

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Самостоятельное структурное подразделение
«Институт дополнительного профессионального образования»

Н. К. КОНДРАШЕВА, Д. О. КОНДРАШЕВ

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
РАСЧЕТЫ
И ТЕОРИЯ ПРОЦЕССА
ГИДРООЧИСТКИ**

Учебное пособие

Под редакцией Н. К. Кондрашевой

Уфа
Издательство научно-технической литературы «Монография»
2008

УДК 665.658.2
ББК 35.514
К64

*Утверждено решением Ученого совета
самостоятельного структурного подразделения ГОУ ВПО УГНТУ
«Институт дополнительного профессионального образования»
в качестве учебного пособия
(протокол от 05.04.2007 № 1)*

Рецензенты:

директор ИНХП АН РБ, д-р техн. наук Э. Г. Теляшев,
зав. кафедрой общей и аналитической химии БГУ,
проф., д-р хим. наук Ф. Х. Кудашева

Кондрашева, Н. К.

К64 Технологические расчеты и теория процесса гидроочистки:
учеб. пособие; / Н. К. Кондрашева, Д. О. Кондрашев: под ред.
Н. К. Кондрашевой.— Уфа: ООО «Монография», 2008.— 106 с.
ISBN 978-5-94920-103-9

Изложена методика расчета процесса гидроочистки нефтяных фракций, а также рассмотрены современные требования к качеству дизельных и реактивных топлив и основные типы присадок к ним.

Предназначено для слушателей Института дополнительного профессионального образования, для студентов специальности 240300 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», бакалавров и магистров, обучающихся по направлению 550809, для студентов-технологов, студентов других химических специальностей, аспирантов, инженерно-технических и научных работников.

УДК 665.658.2
ББК 35.514

ISBN 978-5-94920-103-9

© Н. К. Кондрашева, Д. О. Кондрашев, 2008
© Оформление. ООО «Монография», 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
----------------	---

Глава 1

Методические указания по курсовому проектированию	6
1.1 Цели и задачи курсового проектирования	6
1.2 Объем и содержание курсового проекта	6
1.3 Оформление проекта	7

Глава 2

Расчет процесса гидроочистки топлив	8
2.1 Расчет реакторного блока установки гидроочистки дизельного топлива	15
2.1.1 Выход гидроочищенного топлива	16
2.1.2 Расход водорода на гидроочистку	17
2.1.3 Потери водорода с отдувом	23
2.1.4 Материальный баланс установки	27
2.1.5 Расчет объема катализатора	29
2.1.6 Расчет потери напора в слое катализатора	40
2.2 Регенерация катализатора гидроочистки	45
2.3 Расчет сепараторов	49

Глава 3

Современные требования к качеству дизельных топлив и получение топлив, соответствующих этим требованиям	59
3.1 Получение дизельных топлив, соответствующих современным мировым требованиям	59
3.2 Перспективные требования к дизельным топливам в России и за рубежом	63

Глава 4

Требования к качеству реактивных топлив и получение топ- лив, соответствующих этим требованиям	69
4.1 Нормативные требования к отечественным и зарубежным реактивным топливам для гражданской авиации	69
4.2 Новый стандарт на авиационное топливо	73

Глава 5

Присадки к моторным топливам	79
5.1 Антиокислительные присадки	80
5.2 Моющие присадки	80
5.3 Антинагарные присадки	81
5.4 Антикоррозионные присадки	81
5.5 Антidetонационные присадки	81
5.6 Антиобледенительные и биоцидные присадки	82
5.7 Депрессорные присадки	83
5.8 Присадки, снижающие температуру самовоспламенения	83
5.9 Антидымные и противонагарные присадки	84
5.10 Антистатические присадки	84
Литература	85
Приложение 1	88
Приложение 2	95
Приложение 3	102

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное увеличение потребления товарных моторных топлив, обусловленное интенсивным ростом автомобильного парка и в России, и за рубежом требует неперенного наращивания мощностей гидрооблагораживающих процессов в комплексе с их совершенствованием. Современный инженер-технолог должен уметь эффективно применять полученные знания по теории и технологическим расчетам процесса гидроочистки как для грамотной эксплуатации данного промышленного процесса, так и для его модернизации.

В данном пособии приведен порядок и последовательность выполнения курсового проекта по гидроочистке, даны примеры расчета процесса гидроочистки и регенерации катализатора, а также рассмотрены основные принципы получения современных марок дизельных и реактивных топлив.

