.

Доля нафтенов, подвергнутых ароматизации (см. кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г. – С.253, 260):

$$NN1 = \left(K1 \times PPN - \frac{K1}{KP1} PPA \times PPH^3 \right) \frac{GK1}{NC}$$

где К1 – константа скорости реакции ароматизации нафтенов, ${}^{кмоль}/_{ч \cdot кПа \cdot кг\ кат.}$;

PPN, PPA, PPH – парциальные, давления нафтенов, ароматики и водородов, соответственно, кПа (см. таблица 5.4);

PPN = 72 кПа; PPA = 21,24 кПа; PPH = 1254,8 кПа

GK1 – количество катализатора в первом реакторе, кг;

GK1 = 8610 кг (см. таблица 3.5)

NC – количество сырья, поступающего в реактор, кмоль/ч;

NC = 1073 кмоль/ч (определено ранее)

KP1 – константа химического равновесия (см. стр.254 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.)

$$K1 = 180 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(-\frac{5100}{769} \right) = 237{,}6 \cdot 10^{-6}\ {}^{кмоль}/_{ч \cdot кПа \cdot кг\ кат.}$$

(см. уравнение для К1)

$$KP1 = 9{,}83^3 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(46{,}15 - \frac{21600}{769} \right) = 3{,}63 \cdot 10^{11}\ кПа^3$$

(см. стр.254 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.)

Тогда

$$NN1 = \left(237{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 72 - \frac{237{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 21{,}24 \cdot 1254{,}5^3}{3{,}63 \cdot 10^{11}} \right) \frac{8610}{1073} = 0{,}136$$

Количество нафтенов, оставшихся после реакции:

$$NNA1 = (yMN - NN1) \cdot NC = (0{,}311 - 0{,}136) \cdot 1073 = 187\ {}^{кмоль}/_{ч}$$

где yMN – молярная доля нафтенов в сырье (см. табл. 5.2).

Количество нафтенов превращенных в ароматику

$$NCA = 333{,}3 - 187 = 146{,}3 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

(табл. 5.2)

где 333,3 – количество нафтенов в сырье, кмоль/ч.

Увеличение количества нафтенов в результате превращения парафинов.

Используем уравнение 6 стр.253 и 261 из кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.

$$NP = \left(K2 \times PPN \times PPH - \frac{K2 \times PPP}{KP2}\right)\frac{GK1}{NC},$$

где К2 – константа скорости реакции превращения парафинов в нафтены, $\text{кмоль}/\text{ч}\cdot\text{кПа}^2\cdot\text{кг кат.}$;

КР2 – константа равновесия, кПа^{-1};

PPN, PPH, PPP – парциальные давления нафтенов, водорода и парафинов соответственно, кПа (определено ранее, см. табл. 5.6);

GK1 – масса катализатора в первом реакторе (см. табл. 5.5);

NC – расход сырья, кмоль/ч (определено ранее, см. табл. 5.2);

NP – молярная доля превращения парафинов;

$$K2 = 2{,}25\cdot10^{-6}\cdot\exp\left(-\frac{5496}{769}\right) = 1{,}77\cdot10^{-9} \ \text{кмоль}/\text{ч}\cdot\text{кПа}\cdot\text{кг кат.},$$

где 796 – температура на входе в реактор, °К

(уравнение для К2 см. подготовка данных)

$$KP2 = \frac{1}{98{,}1}\cdot\exp\left(\frac{4450}{769} - 7{,}12\right) = 2{,}67\cdot10^{-3} \ \frac{1}{\text{кПа}}$$

где 796 – температура на входе в реактор, °К

(уравнение см. стр.254 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.)

$$NP = \left(1{,}77\cdot10^{-9}\cdot72\cdot1254{,}78 - \frac{1{,}77\cdot10^{-9}\cdot138{,}06}{2{,}67\cdot10^{-3}}\right)\frac{8610}{1073} = 0{,}00547$$

Количество нафтенов после первой и второй реакций:

$$N12 = (yMN - NN1 + NP)NC = (0{,}311 - 0{,}136 + 0{,}00547)1073 = 192 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

где yMN – молярная доля нафтенов в сырье;

NN1 – доля нафтенов подвергнутых ароматизации (см. выше);

NC – количество сырья, кмоль/ч

(см. стр.261 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.)

Количество парафинов, превращенных в нафтены:

DCN = N12 – NNA1 = 192 – 187 = 5 кмоль/ч

Доля нафтенов подвергнутых гидрокрекингу (см. стр. 253 ур.7, стр.261 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.):

$$NN13 = K3\frac{PPN}{P1}\cdot\frac{GK1}{NC} = 0{,}0309 \times 72 \times \frac{8610}{1073} = 0{,}00991$$

где К3 – константа скорости реакции гидрокрекинга;

PPN – парциальное давление нафтенов, кПа;

P1 – давление в первом реакторе, кПа;

GK1 – масса катализатора в первом реакторе, кг;

NC – расход сырья, кмоль/ч.

$$K3 = 4{,}17\cdot10^{10} \times \exp\left(-\frac{21485}{769}\right) = 0{,}0309 \ \text{кмоль}/\text{ч}\cdot\text{кг кат}$$

(См. ранее проведенные расчеты).

Остаток нафтенов после трех реакций:

$$N13 = (yMN - NN1 + NP - NN13)NC = (0{,}311 - 0{,}136 + 0{,}00547 - 0{,}00991)1073 =$$

$$= 182 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

(обозначения и их значения уже приведены выше).

Количество нафтенов, подвергнутых гидрокрекингу:

$$NHC = N12 - N13 = 192 - 182 = 10 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

(см. обозначения и их значения уже приведенные в данном расчете).

Количество парафинов, подвергнутых гидрокрекингу.

Доля парафинов подвергнутых гидрокрекингу:

$$NN14 = K3\frac{PPN}{P1}\cdot\frac{GK1}{NC} = 0{,}0309 \times \frac{138}{1800} \times \frac{8610}{1073} = 0{,}019$$

Значения К3, PPP, P1, GK1, NC – приведены ранее в данном расчете.

Количество парафинов сырья, оставшихся после реакции их гидрокрекинга:

$$OP14 = (yMO - NP14)NC = (0{,}547 - 0{,}019)1073 = 620 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

где yMO – молярная доля парафинов в сырье (см. молярный состав приведенный ранее).

Количество парафинов, подвергнутых гидрокрекингу и превращенных в газ:

$$NPH1 = NP - OP14 = 640{,}6 - 620 = 20{,}6 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

где 640,6 – количество парафинов в исходном сырье, кмоль/ч (см. табл.5.2).

Ранее определено количество углеводородов, подвергнутых гидрокрекингу:

нафтенов – 10 кмоль/ ч (NHC);

парафинов – 20,6 кмоль/ч (NPH1).

Реакция проходит с одинаковой, равной вероятностью образования кадого компонента от C_1 до C_5, т.е.:

$$C_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12}.$$

С учетом этой вероятности выход газообразных углеводородов составит:

$$(10+20{,}6)\frac{8}{15}(C_1+C_2+C_3+C_4+C_5)=16{,}32 \ \text{кмоль}/\text{ч}$$

где 15 – сумма углеродных атомов в смеси C_1 – C_5.

На основе приведенных состава газосырьевой смеси и химических реакций составляется материальный баланс первого реактора (табл. 5.7).

Таблица 5.7 – Материальный баланс первого реактора

Компонент	Приход			Расход		
	M_i	кмоль/ч	кг/ч	M_i	кмоль/ч	кг/ч
Ароматика	105,4	98,7	10403	102	98,7 + 146,7 = 245,4	25030
Нафтены	111,4	333,7	37174	108	333,7–146,7+5–10=182	19656
Парафины	113,4	640,6	72644	110	640,6 – 5 – 20 = 615,6	67716
Сумма		1073	120221		1043	112402
Циркулирующий ВСГ						
H_2	2	5820	11640	2	$5820+146{,}7\cdot3+5-10\frac{8}{3}-20\frac{8-3}{3}=6205$	12410
CH_4	16	509,4	8150	16	509,4 + 16,32 = 525,72	8411
C_2H_6	30	436,8	13104	30	436,8 + 16,32 = 453	13590
C_3H_8	44	327,5	14410	44	327,5 + 16,32 = 344	15136
C_4H_{10}	58	137,6	7980	58	137,6 + 16,32 = 154	8932
C_5H_{12}	72	43,8	3154	72	43,8 + 16,32 = 60	4320
Сумма	–	7276	58438	–	7742	62799
ИТОГО	–	8350	178659	–	8785	175201

Дебаланс составляет менее 2% масс, что можно считать удовлетворительным, т.к. состав сырья и уравнения, применяемые для расчета определяются с погрешностью около 2%.

Молярная масса ароматики, нафтенов и парафинов на выходе из реактора 1 определена на основе нижеприведенных расчетов.

Расчет молярной массы ВСГ на выходе из реактора представлен в табл.5.8 с учетом данных табл.5.7.

Таблица 5.8 – Молярная масса обогащенного ВСГ на выходе из реактора 1

Компоненты	Молярная масса, M_i	Количество, кмоль/ч, N_i	Молярная доля, $y_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$	$M_i \times y_i$
H_2	2	6205	0,8014	1,603
CH_4	16	525,72	0,0679	1,086
C_2H_6	30	453,0	0,0585	1,755
C_3H_8	44	344,0	0,0444	1,953
C_4H_{10}	58	154,0	0,0198	1,148
C_5H_{12}	72	60	0,0077	0,554
ИТОГО	–	7742	1,000	≈8,10 кмоль/кг

Количество обогащенного ВСГ на выходе из первого реактора:

GHC = 7742·8,1 = 62710 кг/ч

Количество углеводородов (C_5^+) на выходе из первого реактора:

GCE = 175·201 – 62710 = 112491 кг/ч

Углеродное число смеси (С) этих углеводородов находится из уравнения (см. стр.264 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.):

112491 = 245,4(14·C – 6) + 182·14·C + 615,6(14·C + 2).

где 245,4; 182; 615,6 – количество ароматики, нафтенов и парафинов на выходе из первого реактора, кмоль/ч (см. табл.3.7).

Решаем это уравнение относительно С

тогда С = 7,68.

Для расчета молярной массы углеводородов на выходе из первого реактора принимаем С = 7,7. Это значение С существенно не отличается от значения С, определенного для сырья (С = 8).

Тогда молярная масса углеводородов смеси на выходе из первого реактора составит для:

ароматики MA = 14·C – 6 = 14·7,7 – 6 = 102;

нафтенов MN = 14·C = 14·7,7 = 108;

парафинов MP = 14·C + 2 = 14·7,7 + 2 = 110.

(см. стр.265 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.)

Значения молярной массы этих углеводородов представлены в табл.3.7. Из нее видно, что в первом реакторе получено ароматики 25030 – 10403 = 14627 кг/ч и 100% водорода 12410 – 11640 = 770 кг/ч или $\frac{770 \times 100}{120221} = 0{,}64\%$ масс.

на сырье, или $(6205-5820)\ {}^{\text{кмоль}}\!/_{\text{ч}} \times \dfrac{22{,}4\ {}^{\text{нм}^3}\!/_{\text{кмоль}}}{165\ {}^{\text{м}^3}\!/_{\text{ч}}} = 52\ {}^{\text{нм}^3}\!/_{\text{м}^3}$ сырья, что можно считать удовлетворительным выходом ароматики и 100% водорода после первого реактора.

На установках катриформинга с движущимся слоем катализатора и непрерывной регенерацией катализатора, работающих при понижении давления с тремя реакторами выход 100% водорода достигает 200 нм^3/м^3 сырья.

Далее составляется тепловой баланс первого реактора, который необходим для определения температуры газопродуктовой смеси (ГПС) на выходе из реактора и для дальнейшего расчета тепловой мощности печи перед входом ГПС во второй реактор.

Уравнение теплового баланса первого реактора (см. стр.265 в кн. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. 1974 г.):

ES = ER + DS + ED кВт

где ES – приход тепла в первый реактор с сырьем и ВСГ, кВт;

ER – расход тепла на реакции, кВт;

ED – потери тепла в окружающую среду, кВт.

Расход тепла на реакции. Тепловой эффект ароматизации нафтенов: DN = –214347 кДж/кмоль (см. Смидович Е.В. ТПНГ. Ч.2 1980 г. и Корж А.Ф. Методические указания по ТПНГ. Технологический расчет реакторов процесса катриформинга, стр.7).

Тепловой эффект превращения парафинов в нафтены: DP = –41870 кДж/кмоль.

Тепловой эффект реакции гидрокрекинга парафинов и нафтенов:

HD = +56106 кДж/кмоль.

Тогда расход тепла на реакции в первом реакторе составит:

$$\text{ES} = \frac{[146{,}7 \times 214348 + 5 \times 41870 - (10 + 20{,}6)56106]}{3600} = 8316\ \text{кВт}$$

где 146,7 – количество нафтенов, превращены в ароматику, кмоль/ч;

5 – количество парафинов, превращенных в нафтены, кмоль/ч;

10 + 20,6 – количество парафинов и нафтенов, подвергнутых гидрокрекингу, кмоль/ч.

(см. приведенный расчет и табл.3.7)

Потери тепла в окружающую среду принимаются равными 1% от прихода тепла в первый реактор, т.е. ED = 0,01·ES.

Для расчета энтальпии компонентов ГСС и ГПС применены ранее выведенные уравнения.

Расчет теплового баланса требует много времени, это рутинная работа, которая не повышает уровень знаний студента. В связи с этим составлена программа для ПЭВМ на языке Паскаль <TWIHODAR1>, которая представлена в приложении.

При применении данной программы для другой производительности и другого сырья программу надо скорректировать, т.е. поставить соответствующие количества компонентов перед их энтальпией и теплоту реакции ER, согласно материального баланса.

На основе этого примера рассчитана температура выхода ГПС, которая равна 711,7°К при температуре входа в реактор 769°К, т.е. перепад температур в реакторе составляет 769 – 712 = 57°К, что является удовлетворительным, т.к. при температуре ниже 440°С (713°К) скорость реакций резко падает (см. Смидович Е.В. ТПНГ. Ч.2. 1980 г.).

Результаты расчета по программе <TWIHODAR1> позволяют составить таблицу теплового баланса первого реактора (см. табл.5.9).

Таблица 5.9 – Тепловой баланс первого реактора

Потоки	Температура, °К	Количество, кг/ч	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Приход				
Тепло сырья и ВСГ	769	178659	2790	138460
Расход				
Тепло реакций	–	–	250	8316
Тепло ГПС на выходе	712	175200	2647	128812
Потери тепла	принимаются		–	1384
Сумма	–	175200	–	138513

Расхождения в приходе и расходе тепла допустимы, т.к. расчет сделан на определенной температуре с точностью 0,3°К (см. программу).

На установке катриформинга с движущимся слоем катализатора и непрерывной его регенерацией можно температуру на входе в реактор повысить до 530°С, что позволит уменьшить давление и загрузку катализатора в реактор и существенно увеличить выход ароматики.

Расчет мольной доли превращения нафтеновых углеводородов в ароматические в реакторе каталитического риформинга с учетом падения температуры по высоте слоя катализатора.

При превращении нафтенов в ароматику на платинорениевом катализаторе происходит значительное поглощение тепла и это приводит к падению температуры в слое катализатора. При уменьшении температуры скорость реакции падает, что уменьшает долю нафтенов сырья, подвергающихся ароматизации. Кроме того, она падает из-за повышения парциального давления водорода и ароматики и снижения его для нафтенов, что видно из уравнения:

$$-\frac{dN}{dV} = K \cdot PN - \frac{K}{KP} \cdot PA \cdot PH^3 \qquad (5)$$

где dN – количество нафтенов, подвергнутых ароматизации, кмоль/ч;

dV – количество катализатора, $\frac{\text{кг катлизатора}}{\text{кмоль / ч.сырья}}$;

К – константа скорости реакции ароматизации нафтенов, кмоль/ч×кПа×кг катал.;

PN, PA, PH – парциальное давление нафтенов, ароматики и водорода, соответственно, кПа;

KP – константа равновесия, кПа^3.

(см. в кн. Кузнецова А.А. Расчеты ПиА НПП, стр. 253)

Выше был приведен расчет материального баланса при температуре входа (t = 496°C) ГСС в реактор, без учета ее снижения в процессе протекания химических превращений.

Далее будет приведен пример расчета доли ароматизации нафтеновых углеводородов с учетом уменьшения температуры по ходу движения ГСС в реакторе.

Мольные доли нафтеновых углеводородов, подвергнутых ароматизации, представленные в таблице 5.10, рассчитаны на основе данных Мозырского НПЗ:

- производительность установки 120 т/ч или 1073 кмоль/час;
- количество катализатора RG-582 фирмы "Прокатализ" (Франция) в реакторе 8610 кг (насыпная плотность 666 кг/м^3);
- давление в реакторе – 1800 кПа;
- парциальное давление:

а) водорода на входе в реактор – 1254 кПа;

б) нафтенов – 72 кПа;

в) ароматики – 21,2 кПа;

г)парафинов – 138 кПа;

Содержание в сырье, мол. доли:

- нафтенов – 0,311;
- ароматики – 0,092;
- парафинов – 0,597.

Мольная доля нафтенов, подвергающихся ароматизации, зависит не только от температуры, но и от производительности установки, и количества катализатора в реакторе, что видно из уравнения 5.

Для установления зависимости молярной доли ароматизации нафтенов сырья от падения температуры по ходу движения ГСС в реакторе условно разобьем слой катализатора в реакторе на 3 зоны. Мы уже представляем, что молярная доля ароматизации нафтенов уменьшается и, следовательно температура выхода ГСС из реактора будет выше ранее рассчитанной (713°К или 440°С).

Таблица 5.10 – Зависимость константы скорости реакции ароматизации нафтенов и их молярной доли, подвергнутой ароматизации, от температуры.

Температура		Константа скорости реакции ароматизации нафтенов, кмоль/	Мольная доля нафтенов, подвергнутых ароматизации
°К	°С		
803	530	0,000314	0,1813
798	525	0,000302	0,1742
793	520	0,000290	0,1673
788	515	0,000278	0,1606
783	510	0,000267	0,1540
778	505	0,000256	0,1477
773	500	0,000245	0,1415
768	495	0,000235	0,1355
763	490	0,000225	0,1297
758	485	0,000215	0,1241
753	480	0,000206	0,1186
748	475	0,000197	0,1132
743	470	0,000188	0,1080
738	465	0,000179	0,1030
733	460	0,000171	0,0981
728	455	0,000163	0,0933
723	450	0,000156	0,0886
718	445	0,000148	0,0840

Принимаем температуру выхода смеси из реактора 730°К или 457°С и оставляем температуру на входе 769°К (496°С), которая была принята ранее. Предполагаемые изменения параметров работы реактора представлены на рисунке 5.1.

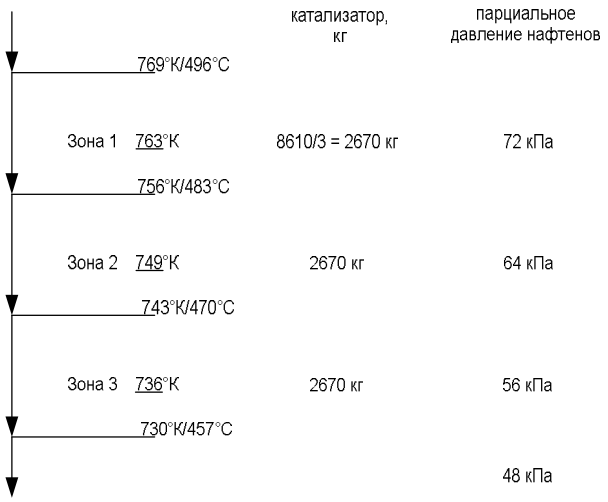


Рисунок 5.1 – Предполагаемые изменения параметров работы в зонах реактора.

Молярная доля ароматизации нафтенов определяется по уравнению (см. уравнение 5).

$$N = (K \cdot PN)\frac{Gi}{Gc} \qquad (6)$$

где К – константа скорости реакции при средней температуре в данной зоне, кмоль/(ч × кПа × кг катализатора);

PN – парциальное давление нафтенов в данной зоне реактора, кПа;

Gki, Gc – количество катализатора (кг) и сырья (кмоль/ч) в данной зоне соответственно.

В книге Кузнецова (стр. 253) при определении N учитывается влияние парциального давления водорода, ароматики и константы равновесия, но для нашего примера этим влиянием пренебрегаем, так как оно ничтожно мало (ниже 10^{-6}).

Тогда молярная доля при ароматизации нафтенов составит:

в 1-ой зоне при 763°К

$$N_{763} = 72 \cdot 0{,}000225 \cdot \frac{2670}{1073} = 0{,}0402$$

во 2-ой зоне при 749°К

$$N_{749} = 0{,}000199 \cdot 64 \cdot \frac{2670}{1073 - 40} = 0{,}0328$$

в 3-ей зоне при 736°К

$$N_{736} = 0{,}000176 \cdot 56 \cdot \frac{2670}{1000} = 0{,}0263$$

Общая молярная доля ароматизации нафтенов в трех зонах составит $N_{общ.}$= 0,0402 + 0,0328 + 0,0263 = 0,0993.

Осталось нафтенов после ароматизации

$N_{ост..}$= (0,311 – 0,0993) · 1073 = 227 кмоль/ч

где 0,311 – молярная доля нафтенов сырья;

1073 – расход сырья, кмоль/ч.

Количество нафтенов, подвергнувшихся ароматизации:

NA = 333,7 – 227 = 106,2 кмоль/ч

где 333,7 – количество нафтенов в сырье, кмоль/ч.

Тепловой эффект ароматизации нафтенов:

ER = 214347 · 106,7 = 22 870 825 кДж/г

где 214347 – тепловой эффект ароматизации, кДж/кмоль.

Оставляем без изменения тепловой эффект гидрокрекинга парафинов и нафтенов, который был определен ранее – 1 716 844 кДж/ч, так как изменения не существенны.

Тогда тепловой эффект всех реакций составит: $ER = \frac{(22870825 - 1716844)}{3600} = 5876\text{квт}$.

Изменения в составе сырья на выходе из реактора.

Количество:
ароматики GA = (98,7 + 106,7) · 102 = 20951 кг/ч;
нафтенов GN = 227 · 108 = 24516 кг/ч;
парафинов GP = 615,6 · 110 = 67716 кг/ч.

Использовав программу расчета на ЭВМ "TWIHODAR1" и изменив в ней значения теплового эффекта (ER) и количество ароматики, нафтенов и парафинов (остаются), получим, что температура выхода ГПС из реактора R-1 с учетом трех зон температур составляет 726,4°К (453°С).

Ранее мы приняли температуру на выходе из реактора 730°К (см. рисунок 5.1), что можно считать предположение удовлетворительным.

Падение температуры в реакторе с учетом средней температуры в 3-х зонах составляет:

769°К – 726,4°К = 43°К (43°С)

На Мозырском НПЗ падение температуры в 1-ом реакторе находится в пределах 70-79°С в зависимости от содержания нафтенов в сырье и производительности установки.

В связи с этим можно сказать, что для составления материального и теплового баланса и падения температуры в реакторе надо пользоваться температурой газосырьевой смеси на входе в реактор.

Ранее было рассчитано падение температуры в 1-ом реакторе на уровне 56°С (56°К) = 496°С – 440°С или 769°К – 713°К = 56°К, которое приближается к практическим данным.

Можно считать, что константы скорости реакций имеющих место в процессе каталитического риформинга бензина, определены с учетом падения температуры в реакторе (см. в книге Кузнецова А.А. графики 3.13, 3.14, 3.15 на 254) и их можно использовать для расчетов без всякого разделения слоя катализатора на зоны.

6 АДСОРБЦИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Адсорбцией называют процесс концентрирования веществ на поверхности раздела фаз или в объеме пор твердого тела, которое является адсорбентом. К основным промышленным адсорбентам относятся активированные угли, силикагели, активные оксиды алюминия и цеолиты. Информацию о их строении, свойствах и областях использования, а так же об основах адсорбционной техники можно найти в ряде работ [1-3].

Как известно, адсорбция - это способ разделения, основанный на избирательном перемещении компонентов газовой или жидкой фазы к поверхности твердого адсорбента, в том числе и в его поры. Такой метод эффективен во многих случаях, даже в тех, когда другие подобные технологии разделения, например с применением перегонки, абсорбционных или мембранных систем, недейственны либо просто невыгодны. Неудивительно, что адсорбция приобретает все более важное значение при создании инновационных технологий и в связи с растущей необходимостью защиты окружающей среды. Кроме того, совершенствование самих адсорбционных способов открывает все новые и новые возможности для их применения.

Эффективность работы адсорбционных установок в значительной степени зависит от правильного выбора адсорбента для каждого конкретного случая разделения. Поэтому во многих странах постоянно ведутся исследования, направленные на создание новых адсорбентов. Параллельно с разработками новых адсорбентов проводятся работы по изучению механизмов адсорбции. Полученные результаты позволяют оперативно разрабатывать более точные модели адсорбционных процессов, которые в свою очередь дают возможность изучать адсорбционные явления изолированно, то есть исключают для исследователя необходимость учета огромного числа сопутствующих параметров. Решение же модельных уравнений не представляет особых трудностей благодаря применению быстродействующих компьютеров.

Чаще всего адсорбционные процессы проводят в неподвижном слое адсорбента. В типичных технологических схемах используют два параллельных слоя с тем расчетом, что, пока один из них находится в работе, другой может быть подвергнут регенерации.

Важнейшими характеристиками адсорбентов следует считать их адсорбционную емкость, селективность, способность к регенерации, кинетические параметры, пригодность и стоимость. Причем следует отметить, что редко какой из адсорбентов обладает оптимальными показателями по всем параметрам.

Первый и главнейший параметр - адсорбционная емкость. Адсорбционная емкость определяется количеством адсорбируемого вещества, поглощаемого адсорбентом в расчете на единицу массы или объема последнего. Значение этого показателя высоко, поскольку именно он в решающей степени влияет на величину капитальных затрат, так как им определяется необходимое количество адсорбента и, соответственно, размеры используемых адсорбционных колонн.

Для любого адсорбента его адсорбционная емкость зависит прежде всего от концентрации вещества в жидкой или паровой фазе, его парциального давления, температуры и первоначального состояния самого адсорбента. На практике данные об адсорбционной емкости чаще всего представляют в виде кривых, соответствующих фиксированным значениям температуры, то есть в виде изотерм. Такая изотерма (ниже это понятие рассматривается подробнее) описывает зависимость адсорбционной емкости от концентрации адсорбируемого вещества в поступающем потоке при заданной температуре.

Существуют и другие способы графического выражения адсорбционной емкости. Так, изостеры адсорбции представляют зависимость парциального давления, температуры конденсации или какого-то другого показателя концентрации от обратной величины абсолютной температуры при определенной величине адсорбционной емкости. Изобары адсорбции показывают адсорбционную емкость как функцию температуры при заданном парциальном давлении или заданной величине другого параметра концентрации. Преимущество графиков этих двух видов заключается в том, что при определенных условиях они представляют линейную зависимость, а это, в свою очередь, облегчает расчеты методами интерполяции и экстраполяции.