Глава 1

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО КУРСОВОМУ ПРОЕКТИРОВАНИЮ

1.1 ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ КУРСОВОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ

Курсовое проектирование установок вторичной переработки нефти — это самостоятельная инженерная работа студента по определенной дисциплине, имеющая своей целью обобщить и усовершенствовать знания, полученные студентом на лекциях, лабораторных и практических занятиях, а также на производственной практике. Курсовое проектирование значительно способствует развитию “инженерного” мышления и навыков самостоятельного творчества.

В процессе выполнения курсового проекта студент должен более глубоко изучить теорию процесса, вопросы эксплуатации и усовершенствования технологических установок. Для этого необходимо внимательно ознакомиться с максимально возможным количеством специальной литературы по данному процессу, начиная с производственного регламента установки, паспортов на технологическое оборудование и заканчивая справочными и учебными пособиями как отечественного, так и зарубежного изданий.

1.2 ОБЪЕМ И СОДЕРЖАНИЕ КУРСОВОГО ПРОЕКТА

Курсовой проект должен содержать расчетно-пояснительную записку и графическую часть. В графической части на стандартных листах ватмана А1 дается технологическая схема соответствующей установки с обозначенными приборами контроля и автоматизации.

Расчетно-пояснительная записка должна включать следующие разделы:

1 Введение (роль, тенденции и перспективы развития процессов гидроочистки нефтепродуктов).

2 Теоретические основы процесса гидроочистки.

2.1 Химизм, механизм и термодинамика реакций гидрообес-серивания нефтепродуктов.

2.2 Влияние технологических параметров на показатели процесса (температура, общее и парциальное давление водорода, объемная скорость подачи сырья).

2.3 Сырье процесса гидроочистки (его влияние на выход и качество целевого продукта процесса).

2.4 Катализаторы процесса (краткая история развития катализаторного производства для данного процесса, основные требования к катализаторам гидроочистки, современные марки катализаторов).

2.5 Современные и перспективные процессы гидроочистки в России и за рубежом (промышленное оформление, краткое сравнение эффективности отечественных и зарубежных процессов, анализ основных направлений развития и усовершенствования процесса гидроочистки нефтепродуктов).

3 Технологический раздел курсового проекта.

3.1 Выбор, обоснование и описание технологической схемы установки.

3.2 Составление материального баланса установки.

3.3 Технологические расчеты (расчет реакторного блока установки гидроочистки, сепараторов высокого и низкого давления, колонны стабилизации; по дополнительному заданию — расчет печи или абсорбера циркулирующего газа).

3.4 Качество получаемых продуктов.

3.5 Список использованной литературы.

1.3 ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЕКТА

Титульный лист, расчетно-пояснительную записку и технологическую схему необходимо оформлять согласно руководству [1].

Глава 2

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ ТОПЛИВ

Гидроочистку проводят с целью:

а) удаления из нефтяных фракций таких нежелательных компонентов, как сера, азот, кислород и металлорганические соединения [2, 3];

б) гидрирования олефинов и диеновых углеводородов. В некоторых случаях для улучшения качества топливных дистиллятов требуется также гидрирование ароматических углеводородов (реактивное топливо).

Подвергают гидроочистке:

— *бензиновые фракции* прямой перегонки нефти, термического крекинга и коксования — с целью подготовки качественного сырья каталитического риформинга до содержания серы менее 1 ppm (г/т); азота — менее 1 ppm и отсутствия кислорода и олефинов;

— *керосино-газойлевые фракции* прямой перегонки и деструктивного происхождения — с целью снижения содержания серы до норм, соответствующих требованиям качественного компонента дизельного топлива ($< 0,2$ % мас.) и улучшения химической стабильности;

— *вакуумный газойль* — для получения высококачественного сырья каталитического крекинга. Процессы гидрокрекинга вакуумного газойля и остаточных фракций, близкие по технологии к гидроочистке, используют для углубления переработки нефти [9].

Принципиальная технологическая схема гидроочистки практически одинакова для всех видов перерабатываемого сырья (рисунок 1).

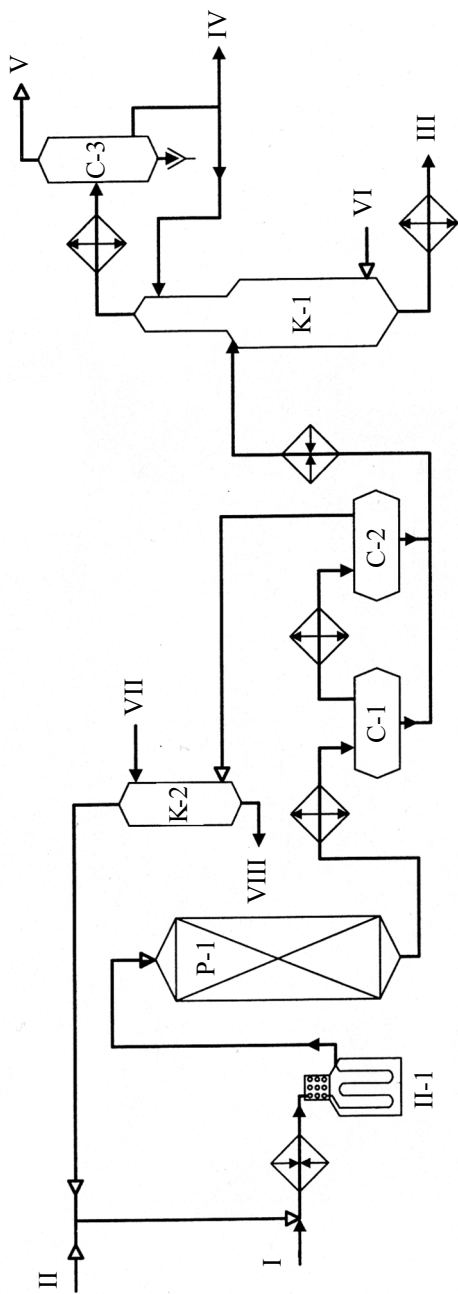


Рисунок 1 — Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива:

I — сырье; II — свежий ВСГ; III — гидрогенизат; IV — бензин; V — углеводородный газ на очистку; VI — отдувочный ВСГ; VII — регенерированный МЭА; VIII — раствор МЭА на регенерацию

Циркуляционный ВСГ смешивается с сырьем, данная смесь нагревается в сырьевых теплообменниках и в трубчатой печи П-1 до температуры реакции и поступает в реактор Р-1. После реактора газопродуктовая смесь частично охлаждается в сырьевых теплообменниках и поступает в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов С-1 и С-2. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора С-2, после очистки моноэтаноламином (МЭА) в абсорбере К-2 подается на циркуляцию. Гидрогенизаты горячего и холодного сепараторов смешиваются и направляются в стабилизационную колонну К-1, где подачей подогретого в П-1 отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляются углеводородные газы и бензин-отгон.

Технологические параметры гидроочистки в каждом конкретном случае определяются соответственно качеством перерабатываемого сырья, требованиями к качеству получаемой продукции и типом используемого катализатора, которые указаны в задании на проектирование. В качестве примера в таблице 1 приведены технологические параметры гидроочистки некоторых нефтяных фракций на алюмокобальтмолибденовом катализаторе.

В таблице 2 представлена характеристика наиболее известных катализаторов гидроочистки различных нефтяных фракций [1, 6].

В указанных условиях гидроочистки термодинамическое равновесие всех реакций гидрирования органических соединений серы и непредельных углеводородов практически нацело смещено вправо, и глубина гидрогенолиза определяется кинетическими факторами. Тепловые эффекты этих реакций приведены в таблице 3 [6, 7].

Скорость гидрогенолиза r сернистых соединений в литературе описывают уравнением [7, 8]

$$r = \frac{dS}{d\tau} = kS^n, \quad (1)$$

где S — содержание серы в продукте, % (мас.);

n — порядок реакции (при гидрогенолизе индивидуальных

Таблица 1 — Параметры гидроочистки нефтяных фракций

Сырье	Содержание серы, % (мас.)		Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость, ч ⁻¹	Отношение Н ₂ /сырье, м ³ /м ³
	в сырье	в продукте				
Прямойгонный бензин 85–180 °С	0,001–0,10	0,0001	250–300	2–3	5	150
Прямойгонный бензин 85–180 °С (85 %) и бензин термического крекинга (15 %)	0,1–0,2	0,0001	250–300	2–3	4	150
Прямойгонная дизельная фракция	0,6–1,6	0,05–0,11	340–345	2,8–5,0	2,5–4,0	200–350
Прямойгонная керосино-газойлевая фракция	1,5	0,15	300–400	4–5	3	200
Прямойгонная керосино-газойлевая фракция (70 %) и газойлевая фракция каталитического крекинга (30 %)	1,5	0,15	300–400	4–5	2	300
Вакуумный газойль	2,5	0,5–1,0	350–400	4–5	2	400