Адсорбционную емкость можно также оценить с помощью различных цифровых параметров, таких, как площадь поверхности, распределение размеров пор, йодное число и мелассовое число. Последние два индекса (ниже приводятся их более подробные описания) используются только в случаях, когда в качестве адсорбента выступает активированный уголь.

Площадь поверхности является относительной величиной. Обычно она «измеряется» площадью однослойного покрытия поверхности адсорбента веществом с известной плотностью и с известным размером молекул (например, азотом при температурах, близких к точке кипячения при нормальных условиях). Ее величины, как правило, хорошо соотносятся со значениями адсорбционной емкости и для различных адсорбентов могут изменяться в широком диапазоне, скажем, от 5 до 3000 $м^2$/г. конкретные интервалы изменения площади поверхности для наиболее часто используемых адсорбентов приведены ниже.

Распределение размеров пор представляет собой параметр, характеризующий долю пространства внутри частицы, занимаемую микропорами (d_p < 2,0 нм), мезапорами (2,0 <= d_p < 50,0 нм) и макропорами (d_p >=50,0 нм). Величины размеров пор должны соотноситься как с величинами адсорбционной емкости, так и с кинетическими параметрами, однако эти зависимости достаточно сложны.

На рис. 6.1. показано распределение размеров пор для некоторых наиболее часто используемых адсорбентов. Соотношение размеров пор с размерами ряда молекул можно проследить в таблице 6.1.

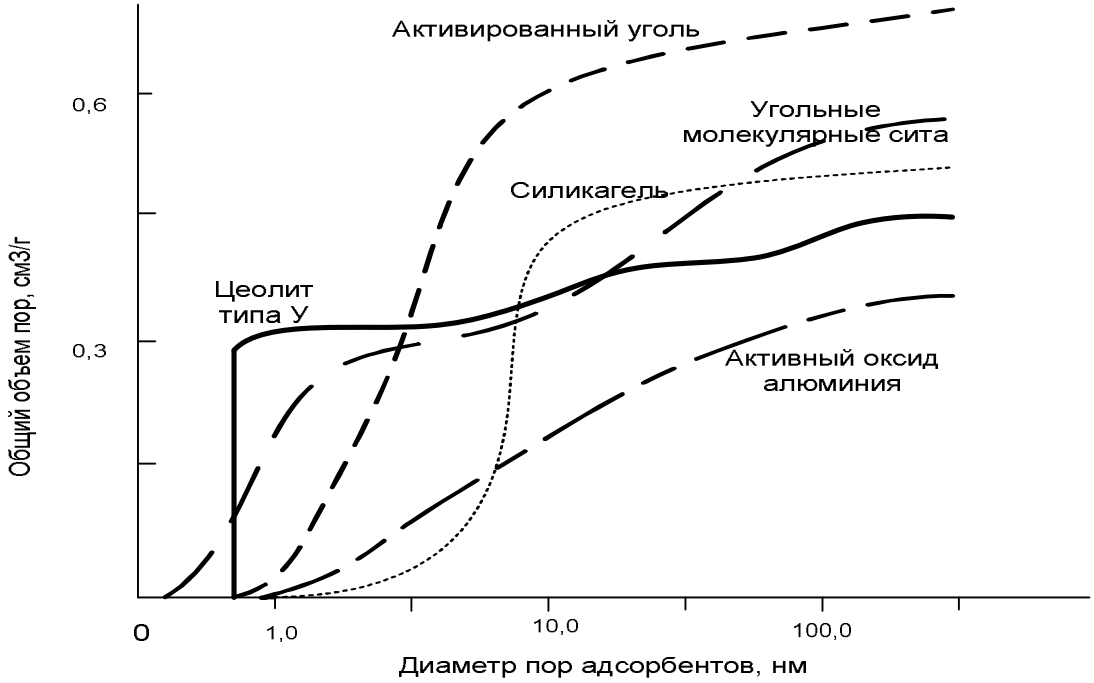


Рис. 6.1 Типовое распределение пор по размерам для различных адсорбентов.

Таблица 6.1 Критические диаметры молекул и пор адсорбентов.

Вещество	Критический диаметр молекулы, нм	Адсорбент	Диаметр микропор, нм
Гелий	0,2	Цеолит 3А	0,3
Вода	0,27	Цеолит 4А	0,4
Водород	0,24	Цеолит 5А	0,5
Азот	0.37	Цеолит CaY	0,78
Кислород	0,34	Цеолит NaX	0,8
Ацетилен	0,24	Цеолит Морденит	0,7
Диоксид углерода	0,31	Активный Al_2O_3	более 0,8
Аммиак	0,36	Угольные молекулярные сита	около 0,3
Метан	0,37	Активированный уголь	более 0,6
Пропан	0,49	Силикагель	более 1,0
н-Бутан	0,49		
н-Гексан	0,49		
Бензол	0,6		
Циклогексан	0,61		
изо-Бутан	0,56		
Триперфторбулиламин	1,15		
Трифенилметанол	1,41		

Йодное число является приближенной мерой способности вещества адсорбировать небольшие молекулы, которая зависит от величины площади поверхности. Мелассовое число, ранее использовавшееся только для контроля процессов обесцвечивания сырца тростникового сахара, применяется для характеристики процесса адсорбции крупных молекул из жидких фаз.

Отношение адсорбционной емкости адсорбента по одному компоненту к его адсорбционной емкости для другого компонента при заданной концентрации жидкой фазы называется *селективностью*. Обычно по мере снижения концентрации до нуля это отношение приближается к некоторой постоянной величине. В идеальном случае основной компонент из двухкомпонентного потока не адсорбируется в заметной степени (и может считаться инертным), что приводит к достижению очень хорошей селективности.

Для того, чтобы упростить математические расчеты, некоторые специалисты предпочитают использовать параметр ограниченной селективности (изменяющийся в интервале от 0 до 1), то есть применяют отношение, обратное описанному выше. Поэтому при обсуждении адсорбционных процессов важно сразу же уточнить определения или, по крайней мере, отказаться от таких характеристик адсорбции, как «высокая» или «низкая» («большая» или «малая»), и пользоваться терминами «хорошая» или «плохая».

В тех случаях, когда адсорбцию проводят при меняющемся давлении либо температуре, высокая адсорбционная емкость может оказаться менее предпочтительной по сравнению с хорошей селективностью. Это связано с тем, что адсорбенты с высокой адсорбционной емкостью, как правило, плохо поддаются регенерации (*здесь идет речь о десорбции вещества, адсорбированного на адсорбенте, а не о восстановлении его свойств утраченных в результате отложения кокса или под действием ядов*).

Способность к регенерации имеет важное значение при использовании любых циклических адсорбционных установок, поскольку во всех последовательных циклах адсорбент должен работать с одинаковой эффективностью. А это значит, что каждый компонент должен адсорбироваться достаточно слабо, подвергаясь скорее физической адсорбции, а не хемосорбции. Мерой энергии, необходимой для регенерации, является обсуждаемый ниже особый параметр - теплота адсорбции. С точки зрения эффективность регенерации, низкие величины этого параметра более предпочтительны.

Регенерацию можно осуществлять, изменяя температуру (термопеременные установки) или давление (установки с переменным давлением), либо химическими методами - с помощью вытеснения, элюирования или сверхкритической экстракции. Иногда используются комбинации этих методов.

Метод вытеснения представляет собой введение «регенеранта», то есть вещества, которое адсорбируется сильнее, чем вещество, адсорбированное ранее. Элюирование - это растворение адсорбированного вещества в растворителе, который сам адсорбируется на адсорбенте плохо либо не адсорбируется вовсе. Во всех случаях использование химических методов требует введения дополнительной стадии процесса, чтобы обеспечить извлечение регенери-

рующего вещества, а это может оказаться дорогостоящей операцией. Кроме того, существует необходимость применения специальных устройств для продувки слоя от регенерирующего вещества.

Адсорбент может регенерироваться и при контакте с потоком в фазе, отличающейся от той, в которой осуществлялась адсорбция (например, регенерация паром после адсорбции в жидкой фазе). Это требует слива или вытеснения предыдущей фазы, а значит, дополнительных затрат времени, поэтому использование подобных методов по возможности следует избегать.

Доля адсорбированного вещества, которую удается извлечь при регенерации (иногда ее называют рабочей адсорбционной емкостью), а также необходимые для регенерации время и энергия определяются степенью регенерируемости адсорбента. Нередко в течение нескольких первых циклов происходит кратковременное падение величины рабочей адсорбционной емкости. За таким падением, но уже, скажем, через несколько сотен циклов, следует более постепенное снижение величины этого параметра, связанное со старением, отравлением адсорбента или другими причинами, не имеющими отношения к рассматриваемой нами регенерации, которые, тем не менее, влияют на срок службы адсорбента. Здесь рассматриваются только те случаи, когда отработанный адсорбент регенерируется без перегрузки в другие аппараты. Такой принцип используется в большинстве современных адсорбционных технологий. Перегрузка в другие аппараты или установки обычно требуется для регенерации только одного адсорбента - активированного угля.

Кинетические параметры переноса массы связаны с сопротивлением переносу массы внутри частиц. Значение этого параметра достаточно велико, так как именно им определяется продолжительность рабочего цикла в адсорбционных технологиях с использованием неподвижного слоя адсорбента. При быстром протекании адсорбционных процессов изменение во времени концентрации адсорбируемого вещества в исходящем из колонны потоке будет соответствовать некоторому постоянному уровню до тех пор, пока адсорбент не насытится почти полностью, а затем этот уровень резко пойдет вверх.

Такую зависимость, предпочтительную на практике, называют кривой с узким проскоком (рис. 6.2, кривая 1). Обратная ситуация, когда медленное протекание адсорбционных процессов приводит к тому, что концентрация в исходящем потоке начинает изменяться вскоре после начала адсорбционного цикла, дает зависимость, которую называют кривой с широким проскоком (рис. 6.2, кривая 2).

В последнем случае ситуацию можно поправить добавлением дополнительного количества адсорбента или увеличением продолжительности цикла (что снижает пропускную способность в расчете на единицу массы или объема адсорбента). Причем второй вариант также требует увеличения количества адсорбента. Для компенсации медленной адсорбции, кроме того, можно использовать адсорбент с частицами более тонкого помола (такой способ ниже описан подробнее), однако при этом происходит соответствующий скачек в перепаде давлений.

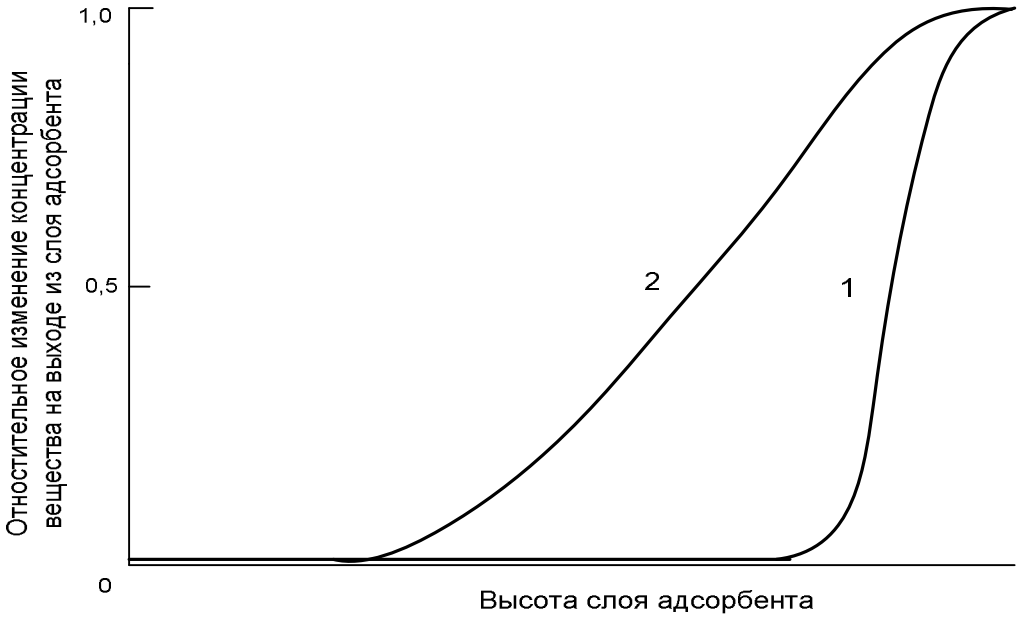


Рис. 6.2 Выходные кривые адсорбируемого вещества слоем адсорбента:
1 – кривая с узким проскоком, 2 – кривая с широким проскоком

Кинетические параметры иногда лежат в основе принципа адсорбционного метода разделения. Например, в некоторых системах с переменным давлением для извлечения азота из воздуха используются угольные адсорбенты типа молекулярных сит, в которых скорость адсорбции кислорода значительно выше, чем азота. Однако обычным недостатком такого метода является медленная диффузия того или иного адсорбата (адсорбируемого вещества).

При оценке пригодности того или иного адсорбента необходимо учитывать возможные последствия химических и физических воздействий на него, которые способны привести к сокращению проектируемого срока службы адсорбента. Как пример результата таких воздействий можно упомянуть истирание адсорбента и его биологическое загрязнение. Вещества, из которых состоят частицы адсорбента, в том числе и такие, как связующий компонент или модификатор поверхности, содержащий в молекулах активные функциональные группы, должны быть инертны к компонентам как сырьевого, так и регенерационного потоков. Не должны стать причиной нежелательного распада частиц адсорбента и условия эксплуатации - такие, как скорость потока, температура, давление или вибрация оборудования.

К проблемам пригодности адсорбента следует относится очень внимательно, поскольку очевидны они далеко не всегда. Например, содержащие кетоны потоки, проходя через адсорбционные слои из активированного угля, способны вызывать окисления последнего. Правда, уже разработаны новые адсорбенты, устойчивые к окислению в таких условиях.

Для того, чтобы получить данные об адсорбционной емкости, селективности, регенерируемости, кинетических параметрах, пригодности и стоимости, можно воспользоваться любым из нижеперечисленных четырех способов.

В первую очередь следует использовать контакты с поставщиками. Если заказанный адсорбент является достаточно традиционным, вполне возможно, что вы быстро получите всю необходимую информацию. Второй же способ предполагает поиск базы данных, включающей сведения о нужном адсорбенте. При третьем подходе специалисты могут провести необходимые исследования в лаборатории собственной фирмы, если, конечно, имеется подходящее оборудование. Четвертый путь связан с получением по заявке фирмы нужных данных в независимой лаборатории после выполнения соответствующих исследований.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ АДСОРБЕНТОВ.

Неорганические материалы. Большинство минералов и многие синтетические неорганические материалы могут считаться адсорбентами. А некоторые из-за низких цен на них используются для этих целей, даже несмотря на то, что на самом деле являются адсорбентами весьма некачественными. Тем не менее, среди остальных встречаются вещества, действие которых достаточно эффективно.

Некоторые неорганические твердые материалы, зачастую относимые к адсорбентам, в действительности ведут себя не только как адсорбенты. В них жидкость проникает внутрь частиц, а не просто удерживается на поверхности пор. К таким веществам относятся хлорид кальция, оксиды кальция, магния и цинка, сульфат кальция, силикат магния, доломитовые земли, бикарбонат натрия. Они имеют широкий спектр применения - от процессов сушки, до извлечения полихлорированных бифенилов. Некоторые из подобных материалов используются в безводном виде, другие - в гидратированных формах.

Многие недавно разработанные неорганические адсорбенты, такие, как гранулированные глины, мезопористые адсорбенты и алюмофосфаты, пока еще не получили на рынке достаточной известности. Но, с другой стороны, существуют адсорбенты, которые уже давно опробованы на производстве, и они заслуживают более пристального рассмотрения. Представим их в алфавитном порядке :

Активный оксид алюминия изготавливается из гидратированного оксида алюминия $Al_2O_3\ nH_2O$ (где n равняется 1 или 3) обжигом в контролируемых условиях, позволяющих получить вещество с той же формулой при n, равном приблизительно 0,5. Это вещество белого или желтоватого цвета, по внешнему виду напоминающее мел.

Разными производителями выпускается несколько модификаций такого адсорбента, которые различаются кристаллической структурой оксида алюминия.

Стабильные кристаллические формы обычно не относятся к адсорбентам, поскольку для них характерны низкие величины площади поверхности. Например, переходные формы, такие, как гамма- или бета-оксиды алюминия, содержат дефектные (октаэдрические) кристаллы шпинели, благодаря которым на их поверхности увеличена концентрация кислотных остатков. Эффектив-

ная площадь поверхности для этих адсорбентов определяется интервалом 200-400 $м^2/г$. Обычно подобные модификации представлены шарообразными частицами диаметром от 1 до 8 мм, гранулами, экструдатами (крупинки) диаметром от 2 до 4 мм или представляют собой порошки.

В качестве адсорбента активированный оксид алюминия применяется, например, для удаления продуктов окисления и меркаптанов из углеводородных смесей, фторид-ионов из воды или для отделения хлористого водорода от водорода при каталитическом риформинге на нефтеперерабатывающих заводах. Его применение для разделения в газовой фазе, как правило, требует предварительного нагрева адсорбента примерно до 250^0С. Однако чаще это вещество используется как катализатор (или носитель для других катализаторов) и осушитель, а не в качестве адсорбента.

Силикагелевые (SiO_2) адсорбенты применяются в нескольких формах, содержащих различные виды самого силикагеля, пористое борсиликатное стекло или аэрогели (сравнительно новые материалы с чрезвычайно высокой пористостью). Такой гель имеет жесткую, но не кристаллическую структуру, состоящую из сферических микрочастиц коллоидного диоксида кремния. Этот адсорбент характеризуется наличием открытых ячеек и пористой структурой. Эффективные величины площади поверхности могут быть разными - от 300 до 900 $м^2/г$ - в зависимости от плотности. Материалы с более высокой плотностью имеют более мелкие поры и соответственно более высокую площадь поверхности.

Обычно частицы диоксида кремния бесцветны или слабоокрашены, прозрачны или полупрозрачны. Но некоторые марки силикагеля производятся с примесью оксида алюминия и поэтому имеют вид непрозрачных белых или желтоватых порошков.

Силикагель и пористое стекло устойчивы к истиранию и не образуют пылевидных частиц. Обычно они изготавливаются в виде частиц сферической формы диаметром 1-3 мм, в виде гранул и экструдатов диаметром 2-4 мм или в форме порошков.

Как адсорбент силикагель применяется для разделения углеводородов, снижения температуры конденсации природного газа, осушения жидких углеводородов. При использовании для адсорбции компонентов из газовой фазы в качестве предварительной подготовки может потребоваться нагрев примерно до 200^0С.

Цеолиты обычно представляют собой алюмосиликаты, то есть стехиометрические соединения диоксида кремния и оксида алюминия. Большинство из них имеют белый цвет, непрозрачны и по внешнему виду напоминают мел. Если в их составе содержание оксида алюминия значительно, то они обладают гидрофильными свойствами, а если преобладает диоксид кремния - гидрофобными.

Внутренняя структура цеолитов кристаллическая, но внутри кристаллов имеется много микропор, которые практически одинаковых размеров. Эти микропоры настолько малы и однородны по величине, что обычно ими «раз-

личаются» даже почти идентичные по размерам молекулы (поэтому для них существует особое название - «молекулярные сита»).

Часто в состав кристаллов входит гидратационная вода. Из-за дефектов кристаллической решетки в структуре могут возникать электрические заряды, и, чтобы их сбалансировать, катионы ассоциируются с оксидом алюминия. Обычно эмпирическая формула цеолита, содержащего катион M с валентностью n, имеет вид: $M_{2/n}\ Al_2O_3\ xSiO_2\ yH_2O$, где x представляет собой молекулярное отношение (которое обычно больше 1) диоксид кремния / оксид алюминия, а y - число молекул гидратационной воды.

В сущности, все поступающие в продажу цеолитные адсорбенты являются композициями, состоящими из очень мелких кристаллов, которые удерживаются друг с другом с помощью связующего вещества. Последнее часто само по себе обладает существенной адсорбционной емкостью. Связанная с микропористой структурой адсорбционная емкость цеолитов настолько мала, что выражать ее через эффективную площадь поверхности не имеет смысла.

Лишь немногие цеолиты представляют коммерческий интерес (например, те, которые получили обозначения A, X, Y, ZSM-5 и, кроме того, морденит и силикалит). Изготавливаются они в различных «ионообменных» формах (например, кальциевой или натриевой), частицы которых могут иметь различный вид и различные размеры. Некоторые марки из всего многообразия цеолитов предствлены в таблице 6.2. Существуют модификации в форме экструдатов с диаметром частиц 1-6 мм, в форме шариков диаметром 0,5-3 мм, а также в форме гранул с размерами от 20x40 до 6x12 меш, а так же в порошкообразных формах.

Таблица 6.2. Характеристики наиболее распространенных цеолитов

Тип цеолита	Катионная форма	Номинальный диаметр пор, нм	Si / Al Отношение
3A	K	0,3	1
4A	Na	0,4	1
5A	Ca	0,59	1
10X	Ca	0,78	1,2
13X	Na	0,8	1,2
Y	K	0,8	2,4
морденит	Na	0,7	5
ZSM-5	Na	0,5-0,56	> 300
силикалит	-	0,6	-

В качестве адсорбентов цеолиты применяются для извлечения кислорода из воздуха, парафинов нормального строения из бензино-лигроиновой фракции, пара-ксилола из смесей изомерных ксилолов. При применении цеолитов для разделений в газовой фазе обычно необходимы более жесткие условия, чем в случае применения силикагеля или оксида алюминия. Например, может

потребоваться их предварительная выдержка при 300^0С в глубоком вакууме или при продувке инертного газа.

Органические адсорбенты.

Активированные *угли* используются в самых различных формах. Эти адсорбенты являются основой многих материалов, из которых наиболее известны нефтяной кокс, древесный угль, торф, обугленная кокосовая скорлупа, виниловые сополимеры и материал из регенерированных автопокрышек.

Активация углей заключается в удалении из их структуры углеводородов методом пиролиза. При этом образуется множество внутренних пор, благодаря чему значительно увеличивается адсорбционная емкость угольной поверхности. Использование различных условий активации приводит к образованию различных структур внутренней поверхности.

На адсорбционную емкость, селективность, регенерируемость, кинетические параметры, пригодность и стоимость значительное влияние оказывают распределение пор по размерам и величина площади поверхности, свойства внешней поверхности и химический состав. Особую важность имеет эффективная площадь поверхности, поскольку именно этой величиной (при условии идентичности других параметров) определяется адсорбционная емкость. Обычно площадь поверхности составляет от 300 до 1500 $м^2$/г, хотя у некоторых адсорбентов на основе нефтяного кокса она превышает 3000 $м^2$/г.

Еще одна существенная характеристика, изменяющаяся в зависимости от природы исходного материала, - это зольность. Ее типичные значения укладываются в интервал от 2 до 25%, а средние составляют около 7%. В тех случаях, когда высокая зольность нежелательна, щелочную золу с поверхности или из приповерхностного слоя можно удалить с помощью промывки кислотами.

Обычно активированный уголь как адсорбент предлагается для коммерческого использования в виде шарообразных частиц диаметром от 1 до 3 мм, гранул, экструдатов (крупинок) диаметром от 2 до4 мм либо порошков.

Наиболее типичные области его применения: обработка питьевой воды или сточных вод для удаления из них токсичных органических соединений или веществ, придающих воде неприятный запах и вкус; очистка газов от содержащихся в них летучих органических веществ (в частности, от паров регенерируемых растворителей или душистых веществ); повышение качества метана, добываемого из скважин низкосортного природного газа; удаление окрашенных примесей из пищевых продуктов и очистка лекарственных веществ и фармацевтических форм.

Активированные угли можно насыщать различными веществами, получая при этом материалы, способные улавливать специфические загрязнения из газовых и водных сред. Для насыщения применяют серную кислоту (для удаления аммиака или ртути), оксид железа (для связывания сероводорода или меркаптанов), оксид цинка (для улавливания синильной кислоты), смеси солей тяжелых металлов (для связывания фосгена, арсина и нервно-паралитических газов).

Предварительная обработка этих адсорбентов в случае использования для разделения в газовой фазе заключается в нагревании примерно до 200^0С, что зачастую осуществляется просто на последней стадии при их производстве. Поскольку в технологическую установку, как правило, загружают очень большие количества угля, проводить его предварительную обработку непосредственно в самой установке непрактично.

Сравнительно новые продукты, получившие название «угольные молекулярные сита», являются аналогом цеолитных молекулярных сит. Однако, если в цеолитах выходы микропор на поверхности кристаллов имеют округлую форму, то для их угольных аналогов характерны микропоры в виде разрезов, подобных тем, что встречаются между слоями графита. Такая форма микропор при определенных технологических условиях обеспечивает повышение селективности.

В настоящее время единственная сфера их практического применения - адсорбционная технология извлечения азота из воздуха. При этом используется технология адсорбции при переменном давлении, а принцип разделения базируется на разных размерах молекул кислорода (0,368нм) и азота (0,343нм). По данной технологии возможно получение азота с чистотой 99,9%.

Полимерные адсорбенты могут применяться в нескольких различных формах. Самую длительную историю применения имеют инертные сополимеры полистирола и дивинилбензола с частицами сферической формы и значительным объемом пор. Эти материалы служат сырьем для изготовления ионообменных смол.

Кроме стирол-дивинилбензольных, используются полимерные адсорбенты на основе полиметакрилата, дивинилбензол-этилвинилбензольных сополимеров или поливинилпиридина, а также их сульфонированных или хлорметилированных модификаций. Некоторые из них обладают высокой гидрофильностью, достаточной даже для использования в качестве осушителей. Другие же относятся к гидрофобным материалам.

Внутренняя структура полимерных шариков представляет собой совокупность «микросфер», имеющих множество точек соприкосновения друг с другом, что приводит к образованию макропор. У этих «микросфер» обычно гелевая структура, но они также могут быть пористыми. Кроме того, некоторые полимерные адсорбенты активируются методом пиролиза примерно так же, как активированный уголь.

Обычно полимерные адсорбенты непрозрачны, их цвет определяется цветом полимера. Большинство из них белые или желтоватые, но есть и коричневые, оранжевые, черные.

Величина эффективной площади поверхности полимерных адсорбентов обычно меньше, чем у активированного угля, и составляет, например, от 5 до 800 $м^2$/г. соответственно, диаметр пор может составлять от 2,0 до 200,0 нм, а после активации - от 0,3 до 200,0 нм.

В настоящее время выпускается ограниченный круг модификаций полимерных адсорбентов. Обычно это шарообразные частицы диаметром от 0,3 до 1 мм со сравнительно небольшой разницей в размерах. Для таких материалов

характерен определенный недостаток: при циклическом использовании они способны уменьшаться в объеме или, наоборот, набухать. Их применение для разделений в газовой фазе может потребовать предварительного кондиционирования, например, промывания разделяемых смесей водой или другим растворителем с последующей сушкой.

Стоимость большинства полимерных адсорбентов примерно в десять раз выше стоимости многих других коммерческих материалов, поэтому применяются они только в тех случаях, когда необходимо достичь высокой эффективности или когда процесс вообще невозможно осуществить с помощью недорогих аналогов. В настоящее время их применяют для извлечения и очистки антибиотиков и витаминов, для обесцвечивания, декофеинизации, очистки крови, отделения низкомолекулярных галогенсодержащих органических примесей от водных сред, а также для обработки промышленных отходов, таких, как фенолсодержащие воды и летучие органические вещества, присутствующие в отходящих газах.

Другие органические материалы также могут применяться в качестве адсорбентов. В частности, к таковым относятся целлюлоза (самый распространенный биополимер), хитин (второй по распространенности), коллаген, шерсть, крахмально-полиакриламидные гели (при комнатной температуре адсорбирующие воду в количествах, во много раз превышающих их собственную массу, но уже при слабом нагревании высвобождающие большую ее часть), полисахариды, извлекаемые из кукурузы, и различные виды биомассы. Некоторые из них применяются в определенных специфических целях, но ни один из этих материалов нельзя считать адсорбентом общего назначения.

ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ УСТАНОВОК.

При разработках адсорбционных систем следует учитывать очень многие факторы. Для правильного выбора адсорбента особенно важно иметь в виду адсорбционные равновесия, тепловые эффекты и динамические свойства адсорбционного слоя.

Равновесие, тепловые эффекты.

Предельные величины адсорбционной емкости, селективности и регенерируемости в большинстве случаев определяются условиями равновесия. При экспериментальном определении величин этих трех характеристик эффективности адсорбента, необходимых для его правильного выбора, очень полезно понимание роли равновесных взаимоотношений.

Как уже говорилось, значения адсорбционной емкости сильно зависят от концентрации и температуры, поэтому в большинстве случаев их представляют в виде изотерм. Причем существует множество изотермических уравнений, так что выбор нужных требует использования определенных ограничений.

Селективность определяется результатом многокомпонентных равновесий, которые можно охарактеризовать с помощью ряда матеметических формул,

содержащих различные переменные. Однако для расчетов особенно удобно использовать формулу

$$a_{ij}=(y_i/y_j)/(x_i/x_j),$$

где a_{ij} обозначает относительную селективность для вещества i по отношению к веществу j, а x_i и x_j - мольные доли этих веществ соответственно в жидкой и адсорбированной фазах. Первый параметр легко измерить, а вот определить второй гораздо труднее. Альтернативное уравнение, являющееся приблизительным эквивалентом предыдущего, имеет следующий вид:

$$a_{ij}=K_i/K_j$$

где K_i и K_j представляют собой коэффициенты из закона Генри для компонентов i и j. Такое равенство более предпочтительно, поскольку оно не меняется для заданного значения температуры и его проще использовать в расчетах.

Что касается регенерируемости, то ответ на вопрос о том, какими формулами верно описываются конкретные равновесные взаимоотношения, зависит от используемого метода регенерации. Например, для адсорбционных циклов с переменной температурой параметры можно получить, исходя из изотермы, соответствующей стадии адсорбции, и изотермы стадии регенерации. Сравнение этих двух изотерм позволяет оценить изменение адсорбционной емкости. При химических методах регенерации (например, при вытеснении или элюировании) либо при расчетах для циклов с переменным давлением используются те данные об адсорбционной емкости, которые приемлемы для этих методов.

Показателем того, какого повышения температуры можно ожидать вследствие протекания адсорбционных процессов в адиабатических условиях, является величина теплоты адсорбции. Она же служит мерой энергии, необходимой для регенерации в газовой или паровой фазе. Следует отметить, что предпочтительны низкие значения этой величины.

Теплоту адсорбции можно выразить с помощью нескольких различных способов. Для наших целей удобнее использовать изостерическую теплоту адсорбции, поскольку она пригодна для описания процессов при непрерывном пропускании входного газового потока (или потока газа-носителя) через ряд адсорбционных слоев. При заданной адсорбционной емкости она выражается формулой

$$Q_{st}=-R[\partial(np)/\partial(1/T)]_n$$

где R - газовая постоянная, а p и n - общие давление и адсорбционная емкость в случае пропускания чистого газа (которые часто используются при определениях тепловых эффектов) или парциальное давление и компонентная адсорбционная емкость при очистке смесей. Это выражение аналогично формуле, определяющей теплоту испарения, кроме того, оно отражает слабую зависимость от температуры.

То, как адсорбируемое вещество взаимодействует с адсорбентом, иллюстрируется зависимостью изотермической теплоты адсорбции от адсорбционной емкости. Плавное снижение кривой свидетельствует о том, что адсорбция велика при низких концентрациях, возможно, благодаря неоднородности поверхности, на которой первыми заполняются самые восприимчивые к адсорб-

ционным взаимодействиям участки, что, по-видимому, затрудняет регенерацию. Постепенное увеличение значений, напротив, указывает на вероятную легкость регенерации, особенно при низкой величине теплоты адсорбции. Если же наклон этого графика постоянен, то теплота адсорбции не влияет на процесс.

Расчет изотерм.

Поскольку величина капитальных затрат на адсорбционные установки определяется значениями адсорбционной емкости, то достижение благоприятных изотерм для выражения последней как функции химического состава поступающего потока относится к раду важнейших задач при разработках адсорбционных технологий. С помощью существующих средств пока еще не удается рассчитывать величины адсорбционной емкости, так что для этого всегда необходимы экспериментальные данные (за исключением, может быть, случаев использования самых обычных систем).

Проведение измерений:

Нужные данные можно получить с помощью объемного анализа либо гравиметрическими или хроматографическими методами. Объемный анализ предпочтительнее двух последних методов: он отличается гибкостью, низкой стоимостью и достаточной точностью. При таком анализе обычно используют сосуд с адсорбентом, в котором проводят последовательные замеры изменений концентрации в жидкой фазе. По последней концентрации рассчитывают разницу масс и затем - количество адсорбированного вещества.

Гравиметрический метод применяется главным образом при измерениях адсорбции в газовой фазе. Гравиметрические измерения являются весьма точными и легко поддаются интерпретации, однако требуют довольно сложного оборудования (например, наличие весов с кварцевыми пружинами) и связаны с большими затратами времени (в частности, для многократной герметизации и взвешивания колонки с адсорбентом).

При использовании третьего метода - хроматографии - адсорбент измельчают и заполняют им хроматографическую колонку, затем в поток газа-носителя через инжектор вводят пробу исследуемых компонентов. Это главным образом скрининговый метод, и используется он чаще всего для исследования газов.

Полученные графические данные, вероятно, будут иметь форму, близкую к одной из тех, которые изображены на рис.6.3. Кривая типа I является выпуклой (вогнутой снизу) и относится к «благоприятным» изотермам. Совершенно противоположный вид у кривой типа II, которая относится к «неблагоприятным» изотермам. Адсорбционные системы, характеризуются кривыми проскока, которые специалисты по адсорбции называют самосуживающимися. А кривые проскока, характерные для систем с неблагоприятными изотермами, называют пропорциональными. Кривые типов III, IV и V состоят из чередующихся выпуклых и вогнутых участков и соответственно могут относится к системам с кривыми проскока обоих видов.

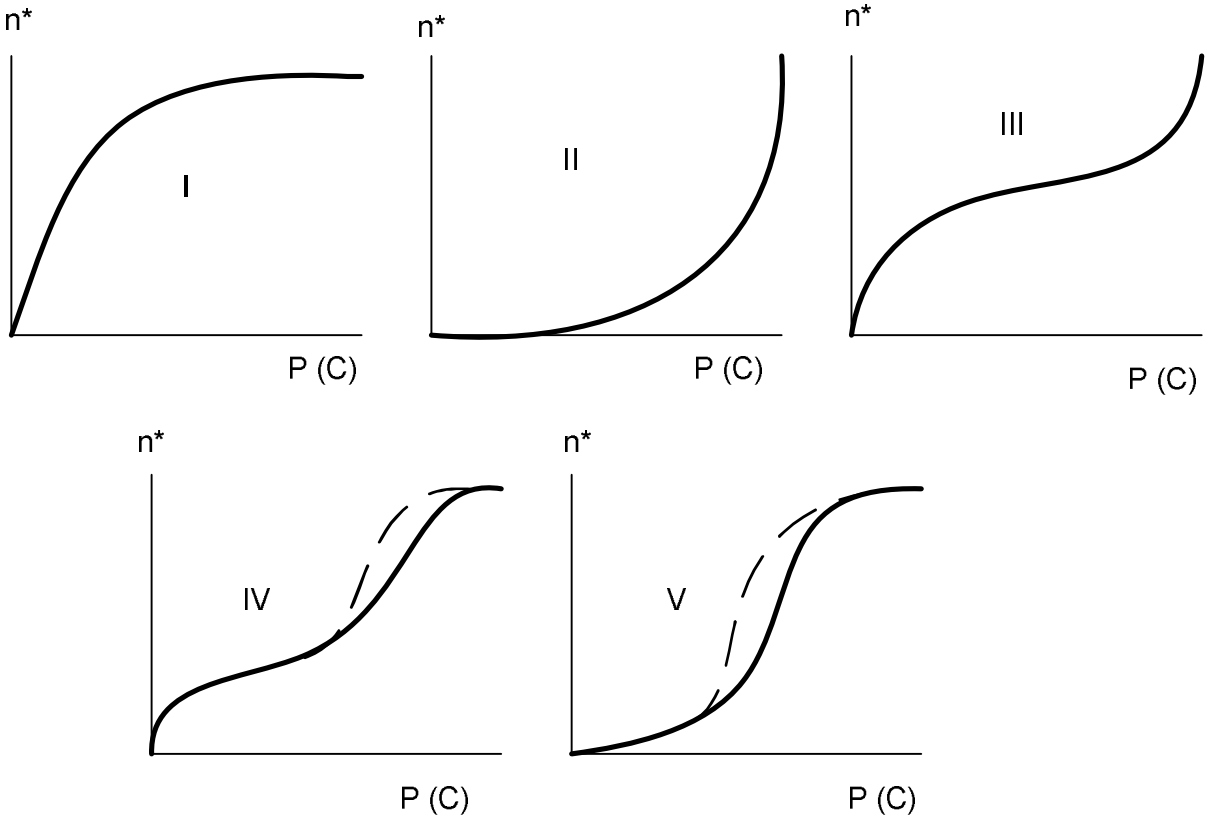


Рис. 6.2 Различные виды изотерм адсорбции (обозначения по тексту).

В процессах, характеризуемых кривыми типов IV и V, может наблюдаться гистерезис, который способен воздействовать на кинетические параметры и регенерируемость. При гестерезисе десорбция происходит в соответствии с изотермой, отличающейся от изотермы адсорбции, - обычно это результат заполнения пор жидкостью таким способом, который не может реализовываться при их освобождении.

Уравнения изотерм:

После того, как результаты измерений нанесены на график, встает вопрос о выборе подходящего математического уравнения, описывающего этот график. Для этого существует множество способов различной степени сложности - от полностью эмпирических до большей частью теоретических. Основные из них представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3.

Уравнения изотерм для чистых компонентов	
A. Закон Генри	$n^*=Kn_MC$
B. Лэнгмюр	$n^*=Kn_MC/(1+KC)$
C. Фрейндлих	$n^*=AC^B$
D. браунауэр-Эмметт-Теллер	$n^*=Kn_MC_r/[1+(K-1)C_r]*[1-C_r]$
E. BDDT	$n^*=\dfrac{Kn_m Cr[1+m(g-1)Cr^{m-1}+gCr^{m-1}-(2g-1)Cr^m}{(1-Cr)*\{1+[K-1]Cr+K(g-1)Cr^m-gCr^{m+1}\}}$

F. Двойственная [1]	$n^*=K_1n_MC/(1+K_1C)+K_2C$
G. Редлих-Петерсон	$n^*=Kn_MC/(1+KC^B)$
H. Лэнгмюр-Фрейндлих	$n^*=An_MC^B/(1+AC^B)$
I. Сипс,	$n^*=n_M[AC/(1+AC)]^B$
J. Тот [2]	$n^*=KC/(1+C^B/A)^{1/B}$
K. Юнилан [3]	$n^*=n_M/2B^* \ln^* \frac{D+C\exp(B)}{D+C\exp(-B)}$
L. Дубинин-Радушкевич [4]	$n^*=n_M\exp^*\{2[(k_0e/b_0)^2]\}$
M. Дубинин-Астахов [4]	$n^*=n_M\exp^*\{-[k_0e/b_0)^n]\}$
N. Дубинин-Стоекли [4,5]	$n^*=n_{M1}\exp^*\{-[(k_{01}e/b_{01})^2]\}+n_{M2}\exp^*\{-[(k_{02}e/b_{02})^2]\}$

Обозначения (см также текст) : n^* - адсорбционная емкость n_M - монослойная емкость (ур-я A-E) или макс адсорбционная емкость(ур-я F-N) К - коэффициент закона Генри С - концентрация C_{sat} - концентрация насыщения C_r - редуцированная концентрация, равная C/C_{sat} A,B,D-эмпирические параметры E - адсорбционный потенциал $к_0$ - параметр формы $в_0$коэффициент аффинности n - параметр, характеризующий тип пор M1,M2 - подстрочные индексы, обозначающие различные распределения размеров пор	Замечания 1. В уравнении F параметр К соответствует сумме $К_1+К_2$ 2. В уравнении J параметр n_M соответствует $КА^{1/B}$ 3. В уравнении К параметр К соответствует $n_M\sinh(B)/BD$ 4. В уравнениях L, M и N параметры n^* и n_M выражаются в виде объема (не массы) адсорбированного единицей массы или объема адсорбента 5. В уравнении N параметр n_M соответствует сумме $n_{M1}+n_{M2}$

В большинстве уравнений, приведенных в таблице, могут использоваться любые формы выражения концентрации С в жидкой фазе: например, число

молей в кубическом метре, число грамм в кубическом сантиметре, величины парциального давления или число миллионных долей (ppm). Точно так же приемлемы любые единицы измерения адсорбционной емкости n*, а так же величины n_M для отдельного слоя (уравнения A-E) или максимальной адсорбционной емкости (уравнение F-N). Параметры A, B и D в этих уравнениях являются чисто эмпирическими.

При простейшем математическом выражении равновесия можно допустить, что степень адсорбции пропорциональна концентрации в жидкой фазе. Это приводит к закону Генри, то есть к уравнению A в таблице 6.3.

В уравнении изотермы Лэнгмюра - уравнение B - для математического описания покрытия поверхности адсорбента слоем адсорбированного вещества используют метод сравнения относительных скоростей связывания и высвобождения, причем первая пропорциональна свободной доли поверхности, а вторая - ее занятой доле. Константа равновесия для этих скоростей является также коэффициентом K из закона Генри. Это уравнение используется особой популярностью у химиков-технологов.

Если полученные данные не укладываются подобающим образом в линейные координаты, логична попытка перехода к изотерме Фрейндлиха, то есть к уравнению C. Несмотря на недостатки с точки зрения термодинамики, это уравнение используется, наверное, чаще всех остальных - особенно специалистами-технологами.

Заполнение пор адсорбента несколькими слоями, а не простым монослоем адсорбированного вещества более реалистично учитывается изотермами Брунауэра-Эмметта-Теллера (BET- изотермы) и изотермами Брунауэра, Деминга, Деминга-Теллера (BDDT- изотермы), то есть уравнениями D и E, соответственно. В них используется параметр редуцированной концентрации (параметр C_r, представляющий собой отношение C/C_{sat}), который по мере заполнения пор приближается к единице. BDDT- изотермы обладают особыми преимуществами (из-за их особой комплектности), поскольку в них в явном виде учитывается число слоев m, а также параметр теплоты адсорбции g. BET- изотермы применяются главным образом для оценки площади поверхности адсорбента, а не в ходе технологических разработок.

Двойственная изотерма, уравнение F, является комбинацией изотерм Лэнгмюра и закона Генри. В уравнениях G-K изотерма Лэнгмюра дополнена новыми параметрами, учитывающими различные, иногда едва уловимые отклонения от линейности, и использована экспоненциальная математическая форма.

Изотерма Юнилана (уравнение K) и вариация (уравнение J) изотермы Тота имеют специальное предназначение: это уравнения, которые самым непосредственным образом связаны с данными справочника Валензуелы и Майерса (Valenzuela, Myers Adsorption Eguilibrium Data Handbook (Prentice-Hall, 1989). В этом справочнике приводится огромный свод данных о чистых компонентах и смесях, о газах и жидкостях. (Существуют еще два солидных справочника, содержащих данные об изотермах адсорбции: книга Доббса и Коэна (Dobbs, Cohen) Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics [U. S. Environmental

Protection Agency, 1980]; и статья Яса, Бу и Нийхавана (Yaws, Bu, Nijhawan) Adsorption-Capacity Data for 283 Organic Compounds в выпуске Environmental Engineering World за май-июнь 1995 г.).

Последние три уравнения табл.6.3 выведены по аналогии между адсорбцией и конденсацией. В них применяется параметр E_i, обозначающий адсорбционный потенциал компонента i. Этот параметр выражают через величины летучести чистой жидкости и равновесной летучести (или через парциальное давления паров либо концентрации в случае жидких фаз), причем во всех вариантах E_i определяют при соответствующем значении температуры. Для паров (если пренебречь коэффициентами летучести) адсорбционный потенциал эквивалентен работе, которую необходимо затратить на сжатие адсорбируемого компонента от уровня его парциального давления до уровня давления его паров.

Если адсорбционные потенциалы каких-либо сходных друг с другом веществ равны, то одним и тем же адсорбентом адсорбируются примерно равные объемы этих веществ. Таким образом, график зависимости величин адсорбируемого объема от величин адсорбционного потенциала представляет собой характеристическую кривую, применимую для группы веществ и заданного адсорбента.

В уравнениях изотерм, включающих параметр адсорбционного потенциала, последний может возводиться в различные степени, что эмпирически соответствует преобладанию в частицах адсорбента пор того или иного типа. Например, в уравнении L (изотерма Дубинина- Радушкевича) используется показатель степени 2, который, как было установлено, пригоден в случае применения микропористых адсорбентов.

Уравнение M (изотерма Дубинина- Астахова) позволяет изменять показатель степени, а в уравнении N (изотерма Дубинина- Стоекли) учитывается не просто определенный размер пор, а распределение пор двух размеров, что является характерной особенностью для многих адсорбентов. Это уравнение можно расширить и учитывать распределение даже большего количества размеров пор, хотя на практике оно применимо при учете максимально трех распределений.

Параметр k_0 в уравнениях L, M и N учитывает форму графика зависимости n*-E. А параметр $в_0$, получивший название «коэффициент аффинности», является «выдуманным фактором», с помощью которого интересующее инженера соединение лучше адаптируется к данной изотерме. В уравнении N подстрочные индексы M1 и M2 обозначают два разных распределения размеров пор.

Выбор уравнения :

Из всех представленных в табл.6.3 уравнений изотерм специалист может выбрать любое подходящее. К сожалению, четких правил для верного и быстрого выбора нужного уравнения не существует.

Зачастую при таком выборе руководствуются принципом «чем проще, тем лучше», особенно с учетом того, что сложные уравнения требует применения большого числа разнообразных данных. Однако нередко малозаметные вариации параметров изотерм на самом деле свидетельствуют о существовании

не столь уж незначительных взаимодействий между адсорбентом и поступающим потоком, и это может решающим образам сказаться на работе адсорбционных колонн. Поэтому, допуская серьезные упрощения, следует проявлять определенную гибкость и избегать учета лишь тех параметров, которые видны в первую очередь. Хорошим подходом является применение простейших уравнений, позволяющих учитывать частные случаи отклонения от идеальных условий или какие-либо известные аномалии рассматриваемой ситуации.

Работа со смесями:

Нередко поступающий в адсорбционную колонну поток содержит не один адсорбируемый компонент, а несколько. Для работы с такими системами существует пять основных принципов.

При первом подходе присутствие в смеси ненужных адсорбируемых компонентов просто игнорируется, что может, однако, привести к абсолютно непригодным результатам. Приемлем он, вероятно, лишь в тех случаях, когда известно, что эти побочные компоненты адсорбируются гораздо хуже основных.

Второй подход, при котором адсорбция каждого компонента рассматривается независимо от адсорбции остальных, полезен и дает точные результаты, если в неадсорбируемом носителе содержатся загрязняющие вещества с очень низкими концентрациями. Расчеты в этом случае осуществляются с использованием только изотерм для чистых компонентов.

В третьем варианте, известном под названием «группирование компонентов», который был разработан профессором Чи Тьеном с сотрудниками факультета химической технологии Сиракузского университета (Сиракузы, шт. Нью-Йорк), поступающую смесь нескольких веществ рассматривают как состоящую из двух или трех компонентов (иногда фиктивных), представляющих весь набор присутствующих веществ. Такой подход обеспечивает экономию и времени, и денежных средств, и при этом он достаточно точен, если необходимо получить только грубые результаты. Этот метод требует знания некоторых параметров изотерм для чистых компонентов.

При четвертом подходе используется одно из нескольких уравнений эмпирических изотерм (табл.6.4), учитывающих «конкурентную» адсорбцию способных адсорбироваться компонентов. Это требует использования изотерм, как для чистых компонентов, так и для смесей. В зависимости от того, какое уравнение выбрано, анализ данных и математическое аппроксимирование могут оказаться гораздо более сложными, чем в случае чистых компонентов.

Пятый принцип основан на том, что специалист, пользуясь одной из модельных смесей, учитывает взаимодействия между адсорбируемыми веществами тем же способом, с помощью которого рассчитывают равновесия пар-жидкость. Хотя этот подход требует сложного математического оформления, часто только он один способен обеспечить получение достаточно точных результатов.

Таблица 6.4. УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ ДЛЯ НЕСКОЛЬКИХ КОМПОНЕНТОВ

A. Закон Генри	$n_i^*=K_i n_{Mi} C_i$
B. Маркхам-Бентон	$n_i^*=K_i n_{Mi} C_i/(1+SK_j C_j)$
C. Шэй	$n_i^*=(K_i n_{Mi} C_i/h_i)/[1+S(K_j n_{Mj} C_j/h_j)]$
D. Ян-Тюмок	$n_i^*=n_{Mi}(K_i C_i)^{Ai}/[1+(K_j C_j)^{Aj}]$
E. Сипс-Ю-Неретникс	$n_i^*=n_{Mi} K_i C_i (K_j C_j)^{Ai-1}/[1+(K_j C_j)]^{Ai}$
F. Редлих-Петерсон-Сидель	$n_i^*=A_i C_i/[1+B_i C^{Di}_{ref} C^{Ei-Di}_i (A_{ij} C_j)^{Di}]$
Обозначения : n* - адсорбционная емкость n_M - монослойная или максимальная адсорбционная емкость К - коэффициент закона Генри С - концентрация A,B,D - эмпирические параметры n - параметр взаимодействия	Подстрочные индексы : $_i$ - относится к интересующему компоненту (например, к компоненту, адсорбируемому из входного потока) $_j$ - относится к другим компонентам, содержащимся во входном потоке $_{ij}$ - относится к взаимодействию между интересующим компонентом и другими компонентами, содержащимися во входном потоке

Динамика адсорбции.

При выборе адсорбента особое внимание должно быть сосредоточено на трех аспектах транспортных явлений в адсорбционных слоях. Это диффузия внутри самих частиц, массоперенос фазы внедрения и перепад давлений в толстых слоях.

Диффузия внутри частиц:

В ходе адсорбционных процессов скорость диффузии внутри частиц в каждый момент времени зависит от размеров отдельных частиц (которые в случае частиц сферической или цилиндрической формы могут быть охарактеризованы величиной их радиуса *l*), времени, прошедшего с момента начала диффузии, и эффектного коэффициента диффузии для данной системы, D_{eff}. Последний параметр эквивалентен $D_{AB}E_P/r$, где D_{AB} - коэффициент диффузии растворенного вещества в данной жидкости, E_P - доля пустот внутри частиц, а r - их кривизна.

D_{eff}/l является хорошим показателем того, насколько легко внутреннее вещество частиц может участвовать в адсорбционных процессах. Таким образом, эффективной (быстрой) адсорбции благоприятствует высокий коэффициент диффузии или малый диаметр частиц либо оба эти фактора вместе. Однако, как будет показано ниже, соображения, связанные с оценкой перепада давлений, обычно перевешивают все аргументы, связанные с выбором в пользу мелких частиц.

Массоперенос фазы внедрения:

Существует математическая корреляция (при условии предложения, что в системе применяются неподвижные слои адсорбента):

$$j_D=1,17Re^{-0,415} \qquad 10<Re<2500,$$

где Re - относящееся к данной системе число Рейнольдса (pv_sd_p/m, где четыре параметра обозначают соответственно, плотность жидкости, диаметр частиц и вязкость жидкости), j_D - j-фактор Колбурна-Хилтона. Последний равняется $(k/v_s)Sc^{0,667}$, где k - коэффициент массопереноса для системы жидкость-частица, а Sc - число Шмидта, равное $m/pD_{AB.}$

В этом выражении массоперенос фазы внедрения лучше всего характеризуется параметром k: чем выше его значения, тем эффективнее массоперенос. Величина k определяется главным образом свойствами жидкости (плотностью, вязкостью и коэффициентом диффузии) и поверхностной скоростью, а также одним из параметров адсорбента - диаметром частиц d_p.

Можно заметить, что величина k меняется обратно величине d_p в степени 0,415. Поэтому для определенной жидкости при данной скорости потока десятикратное уменьшение диаметра частиц привело бы примерно к трехкратному повышению коэффициента массопереноса.

Такая корреляция также показывает, что даже к большему - почти четырехкратному - росту коэффициента массопереноса привело бы десятикратное увеличение скорости. Однако увеличивать значение k методом повышения скорости неразумно, поскольку время контакта адсорбционного слоя с жидкостью обратно пропорционально величине скорости, то есть, чем быстрее жидкость проходит через слой адсорбента, тем меньше времени последний может участвовать в процессе.

Перепад давлений в толстых слоях адсорбента:

Большинство адсорбционных установок работает при сравнительно невысоких перепадах давления. Для сохранения такого положения обычно стремятся использовать адсорбент с возможно более крупными частицами. Другим фактором, обеспечивающим низкий перепад давления, является эксплуатация установки при низких скоростях жидкости, что способствует установлению равновесия между жидкостью и адсорбентом. Чтобы обеспечить низкую скорость, адсорбент, как правило, укладывают в короткие толстые слои большого диаметра, а не в длинные и тонкие.

При таких технологических условиях трубопроводы, клапаны и штуцеры, вероятно, будут подвергаться воздействиям таких же перепадов давления, что и адсорбционный слой. В любом случае лучше все проверить дважды. Хорошим средством для такой проверки служит уравнение Эргуна, приемлемое при условии низких скоростей потока, проходящего через короткие адсорбционные слои:

$$P/L=\{150[(1-E)/Re]+1,75\}\{(pfv^2_s1-E)/(g_cd_pE^3)\}$$

где число Рейнольдса соответствует определению, описанному выше, L - расстояние, на которое перемещается поток, проходя через слой адсорбента, а E - доля пустот в адсорбционном слое, то есть порозность слоя (но не доля пустот внутри частиц).