12 Таблица 2 — Характеристика катализаторов гидроочистки дистиллятных фракций

Катализатор	Химический состав, %					Физические свойства			
	Оксид молибдена, не менее	Оксид кобальта, не менее	Оксид никеля, не менее	Оксид натрия, не более	Диаметр гранул, мм	Насыпная плотность, кг/м ³	Индекс прочности, кг/мм, не менее	Удельная поверхность, м ² /г, не менее	
АКМ	12,0	4,0	—	0,08	4,0–5,5	640–740	1,2	200	
ГКД-205									
ГКД-300	9,0	—	2,5	—	2,5–3,3	600–800	—	200	
НКЮ- 220	11,0–14,0	—	3,0–5,0	0,07	2–3	600–800	—	220–240	
РК-222	12,0–15,0	—	4,0–0,0	0,06	2,0–3,0	550–800	2,2	—	
КТМ-70	12,0–10,0	—	2,5–4,5	0,08	2,0–3,0	700–900	0,97	150	
ГП-497Т	10,0–13,0	—	2,0–4,0	0,08	1,3–3,0	600–750	1,4	—	
ТНК-2003	12,0–15,0	—	3,0–4,0	0,08	1,5–2,5	800	2,0	—	
ГО-70	12,0–15,0	4,0–5,0	—	0,08	1,5–2,5	670–850	2,0	250	
ТНК-2000	15,0–18,0	4,0–5,0	—	0,08	1,5–2,5	670–810	2,1	250	
ТНК-2001	14,0–10,0	—	4,5–5,5	0,1	2,5–3,5	700–800	1,1	150	
ГО-117	23,0	—	7,0–7,4	Н.д.	Н.д.	830–910	1,3	Н.д.*	

GS -168ш	14,6-21,0	—	3,5-3,6	—	3,0-5,0	750-910	1,7-1,9	Н.д.
ГКД-202	13,0-13,8	—	0,4-0,6	0,4	1,5-2,2	650-820	2,2	230
РК-221	12,0-15,0	4,0-6,0	—	Н.д.	2,1-3,0	600-800	2,0	180
РК-322	11,0-13,0	—	3,0-4,5	Н.д.	2,5-3,0	600-800	1,1	Н.д.
РК-233	13,0-16,0	4,0-5,0	—	Н.д.	2,5-3,0	600-800	2,1	Н.д.
ГО-30-7	17,0-19,0	—	4,0-5,0	Н.д.	2,0	900	2,0	180
ГО-86	12,0-15,0	4,0-5,0	—	Н.д.	2,0	900	2,0	180
ГКД-700	10,0	—	3,2	0,03	2,6	610	2,5	185
ТК-551	17,0	—	3,8	0,05	1,5	760	1,7	125
S-12	15,0	4,6	—	0,06	1,7	580	1,6	120

* Нет данных.

14 Таблица 3 — Тепловой эффект реакции гидрирования органических соединений серы*

Реакция	q, кДж/моль		q, кДж/кг серы	
	300 К	800 К	300 К	800 К
$RSH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$	59	67	1850	2100
$RSR' + H_2 \longrightarrow RH + R'H + H_2S$	105	112	3300	3500
$RSSR' + 3H_2 \longrightarrow RH + R'H + 2H_2S$	134	162	4200	5060
 + 2H ₂ \longrightarrow n-C ₄ H ₁₀ + 2H ₂ S	113	122	3600	3810
 + 2H ₂ \longrightarrow n-C ₅ H ₁₀ + 2H ₂ S	104	118	3260	3700
 + 2H ₂ \longrightarrow n-C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	261	278	8150	8700

* Тепловой эффект реакции гидрирования олефинов в условиях гидроочистки можно принять равным 126000 кДж/моль, моноциклических ароматических углеводородов — 214000 кДж/моль.

сернистых соединений $n = 1$, при гидрогенолизе нефтяных фракций обычно ($1 < n < 2$);

k — константа скорости реакции;

τ — время прохождения реакции, ч.

Часто наблюдаемый второй порядок объясняется неодинаковой реакционной способностью сернистых соединений, содержащихся в нефтяных фракциях:

$$d\tau = \frac{dV}{G'}, \quad (2)$$

где dV — элемент объема реактора, м³;

G' — подача сырья в реактор, м³/ч.

Подставив выражение $d\tau$ в уравнение (1), получим

$$r = \frac{G'dS}{dV} = kS^n. \quad (3)$$

Уравнение (3) будет использовано далее для расчета реакционного объема при гидроочистке нефтяных фракций.