Расчеты адсорбционных систем многогранны и зависят от поставленных задач. Достаточно много примеров по этому направлению имеется литературных источниках [2]. Остановимся только на наиболее простых расчетах, которые, однако, не приводятся в литературе, так как требуют знания специальных зависимостей.

Оценочные расчеты адсорбционных установок.

Эти расчеты позволяют определить размеры основных аппаратов установки, сопоставить различные варианты ее состава и дать предварительную оценку их экономической целесообразности. Как правило, точность расчетов отличается от окончательной не более чем на ±10%.

Для определения размеров адсорберов прежде всего необходимо определить их внутренний диаметр. Он в основном зависит от величины расхода сырьевого и вспомогательных потоков, количества загружаемого адсорбента, а также от гидродинамического сопротивления слоя.

Необходимое количество адсорбента определяют из соответствующих изотерм адсорбции. Для учета того, что адсорбер должен, как правило, не менее года находиться в эксплуатации, а за это время может произойти снижение адсорбционной способности адсорбента, то его количество для процессов очистки или осушки технологических потоков увеличивают на 30%, в случае же короткоцикловых процессов (выделение н-алканов, концентрирование водорода и т д.) - в 2-3 раза. Эта процедура требует знания изотерм адсорбции различных веществ на конкретном адсорбенте.

В некоторых случаях этот подход может быть упрощен, но тогда должны быть известны определенные закономерности и зависимости. Они как правило приводятся в материалах фирм, занимающихся разработкой технологий и их промышленной реализацией.

На рис. 6.4 приведена зависимость между максимально-допустимой линейной скоростью потока (направление сверху вниз) и рабочим давлением [4] в адсорбере при осушке газовых сред на цеолитах. В адсорбере за линейную скорость принимается скорость газа в свободном сечении аппарата. При больших скоростях может либо начать разрушаться адсорбент, либо достаточно резко ухудшатся условия адсорбции.

Между максимальной линейной скоростью и минимальным диаметром (или площадью поперечного сечения адсорбера) существует обратная связь. Обычно, определив из максимально-допустимой линейной скорости минимальный диаметр, находят высоту слоя для заданного количества адсорбента. Она для адсорберов с нижней опорной тарелкой не должна превышать 7,6 метров [4]. В противном случае для данного типа адсорберов необходимо предусматривать промежуточные опоры, которые оказывают сильное влияние на гидродинамику, массо- и теплообмен в аппарате.

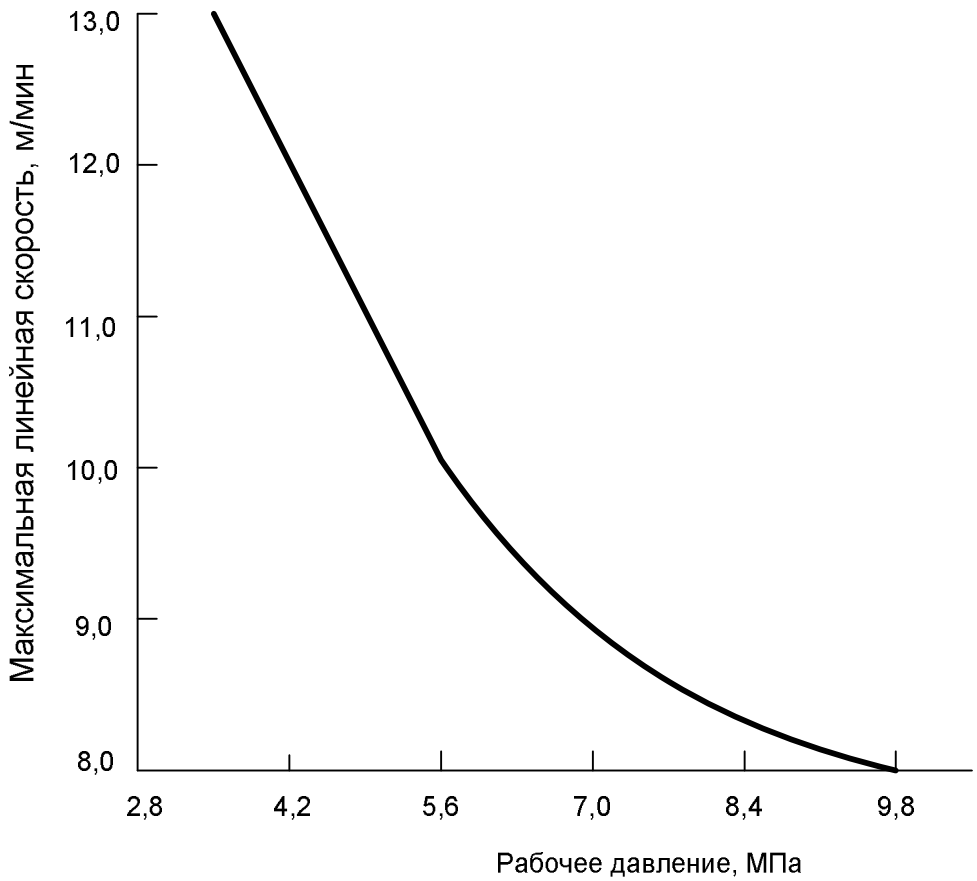


Рис. 6.4 Зависимость максимально-допустимой линейной скорости потока от рабочего давления в адсорбере.

Если по расчету при минимальном диаметре получается высота слоя адсорбента больше 7,6 метров, то диаметр подбирают таким образом, чтобы выполнилось ограничение по высоте. Нижним пределом для высоты слоя является условие, что она должна быть больше или равна диаметру адсорбера, но не меньше 1,8 метра [4]. Если по расчету получается не так, то рекомендуется увеличить продолжительность адсорбции. Нижнее ограничение высоты слоя связано с формированием зоны массообмена.

Если установка предназначена только для осушки газа, то необходимое количество цеолита можно определить по рисунку 6.5.

Из рис. 6.6 можно найти ориентировочное количество цеолита, требуемого для совместного удаления воды и диоксида углерода из газа. Эта зависимость применима для концентрации CO_2 в пределах от 0,03 до 1,2% об., давления 4,0-7,0 МПа и температуры на стадии адсорбции 20-50^{0}С.

После определения размеров адсорберов необходимо рассчитать расход газа, подаваемого на стадии десорбции, и определить энергетические затраты на нагрев технологических потоков. Если рассчитываются установки для осушки или для совместного удаления воды и диоксида углерода из газового потока, то для определения расхода газа на десорбцию можно использовать соответственно графики, приведенные на рисунках 6.7 и 6.8.

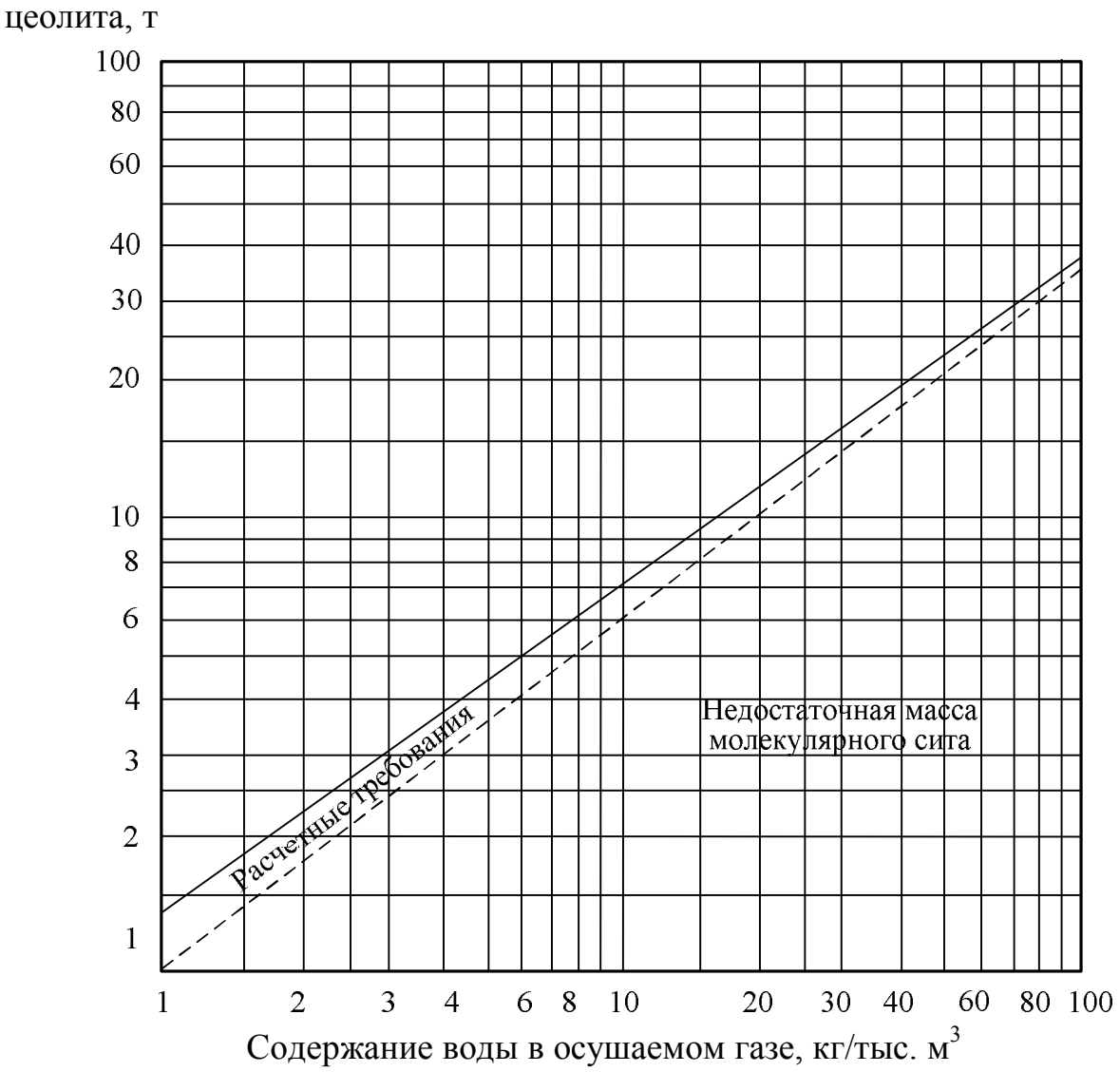


Рис. 6.5 Количество цеолита (молекулярного сита) в адсорбере, необходимое для осушки потока газа (28 тысяч $м^3$ в сутки), при длительности стадии адсорбции 24 часа.

Первый из них применим для осушки газов при температуре десорбента 350^0С и одинаковом давлении на стадиях адсорбции и десорбции. Кроме того, периоды нагрева (десорбции) и охлаждения слоя составляют соответственно 5/8 и 3/8 от длительности стадии адсорбции. Рис. 6.8 позволяет определить расход газа на десорбцию воды и CO_2 из цеолитов при его температуре 350^0С, давлении равном давлению на стадии адсорбции и равной длительности стадий адсорбции, нагрева и охлаждения. При расчете двухадсорберной установки расход газа на десорбцию должен быть умножен на коэффициент равный отношению продолжительность адсорбции/продолжительность нагрева.

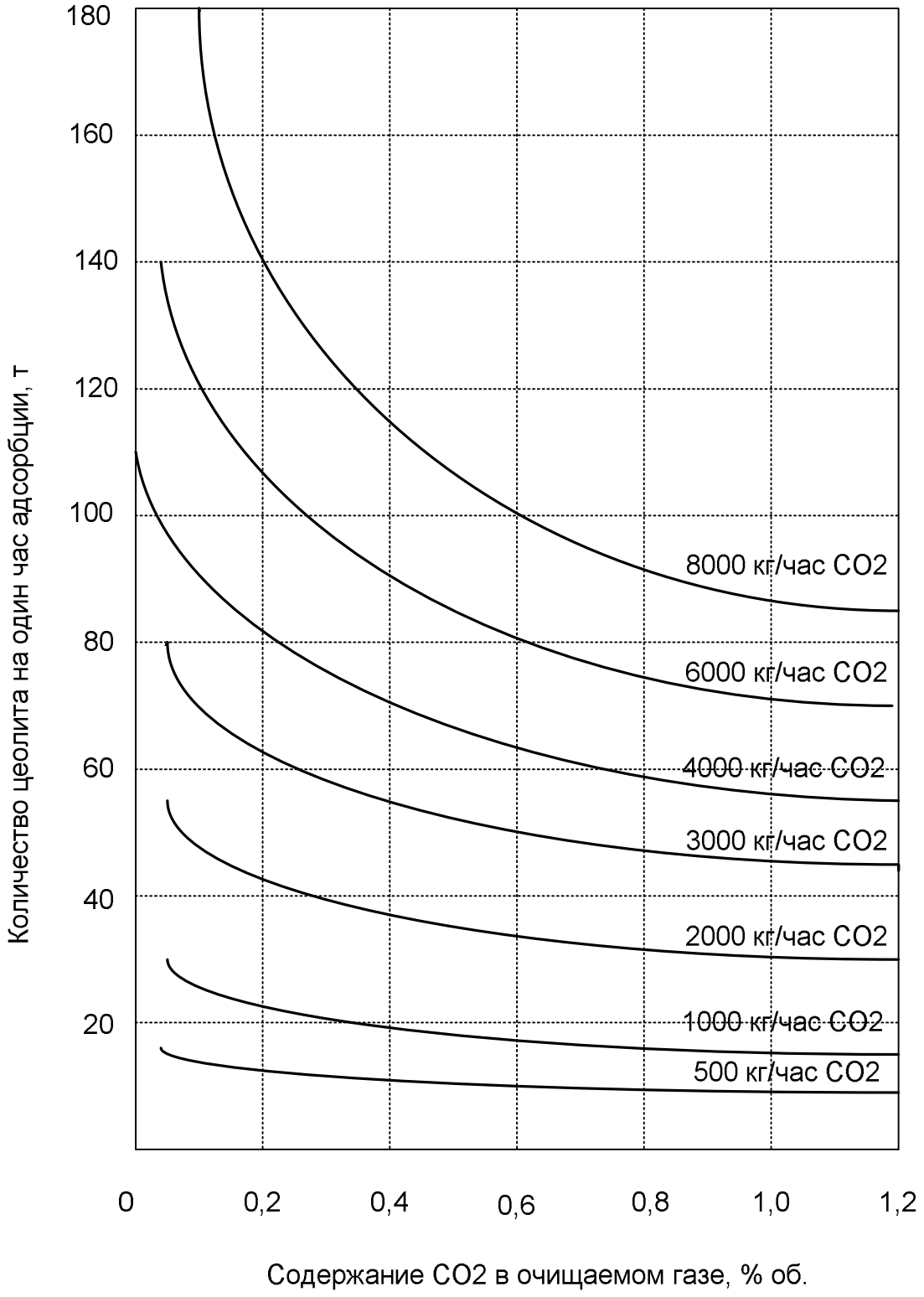


Рис. 6.6 Количество цеолита, необходимое в адсорбере при одновременной осушке и очистке углеводородного газа от CO_2.

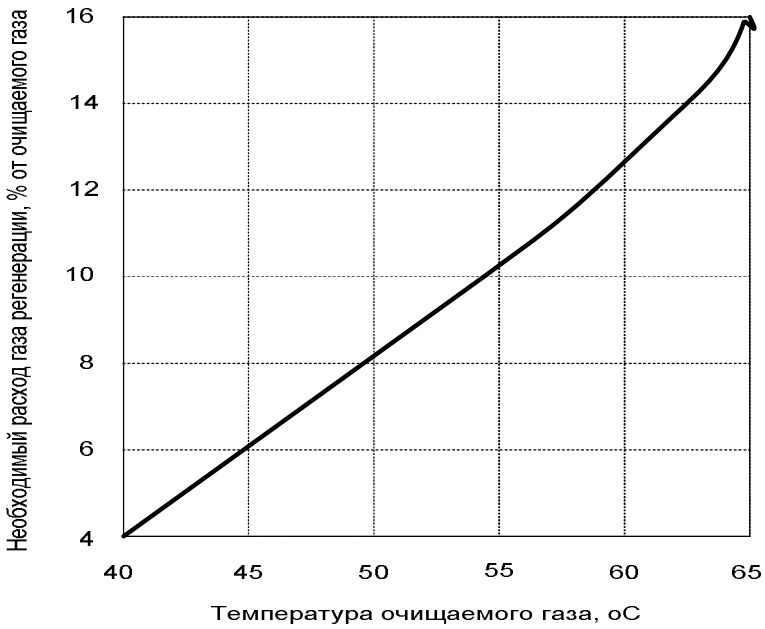


Рис. 6.7 Расход газа регенерации, необходимый при одновременной осушке и очистке углеводородного газа *(условия: регенерация осуществляется при том же давлении, что и адсорбция; время нагрева равно 5/8 времени адсорбции, температура газа регенерации 350°C*).

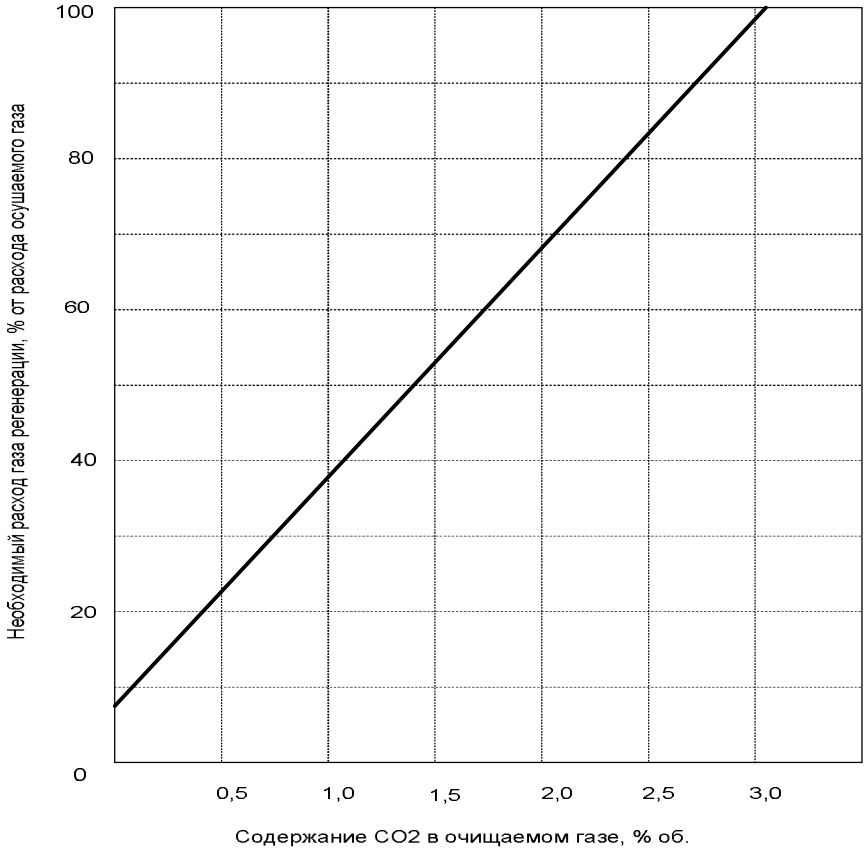


Рис. 6.8 Расход газа регенерации, необходимый при одновременной осушке и очистке углеводородного газа от CO_2. *(условия: регенерация осуществляется при том же давлении, что и адсорбция; время нагрева равно времени адсорбции, температура газа регенерации 350°C, для учета рабочего давления необходимо проводить пересчет по формуле 0,87е Р*0,000536*).

В качестве примера рассмотрим расчет установки удаления воды и диоксида углерода из природного газа, подвергаемого в последующем сжижению. К нему предъявляются следующие требования: содержание воды - не более 1ppm (10^{-4} %), содержание CO_2 - не более 50 ppm. Кроме определения ориентировочных размеров адсорбера необходимо выбрать схему установки и количество, используемых в ней адсорберов, а также оценить уровень энергопотребления на нагрев потоков.

Расчет установки сжижения природного газа.

Исходные данные:

Молярная масса газа - 20,2

Производительность по сжижаемому газу - 17500 нм^3/час

Удельная теплоемкость газа – 1,467 кДж/кг*град

Температура - 30 ^{0}С

Давление - 5,7 МПа (абс.)

Содержание вредных примесей:

Вода - 41 кг/час (на сжижаемый газ)

Диоксид углерода - 0,7% об.

Принципиальная блок-схема установки подготовки природного газа представлена на рис. 6.9. Для удаления из цеолитов воды и диоксида углерода на стадии десорбции используем часть очищенного газа. Поэтому на стадии адсорбции очистке подвергается сырьевой газ, который предназначен для сжижения, плюс количество газа, используемое на стадии десорбции.

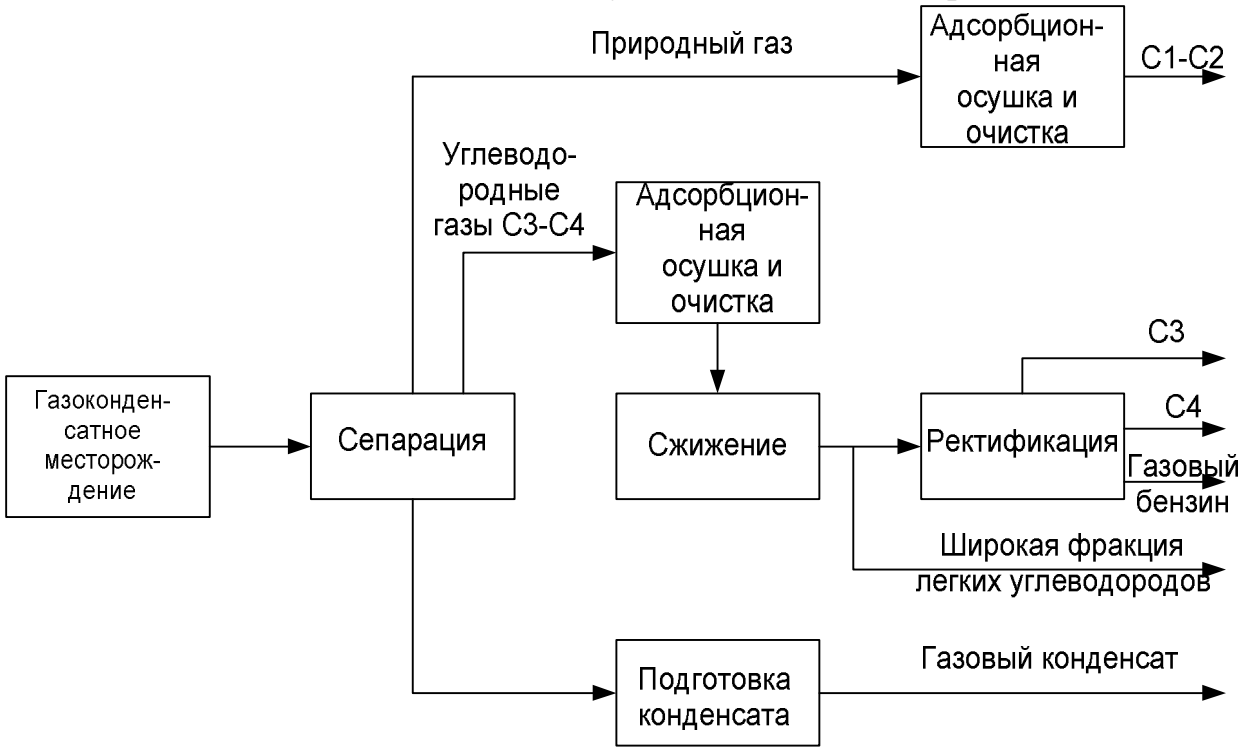


Рис. 6.9 Блок-схема подготовки природного газа

Определим расход газа, подаваемого в адсорбер для десорбции из цеолита диоксида углерода и воды. Он может быть определен по графику рис. 6.8. Для

концентрации диоксида углерода, равной 0,7% и с учетом общего расхода газа, подаваемого в адсорбер. Из графика находим, что расход газа на десорбцию будет равен 28%, а с учетом поправки на давление получаем величину, равную 37,4%. Тогда расход газа на десорбцию составит

$$Gg=0,374\ (Gсж+Gg),$$

где Gg - расход газа на десорбцию

Gсж - расход газа, подлежащего сжижению.

Решая это уравнение, получаем Gg=10450 нм^3/час

Суммарный расход газа, проходящего через адсорбер составит Gсж+Gg=17500+10450=27950 нм^3/час.

Рис. 6.4 дает возможность определить минимальный диаметр. При рабочем давлении 5,7 МПа максимальная линейная скорость с определенным запасом составит 10,3м/мин. Соответствующее этой скорости поперечное сечение составит:

$$S=\frac{(Gсж+Gg)\ P_0\ T}{P\ T_0\ 60\ V_0}=\frac{27950\ 0,1\ 303}{5,7\ 273\ 60\ 10,3}=0,88\ м^2.$$

Тогда минимально-допустимый диаметр будет равен:

$S=(П\ Д^2)/4$ или Д= =1,06 м.

Поглощаемое количество диоксида углерода при совместной адсорбции с водой составит:

$$G_{CO2}=\frac{(Gсж+Gg)\ 0,7(\%)\ M_{CO2}}{100(\%)\ 22,4}=\frac{27950\ 0,7\ 44}{100\ 22,4}=384,3кг/час$$

По рис. 6.6 находим количество цеолита, требуемое для проведения адсорбции в течение одного часа.

Gц=5900 кг

Исходя из плотности цеолита, равной 730 кг/м^3, определяем его общий объем, необходимый для проведения адсорбции в течение одного часа Vц=Gц/Pц=5900 кг/730 кг/м^3=8,1 м^3

Учитывая, что максимальная высота для этого типа адсорберов не должна превышать 7,6 м [4], уточняем его поперечное сечение (S`): S`=8,1/7,6 =1,07.

Такая площадь сечения нас устраивает, так как при этом линейная скорость газа будет меньше максимально допустимой. Диаметр, соответствующий этой площади будет равен:

$$Д=\sqrt{4*S`/3,14}=1,17\ м.$$

Принимаем стандартный диаметр 1,2 м.

Тогда площадь поперечного сечения адсорбера составит S``=3,14 1,2^2/4=1,13 м^2, а высота слоя цеолита

$H_ц$=8,1/1,13=7,17 м.

Далее необходимо выбрать количество адсорберов и структуру цикла их работы. Обычно типовые аналогичные установки для обеспечения непрерывности включают 2 или 3 адсорбера. Их схемы и структура цикла приведены на рис. 6.10 и 6.11.

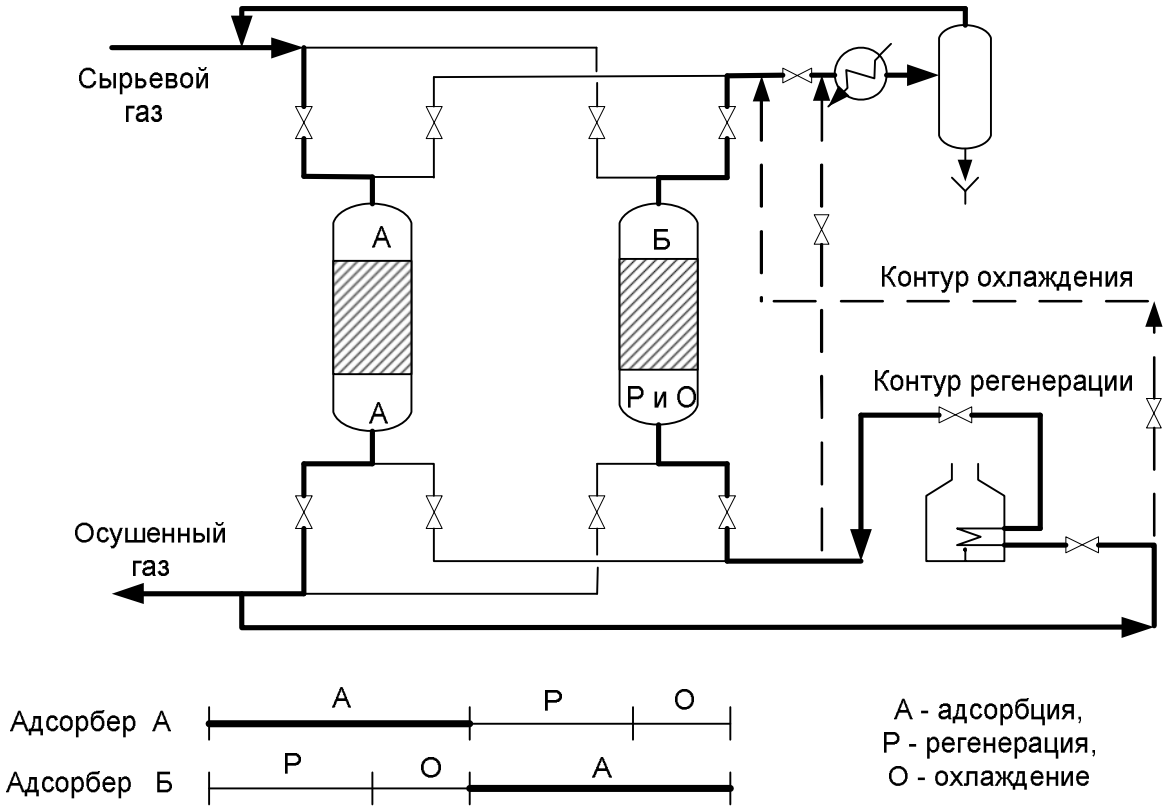


Рис. 6.10 Принципиальная схема и структура цикла двухадсорберной установки

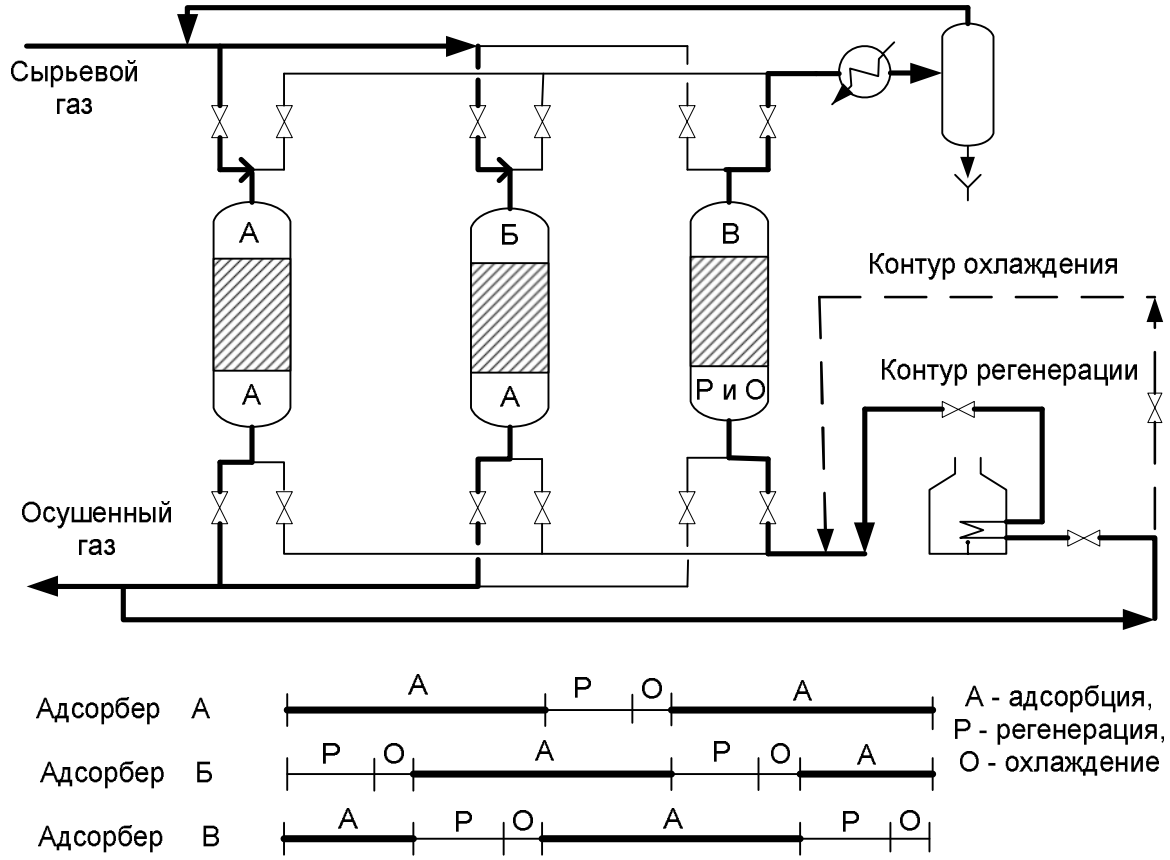


Рис. 6.11 Принципиальная схема и структура цикла трехадсорберной установки

1. Для установки с 3 адсорберами (рис. 6.11) длительность стадии адсорбции будет в два раза больше времени требуемого на нагрев и охлаждение цеолита. Длительность каждой стадии адсорбции составляет 1 час. Расчет адсорберов в этом случае аналогичен приведенному выше. Таким образом, для очистки 27950 нм^3/час газа требуется 5900х3=17700 кг адсорбента, загруженного в 3 адсорбера, каждый из которых имеет внутренний диаметр 1,2 м, а высоту слоя цеолита 7,17 м.

В этом случае необходимо только определить количество тепла (Q) необходимое для нагрева газа во время стадии десорбции. Его можно найти, используя уравнение:

$$Q = [Gg\ M\ Cp\ (Td-Ta)]/Vm,$$

где Gg - расход газа на десорбцию, нм^3/час

M - молекулярная масса газа (20,2)

Vm - объем одного кмоля газа (22,4 м^3)

Cp - удельная теплоемкость газа, кДж/кг град (1,467)

Td, Ta - соответственно температура десорбции и адсорбции, ^{0}С (350 и 30)

$$Q = 10450*20,2*1.467*(350-30)/22,4=4423843,3 \text{ кДж/час}=1,23 \text{ МВт}$$

2. Для установки с 2 адсорберами (рис. 6.10) длительность стадии адсорбции выбираем 2 часа. Это обусловлено тем, что в другом адсорбере нам за это время необходимо нагреть слой до 350^{0}С, а затем его охладить. В более короткие сроки осуществить это очень сложно. Длительность стадии нагрева (десорбции) принимаем 5/8 от стадии адсорбции, а продолжительность охлаждения – 3/8 от стадии адсорбции. Таким образом, весь цикл будет складываться из 2 часов адсорбции, 1 час 15 минут - нагрева и 45 минут охлаждения. Поскольку продолжительность нагрева не равна длительности адсорбции, то для этого случая необходимо откорректировать количество газа на десорбцию.

$$G`g=0,374\ (Gсж+G`g)\ (2/1,25)$$

Решая это уравнение, получим G`g=26100 нм^3/час

Таким образом, для двухадсорберной установки суммарный расход газа составит: 17500+26100=43600 нм^3/час.

Минимальные площадь сечения и диаметр адсорбера с учетом ограничения по линейной скорости будут равны

$$S=(43600\ 0,1\ 303)\backslash(60\ 5,7\ 273\ 10,3)=1,37 \text{ м}^2$$

$$Д= \sqrt{4*1.37 / 3.14} =1,32 \text{ м.}$$

Количество поглощаемого диоксида углерода

$$Gco_2=(43600\ 0,7\ 44)/(100\ 22,4)=599,5 \text{ кг/час}$$

По рис. 6.6 находим требуемое количество цеолита. Оно составит 9100 кг на 1 час или 18200 кг на 2 часа работы.

Объем цеолита Vц=18200/7,6=24,93 м^3

При максимальной высоте в 7,6 м поперечного сечения слоя составит

$$S`=24,93/7,6=3,28 \text{ м}^2$$

Тогда точное значение диаметра

$$Д`= \sqrt{4*3.28 / 3.14} =2,0 \text{ м}$$

Стандартный диаметр 2,0 м, а высота слоя

$H_ц$=24,93/3,28=7,6

Количество тепла необходимое для нагрева на стадии десорбции

Q=26100*20,2*1,467*(350-30)=11049025кДж/час= 3,07 МВт

Сравним технические показатели двух вариантов установок (таблица 6.5).

Таблица 6.5 – Сравнительные показатели работы двух- и трехадсорберной установки адсорбционной очистки природного газа.

Наименование показателей	2^xадсорберная	3^xадсорберная
Общий расход газа для сжижения 17500 нм^3\час, (нм^3\ч)	43600	27950
Количество цеолита в адсорбере, (кг)	18200	5900
Количество цеолита на установке, (кг)	36400	27700
Диаметр адсорбера, (м)	2,0	1,2
Высота слоя адсорбера, (м)	7,6	7,17
Расход газа на десорбцию, (нм^3\ч)	26100	10450
Требуемое количество тепла для нагрева газа десорбции, МВт	3,07	1,23
Длительность цикла, в том числе,(час): адсорбция, (час) нагрев (десорбция), (час) охлаждение,(час)	4 2 1,25 0,75	3 1 1 1

Таким образом, можно сделать вывод, что установка с 3 адсорберами является экономически более предпочтительной, чем 2-х адсорберная.

Литература

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1084. – 592 с.
2. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Госхимиздат, 1969. - 414 с.
3. Ткачев С.М. Адсорбционные процессы в нефтепереработке. Учебно-методическое пособие, Полоцкий государственный университет, 1994. – 56 с.
4. Материалы фирмы СЕКА (Франция), S.A. au capitalis 212000000 – R.C.S. Versailles D 599800075.

7 СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ, ГАЗА И КАМЕННОГО УГЛЯ.

Раздел подготовлен на основании статьи Дадашева М.Н. и Абдулагатова И.М. Сверхкритическая экстракция в процессах добычи и переработки нефти, газа и каменного угля. /Химия и технология топлив и масел,№5, 1993. – С. 31-36.

Экстракция с помощью растворителей (флюидов) в сверхкритическом состоянии представляет собой новый технологический процесс, в основе которого лежит явление аномально высокой растворимости веществ при температурах и давлениях, близких к критическим. Эта технология получила широкое распространение в различных отраслях промышленности. Она позволяет, в частности, увеличить нефтеотдачу пластов, решить проблемы очистки окружающей среды от высокотоксичных органических соединений, а также разработать научные основы высокоэффективных безотходных технологий.

Интерес к ней обусловлен ее широкими возможностями в различных отраслях промышленности: нефтехимической, угольной, энергетической, а также в экологии, сепарационных процессах, хроматографии. Велики перспективы применения этого процесса при разработке искусственных источников топлива, извлечении минеральных отложений, синтезе полимерных материалов обессоливании воды и т.д.

Сверхкритическая экстракция, по сравнению с жидкостной и газовой, энергетически более эффективна благодаря возможности регулирования растворимости небольшим изменением давления р и температуры Т. регенерация растворителя легко осуществляется шаговым изменением его плотности ρ, что позволяет получать более чистые продукты разделения. От плотности, очень чувствительной к небольшим изменениям Т и р (см. рисунок 7.1), в условиях близких к критическим, в значительной степени зависит растворяющая способность.

Характерная для процесса сверхкритической экстракции фазовая диаграмма приведена на рисунке 7.1. Вещество при температурах ниже критической $T_к$, например при приведенной $T_г=T/T_к=0,95$, может проявлять свойства растворителя (точки А, В и С). При температурах $T>T_к$, например $T_г=1,06$, небольшие изменения давления р вызывают аномально резкий рост плотности ρ без образования новой фазы; в критической точке К $(\partial\rho/\partial p)_T \to \infty$. При постоянном давлении наибольшая растворяющая способность соответствует температурам, близким к $T_к$. Практический интерес представляет возможность регулирования растворяющей способности изменением давления без изменения температуры.

Сверхкритическая область, наиболее благоприятна для экстракционных процессов (на рисунке заштрихована), определяется значениями приведенного давления $1 \le P_r \le 5$ (где $p_г=p/p_к$) и $1,0<T_г<1,2$. Эти значения соответствуют промежуточному состоянию растворителя - между жидкостью и газом. Для регенерации растворителя и возвращения его в цикл достаточно осуществить изо-

термическое снижение давления до p_r=0,5, однако растворяющая способность в результате резко уменьшится.

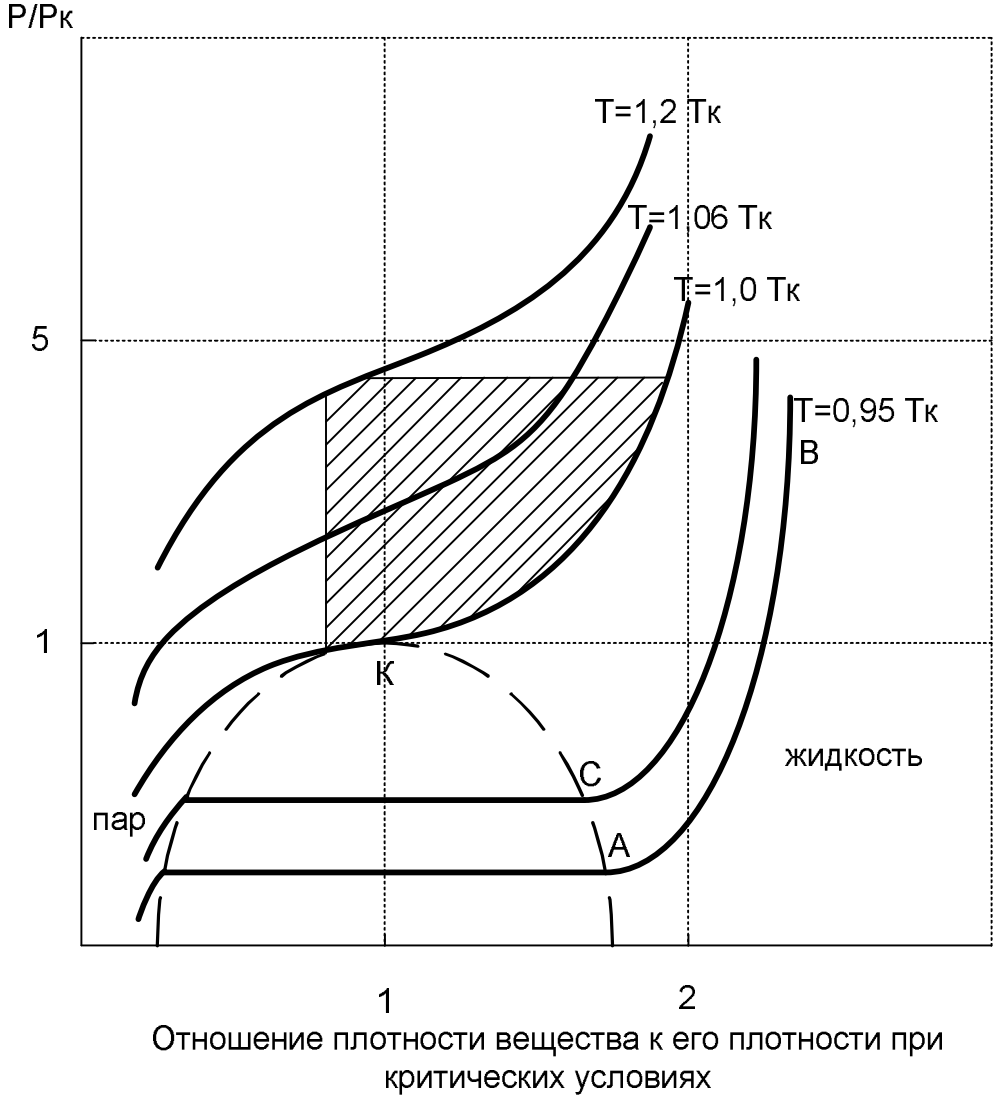


Рис. 7.1 Диаграмма фазового состояния (заштрихованная область представляет интерес для сверхкритических экстракционных процессов)

При разработке технологии сверхкритической экстракции основной проблемой является выбор растворителя. От него зависит эффективность процесса. При выборе растворителя наряду с физико-химическими свойствами следует учитывать ряд других факторов, влияющих на процесс экстракции. Важной характеристикой растворителя является селективность (избирательность) - способность предпочтительного извлечения одного из компонентов смеси. Наиболее приемлем растворитель, который максимальным образом растворяет один компонент смеси, преимущественно имеющий летучесть того же порядка, что и сам растворитель. Регулируя селективность варьированием температуры и давления в системе, можно управлять процессом экстракции.

При выборе растворителя следует учитывать также его регенерируемость, то есть возможность извлечения по окончании экстракции с минимальными энергетическими затратами и наибольшей частотой конечного продукта. Же-

лательно, чтобы растворитель имел невысокие значения критических параметров (см. таблицу 7.1).

Таблица 7.1 – Критические параметры ряда веществ.

Растворитель	Критические параметры		
	Температура, К	Давление, МПа	Плотность, кг/м^3
Метан	191	4,60	162
Ксенон	281	5,80	1100
Этилен	282	5,03	213
Хлортри-фторметан	302	3,92	579
Диоксид углерода	304	7,38	468
Этан	305	4,88	203
Оксид азота	310	7,30	450
Шестифтористая сера	319	3,70	740
Пропилен	365	4,62	233
Пропан	370	4,34	217
Аммиак	406	11,3	235
Диоксид серы	431	7,80	524
Диэтиловый эфир	467	3,64	265
н-Пентан	470	3,37	237
Ацетон	508	4,70	278
Метанол	513	3,04	278
Бензол	562	4,84	302
Толуол	592	4,11	293
Пиридин	620	5,63	312
Вода	647	22,0	322

Наиболее часто, особенно в пищевой промышленности, в качестве растворителя используют диоксид углерода. Этому способствуют его свойства: относительно низкая критическая температура ($T_к \approx 304К$); высокая регенерируемость благодаря высокой летучести; низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии; нетоксичность; безвредность для окружающей среды; невоспламеняемость. Кроме того, он дешев и широко распространен.

Применение сверхкритической экстракции в процессах добычи и переработки нефти и газа. Повышение нефтеотдачи пласта - одна из актуальных и сложных проблем. Тепловые и физико-химические методы интенсификации этого процесса (закачка горячей воды или пара, внутрипластовое горение, применение поверхностно-активных веществ) оказываются все менее эффективными, дорогими и экологически небезопасными. Разработка сверхкритических технологий может оказаться эффективным решением данной проблемы, а также проблемы создания высокоэффективных безотходных технологий фракционирования нефти и деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков для получения полезных углеводородных компонентов и ценных металлов.

Аномально высокая растворимость в сверхкритических условиях способствует максимальному извлечению нефти из пластов. Известно, что в нефтяные

пласты для третичного извлечения нефти обычно вводят легкие углеводороды: метан, пропан, смесь метана, этана, пропана и бутана. Альтернативой большому количеству дорогих углеводородов в качестве растворителей может быть диоксид углерода в сверхкритическом состоянии. Его к тому же можно вводить в большое число пластов и при меньшем давлении.

Ограниченность мировых запасов нефти ведет ко все более широкому вовлечению в переработку тяжелых нефтей, отличающихся большим содержанием асфальтенов и смол. Энергетические потребности данного процесса существенно меньше, чем обычной экстракции, требующей более высокого отношения растворитель:нефть.

Исследования критического состояния имеют важнейшее значение для физического моделирования процессов вытеснения нефти из пористой среды. Параметры состояния жидкости вблизи критической точки, например межфазное натяжение и разность плотностей сосуществующих фаз, значительно влияют на данный процесс. Необходимых значений этих параметров можно достичь изменением температуры и концентрации смеси. Существенную роль при этом могут сыграть поверхностно-активные вещества (ПАВ), способствующие образованию в нефтеносных резервуарах условий, близких к критическим.

Вблизи критической точки межфазное натяжение σ и относительная разность плотностей $\Delta\rho$ сосуществующих фаз описываются простыми степенными зависимостями:

$$\sigma = \sigma_0 t^{\mu} \qquad (1)$$

$$\Delta\rho = B_0 t^{\beta} \qquad (2)$$

где σ_0 - межфазное натяжение в начальных условиях; t - температура, ^{0}C; B_0 - критическая амплитуда; μ=1,26 и β=0,325 - критические показатели.

Межфазное натяжение определяется характером внутрипластовых течений и относительной проницаемостью. Переход от одного типа течения к другому наблюдается при изменении σ от большего значения к меньшему. Поэтому для вытеснения нефти при условиях, близких к критическим, необходимо более глубокое изучение процесса течения и управляющего воздействия σ. Процесс вытеснения нефти в критических условиях контролируется перемещением мениска границы раздела фаз и тесно связан с явлениями, происходящими вблизи критической точки, в которой многие свойства аномально изменяются.

В этой связи значительный интерес представляет соотношение между капиллярными, гравитационными и вязкостными силами. На характер течения существенно влияет явление смачиваемости, при котором две несмешивающиеся жидкости (например, нефть и вода) контактируют с твердой поверхностью, например материалом пор. Обычно оно наступает вблизи критической точки смешивания жидкостей. При этом одна из критических фаз хорошо смачивает третью (твердую) фазу. Эти явления и представляют процесс течения. Сравнительная характеристика капиллярных и гравитационных сил определяется безразмерным числом Бонда N_B:

$$N_B = g\,\Delta\rho R^2 / \sigma \qquad (3)$$

где g - ускорение силы тяжести; R - масштаб длины.

С учетом выражений (1) и (2) выражение (3) имеет вид

$$N_B = g\frac{B_0 R^2}{\sigma_0} t^{\beta-\mu}$$

Очевидно, вблизи критической точки при $t \to 0$ N_B стремится к бесконечности ($\beta - \mu < 0$). При данных условиях осуществляется переход от режима течения с доминирующими капиллярными силами к режиму с доминирующими гравитационными силами, что свойственно всем жидкостям. Соотношение между капиллярными и вязкими силами определяется безмерным капиллярным числом N_k:

$$N_k = \eta v / \sigma$$

где η - вязкость вытесняемой фазы; v - скорость Дарси.

С учетом степенной зависимости

$$\eta = \eta_0 t^{-\psi}$$

и выражение (1) имеем

$$N_k = \frac{\eta_0 v}{\sigma_0 t^{-\psi-\mu}}$$

где ψ - критический показатель.

Изучение особенностей поведения реальных систем вблизи критической точки позволит на качественном уровне исследовать аномально высокую растворимость и эффективно использовать полученные данные для интенсификации процессов извлечения нефти и газа.

В последние годы в нефтепереработке широкое распространение получает процесс регенерации растворителя при деасфальтизации нефтяных остатков (процесс ROSE). О нем студентам необходимо самостоятельно подготовить сообщение к данному семинарскому занятию.

Применение сверхкритической экстракции в угольной промышленности. Современный топливно-энергетический кризис требует поисков альтернативных методов рационального использования традиционных источников энергии. Уголь в основном используют как топливо и как сырье для получения углеводородов. В основе процесса сверхкритического экстрагирования жидкого топлива из каменного угля лежит явление резкого увеличения летучести тяжелых компонентов, входящих в состав последнего. Впервые такие работы были проведены в Англии.

В условиях аномально высокой растворимости летучесть органических соединений (тяжелых молекул), содержащихся в угле, резко увеличивается. Летучесть твердого тела при определенных условиях может увеличится в 10^4 раз. Например, в процессе экстракции этиленом при 15^0С и относительно низком давлении концентрация n-йодохлорбензола достигает 10^{-2}г/л, с увеличением давления до 10 МПа - 50 г/л, что обусловлено сверхкритическим состоянием (t_k=9,9^0С; p_k=5,05 МПа) этилена.

Сверхкритическую экстракцию удобно использовать для извлечения жидких образований по мере их формирования при нагревании угля выше 400^0С,

что позволяет избежать нежелательных реакций разложения. При этом тяжелые молекулы полимеризуются в различные соединения. В качестве растворителей обычно используют газы, критические температуры которых близки к температуре разложения угля.

Процесс экстракции угля этими газами состоит из следующих этапов: проникновение газа (в сверхкритическом состоянии) в микропоры угля; деполимеризации длинных молекул и растворения полученного продукта в газе; разрыва молекулярных связей между структурными группами угля; диффузии экстракта из микропор; отделение экстракта от растворителя (газа) осаждением или конденсацией при уменьшении давления.

Важными показателями растворителя, выбираемого для экстракции углеводородов из угля, являются форма и размер молекул. Так, бензол и тетралин считаются относительно эффективными растворителями, хотя диаметр их молекул может превосходить диаметр микропор угля. В данном процессе важен механизм течения газа в сверхкритическом состоянии через структуры угля. При добавлении к такому растворителю небольшого количества полярного растворителя, например спирта к парафиновому или ароматическому углероду, скорость экстракции резко увеличивается. Полярный растворитель в отличие от неполярного оказывает значительное деполимеризующее действие на уголь. Например, обезвоженный глицерин не экстрагируется этиленом или пропаном, но эффективно извлекается полярным аммиаком.

Для экстракции угля иногда целесообразно использовать в качестве растворителя газовые смеси. Температура экстракции зависит от природы угля. При повышении давления экстракции открываются поры, увеличивается скорость диффузии растворителя и выход растворенных молекул из угля.

Эффективность экстракции угля определяют физические свойства растворителя. В качестве растворителя использовались *н* - парафины (от пентана до додекана) плотность 2,75 моль/л при 400^0С. Давление экстракции уменьшается с увеличением молекулярной массы растворителя (при постоянной температуре и плотности), достигнув минимума для нонана, а затем увеличивается. Исследования показали, что додекан плотностью 1,75 моль/л в сверхкритическом состоянии является превосходным растворителем угля: максимальный выход продукта экстракции в случае его использования достигается при относительно низком давлении.

Между физическими параметрами растворителя существует эмпирическая зависимость

$$\delta = 1{,}25 p_k^{1/2} (p_r / \rho_r) \qquad (4)$$

где δ - параметр растворимости; $\rho_r = \rho / \rho_k$ - приведенная плотность жидкости.