Ниже приведен пример расчета реакторного блока типовой установки гидроочистки дизельного топлива на алюмокобальтмолибденовом катализаторе [7, с. 140].

2.1 РАСЧЕТ РЕАКТОРНОГО БЛОКА УСТАНОВКИ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

В схемы перспективных нефтеперерабатывающих заводов обязательно включают процессы гидроочистки дизельных фракций, полученных при прямой перегонке нефти и в деструктивных термических и каталитических процессах. Гидроочистка либо входит в состав комбинированной установки (например, ЛК–бу), либо включается в схему завода в виде отдельной установки [2, 9].

Ниже даны методика и пример расчета гидроочистки дизельной фракции, которая представляет собой смесь прямогонной дизельной фракции и дизельной фракции, выделенной из продуктов

термического крекинга гудрона. При графоаналитическом расчете реактора гидроочистки принята модель адиабатического реактора идеального вытеснения.

Исходные данные:

1 Производительность установки по сырью $G_c = 2$ млн т/год.

2 Характеристика сырья:

фракционный состав, °С 200–350;

плотность ρ_0 , кг/м³ 850;

содержание серы S_0 , % мас. 2;

в т. ч.:

а) меркаптановой S_m 0,1;

б) сульфидной S_c 1,0;

в) дисульфидной S_d 0,2;

г) тиофеновой S_f 0,7;

— непредельных углеводородов 10 % мас. на сырье.

3 Остаточное содержание серы в очищенном дизельном топливе $S_k < 0,2$ % мас., т. е. степень или глубина гидрообессеривания должна быть 90 %.

4 Гидроочистка на алюмокобальтмолибденовом катализаторе проводится при:

давлении $p = 4,0$ МПа;

кратности циркуляции водородсодержащего газа к сырью $\chi = 400$ нм³/м³.

5 Кинетические константы процесса:

$k_0 = 4,62 \cdot 10^6$;

$E = 67040$ кДж/моль;

$n = 2$.

2.1.1 ВЫХОД ГИДРООЧИЩЕННОГО ТОПЛИВА

Выход гидроочищенного дизельного топлива $V_{дт}$, % (мас.) на исходное сырье равен

$$V_{дт} = 100 - B_B - B_G - \Delta S, \quad (4)$$

где B_B , B_G , ΔS — выходы бензина, газа и количество удаленной из сырья серы соответственно на сырье, % (мас.).

Бензин и газ образуются преимущественно при гидрогенолизе сернистых соединений. Их выход принимается по эмпирическим зависимостям

$$B_B = \Delta S = 1,8 \text{ \% мас.}, \quad (5)$$

$$B_G = 0,3\Delta S = 0,54 \text{ \% мас.} \quad (6)$$

Тогда выход дизельного топлива будет равен

$$B_{\text{дт}} = 100 - 1,8 - 0,54 - 1,8 = 95,86 \text{ \% мас.}$$

Полученная величина в дальнейших расчетах уточняется после определения количества водорода, вошедшего в состав дизельного топлива при гидрогенолизе сернистых соединений и гидрировании непредельных углеводородов. Полученные значения выхода газа, бензина и дизельного топлива далее будут использованы при составлении материального баланса установки и реактора гидроочистки.

2.1.2 РАСХОД ВОДОРОДА НА ГИДРООЧИСТКУ

Водород в процессе гидроочистки расходуется:

- 1) на гидрогенолиз сероорганических соединений;
- 2) гидрирование непредельных углеводородов;
- 3) потери водорода с отходящими потоками (отдув и жидкий гидрогенизат).

Расход водорода на гидрогенолиз сероорганических соединений G_1 , % мас. на сырье:

$$G_1 = \sum m_i \Delta S_i, \quad (7)$$

где ΔS_i — количество серы (меркаптановая, сульфидная, дисульфидная, тиофеновая и т. д.), удаляемой при гидроочистке, % мас. на сырье;

m_i — коэффициент, зависящий от характера сернистых соединений и схемы их гидрогенолиза [7, 10].

Коэффициент m отражает глубину превращения серосодержащего соединения и численно равен

$$m_i = \frac{M_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2}}{M_{\text{S}} n_{\text{S}_i}}, \quad (8)$$

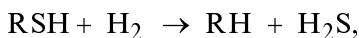
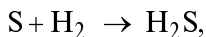
где M_{H_2} — молекулярная масса водорода, $M_{\text{H}_2} = 2$;

M_{S} — молекулярная масса серы, $M_{\text{S}} = 32$;

n_{H_2} — число молекул водорода, участвующих в реакции гидрогенолиза молекулы;

n_{S_i} — число атомов серы в молекуле соединения.