Корреляционный закон справедлив как для полярных, так и для неполярных растворителей. В работе [Model M., Paulaitis M.E. Evieron. Science Technol., 1982, v.16,p. 548] на основе ограниченного числа экспериментов показано, что производительность W экстракции является линейной функцией δ. В частности, для *н*-парафинов эта функция описывается уравнением

$$W=3{,}05\delta+11{,}2 \qquad (5)$$

Для других растворителей, например толуола, при различных ρ она имеет вид $W=3{,}96\delta+10{,}9$ (6)

При $\delta \to 0$ (или δ_0) выражения (5) и (6) дают близкие значения W. Значение δ_0 называется экстракционным пределом. Из сравнения выражений (6) и (5) следует, что при сверхкритической экстракции угля в качестве растворителя лучше использовать толуол, чем парафины с таким же значением δ.

Установлено влияние на производительность экстракционного процесса значений полярности молекул растворителя (метанола, этилена, гликоля, ацетона, воды) при 400^0С. В случае использования метанола производительность экстракции ниже расчетной. Метанол как растворитель хуже алифатических углеводородов. При его использовании производительность экстракции ниже (20,6%) при большем давлении (24,57 МПа), чем при использовании, например, *н*-нонана (21,2% при 8,78 МПа). Уравнение (5) дает для этиленгликоля завышенное значение производительности экстракции (27,6%) по сравнению с опытным (24,9%).

Аномально низкая производительность экстракции для полярного растворителя - ацетона при 400^0С объясняется его разложением. Вода лучше экстрагирует уголь (34%), чем толуол. Сопоставление эффективности таких растворителей, как спирты (от метанола до октанола) и парафины (от метана до октана), при 400^0С показало, что производительность экстракции спиртами в 2 раза выше при более низком давлении. Но наилучшие результаты показали смеси полярных и неполярных растворителей, например смесь толуола с метанолом. Максимальная производительность достигается при содержании в смеси 70% толуола.

Существенно влияет на процесс экстракции температура. Это подтвердили результаты экспериментов с гексаном при плотности 5 моль/л и различной температуре (250-400^0С). С повышением температуры растворяющая способность гексана увеличивается с достижением максимума вблизи $T_к$. Продукт экстракции имеет темный цвет, что указывает на большое содержание в нем водорода, меньше, чем в угле, содержание серы и азота и отсутствие минеральных компонентов. Средняя молекулярная масса экстракта равна 330. Эти составы легко превращаются при гидрогенизации в углеводороды.

В ряде работ для превращения угля в газовое или жидкое топливо в качестве растворителя использовалась вода в сверхкритическом состоянии. На практике в качестве растворителей угля проверены толуол, хлорбензол, *о*-ксилол, додекан. Предпочтение чаще отдают толуолу, так как в условиях экстракции он наиболее стабилен. Экстракцию с применением толуола проводят при температуре около 360^0С и давлением 11,6-29 МПа. В зависимости от давления производительность составляет 19-32%.

Таким образом, применение сверхкритической технологии обеспечивает эффективное использование существующих энергетических источников, а также разработку новых способов получения синтетического топлива.

Применение сверхкритической экстракции для решения экологических проблем. Одна из наиболее важных проблем - очистка окружающей

среды (почвы, сточных вод, атмосферы) от высокотоксичных органических соединений. Хорошо известно, что вода в жидком состоянии почти не растворяет углеводороды и ограниченно растворяет большинство неорганических солей (например, растворимость хлорида натрия в воде при 15^0С составляет 26,4%). В сверхкритических условиях ее способность растворять углеводороды и неорганические соли аномально резко возрастает.

Способность воды изменять свойства в сверхкритических условиях (температура - порядка 375^0С, давление - 24 МПа) использована при разделении смесей органических веществ с 5-25% (масс.) воды. В таких условиях органические соединения подвергаются химическим превращениям с образованием газов (оксид и диоксид углерода, водород, метан) и летучих сложных спиртов. Возможно также полное окисление преобразованных продуктов.

Кроме того, с повышением давления воздуха и кислорода создаются однофазные смеси, полностью окисляющиеся за 1 мин. Это проверено на различных органических соединениях: хлоридах и фосфатах, включая DDT-2,2,2-трихлор-1,1-бис(*н*-хлорфенил)этан, PCB (полихлорбефинил или 1,2,3,4- и 1,2,5,4-тетрахлорбифенил), циклогексан, бифенил в присутствии воды в сверхкритическом состоянии. Разрушающий эффект при сверхкритическом окислении достигается 99,9%.

Другой важной областью применения сверхкритической экстракции является очистка воды и почвы от вредных органических соединений, например, с помощью диоксида углерода. Диоксид углерода, кроме того, быстро и эффективно удаляет полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) из твердых образцов и поглощающих фильтров (при регенерации активированного угля). Процесс протекает при низкой температуре (~ 45^0С), если удаляемые соединения имеют молекулярную массу порядка 300. Подбирая давление экстракции и растворитель разной полярности, можно регулировать селективность процесса. Во избежании термического воздействия предпочтительнее использовать растворители с низкими $T_к$ (например, диоксид углерода, гемиоксид азота, этан и др.).

Твердые частицы выхлопных газов, концентрирующиеся в фильтрах из кварцевых нитей, также можно удалять сверхкритической экстракцией с помощью диоксида углерода. Данный процесс осуществляется при 45^0С и 20 МПа. За 30 минут удается полностью извлечь вредные ПАУ из фильтров. Но наибольшего эффекта можно достичь, используя в качестве растворителя смесь диоксида углерода с 5% метанола. В этом случае значительно уменьшается давление, температура, время, улучшается качество экстракции, то есть обеспечивается возможность эффективного управления данным процессом.

Для удаления DDT из подпочвенных слоев в также можно использовать смеси диоксида углерода с метаном. Повышенный интерес к диоксиду углерода объясняется тем, что этот газ инертен, не остается в почве после экстракции и легко восстанавливается при переходе к условиям ниже критических.

Традиционные методы очистки по сравнению со сверхкритической экстракцией требует больших затрат времени, растворителей, часто не обеспечивают полной очистки и могут привести к разрушению очищаемой среды.

Сверхкритическая экстракция, благодаря селективности, позволяет вытеснить высокомолекулярные компоненты из различных термически неустойчивых систем при соответствующем подборе растворителя.

Для экстракции ПАУ более предпочтительно использовать смесь гемиоксида азота с 5% метанола, менее предпочтительно - чистый диоксид углерода. На очистку обычной жидкостной экстракцией затрачивается на 4-8 ч больше. Известно, что вода в сверхкритическом состоянии (при температуре выше 375^0С) способна растворять такие газы, как азот, кислород и воздух в любых концентрациях. Это позволяет использовать ее в качестве окислителя загрязненных отходов.

Таким образом, используя уникальные свойства растворителей в сверхкритическом состоянии, можно создавать новые высокоэффективные технологии для контроля и очистки окружающей среды.

8. ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ К ЭКЗАМЕНУ

1. На установке АВТ из нефти получают следующие фракции (% масс.) нк-80°С – 5%; 80-180 °С – 10%; 180-360 °С – 26%; 360-550 °С – 39%; гудрон – 20%.
Рассчитать по усредненным практическим данным выход на нефть (% масс.) компонентов автомобильных бензинов, если на НПЗ используются процессы катриформинга, каткрекинга, коксования (сырье - гудрон). Составить поточную схему производства бензина. Охарактеризовать получаемую продукцию.

2. На установке АВТ из нефти получают следующие фракции (% масс.) нк-180°С – 15%; 180-360 °С – 25% (сера =1%); 360-550 °С – 39%; гудрон – 21%.
Рассчитать по усредненным практическим данным выход на нефть (% масс.) компонентов дизельных топлив, если на НПЗ используются процессы гидроочистки, каткрекинга, висбрекинга (сырье - гудрон). Составить поточную схему производства дизельного топлива. Охарактеризовать получаемую продукцию.

3. На установке каталитического крекинга вакуумного газойля (фр. 360-540°С) получается (% масс.): газы – 15; бензин – 52; легкий газойль (180-360°С) - 15; тяжелый газойль (выше 360°С) – 14; кокс – 4.
Определить глубину крекинга. За счет каких факторов можно ее увеличить.

4. Бутан-бутиленовая фракция содержит (% масс.):
Пропилен -1,5; пропан – 1,1; изобутилен –5,5; н-бутилен – 26,6; изобутан – 40,0%; н-бутан – 25,3.
Определить выход алкилата при сернокислотном алкилировании (% мас на сырье).

5. Пропан-пропиленовая фракция содержит (% масс.):
Этилен – 1; этан – 1; пропилен -45; пропан – 40; бутилены – 7; бутаны – 6.
Определить выход полимербензина (% мас на сырье).

6. На установке АВТ из нефти получают следующие фракции (% масс.) нк-180°С – 15%; 180-360 °С – 25% (сера =1%); 360-550 °С – 39%; гудрон – 21%.
Рассчитать по усредненным практическим данным выход на нефть (% масс.) компонентов дизельных топлив, если на НПЗ используются процессы гидроочистки, гидрокрекинга высокого давления, висбрекинга (сырье - гудрон). Составить поточную схему производства дизельного топлива. Охарактеризовать получаемую продукцию.

7. На установке АВТ из нефти получают следующие фракции (% масс.) нк-180°С – 15%; 180-360 °С – 25% (сера =1%); 360-550 °С – 39%; гудрон – 21%.
Рассчитать по усредненным практическим данным выход на нефть (% масс.) компонентов дизельных топлив, если на НПЗ используются процессы гидро-

очистки, мягкого гидрокрекинга, коксования (сырье - гудрон). Составить поточную схему производства дизельного топлива. Охарактеризовать получаемую продукцию.

8. На установке АВТ из нефти получают следующие фракции (% масс.): газы – 2%; нк-70°С – 5%; 70-180 ^{o}С – 10%; 180-360 ^{o}С – 26%; 360-550 ^{o}С – 37%; гудрон – 20%.
Рассчитать по усредненным практическим данным выход на нефть (% масс.) углеводородных газов, если на НПЗ используются процессы изомеризации, каталитического риформинга, гидроочистки, каталитического крекинга, висбрекинга (сырье - гудрон).

9. На установке гидроочистки (мощностью1 млн тонн в год) дизельной фракции с содержанием (исходным) серы 1,0% масс. получается дизельное топливо с содержанием (остаточным) серы 0,05%. Рассчитать выход сероводорода.

10. Определить максимальную производительность установки каталитического риформинга по сырью (плотность при 20°С 750 кг/м^{3}) при допустимой средней объемной скорости подачи сырья в реакторы 2 ч$^{-1}$, если в реакторы загружен катализатор в количестве: 1^{й} реактор – 10 м^{3}, 2^{й} – 20 м^{3}, 3^{й} – 40 м^{3}.

11. Как изменится (по усредненным данным) глубина переработки нефти на НПЗ при внедрении на нем установки коксования гудрона (до этого гудрон в смеси с крекинг-остатками использовался для производства котельного топлива). Выход гудрона 25% на нефть.

12. До модернизации на НПЗ выход светлых составлял 55 %. Как он изменится (по усредненным данным) при внедрении на данном НПЗ установки коксования гудрона. Выход гудрона 25% на нефть.

13. Бутан-бутиленовая фракция содержит (% масс.):
Пропилен -1,5; пропан – 1,1; изобутилен –15,5; н-бутилен – 26,6; изобутан – 30,0%; н-бутан – 25,3.
Определить потенциальный выход МТБЭ (% мас на сырье) из этой фракции.

14. В процессе каталитического крекинга (производительность установки по сырью 250 т/час) достигнута глубина превращения 81%, при этом массовая доля бензина и легкого газойля от сырья составила 0,63.
Определить выход газа (т/час).

15. Рассчитать размеры реактора гидроочистки дизельной фракции (плотность 820 кг/м^{3}), если известно, что объемная скорость подачи сырья составляет 2,5 ч$^{-1}$, а производительность установки по сырью 1 млн т/год.

16. Катализатор в три реактора установки риформинга бензиновых фракций (плотность сырья 750 кг/м^3) производительностью 300 тыс т/год загружен в соотношении 1:2:4. Средняя объемная скорость подачи сырья составляет 2 ч$^{-1}$. Определить размеры всех реакторов.

17. Рассчитать расход водяного пара (кг/час) в стояк лифт реактора установки каталитического крекинга для транспорта катализатора со скоростью 1,5 м/с, если диаметр райзера 1,0 м, расход катализатора 650000кг/час, его истинная плотность 1850 кг/м^3, температура в стояке 650 ^{o}С, давление 200 кПа.

18. Рассчитать расход водяного пара в стояк катализатора для создания потока плотностью 150 кг/м^3, если расход катализатора составляет 1500 т/час, давление 250 кПа, температура 710°С. Истинная плотность катализатора равна 1850 кг/м^3.

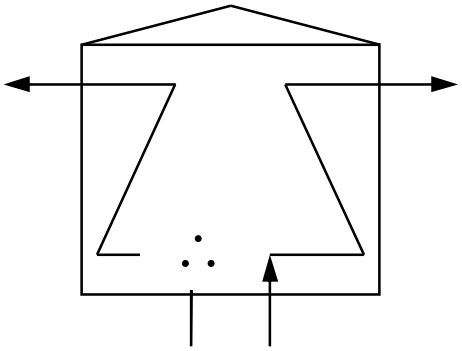
19. С установки каталитического риформинга поступило 2000 т катализата с октановым числом 98 (ИОЧ) и фактором смешения 1,1, а с установки изомеризации 150 т изомеризата с октановым числом 89 (ИОЧ) и фактором смешения 0,98. Рассчитать октановое число смеси по исследовательскому методу (ИОЧ)

20. Определить максимальную производительность установки каталитической депарафинизации дизельной фракции по сырью (плотность при 20°С 820 кг/м^3) при допустимой средней объемной скорости подачи сырья в реакторы 1 ч$^{-1}$, если в реактор загружен катализатор в количестве 40 м^3.

Приложение 1

Министерство образования Республики Беларусь

ПОЛОЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



ХТТ

Топливно-химический блок НПЗ

Методические указания к выполнению курсового проекта №2 по курсу "Технология переработки нефти и газа" для студентов специальности Т.15.02

Новополоцк 2001

УДК 665.03.046

Одобрены и рекомендованы к изданию
Методической комиссией технологического факультета

Кафедра химической технологии топлива и углеродных материалов

Составитель А.Ф.Корж, к.т.н., доцент

Рецензенты:
С.М.Ткачев, к.т.н., доцент
С.И.Хорошко, к.х.н., доцент

© Полоцкий государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Нефтеперерабатывающая промышленность уже вступила в ту эпоху своего развития, когда не только нефть, но и мазут целиком перерабатываются в полноценные продукты самого разнообразного состава, характера и назначения. Мы живем в начале эпохи, которую давно предвидели ученые и инженеры.

Дальнейшие успехи белорусской нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности теснейшим образом связаны с инженерными кадрами, способными воспринять идеи и исследования ученых в виде реальных проектов нефтехимических производств и эксплуатировать эти производства.

Настоящие методические указания имеют целью ознакомить студентов с основными правилами и приемами при проектировании нефтехимических производств, выбором типа технологических установок и их блоков, методами работы с технической литературой, стандартами на нефтепродукты, и порядком выполнения курсового проекта.

Исходные данные каждого курсового проекта "Топливно-химический блок нефтеперерабатывающего завода" отличается свойствами, количеством перерабатываемой нефти (6-12 млн. т/год) и типом установки, которая должна входить в этот блок как составная его часть.

Эти исходные данные вносят специфические количественные и качественные связи между установками блока, что придает каждому проекту свою новизну и оригинальность, а каждый студент получает возможность проявить себя как личность, способная к самостоятельному творчеству и технологическому мышлению. В качестве сырья предлагается нефть одного из месторождений стран СНГ.

1 СОДЕРЖАНИЕ КУРСОВОГО ПРОЕКТА

Задание на курсовой проект, утвержденное заведующим кафедрой, выдается студенту в первую неделю учебного семестра. В задании даются исходные данные для проекта, например, глубина переработки нефти, название нефтяного месторождения, потери нефтепродуктов и т.п., а также указываются вопросы, подлежащие разработке, название графических работ и сроки выполнения отдельных частей и проекта в целом.

Содержание курсового проекта обязывает студента выполнять его последовательно, начиная с введения, в соответствии с календарным графиком работы над проектом, представленным в задании. Выполнение каждого раздела проекта, включая введение, должно начинаться с проработки технической литературы, на которую должны быть соответствующие ссылки в тексте расчетно-пояснительной записки курсового проекта в соответствии со стандартом ПГУ /1/.

2 ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАЗДЕЛОВ КУРСОВОГО ПРОЕКТА

2.1 Введение

Во введении необходимо на 2-3 страницах отразить задачи, стоящие перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью Республики Беларусь, методы решения задач и роль установки в решении этих задач. Раскрытие методов решения задач должно сопровождаться конкретными цифрами и примерами.

Конкретные цифры и методы решения задач в области нефтепереработки можно найти в журналах "Нефтепереработка и нефтехимия", "Химия и технология топлив и масел", "Нефтегазовые технологии".

2.2 Характеристика нефти, фракций и их применение

2.2.1 Характеристика нефти

Физико-химические свойства нефти данного месторождения и ее фракций приводятся в справочниках /2/. На основании справочных данных составляется таблица, например, показатели физико-химических свойств речицкой нефти. В таблицу следует занести те основные показатели свойств нефти данного месторождения, которые необходимы в дальнейшем при разработке поточной схемы глубокой переработки нефти. К таким показателям относятся: разгонка нефти на аппарате 4РН-2, содержание серы, хлористых солей и твердых парафинов, плотность нефти. Перед составлением таблицы дается краткое пояснение особенностей нефти данного месторождения.

На основании данных, представленных в таблице, делаются первые выводы о необходимости иметь в поточной схеме переработки нефти технологические установки, обеспечивающие заданную глубину переработки нефти, выпуск гидроочищенных топлив и продуктов для нефтехимического синтеза, использование ВСГ с установок каталитического риформинга и углеводородных газов, содержащихся в нефти.

2.2.2 Характеристика углеводородных газов

Характеристика газов дается в виде таблицы с указанием выхода газов на нефть и их состава. Углеводородные газы, выделенные из нефти, целесообразно разделять совместно с газами установок гидроочистки топлив и каталитического риформинга с целью получения сухого газа (C_1-C_2), пропана, бутана и изобутана, или смеси пропана с бутанами.

2.2.3 Характеристика бензиновых фракций

Бензиновые фракции надо рассматривать как сырье для производства изомеризата, изо-пентана, бензола, толуола, ксилолов, бензина каталитического риформинга или газообразных олефинов. Характеристика всех этих фракций: нк-70°С; 70-150°С; 150-180°С; 70-180°С представляется в виде таблицы, в которой указываются пределы кипения фракций, выход фракций на нефть, содержание в них серы, нафтено-ароматических углеводородов, октановое число, содержание пентанов. Таблица составляется на основании данных справочник "Нефти СССР", где бензиновые фракции рассматриваются как компоненты товарных бензинов и как сырье для каталитического риформинга. На основании выхода этих фракций на нефть и их октанового числа делаются соответствующие выводы об их дальнейшей переработке в компоненты товарных бензинов или в ароматические углеводороды, или в изо-пентан, или газообразные олефины. При наличии значительного количества бензиновых фракций (более 1,5 млн. т/год) имеются возможности организации производства всех видов вышеуказанных нефтепродуктов, что должно быть подтверждено соответствующими расчетами.

2.2.4 Характеристика легкой керосиновой фракции

Под легкой керосиновой фракцией понимается фракция, которая может быть использована в качестве реактивного топлива, т.е. фракция 120-240°С (150-280°С). Характеристика этой фракции дается в виде таблицы с указанием в ней выхода на нефть, плотности, вязкости, пределов кипения, теплоты сгорания, температуры, начала кристаллизации, содержания серы (общей и меркантановой), ароматических углеводородов. После сравнения этих показателей с показателями стандарта на реактивное топливо /3, 4/ делаются соответствующие выводы о необходимости включения в схему топливно-химического производства технологических установок для доведения показателей качества фракции до норм стандарта на реактивное топливо. Необходимо помнить, что фактически для повышения качества керосиновый фракций имеются только два процесса: гидроочистка для удаления общей и меркаптановой серы и мерокс для удаления меркантановой серы.

2.2.5 Характеристика дизельных фракций

Дизельные фракции применяются как компоненты товарных дизельных топлив и как сырье для производства жидких парафинов. На фракционный состав дизельных фракций влияет производство реактивных топлив. В связи с этим необходимо характеризовать классические дизельные фракции, выкипающие в пределах: 180-360°С; 240-320°С; 180-200°С; 200-320°С; 320-360°С. При получении жидких парафинов для производства специальных продуктов, например, сульфонола, дается характеристика дизельных фракций соответствующего фракционного состава /5/. Характеристика этих фракций составляет-

ся в виде таблицы, в которой указываются пределы кипения фракции, выход на нефть, содержание парафинов, вязкость, цетановое число, содержание серы, температура помутнения и застывания. После сравнения показателей с показателями стандарта на дизельное топливо /3, 4/ делается заключение о необходимости иметь те или иные установки для доведения показателей качества до норм стандарта. Для доведения показателей качества дизельных фракций до норм стандарта имеются процессы гидроочистки и депарафинизации (карбамидная или адсорбционная – "Парекс"). Вопрос о депарафинизации дизельных фракций должен решаться таким образом, чтобы не менее 25% получаемого продукта отвечало требованиям стандарта на зимнее дизельное топливо. В зависимости от количества и качества дизельных фракций необходимо решить вопрос о получении тех или иных дизельных фракций в схеме проектируемого производства и их переработки в компоненты товарных нефтепродуктов. При производстве жидких парафинов из фракции 200-320°С или других фракций необходимо решать вопрос очистки парафинов от ароматических углеводородов и утилизации отходов очистки.

2.2.6 Характеристика вакуумных дистиллятов и их применение

В данном курсовом проекте речь идет о топливно-химическом производстве и в связи с этим вакуумные дистилляты надо рассматривать как сырье для производства топлив. Под вакуумными фракциями понимают фракции, выкипающие в пределах 360-600°С. В зависимости от имеющегося справочного материала составляется таблица физико-химических свойств узких фракций, например, 360-420°С; 420-480°С; 480-520°С; 360-500°С; 500-600°С /2/. Часть этих фракций можно применять в виде компонентов, например, газотурбинного топлива, а другую часть – как компоненты сырья, например, каталитического крекинга, гидрокрекинга или висбрекинга. В связи с этим в таблице необходимо представить показатели качества этих фракций такие, как выход на нефть, плотность, вязкость, содержание парафино-нафтеновых углеводородов и серы, коксуемость, показатель преломления. В зависимости от показателей качества выбирают конкретные пути их применения в топливно-химическом производстве. При переработке малосернистой нефти, т.е. при избытке ВСГ на установках каталитического риформинга, предпочтение следует отдать установке гидрокрекинга. Выход фракции 500-600°С определяется экстраполированием на основе кривой ИТК.

2.2.7 Характеристика остатков и их применение

Нефтяные остатки, т.е. остатки выкипающие выше 480-600°С, следует рассматривать как компоненты котельных топлив и как сырье для таких процессов, как деасфальтизация с последующим гидрокрекингом, коксование, висбрекинг, процесс ART, гидроочистка, производство битума. С учетом этих процессов в таблице должны быть представлены показатели качества этих ос-

татков, на основании которых можно сделать вывод о целесообразности их применения в качестве сырья того или иного процесса и составить материальный баланс процесса. Такими показателями могут быть: выход остатков на нефть, плотность, содержание асфальто-смолистых веществ, парафинов, вязкость, коксуемость, содержание серы, температура застывания. В схеме топливно-химического производства необходимо предусматривать производство до 4-5% на нефть (любую) нефтяных битумов, но не более 500 000 т/год, используя современные технологии их производства из любого сырья /6/.

2.3 Выбор и обоснование поточной схемы глубокой переработки нефти

Выбор поточной схемы переработки нефти заключается в том, чтобы подобрать минимальное количество технологических установок (процессов), обеспечивающих заданные глубину переработки нефти, выход продуктов для нефтехимического синтеза и высокое качество получаемых нефтепродуктов. В настоящее время глубина переработки нефти определяется по уравнению /7/:

$$ГП = \frac{GN - GK - GC - GB}{GN} \cdot 100\%$$

где *ГП* – глубина переработки нефти, %;

GN – объем переработки нефти, т/год;

GK – объем производства товарного котельного топлива, т/год;

GC – объем собственного потребления котельного топлива (без учета сухого газа), т/год;

GB – объем безвозвратных потерь, т/год.

В соответствии с этим уравнением для определения глубины переработки нефти надо рассчитать по литературным данным выход компонентов котельного топлива на установках, которые входят в поточную схему переработки данной нефти.

Для получения высокой глубины переработки двинской нефти (пример) в поточную схему топливно-химического блока НПЗ включаются установки каткрекинга, гидрокрекинга и ART. Процесс ART – это процесс термоадсорбционной переработки нефтяных остатков – мазута, гудрона или их смесей. Специалисты фирмы "Келлог" называют процесс ART революционным, т.к. он является самым эффективным и экономическим способом облагораживания остатков нефти /12/.

На современном этапе развития нефтяной отработки глубина переработки нефти должна быть на уровне 87-90%, т.к. необходимо получать котельное топливо для печей НПЗ (~6% на нефть) и производства электроэнергии и тепла на ТЭЦ для нужд НПЗ (6-7% на нефть) /7/.

При включении вышеуказанных установок в поточную схему переработки нефть выход компонентов котельного топлива (газойля) из двинской нефть (пример) составит /7, 10-12/:

$$22,45 \cdot 0,95 \cdot 0,15 + (21,73-5) \cdot 0,46 = 11\%$$ на нефть

где *22,45* – выход вакуумного дистиллята (360-600°С) на нефть, % мас.;

0,95 – выход гидроочищенного вакуумного дистиллята;

0,15 – выход тяжелого газойля (360-500°С) в процессах гидрокрекинга и каталитического крекинга;

21,73 – выход гудрона на нефть, % мас.;

5 – количество гудрона для производства битума, % мас. на нефть;

0,46 – выход тяжелого газойля в процессе ART.

Выход тяжелого котельного топлива (11% на нефть) не обеспечивает производство котельного топлива для собственных нужд (12-13% на нефть). Недостаток жидкого котельного топлива покрывается за счет применения в качестве топлива трубчатых печей НПЗ сухого газа, получаемого на установках НПЗ (1-3% мас. на нефть), количество которого определяется в результате расчета материального баланса установок и НПЗ в целом.

Таким образом, глубина переработки двинской нефть составляет 89% (100-11).

При производстве котельного топлива, когда в него вовлекается гудрон необходимо проводить расчет вязкости смеси (товарное котельное топливо), которая не должна превышать °$ВУ_{80}$=16 в соответствии с требованиями стандарта на котельное топливо /4/. Для определения вязкости смеси применяется номограмма ASTM /8/.

Расход топлива для обеспечения работы трубчатых печей НПЗ проводится по литературным данным для каждой установки и НПЗ в целом. При предлагаемой глубине переработки нефти на уровне 89% мас. обеспечивается повышенный выход топлив – автобензина, реактивного и дизельного топлива и их высокое качество за счет применения процессов гидроочистки, каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга, гидрокрекинга, алкилирования и этерификации (см. рис.1 и мат. баланс НПЗ). В качестве продуктов – сырья для нефтехимического синтеза на топливно-химическом блоке НПЗ получают индивидуальные ароматические углеводороды (бензол, параксилол и др.), низшие олефины (этилен, пропилен), жидкие парафины, серную кислоту или серу.

В качестве сырья для производства нефтехимических продуктов, прежде всего для выработки сажи, можно рассматривать смолу процесса пиролиза (ТЖТ, ТСП).

Из гидростабильного бензина процесса пиролиза можно выделить фракцию C_6-C_9 для производства индивидуальных ароматических углеводо-

родов, но экономическая целесообразность этого выделения низкая, т.е. требуется двойное гидрирование этой фракции до подачи ее в блок экстракции установки каталитического риформинга /14, 15/. Кроме того в качестве сырья для нефтехимического синтеза из бензина процесса пиролиза можно выделять фракцию C_9, которая служит сырьем для производства олифы /15/. Для определения выходов сырья и продуктов для нефтехимического синтеза проводятся соответствующие расчеты, результаты которых целесообразно представлять в виде таблиц.

Современные катализаторы и технологический режим позволяют получать на установках каталитического риформинга из бензиновой фракции 70-180°С катализат с содержанием ароматики на уровне 60-66% при его выходе около 83,5% /16/. Ориентировочно 50% катализата может быть применено для экстракции ароматических углеводородов, но при этом мощность установки каталитического риформинга должна быть не менее 1 млн. т/год.

Например, при мощности топливно-химического блока НПЗ 7 млн. т/год двинской нефти при содержании фракции 70-180°С в нефти 14% обеспечивается мощность установки каталитического риформинга на уровне 1 млн. т/год. Фактически мощность установки катриформинга будет выше 1 млн. т/год за счет вовлечения в сырье бензинов-отгонов с установок гидроочистки различных фракций. На основании литературных данных в таблице 1 представлены результаты расчета выхода ароматических углеводородов и сырья для процесса пиролиза на установке катриформинга при мощности топливно-химического блока НПЗ 7 млн. т/год нефти /10, 16-18/.

Таблица 1 – Выход ароматики и сырья для процесса пиролиза на установке каталитического риформинга

Показатели	Значение показателя
Производительность установки, т/год	1 000 000
Выход риформата, % мас.	83,5
Выход рефлюкса (сырье процесса пиролиза) % мас. т/год	 6 60 000
Доля риформата для производства ароматики	0,5
Содержание ароматики в риформате, % мас.	60
Содержание ароматических углеводородов C_6-C_9 в суммарной ароматике, % мас.	90
Выход ароматических углеводородов C_6-C_9 т/год % мас. на нефть	1 000 000·0,835·0,5·0,9·0,6= =225 000 100·225 000/7 000 000=3
Выход рафината (сырье процесса пиролиза) т/год	1 000 000·0,835·0,5·0,9·(1-

% мас. на нефть	-0,6)=150 000 100·150 000/7 000 000=2

По данным фирмы UOP суммарная ароматика в типичном риформате имеет состав, представленный в таблице 2.

Таблица 2 – Состав ароматики в типичном риформате

Компонент	Содержание компонента в суммарной ароматике, % мас.
Бензол	11,2
Толуол	29,3
Этилбензол	6,6
Параксилол	6,9
Метаксилол	14,8
Ортоксилол	9,1
Ароматика C_9	22,1
ИТОГО	100

В поточной схеме топливно-химического блока НПЗ предусматривается прежде всего производство бензола и параксилола, которые наиболее широко применяются для производства нефтехимических продуктов (пластмассы, волокна и т.п.). В связи с этим в поточной схеме блока необходимо предусмотреть установку экстракции суммарной ароматики, установку ректификации суммарной ароматики для выделения бензола, толуола, этилбензола и ксилолов, ароматики C_9. Для превращения толуола и ароматики C_9 в бензол и ксилолы применяется установка "Таторей", а для увеличения производства параксилола в схему включается установка изомеризации смеси этилбензола с ксилолами для получения параксилола.

Для производства товарного параксилола в поточную схему топливно-химического блока вводится установка непрерывной адсорбции параксилола на цеолитах "Парекс". В процессе "Таторей" по данным фирмы UOP выход бензола составляет около 20% и суммарных ксилолов около 70% при соотношении в сырье толуол-ароматика C_9, приведенном в таблице 9. При этом выход газа (~3%) и легкого бензина (нк-80°С) составляет около 10%.

В связи с тем, что в процессе изомеризации ксилолов и в процессе "Таторей" имеют место реакции разложения, выход ароматических углеводородов будет несколько ниже того выхода, который представлен в таблице 1. Фактический выход ароматики определяется при составлении материальных балансов установок производства ароматики.

Для обеспечения удовлетворительной рентабельности производства низших олефинов в поточной схеме НПЗ следует предусмотреть установку пиролиза мощностью не менее 200 000 т/год по этилену. Современные трубчатые печи обеспечивают выход этилена из любого сырья на уровне 30 % на сырье /15, 19/. Следовательно, для производства 200 000 т/год этилена необ-

ходимо получать на НПЗ 200 000/0,3=670 000 т/год сырья для процесса пиролиза. В качестве сырья процесса пиролиза применяются сжиженные газы (рефлюкс) с АВТ, каталитического риформинга и гидрокрекинга, рафинат, получаемый в процессе экстракции ароматических углеводородов из катализата установки катриформинга, и тяжелый газойль с установки гидрокрекинга (давление ≥9500 кПа). Выход сжиженного газа с установки АВТ (пример) составляет

$$7\,000\,000 \cdot 0{,}8 / 100 = 56000 \text{ т/год}$$

где *7 000 000* – производительность НПЗ по нефти, т/год;

0,8 – выход сжиженного газа (рефлюкса), % мас. на нефть.

На установке гидрокрекинга (давление ≥9,5 МПа) можно получать тяжелый газойль с пониженной плотностью и полным отсутствием полиароматических углеводородов. Такой газойль имеет низкий индекс корреляции (<20) и является удовлетворительным сырьем для процесса пиролиза, обеспечивающим выход этилена на уровне 30% мас. при применении современных трубчатых печей пиролиза /9, 11, 15, 19/.

В качестве сырья для установок гидрокрекинга и каткрекинга применяется вакуумный дистиллят широкого фракционного состава (360-600°С), выход которого, например, для двинской нефти составляет:

$$7\,000\,000 \cdot 0{,}2245 \cdot 0{,}95 = 1\,570\,000 \text{ т/год}$$

где *7 000 000* – мощность НПЗ, млн. т/год;

0,2245 – выход вакуумного дистиллята (360-600°С) на нефть;

0,95 – выход гидроочищенного дистиллята.

Из этого количества сырья для установок гидрокрекинга берется 850 000 т/год с целью производства тяжелого газойля – сырья для процесса пиролиза. Тогда установка каткрекинга будет иметь производительность:

$$1\,570\,000 - 850\,000 = 720\,000 \text{ т/год.}$$

На основании литературных данных в таблице 3 представлены результаты расчета количества сырья для процесса пиролиза, получаемого на установке гидрокрекинга /9, 11, 19/.

Таблица 3 – Выход сырья для процесса пиролиза на установке гидрокрекинга

Показатель	Значение показателя
Производительность установки (фракция 360-500°С), т/год	850 000
Выход сжиженного газа (сырье пиролиза): % мас. т/год	 3 25 500
Выход тяжелого газойля (360-500°С): % мас. т/год	 30 255 000

в т.ч. для пиролиза, т/год для котельного топлива, т/год	130 000 125 000

Таким образом, для пиролиза на установках АВТ, каткрекинга и гидрокрекинга получается сырье в количестве 421 500 т/год
в т.ч. рефлюкс с АВТ – 56 000 т/год;
рефлюкс с каткрекнига - 60 000 т/год;
рафинат с катриформинга – 150 000 т/год;
рефлюкс с гидрокрекинга – 25 500 т/год;
тяжелый газойль с гидрокрекинга – 130 000 т/год.

Этого количества сырья недостаточно, чтобы обеспечить производство этилена на уровне 200000 т/год.

В связи с этим в сырье процесса пиролиза вовлекается гидроочищенное прямогонное дизельное топливо в количестве

$$670\,000 - 421\,500 = 250\,000 \text{ т/год},$$

где 670 000 – количество сырья для процесса пиролиза при производстве 200 000 т/год этилена, т/год.

В итоге на установке пиролиза (ЭП-200) получается этилен и пропилен в количестве:

$$670\,000 \cdot (0{,}3 + 0{,}15) = 300\,000 \text{ т/год}$$

или

$$7\,000\,000 \cdot 100 / 300\,000 = 4{,}2\% \text{ на нефть},$$

где 0,3 и 0,15 – выход этилена и пропилена на сырье пиролиза, соответственно.

Для производства жидких парафинов применяется процесс карбамидной депарафинизации дизельных фракций или процесс адсорбции на цеолитах. Производство жидких парафинов должно быть не менее 100 000 т/год при содержании парафинов в сырье не менее 20% для обеспечения удовлетворительной рентабельности их производства, что составляет около 1,4% на нефть. В зависимости от применения жидких парафинов на установке АВТ получают дизельные фракции соответствующего фракционного состава. Например, если жидкие парафины применяют для производства α-олефинов для депарафинизации получают фракцию дизельного топлива 240-380°С, для производства СЖК – фракция 240-370°С и т.п. /5/. Кроме того производство продуктов для нефтехимического синтеза на НПЗ увеличивается за счет производства серной кислоты или элементарной серы, применения смолы пиролиза и ароматических углеводородов из гидростабильного бензина пиролиза.

В итоге на НПЗ мощностью 7 000 000 т/год двинской нефти можно получить продуктов для нефтехимического синтеза не менее 8,6 % мас. на нефть:

ароматические углеводороды	3%
низшие олефины (этилен, пропилен)	4,2%
жидкие парафины	1,4%
ИТОГО	8,6%

С учетом производства серы, смолы пиролиза и т.п. выход этих продуктов будет значительно выше 8,6% на нефть, который определяется более точно после составления материального баланса установок и НПЗ в целом.

Кроме вышеуказанных установок, обеспечивающих заданную глубину переработки нефти и выход продуктов для нефтехимического синтеза, в поточную схему переработки включаются установки АГФУ для газов каталитического крекинга и ART, производства МТБЭ, диизопропилового эфира (ДИПЭ), алкилирование изобутана олефинами, производства серной кислоты и водорода. В окончательном виде поточная схема глубокой переработки нефти представлена на рис.1 (пример).

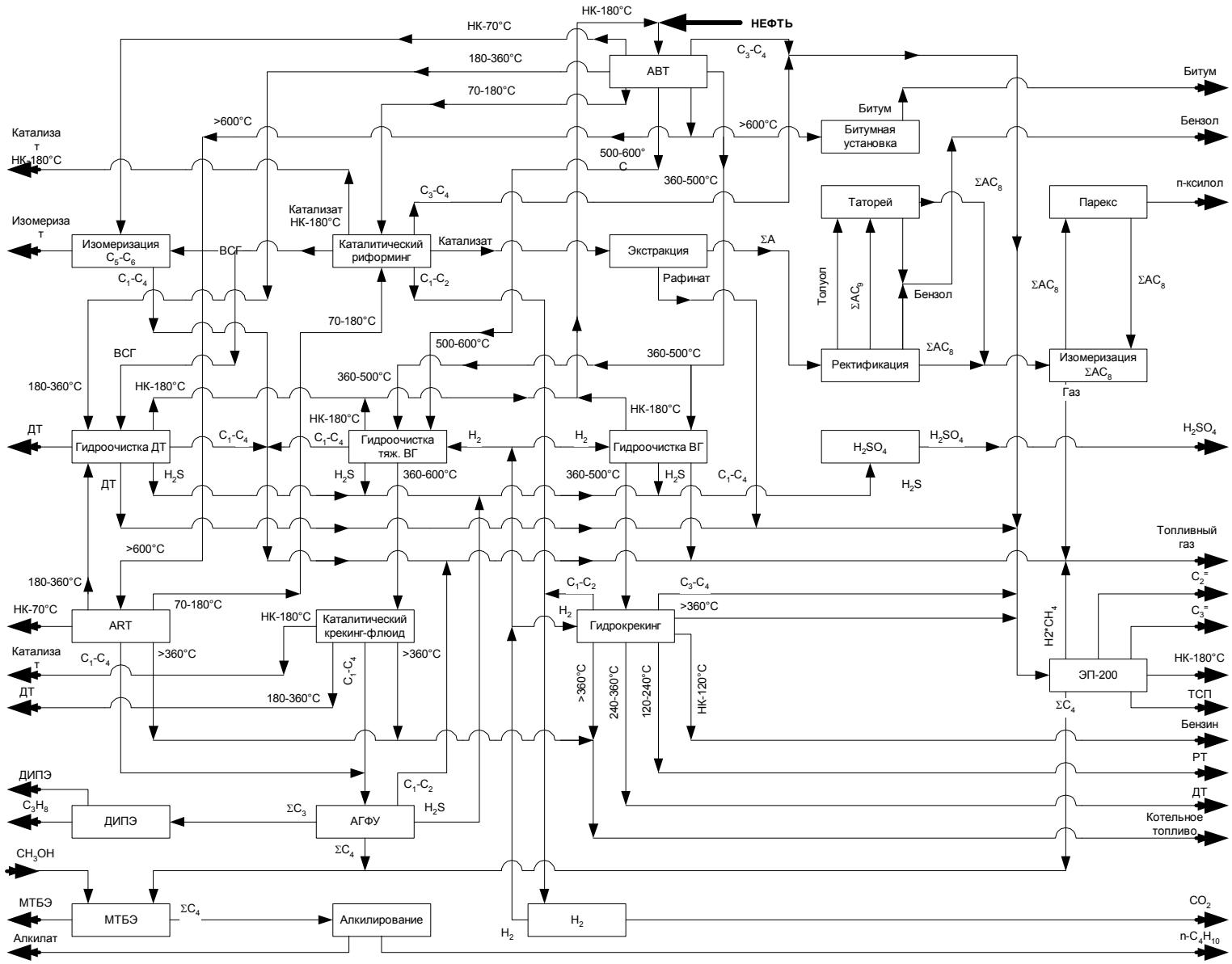


Рис.1 Поточная схема глубокой переработки двинской нефти (пример)

2.4 Выбор технологической схемы установки

В задании на курсовой проект указывается название технологической установкии некоторых аппаратов, для которых необходимо провести расчет. Достоверность расчета зависит от положения аппаратов в технологической схеме установки.

Технологическая схема любой установки обычно имеет несколько вариантов. Например, установка каталитического риформинга может иметь технологическую схему для работы с применением стационарного или движущегося слоя катализатора. Технологическая схема установки выбирается на основе литературных и патентных данных с указанием достоинств (выход продуктов, качество продуктов, энергоемкость, экологичность и т.п.) этой схемы по сравнению с другими /10-13, 15-21/.

Технологическая установка состоит из пяти блоков: блок подготовки сырья, блок печей, блок реакторов, блок разделения полученных продуктов, блок регенерации (тепла, катализатора и т.п.). Каждый блок в технологической схеме должен быть представлен всеми аппаратами и их связью с аппаратами других блоков.

Выбранный состав блока характеризуется только его особенностями. Например, в блоке подготовки сырья устанавливается осушитель для сырья и ВСГ, адсорбер для тонкой очистки ВСГ от сероводорода, применена подача в сырье ингибитора коксообразования и т.п.

Особенностями блока печей может быть раздельный подогрев сырья и ВСГ, применение котла-утилизатора, подогревателей воздуха, многоходового змеевика печи и т.п. Для реакторного блока особенностями являются тип реактора, связь реактора с циклонами, применение рециркулята, охладителя и транспортирующего агента, водяного пара и т.п.

В блоке разделения продуктов процесса особенностями могут быть применение горячей сепарации, агента для нейтрализации побочных продуктов, взаимосвязь подогревателей и ректификационных колонн, способ подогрева нижней части колонн и т.п.

Особенностями блока регенерации (тепла, катализатора) являются применение котлов-утилизаторов, аппаратов для очистки дымовых газов от пыли и продуктов горения (CO, NO_x, H_2S), применение выносителей H_2S, катализатора дожига CO и т.п.

В итоге, суммируя особенности предложенной технологической схемы установки, надо представить данные на сколько уменьшился выброс дымовых газов, потребление воды, неутилизированных отходов, и энергопотребление в сравнении с типовой схемой установки на основе расчетов и литературных данных.

В окончательном виде технологическая схема установки представляется на отдельном листе с указанием номеров всех аппаратов и насосов, например, К-1, Н-1, Р-1, А-1, С-1 и т.п.

2.5 Расчет материального баланса установки и топливно-химического блока НПЗ

В этом разделе следует указать, со ссылкой на поточную схему НПЗ, откуда поступает сырье на установку, количество сырья (т/год) и его состав, количество дней работы установки в году. Выходы получаемых продуктов на сырье рассчитываются или принимаются по литературным данным с учетом характеристики сырья /10-17/. Для расчета материальных балансов таких установок, как катриформинг, каткрекинг и гидрокрекинг можно применить кафедральные программы для ЭВМ /27-29/.

При расчете материального баланса установки ART применяются литературные данные и нижеприведенные уравнения, составленные на основе этих данных /11, 12/. Выходы продуктов в процессе ART:

выход сероводорода, % мас. – H_2S=0,12·SC;

выход сухого газа (C_1-C_2), % мас. – GC=0,44·[6,4+(0,982-PC)·11,8];

выход сжиженного газа (C_3-C_4), % мас. – GPL=0,56··[6,4++(0,982-PC)·11,8];

выход бензина (нк-180°C), %мас. – GB=100-GC-GPL-LGO-HGO-K;

выход легкого газойля (180-360°C), % мас. –

LGO=0,23·[70++(0,982-PC) ·11,4];

выход тяжелого газойля (>360°C), % мас. –

HGO=0,786·[70-(0,982-PC) ·11,4;

выход кокса (сжигаемый), % мас. – K=0,8·KK,

где SC – содержание серы в сырье, % мас.;

PC – относительная плотность сырья при 20°C;

КК – коксуемость сырья, % мас.

Содержание серы в полученных продуктах процесса ART составляет:

в бензине, % мас. – SB≈0,1·SC

в легком газойле, % мас. – SLG≈0,3·SC

в тяжелом газойле, % мас. – SHG≈SC

где SC – содержание серы в сырье, % мас.

При составлении материального баланса установок, где получается газ, который применяется в качестве сырья для каких-то процессов, необходимо указывать его состав, т.е. указывать содержание метана, этана, этилена, пропана, пропилена и т.д. на основе литературных данных.

При составлении материального баланса установок потери сырья принимаются на уровне 0,3% мас. Примеры составления материального баланса даются в литературе, один из которых приведен в таблице 4 /10, 15, 20, 25, 26/.

Далее на основе материальных балансов установок составляется материальный баланс топливно-химического блока НПЗ. Количество получаемых нефтепродуктов представляется в т/год и % мас. на нефть. В таблице материального баланса НПЗ получаемые продукты записываются последовательно по мере их утяжеления от сухого газа до битума.

Таблица 4 – Материальный баланс установки алкилирования изобутана олефинами

Сырье	% мас. на сырье	т/год	т/ч	Получаемые продукты	% мас.	т/г	т/ч
Взято:				Получено:			
Бутан-бутиленовая фракция				алкилат	71,1	112652	14,22
с ГФУ-2	100	158400	20	бутано-бутиленовая фракция	27,4	43400	5,48
в том числе:							
пропан	1,3	2060	0,26	пропан	1,2	1900	0,24
пропилен	1,2	1900	0,24				
изо-бутан	39,5	62568	7,90	потери	0,3	475	0,06
н-бутан	19,5	30888	3,90				
бутилены	38,5	60984					
ИТОГО	100	158400	20		100	158400	20,00

Количество каждого нефтепродукта выдается с указанием его составных частей, например:

бензин – 1 520 000 т/год,
в т.ч. с установок катриформинга – 800 000 т/год;
изомеризации – 120 000 т/год;
каткрекинга – 600 000 т/год.

После составления таблицы материального баланса НПЗ делается заключение о глубине переработки нефти, о выходе светлых нефтепродуктов на нефть и сырья для НХС.

2.6 Расчет теплообменников подогрева сырья

Расчет теплообменников сводится к нахождению их поверхности нагрева и температуры подогрева на базе уравнения:

$$F = \frac{\Delta Q}{K \cdot \Delta T}$$

где F – поверхность нагрева теплообменников, м^2;

ΔQ – количество переданного тепла, Вт;

К – коэффициент теплопередачи, Вт/м^2·К;

ΔТ - средняя разность температур между теплообменивающимися потоками, °К

Для того, чтобы применить данное уравнение приводят исходные данные такие, как схема работы теплообменника, название потоков, их расход и температуры. При этом из четырех температур потоков принимаются три температуры, а четвертая, например, температура нагреваемого потока на выходе из теплообменника определяется расчетным методом на основе теплового баланса теплообменника.

Далее в исходных данных представляются технические характеристики теплообменника, т.е. поверхность нагрева, диаметр труб, их длина, число ходов, площадь сечения для прохода потоков в трубном и межтрубном пространстве.

В зависимости от обстоятельств (наличие или отсутствие методики расчета, физических свойств потока, количества состава фаз потока и т.п.) коэффициент теплопередачи определяется расчетным путем или принимается по литературным данным, но при этом обязательно проводится расчет скорости потоков в трубном и межтрубном пространстве теплообменника /22, 29/. Скорость потока позволяет судить о правильности выбора теплообменника.

На установках гидроочистки бензина и каталитического риформинга можно применять пластинчатые теплообменники системы "Packinox", которые обеспечивают высокий коэффициент теплопередачи (~300 Вт/м^2·К) и небольшую разность температур на уровне 40°С на выходе из реактора и на входе в печь /30/.

2.7 Расчет реактора

Расчет реактора заключается в том, чтобы определить состав продуктов реакции и их количество, температуру продуктов на выходе из реактора, количество катализатора и размеры реактора, расход теплоносителя или хладогенты для поддержания соответствующей температуры в реакторе в зависимости от величины теплового эффекта реакции. Перед началом расчета дается схема работы реактора с указанием всех потоков входящих и выходящих из него и представляются исходные данные такие, как расход сырья и его состав, температура входящих в реактор потоков, давление, объемная скорость подачи сырья в реактор, тип катализатора и его характеристика. Примеры расчета реакторов даны в учебных пособиях /14, 15, 22, 23, 26-33/.

2.8 Расчет регенератора

Расчет регенератора заключается в том, чтобы доказать получение катализатора с допустимым остаточным содержанием кокса, определить состав и количество дымовых газов, получаемых при сжигании кокса, расход воздуха на сжигание кокса и его размеры. Начинают расчет регенератора с представления схемы его работы с указанием количества и температур всех потоков (кокс, водяной пар, воздух).

Далее указывают исходные данные: расход закоксованного катализатора, содержание в нем кокса, температура катализатора, температура регенерации, давление в регенераторе.

Конструкции регенераторов катализатора и методы их расчета представлены в литературе /10, 23, 29, 31-33/.

2.9 Расчет холодильников

На установках нефтехимического блока НПЗ в основном применяются холодильники водяные и воздушные. С точки зрения энергопотребления и охраны окружающей среды необходимо полнее использовать тепло охлаждающих потоков для подогрева сырья, производства водяного пара, подогрева колонн и т.п. Таким образом, чтобы охлаждаемые потоки поступали в холодильники с температурой не выше 130-140°С. Целесообразно хладогент (воду) применять последовательно сначала для охлаждения легких продуктов, потом тяжелых, т.к. тяжелые продукты можно выводить с установки с более высокой температурой, чем легкие. Методика расчета холодильников близка к методике расчета теплообменников (см. раздел 2.7).

2.10 Расчет полезной тепловой нагрузки трубчатой печи

Полезная тепловая нагрузка трубчатой печи, в змеевиках которой имеют место химические реакции (пиролиз, висбрекинг и др.) складывается из затрат тепла на нагрев сырья, его испарение и компенсацию эндотермического эффекта реакции.

Тепловой эффект реакции принимается или рассчитывается по литературным данным /10, 15, 19, 23, 24/. Перед началом расчета приводится схема работы печи с указанием расхода и температур потоков на входе в змеевик. Далее указываются исходные данные: производительность печи по сырью, характеристика сырья, температуры продуктов на входе и выходе.

Кроме полезной тепловой нагрузки трубчатой печи определяется расход топлива. Общая методика расчета полезной тепловой нагрузки трубчатой печи дана в литературе /8, 15, 22, 23, 31, 32/.

2.11 Расчет сепаратора

Сепараторы широко применяются для отделения паровой фазы от жидкой, когда не требуется высокая четкость разделения.

Расчет сепаратора заключается в том, что при выбранных температуре и давлении необходимо определить количество и состав паровой и жидкой фаз и на их основе определить размеры сепаратора (диаметр и высоту или диаметр и длину).

При выбранных давлении и температуре в сепараторе необходимо получать паровую фазу определенного состава. Например, при выделении ВСГ

содержание водорода в паровой фазе должно быть ≥80% об., при выделении C_1-C_2 или C_3-C_4 содержание суммы C_1-C_2 или C_3-C_4 в паровой фазе должно быть не менее 70% об. соответственно. При этом содержание бензиновой фракции C_5 не должно превышать 5-7% об.

В сепараторе происходит процесс однократного испарения (конденсации), что позволяет определять состав фаз по изотерме паро-жидкостного потока /23/. Для ускорения расчета состава и количества фаз применяется кафедральная программа для ЭВМ "Oil".

Размеры сепаратора определяются по уравнению:

$$F = \frac{V}{U} \qquad /2.1/$$

где F – свободное сечение сепаратора для прохода паровой фазы, $м^2$;

V – расход паровой фазы через сепаратор, $м^3/с$;

U – допустимая скорость паров в свободном сечении сепаратора, м/с.

Свободное сечение сепаратора позволяет определить диаметр и высоту (длину) сепаратора по уравнению /34/:

$$F = 0{,}785d^2 \qquad /2.2/$$

или

$$F = dH \qquad /2.3/$$

$$H \geq 3d \qquad /2.4/$$

где F –свободное сечение сепаратора, $м^2$;

d – диаметр сепаратора, м;

H – высота (длина) сепаратора, м.

Уравнение 2.2 применяется для вертикального сепаратора, а 2.3 – для горизонтального.

Допустимая скорость паров в свободном сечении сепаратора должна быть ниже скорости витания /22, стр.188/ частиц жидкой фазы диаметром порядка $5 \cdot 10^{-3}$ м. Примеры расчета сепаратора даны в литературе /22, 23, 29/.

2.12 Расчет котла-утилизатора

Котлы-утилизаторы широко применяются на установках НПЗ для выработки водяного пара за счет тепла дымовых газов трубчатых печей и регенераторов катализатора и тепла нефтяных фракций. Котлы-утилизаторы, применяемые на потоках дымовых газов, представляют собой трубчатые барабаны, омываемые дымовыми газами, в которых происходит нагрев воды, ее испарение и перегрев полученного водяного пара.