Например, для свободной серы и меркаптанов



коэффициент m_i будет равен

$$m_1 = \frac{2 \cdot 1}{32 \cdot 1} = 0,0625.$$

Для реакций гидрогенолиза сульфидов



коэффициент m_i будет равен

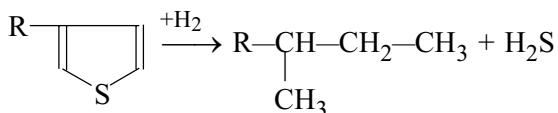
$$m_2 = \frac{2 \cdot 2}{32 \cdot 1} = 0,125.$$

Гидрогенолиз дисульфидов



$$m_3 = \frac{2 \cdot 3}{32 \cdot 2} = 0,09375.$$

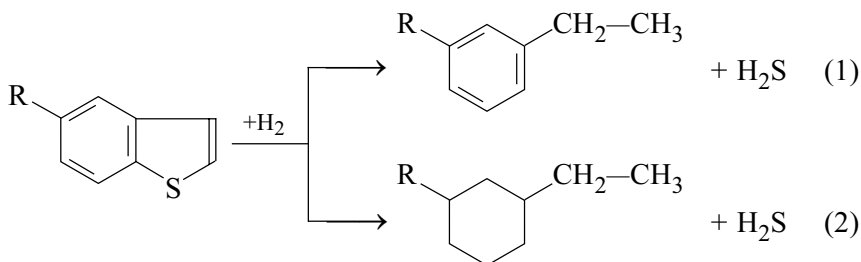
Гидрогенолиз тиофенов



$$m_4 = \frac{2 \cdot 4}{32 \cdot 1} = 0,250.$$

Превращение бенз-, дибенз- и нафтобензтиофенов может протекать с гидрированием ароматических колец или без него.

Например, для бензтиофена



коэффициент m_1 по (1) реакции, протекающей без гидрирования ароматического кольца,

$$m_1 = \frac{2 \cdot 3}{32 \cdot 1} = 0,1875;$$

коэффициент m_2 по (2) реакции, в которой происходит гидрирование кольца,

$$m_2 = \frac{2 \cdot 6}{32 \cdot 1} = 0,375.$$

Наиболее стабильны при гидроочистке *тиофеновые соединения*, поэтому при расчете принимаем, что вся остаточная сера (0,2 % мас. на сырье) в гидрогенизате — тиофеновая, а остальные сероорганические соединения разлагаются полностью.

При этом получаем:

$$G_1 = 0,1 \cdot 0,062 + 1,0 \cdot 0,125 + 0,2 \cdot 0,0938 + (0,7 - 0,2) \cdot 0,25 = 0,275 \text{ \% мас. на сырье.}$$

Количество водорода, необходимое для гидрирования моноолефинов G_2 , % мас. на сырье,

$$G_2 = \frac{2\Delta C_{\text{непред.}}}{M_c}, \quad (9)$$

где $\Delta C_{\text{непред}}$ — разность содержания непредельных углеводородов в сырье и гидрогенизате, % мас. на сырье, считая на моноолефины;

M_c — средняя молекулярная масса сырья.

Формула для расчета количества водорода, необходимого для гидрирования ненасыщенных связей в молекулах углеводородов сырья (в т. ч. для гидрирования ароматических колец), может быть представлена в виде

$$G_2 = \frac{n\Delta C}{M_c}, \quad (10)$$

где n — число молекул водорода, участвующих в гидрировании ненасыщенных связей в молекуле;

ΔC — количество гидрируемых молекул сырья, % мас. на сырье.

Средняя молекулярная масса сырья может быть рассчитана по формуле Б. П. Воинова–А. С. Эйгенсона [11]

$$M = 7K - 21,5 + (0,76 - 0,04K) t_{\text{ср.м}} + (0,0003K - 0,00245) t_{\text{ср.м}}^2, \quad (11)$$

где K — характеризующий фактор (фактор парафинистости Ватсона).

$$K = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T_{\text{ср.м}}}}{\rho_{15}^{15}}, \quad (12)$$

где $T_{\text{ср.м}}$ — средняя молярная температура кипения нефтепродукта, K ;

ρ_{15}^{15} — плотность нефтепродукта.