Котлы-утилизаторы на потоках нефтяных фракций в основном представляют собой трубчатые испарители с паровым пространством для образования насыщенного водяного пара за счет тепла нефтяных фракций, пода-

ваемых в трубный пучок подогревателя. Для подогрева воды до 80-100°С, поступающей в подогреватель, применяются трубчатые теплообменники, а перегрев насыщенного водяного пара, полученного в испарителе с паровым пространством, производится в камере конвекции трубчатой печи или в специальном подогревателе за счет тепла получаемых нефтяных фракций. Фирма UOP (США) предлагает устанавливать котлы-утилизаторы на нефтяных фракциях при температуре их вывода из ректификационных колонн.

Перед расчетом котла-утилизатора (КУ) дается схема его работы и представляются исходные данные такие, как расход теплоносителя и его температура на входе и выходе подогревателя воды, испарителя с паровым пространством и перегревателя водяного пара.

Расчет котла-утилизатора заключается в том, чтобы определить количество производимого водяного пара, его параметры и поверхность нагрева /29/.

2.13 Расчет мощности приводов насосов и компрессоров

Расчет мощности привода насоса или компрессора начинается с представления схемы взаимосвязи насоса (компрессора) с аппаратами технологической схемы установки. На схеме указывается аппарат, из которого забирается продукт, аппараты, через которые прокачивается продукт и аппарат, в который подается продукт. Кроме того, в схеме на выкиде насоса (компрессора) изображается регулирующий клапан расхода и расходная диафрагма, т.к. они создают гидравлическое сопротивление. На основе этой схемы по нижеприведенному уравнению определяется давление, которое должно быть на выкиде компрессора (насоса):

$$P=P_1 + \Delta PК + \Delta PД + \Delta PА + \Delta PВ + \Delta PТ + \Delta PН,$$

где P – давление на выкиде компрессора (насоса), кПА;

P_1 – давление в аппарате, куда подается поток от насоса (компрессора), кПа;

ΔРК – потеря напора в регулирующем клапане, кПа;

ΔРД – потеря напора в диафрагме, кПа;

ΔРА – потеря напора в аппаратах, через которые прокачивается продукт, кПа;

ΔРВ – потеря напора на поворотах, кПа;

ΔРТ – потеря напора в трубопроводе, кПа;

ΔРН – потеря напора при подъеме потока, кПа.

Далее приводятся исходные данные, на основе которых приводится расчет: производительность насоса (компрессора) в $м^3$/ч, состав перекачивающего продукта (% об., % мас.), температура продукта (°С) на всасе насоса (компрессора), общий КПД насоса (компрессора). Значения исходных данных и потери напора в аппаратах, поворотах и т.п. выбираются на основе ма-

териального баланса установки, расчетов и литературных источников /30, 32, 33/.

На основе представленных схемы и исходных данных проводится расчет мощности привода насоса или компрессора с применением уравнений, представленных в литературе /22, 30/. При применении уравнений для расчета мощности привода насоса или компрессора необходимо обратить особое внимание на единицы измерения расхода, давления и плотности.

2.14 Охрана окружающей среды на установке

В этом разделе необходимо отразить охрану окружающей среды на конкретной технологической установке, т.е. на установке, для которой приводится технологическая схема и расчет аппаратов. Любая технологическая установка связана с окружающей средой, т.е. с водоемами и атмосферой /36/.

Установка должна быть спроектирована так, чтобы ее влияние на окружающую среду было минимальным, что позволяет для окружающей среды сохранить свои способности к развитию и самоочищению. Влияние установки на окружающую среду оценивается значениями показателей ее экологической характеристики. Экологическая характеристика установки оценивается четырьмя показателями:

- количество газообразных выбросов;
- количество неутилизированных отходов;
- количество потребляемой воды;
- количество потерь нефтепродуктов.

В курсовом проекте в этом разделе необходимо представить данные, которые позволяют уменьшить значение этих показателей.

Количество газообразных выбросов связано с расходом топлива, содержанием в нем сернистых и азотистых соединений и методом пропарки (продувки) аппаратов перед их ремонтом. Расход топлива уменьшается при применении на трубчатых печах подогревателей воздуха, малосернистого топлива, повышением температуры сырья на входе в трубчатую печь за счет более полного использования тепла фракций, выводимых с установки, и применения эффективных теплообменников.

Для пропарки аппаратов следует иметь специальную схему для обеспечения охлаждения и конденсации паров, выходящих сверху аппарата, и конденсата, выводимого снизу аппарата при его пропарке. Для конденсата (смесь воды и углеводородов) необходимо устанавливать специальную емкость с насосом для разделения воды и нефтепродукта. Почти на всех установках топливно-химического блока НПЗ получается газ. В связи с этим в период пуска и остановки установки необходимо предусмотреть сброс газа в факельное хозяйство и на ГФУ, не допуская выброс газа в атмосферу.

Неутилизированные отходы на установках топливно-химического блока представляют собой песок, пропитанный нефтепродуктами, полученный при уборке разливов нефтепродуктов, промасленная ветошь, изношенная одежда и обувь, изношенный прокладочный материал, шланги и т.п. Для не-

утилизированных отходов на установке устанавливается специальная бетонная емкость, из которой периодически отходы вывозятся на специальную свалку. Отработанные алюмо-силикатные катализаторы и адсорбенты отвозятся на кирпичные заводы или дорожно-строительный предприятия.

Катализаторы, содержащие благородные металлы (платину, рений, кобальт, молибден и т.п.), собираются в герметические емкости и отправляются на специальные заводы для извлечения этих металлов.

Количество потребляемой воды на установке можно понизить за счет повторного использования воды, применяя ее сначала для охлаждения легких фракций, потом – для тяжелых, т.к. тяжелые фракции могут выводиться с установки с более высокой температурой по сравнению с легкими. Более полное использование тепла выводимых фракций для нагрева сырья и производства водяного пара, так же способствует уменьшению расхода воды в холодильниках.

Для исключения попадания дождевых и талых вод на площадку установки и разлитых нефтепродуктов за пределы установки территорию установки ограждают бордюром.

Потери нефтепродуктов на установках топливно-химического блока НПЗ в основном связаны с потерями легких углеводородов (C_1-C_5), при подготовке аппаратов к ремонту, пуску и остановке установки. В связи с этим необходимо обеспечить работу установки АГФУ при пуске или остановке данной установки, иметь линию сброса газа с подогревом в топливную сеть НПЗ и на факельное хозяйство. Сброс газа в атмосферу проводится только за 1-2 часа до окончания пропарки аппарата или остановки установки при обязательном его охлаждении. Для избежания пропусков нефтепродуктов через неплотности во фланцевых соединениях трубопроводов и через уплотнения насосов и компрессоров перед пуском установки производится проверка их герметичности с применением воды или инертного газа, для подачи которых необходимо иметь специальные линии. Сброс жидких нефтепродуктов из аппаратов и трубопроводов при отборе проб и опорожнении проводится в специальную заглубленную емкость (нулевая емкость).

Разлитый нефтепродукт смывается с площадки установки водой в промливневую канализацию, из которой эта вода поступает на очистные сооружения НПЗ. Для снижения содержания нефтепродуктов в этой воды на выходе канализации с установки устанавливается локальная нефтеловушка с гидрозатвором и насосом для откачки нефтепродукта в специальную емкость и далее на установку АВТ.

В итоге в этом разделе должны быть указаны конкретные мероприятия по охране окружающей среды, которые должны найти отражение в технологической схеме установки.

2.15 Заключение

В заключении дается краткая характеристика курсового проекта. Например, разработана поточная схема НПЗ мощностью 7 млн. т/год двинской

нефти, позволяющая иметь выход суммы светлых 75% (при плане 72%) и нефтехимических продуктов 5% (при плане 4%), приведен расчет основных аппаратов (печи, реакционной камеры, теплообменников) установки каталитического крекинга мощностью 0,8 млн. т/год и материальный баланс установок НПЗ в целом. Глубина переработки нефти обеспечена за счет применения установок гидрокрекинга, каталитического крекинга и ART.

2.16 Литература

Для выполнения курсового проекта необходимо использовать не менее 15 литературных источников. Нумерацию литературным источникам необходимо присваивать по ходу их применения в проекте. Первыми литературными источниками, т.е. источниками под номером 1, 2 и т.д. могут быть только основополагающие статьи в области качества и производства нефтепродуктов, энергоемкости и материалоемкости их производства и в области охраны окружающей среды. Короче говоря, весь проект должен базироваться на конкретном применении указаний первых источников.

Литературными источниками служат учебники, учебные пособия, монографии, статьи из научно-технических журналов, авторские свидетельства, патенты, справочники. Список литературных источников составляется непрерывно по мере разработки разделов с присвоением источнику порядкового номера. Этот список должен быть всегда под рукой у студента, когда он работает над проектом.

3 ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ КУРСОВОГО ПРОЕКТА

Курсовой проект оформляется в виде записки объемом 20-30 листов формата А4 и сопровождается таблицами и необходимым графическим материалом. Оформление рисунков, представление формул, таблиц, схем производится в соответствии с требованиями стандартов ПГУ и редакций периодических изданий по нефтепереработке /1/. Надо помнить, что любой раздел и подраздел проекта не может начинаться с таблицы или технологической схемы. Вначале раздела всегда даются пояснения, а далее приводятся ссылки на таблицу или схему. Пояснительная записка должна быть сброшюрована и вшита в обложку из плотной бумаги. Первая страница записки – задание на проект, вторая – оглавление с указанием разделов и подразделов, третья – введение и далее следуют разделы в том порядке, в каком они указаны в задании. Пояснительная записка курсового проекта №2 должна иметь титульный лист, образце которого дан в методических указаниях к выполнению курсового проекта №1 по курсу ТПНГ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. СТП НПИ 18.07-85. Дипломный проект. Общие требования к содержанию и оформлению. – Новополоцк, 1985.
2. Нефти СССР. Справочники, т.1-4. – М.: Химия, 1971.
3. Рудин М.Г. Карманный справочник нефтепереработчика. – Л.: Химия, 1989.
4. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Спр. /Н.Г.Анисимов и др.; под ред. В.М.Школьникова./ Изд. 2-е. – М.: Изд. центр. Техинформ, 1999. – 596 с., ил.
5. Переверзев А.Н. и др. Производство парафинов. – М.: Химия, 1973.
6. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. – М.: Химия, 1983.
7. Конь М.Я. и др. Современные состояния и перспективы развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности США. Тем. обзор. Серия: Переработка нефти. ЦНИИТЭнефтехим. – М.: 1987.
8. Гуревич Н.Л. Технология переработки нефти и газа. Часть 1. – М.: Химия, 1972.
9. Доклады ФИНа. Симпозиум по гидрокрекингу. Ленинград, март 1989.
10. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч.2-я. – М.: Химия, 1980.
11. Левинтер М.Е., Ахметов С.А. Глубокая переработки нефти. – М.: Химия, 1992.
12. Проспект фирмы "Келлог" по процессу ART. Перевод №5, ВНИИ НП, Москва, 1985.
13. Справочник нефтепереработчика. Под ред. Ластовкина Г.А. – Л.: Химия, 1986.
14. Аспель Н.Б. и др. К вопросу о выборе метода гидроочистки вторичных бензинов. Н.Т.С. Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971, №1.
15. Мухина Т.В. и др. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987.
16. Batselev A. Mozyr Oil Refinery "Experience with IFP Dualformer" 1st European catalyst technology conference. 2000.
17. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов. – М.: Химия, 1973.
18. Turpin L.E. Cut benzene out of reformate. Jour. Hydrocarbon Processing. June 1992. P.81-92.
19. Гетцман З., Циммерман Х. Способ гидрирования "Гидроконвертор" фирмы "Линде" – прогрессивный способ переработки тяжелых нефтяных фракций. Перевод 037-1618, ВНИИПИНефть, ЛНТИ. – М.: 1985.
20. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа. – Под ред. Б.Н.Бондаренко. – М.: Химия, 1983.
21. Handbook of petroleum refining processes / Robert A. Meyers, edidor in chief. 2nd.ed. 1996. Printed in the USA.
22. Танатаров М.А. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти. – М.: Химия, 1987. – 352 с.

23. Сарданашвили А.Г., Львова А.П. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
24. Гуреев А.А. и др. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1986. – 240 с.
25. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработки. – М.: Химия, 1979. – 343 с.
26. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. – Минск.: Выш. шк., 1989.
27. Корж А.Ф. Технологический расчет реакторов процесса каталитического риформинга бензиновых фракций. – Мет. указ. по курсу "Технология переработки нефти и газа" для студентов спец. 2504. – Новополоцк, НПИ, 1992.
28. Корж А.Ф. Расчет реактора установки гидрокрекинга с применением ЭВМ. Мет. указ. по курсу "Технология переработки нефти и газа" для студентов спец. 2504. – Новополоцк, НПИ, 1993.
29. Корж А.Ф. Технологический расчет лифт-реактора установки каталитического крекинга с применением ЭВМ. – Мет. указ. для курсового и дипломного проектирования по курсу "Технология переработки нефти и газа" для студентов спец. 2504. – Новополоцк, ПГУ, 1994.
30. Скобло А.И. и др. Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1982.
31. Joachimsmann G. Теплообменники "Пакинокс" и "Тексас Тауэр" на НПЗ фирмы "Шелл Франсез". Переработка нефти и нефтехимия. Экспресс-информация. – М.: ЦНИИТЭнефтехимия, 1989. - №35. – С.40-44.
32. Кузнецов А.А. и др. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. – М.: Химия, 1974.
33. Эмирджанов Р.Т., Демберанский Р.А. Основы технологических расчетов в нефтепереработке и нефтехимии. – М.: Химия, 1989.
34. Ткачев С.М. Тенденции развития процесса каталитического крекинга. Учебно-методическое пособие для студентов спец. 2504. – Новополоцк, НПИ, 1992.
35. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. – М.: Химия, 1965.
36. Карпатовский И.П. Охрана природы. Спр. для работников нефтепереработки. – М.: Химия, 1980.

СОДЕРЖАНИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ УКАЗАНИЙ

Введение 130
1 Содержание курсового проекта 130
2 Порядок выполнения разделов курсового проекта 131
2.1 Введение 131
2.2 Характеристика нефти, фракций и их применение 131
2.2.1 Характеристика нефти 131
2.2.2 Характеристика углеводородных газов 131
2.2.3 Характеристика бензиновых фракций 131
2.2.4 Характеристика легкой керосиновой фракции 132
2.2.5 Характеристика дизельных фракций 132
2.2.6 Характеристика вакуумных дистиллятов и их применение 133
2.2.7 Характеристика остатков и их применение 133
2.3 Выбор и обоснование поточной схемы глубокой переработки нефти 134
2.4 Выбор технологической схемы установки 142
2.5 Расчет материального баланса установки и топливно-химического блока НПЗ 143
2.6 Расчет теплообменников подогрева сырья 144
2.7 Расчет реактора 145
2.8 Расчет регенератора 145
2.9 Расчет холодильников 146
2.10 Расчет полезной тепловой нагрузки трубчатой печи 146
2.11 Расчет сепаратора 146
2.12 Расчет котла-утилизатора 147
2.13 Расчет мощности приводов насосов и компрессоров 148
2.14 Охрана окружающей среды на установке 149
2.15 Заключение 150
2.16 Литература 151
3 Требования к оформлению курсового проекта 151
Список использованных источников 152

Приложение 2

Тексты программ, использованных в Учебно-методическом комплексе

Программа <<ABCenta>>

```
PROGRAM ABCenta;
var
ql,q2,q3,tl,t2,t3, dtl,dt2,dt3,dt4:real;
a,b,c,q43,k/M: real;
BEGIN
writeln ('Расчет коэффициентов А, В, С для определения энтальпии');
writeln('газов на основе 3-х значений энтальпии');
writeln('T1>T2>T3,ТемператураT1,К,T1');
READ(Tl);
writeln('энтальпия ql при T1,кДж/кг,ql');
read(ql);
writeln('температураT2,К,T2');
READ(T2);
writeln('Энтальпия q2 при T2,кДж/кг,q2') ;
read(q2);
writeln('температура t3,К,T3');
read(t3);
writeln('Энтальпия q3 при T3,кДж/кг,q3');
read(q3);
DT1:=T1-T2; DT2:=T1*T1-T2*T2; DT3:=T2-T3;
DT4:=T2*T2-T3*T3; K:=DT1*DT4-DT2*DT3;
M:=DTl-f-DT3; C:=(Q2*M-Q3*DT1-Q1*DT3)/K;
B:=(Q1-Q2-C*DT2)/DTI; A:=Q3-B*T3-C*T3*T3;
Q43:=a+b*873+c*873*873;
writeln('q43=',q43:7:l);
WRITELN('A=',A:7:4, 'B=',B:7:4, 'C=',C:7:4);
END.
```

Программа «enthalpy»

```
program enthalpy;
var gl,g2,g3,g43,a,b,c,x,y,d,f,r:real;
begin
x:=60;y:=92760;d:=30;f:=43680;
writeln('enthalpy кДж/кг при 803К,gl');
read(g1);
writeln('enthalpy кДж/кг при 743К, g2');
read(g2);
writeln('enthalpy кДж/кг при 713К, g3');
```

```
read(g3);
c:=(g2*(x+d)-x*g3-d*gl)/(f*x-y*d);
b:=(gl-g2-c*y)/x;
a:=g3-b*713-c*SQR(713);
g43:=a+b*743+c*SQR(743);
writeln('a=',a:6:1,'   b=',b:6:l,'   c=',c:7:5);
writeln('g43=',g43:6:l);
read(r);
end.
```

Программа «cnombr»

```
program cnombr;
var
mc,my,t50,ya,yp,yn,c,ma,mp,mn:real;
begin
writen('температура выкипания 50%сырья, ^C, T50); READ(T50');
READ(T50)
WRITELN('%mac.ароматику b сырье,ya');
read(ya);
writeln('%mac.нафтенов в сырье, yn');
read(yn);
mc:=0.4*(T50+273)-45;c:=6;
yp:=100-YA-YN;
repeat
my:=100/(ya/(14*c-6)+yn/(14*c)+yp/(14*c+2));
c:=c+0.01;
until
my>mc;
ma:=(14*c-6); mn:=14*c; mp:=(14*c+2);
writeln('c=',c:4:2 , ' ma:=',ma:5:l , ' mp:=',mp:5:l, '  MN=',MN:5:1);
writeln('MC=', MC:=', MC:5:1);
end.
```

Программа «TWIHODAR1»;

```
VAR
TE,TS,EN,EP,EH,El,E2,E3,E4,E5,ES,EA:real;
ED,ER,SA,SN,SP,SH,Sl,S2,S3,S4,S5,DS,DR:real;
begin
WRITELN('температура на входе в PI, °К,TE ');
read(TE);
EA:=10403*(2444-1.4*TE+0.00315*SQR(TE));
EN:=37174*(634+1.1*TE+0.00148*SQR(TE));
EP:=72644*(1022+0.6*TE+0.00185*SQR(TE));
```

```
EH:=11640*(-5349+16.4*TE-0.0011*SQR(TE));
E1:=8150*(2001-1.0*TE+0.00315*SQR(TE));
E2:=13104*(-352+2.1*TE+0.00093*SQR(TE));
E3:=14410*(1306-0.2*TE+0.00241*SQR(TE));
E4:-7980*(913+0.3*TE+0.00204:!:SQR(TE));
E5:=3154*(1541-0.6*TE+0.00259*SQR(TE));
ES:=(EA+EN+EP+EH+E1+E2+E3+E4+E5)/3600;
ED:=0.01*ES; ER:=8316; DR:=ES-ED-8316; TS:=700;
REPEAT

SA:=25030*(2444-1.4*TS+0.00315*SQR(TS));
SN:=19656*(634+1.1*TS+0.00148*SQR(TS));
SP:=67716*(1022+0.6*TS+0.00185*SQR(TS));
SH:=12410*(-5349+16.4*TS-0.0011*SQR(TS));
S1:=8411*(2001-TS+0.00315*SQR(TS));
S2:=13590*(-352+2.1*TS+0.00093*SQR(TS));
S3:=15136*(1306-0.2*TS+0.00241*SQR(TS));
S4:=8932*(913+0.3*TS+0.00204*SQR(TS));
S5:=4320*(1541-0.6*TS+0.00259*SQR(TS));
DS:=(SA+SN+SP+SH+S1+S2+S3+S4+S5)/3600;
TS:=TS+0,3;
UNTIL
DS>DR;
WRITELN('TS=',      TS:5:1);
WRITELN('DS:=',   DS:7:1);
WRITELNC ES:=', ES:7:1);
END.
```

Программа <PERZONA>

Программа для расчета температуры газопродуктовой смеси на выходе из реакционной зоны реактора каталитического крекинга MSCC

```
PROGRAM   perzona;
VAR
EEN,ER,TX,B,te,sdg,spp,sbb,sga,sks,gks,qgk,gko:real;
slg,shg,sfo,a,c,d,ko,sp,gk,sv,sk,qr,gkx,sse:real;

begin
writeln('температура смеси на входе во 2-ую зону реактора, К, te');
read(te);
gk:=1425000;een:=460830;c:=0.863 ;
qr:=(c-0.67)*250000*289/3600;
tx:=755;
repeat
b:=210.3+0.457*(tx-273)+0.00059*(tx-273)*(tx-273) ;
sdg:=c*7475*(351.2-0.95*tx+0.00315*tx*tx)/3600;
spp:=c*13500*(-272.2+0.575*tx+0.0016*tx*tx)/3600;
sbb:=c*23500*(-155+0.3*tx+0.00204*tx*tx)/3600;
sga:=c*122000*(b*(4-0.748)-309)/3600;
```

```
slg:=c*41125*(b*(4-0. 933)-309)/3600;
shg:=c*30400*(b*(4-1.022)-309)/3600;
ko:=c*12000;
sfo:=(l-c)*250000*(b*(4-0.906)-309)/3600;
sv:=19407*2.1*(tx-273)/3600;
sp:=400;
a:=1.68*(tx-273)/3600;
qgk:=gk*a;
gko:=ko*a;


sse:=sdg+spp+sbb+sga+slg+shg+sfo+sv+sp+qr+gko+qgk;
  tx:=tx+0.5;
  until
  sse>=een;
  writeln('температура на выходе из 2-ой зоны, К, TX=',TX:5:1);
writeln('tx=',tx:5:1, 'sse=', sse:8:l); writeln('gk=',gk:10:3,'te=',te:5:l);
end.
```

Программа «trizona»

для расчета температуры газопроудктовой смеси на выходе из третьей реакционной зоны реактора каталитического крекинга MSCC

```
PROGRAM   trizona;
VAR
EEN,ER,TX,B,te,sdg,spp,sbb,sga,sks,gks,qgk,gko:real;
slg,shg,sfo,a,c,d,ko,sp,gk,sv,sk,qr,gkx,sse,real;

begin
writeln('температура смеси на входе в 3-ю зону реактора, К, te');
read(te);
gk:=1425000;een:=456694;c:=l;
qr:=(l-0.863)*250000*289/3600;
tx:=755;
repeat
b:=210.3+0.457*(tx-273)+0.00059*(tx-273)*(tx-273);
sdg:=c*7475*(351.2-0.95*tx+0.00315*tx*tx)/3600;
spp:=c*13500*(-272.2+0.575*tx+0.0016*tx*tx)/3600;
sbb:=c*23500*(-155+0.3*tx+0.00204*tx*tx)/3600;
sga:=c*122000*(b*(4-0.748)-309)/3600;
slg:=c*41125*(b*(4-0.933)-309)/3600;
shg:=c*30400*(b*(4-1.022)-309)/3600;
ko:=c*12000;
sfo:=(1-c)*250000*(b*(4-0.906)-309)/3600;
sv:=l 9407*2. l*(tx-273)/3600;
sp:=0.0;
a:=1.68*(tx-273)/3600;
qgk:=gk*a;
gko:=ko*a;


sse:=sdg+spp+sbb+sga+slg+shg+sfo+sv+sp+qr+gko+qgk;
```

```
 tx:=tx+0.5;
 until
 sse>=een;
 writeln('температура на выходе из 3-й зоны, К, TX=',TX:5:1);
writeln('tx=',tx:5:l, 'sse=', sse:8:l);
writeln('gk=',gk:10:3,'te=',te:5:1);
end.


PROGRAM   TBRsumarF;
VAR
EEN,ER,TX,B,te,sdg,spp,sbb,sga,sks,gks,qgk,gko:real;
slg,shg,sfo,a,c,d,ko,sp,gk,sv,sk,qr,gkx,ssv,sse:real;
qvk,qab,qvo,qf,qvw,qvf, eem:real;
begin
writeln('температура катализатора на входе в стояк при реакторе , К, te');
read(te);
gk:=1469000;d:=1.68*(te-273)/3600;qvk:=gk*d;c:=l ;
qr:=250000*289/3600;qab:=3654*3673/3600;qvo:=4.19*40*12500/3600;
qf:=250000*400/3600;qvw:=4407*2.1*240/3600;
qvf:=2.1 *240*2500/3600;een:=qvk+qab+qvo+qf+qvw+ qvf;
tx:=755;
repeat
b:=210.3+0.457*(tx-273)+0.00059 *(tx-273)*(tx-273);
sdg:=c*7475*(351.2-0.95*tx+0.00315*tx*tx)/3600;
spp:=c*13500*(-272.2+0.575*tx+0.0016*tx*tx)/3600;
sbb:=c*23500*(-155+0.3*tx+0.00204*tx*tx)/3600;
sga:=c*122000*(b*(4-0.748)-309)/3600;
slg:=c*41125*(b*(4-0.933)-309)/3600;
shg:=c*30400*(b*(4-l .022)-309)/3600;
ko:=c*12000;
sfo:=(l-c)*250000*(b*(4-0.906)-309)/3600;
sv:=(19407-3673)*2.1*(tx-273)/3600;
sp:=4923.0;
a:=1.68*(793-273)/3600;
qgk:=gk*a;
gko:=ko*a;
ssv:=3673*2.1*(793-273)/3600 ;

sse:=sdg+spp+sbb+sga+slg+shg+sfo+sv+sp+qr+gko+ssv+qgk;
 tx:=tx+0.5;
 until
 sse>=een;
 writeln('температура ГПС на выходе из реактора, К, TX=',TX:5:1);
writeln('tx=',tx:5:l, 'sse=', sse:8:l);
writeln('gk=',gk:10:3,'te=',te:5:l);
end.
```

Учебное издание

А.Ф. Корж, С.М. Ткачев

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА. ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
для студентов специальности 1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

в двух частях

Часть 2. Методические материалы к практическим и семинарским занятиям

Редактор_____

Подписано в печать **.**.06 Формат 60x84 1/16 Гарнитура Таймс. Бумага офисная.
Отпечатано на ризографе Усл. печ. л.**.** Уч.-изд.л. **.** Тираж 100 Заказ **

Издатель и полиграфическое исполнение
Учреждение образования «Полоцкий государственный университет»

ЛИ 02330/0133020 от 30.04.04 ЛП № 02330/0133128 от 27.05.04

211440, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29