Средние значения K следующие:

парафинистые нефтепродукты	12,5–13,0;
нафтеноароматические	10,0–11,0;

ароматизированные 10,0;
 продукты крекинга 10,0–11,0.

$$\rho_{15}^{15} = 0,994 \rho_4^{20} + 0,0093. \quad (13)$$

Для расчета молекулярной массы нефтепродуктов с относительной плотностью 0,67÷0,93 может быть использована формула Крэга [12]

$$M = \frac{44,29 \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}. \quad (14)$$

С. А. Ахметовым предложена формула для расчета молекулярной массы любых углеводородов и нефтяных фракций [13]

$$M = 3,9802 \tau_S \left(3,1612 + \frac{1,3014}{\tau_S} - 0,0287 \tau_S - 2,3986 \rho_4^{20} + 1,0844 (\rho_4^{20})^2 \right), \quad (15)$$

где $\tau_S = \frac{T_{\text{кип}}}{100}$.

Среднюю молекулярную массу сырья рассчитываем по формуле Крэга [14]

$$M = \frac{44,29 \cdot 0,85}{1,03 - 0,85} = 209.$$

Принимая, что степень гидрирования непредельных углеводородов и гидрогенолиза сернистых соединений одинакова (по исходным данным 90 %), находим:

$$G_2 = \frac{2 \cdot 10 \cdot 0,9}{209} = 0,086.$$

Мольную долю водорода, растворенного в гидрогенизате, можно рассчитать из условий фазового равновесия в газосепараторе высокого давления

$$x'_{\text{H}_2} = \frac{y'_{\text{H}_2}}{K_p} = \frac{0,8}{30} = 0,027, \quad (15)$$

где y'_{H_2} , x'_{H_2} — мольные доли водорода в паровой и жидкой фазах (в рассматриваемом примере y'_{H_2} равняется мольной или объемной концентрации водорода в циркулирующем газе);

K_p — константа фазового равновесия (для условий газосепаратора высокого давления при 40 °С и 4 МПа $K_p = 30$).

Потери водорода от растворения в гидрогенизате G_3 (% мас.) на сырье составляют:

$$G_3 = \frac{x_{H_2} M_{H_2} \cdot 100}{x_{H_2} M_{H_2} + (1 - x_{H_2}) M_c},$$

$$G_3 = \frac{0,027 \cdot 2 \cdot 100}{0,027 \cdot 2 + (1 - 0,027) \cdot 209} = -0,026. \quad (16)$$

Потери водорода на растворение G_3 , % мас. на сырье, могут быть приняты равными данным таблицы 4.

Кроме этих потерь, имеют место потери водорода за счет диффузии водорода через стенки аппаратов и утечки через неплотности, так называемые *механические потери*.

По практическим данным, эти потери составляют около 1 % от общего объема циркулирующего газа. Механические потери G_4 (% мас.) на сырье равны

Таблица 4 — Ориентировочные данные потерь от растворения водорода, % мас. на сырье [14]

Сырье	Сепарация	
	холодная	горячая
Бензин	0,058–0,063	0,060–0,096
Керосин	0,044–0,049	0,045–0,052
Дизельное топливо	0,013–0,029	0,040–0,166

$$G_4 = \frac{\chi \cdot 0,01 M_{H_2} \cdot 100}{\rho_0 \cdot 22,4}, \quad (17)$$

где χ — кратность циркуляции водородсодержащего газа, $\text{нм}^3/\text{м}^3$;

ρ_0 — плотность сырья, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Потери водорода через неплотности G_4 , % мас. на сырье, могут быть приняты 0,009–0,02 % мас. на сырье [14].

Таким образом,

$$G_4 = \frac{400 \cdot 0,01 \cdot 2 \cdot 100}{850 \cdot 22,4} = 0,042 \% \text{ мас.}$$

2.1.3 ПОТЕРИ ВОДОРОДА С ОТДУВОМ

На установку гидроочистки обычно подается водородсодержащий газ (ВСГ) с установок каталитического риформинга, в котором концентрация водорода колеблется от 70 до 85 % об.

Ниже приведен типичный состав водородсодержащего газа, получаемый на установке каталитического риформинга 35–11–1000:

Содержание компонента	H_2	CH_4	C_2H_8	C_3H_8	ΣC_4H_{10}	C_{5+}
% (об.)	85,0	7,0	5,0	2,0	1,0	—
% (мас.)	29,4	19,4	26,0	15,2	10,0	—

Для нормальной эксплуатации установок гидроочистки содержание водорода в циркулирующем газе должно составлять не ниже 70 % об. Уменьшению концентрации водорода способствуют следующие факторы:

- 1) химическое потребление водорода на реакции гидрирования и гидрогенолиза;
- 2) абсорбция водорода жидким гидрогенизатором, выводимым с установки;
- 3) образование газов гидрокрекинга, которые, накапливаясь в циркулирующем ВСГ, разбавляют водород.

Концентрация водорода в системе повышается за счет растворения углеводородных газов в жидком гидрогенизате и увеличения концентрации H_2 в водородсодержащем газе, поступающем с установок риформинга. Для поддержания постоянного давления в системе объем поступающего и образующегося газа должен быть равен объему газа, отходящего из системы и поглощенного в ходе химической реакции.

Объемный баланс по водороду и углеводородным газам записывается в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} V_0 y'_0 = V_p + V_{отд} y', \\ V_0 (1 - y'_0) + V_{гк} = V_a + V_{отд} (1 - y'), \end{array} \right. \quad (18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_0 y'_0 = V_p + V_{отд} y', \\ V_0 (1 - y'_0) + V_{гк} = V_a + V_{отд} (1 - y'), \end{array} \right. \quad (19)$$

где V_0 , V_p , $V_{отд}$, $V_{гк}$, V_a — объемы свежего ВСГ, химически реагирующего и сорбируемого гидрогенизатом водорода, отдува, газов гидрокрекинга и газов, абсорбируемых жидким гидрогенизатом соответственно, $m^3/ч$.

y'_0 , y' — объемные концентрации водорода в свежем и циркулирующем ВСГ.

Наиболее экономичный по расходу водорода режим без отдува ВСГ можно поддерживать, если газы, образующиеся при гидрокрекинге, и газы, поступающие в систему со свежим ВСГ, полностью сорбируются в газосепараторе в жидком гидрогенизате, т. е.:

$$V_0 (1 - y'_0) + V_{гк} \leq V_a. \quad (20)$$

Реализации этих условий способствует увеличение концентрации водорода в свежем ВСГ, уменьшение реакций гидрокрекинга и повышение давления в системе. Если балансовые углеводородные газы полностью не сорбируются, то часть их выводится с отдувом. Решением системы уравнений (18) и (19) получаем значение объема газов отдува

$$V_{отд} = \frac{V_p (1 - y'_0) + (V_{гк} - V_a) y'_0}{y'_0 - y'}. \quad (21)$$

Объем водорода в отдуваемом газе равен $V_{\text{отд}} y'$. Тогда общий расход водорода при гидроочистке с учетом газа отдува составит

$$V_p + V_{\text{отд}} y' = V_p \left[1 + \frac{(1 - y'_0) y'}{y'_0 - y'} \right] + (V_{\text{гк}} - V_a) \frac{y'_0 y'}{y'_0 - y'}. \quad (22)$$

Расчет рекомендуется вести на 100 кг исходного сырья, так как при этом абсолютные значения расходных показателей (в % мас.) можно использовать с размерностью кг:

$$V_p = \frac{0,387 \cdot 22,4}{2} = 4,34 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{гк}} = \frac{0,54 \cdot 22,4}{M_{\text{гк}}} = \frac{0,54 \cdot 22,4}{37} = 0,33 \text{ м}^3.$$

где $M_{\text{гк}}$ — средняя молекулярная масса газов гидрокрекинга; при одинаковом мольном содержании газов C_1, C_2, C_3 и C_4 она равна:

$$M_{\text{гк}} = \frac{16 + 30 + 44 + 58}{4} = 37.$$

Количество углеводородных газов, абсорбируемых жидким гидрогенизатом, можно определить, если допустить, что циркулирующий водородсодержащий газ принятого состава находится в равновесии с жидким гидрогенизатом. Содержание отдельных компонентов в циркулирующем газе и константы фазового равновесия в условиях газосепаратора высокого давления (40 °С и 4,0 МПа) приведены ниже:

Компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Содержание компонента y'_i , мольн. доли.	0,20	0,05	0,02	0,01
Константа фазового равновесия K_{p_i}	3,85	1,20	0,47	0,18

Количество абсорбированного компонента i , в кг на 100 кг гидрогенизата, равно:

$$g_i = \frac{x'_i M_i 100}{M}. \quad (23)$$

Количество абсорбированного компонента i (V_i , м³ на 100 кг гидрогенизата) составляет:

$$V_i = \frac{22,4g_i}{M_i} = \frac{100 \cdot 22,4x'_i}{M} \quad (24)$$

Подставляя в выражение (24) соответствующие значения $x'_i = x'_i/K_{pi}$, получим объем каждого компонента, растворенного в гидрогенизате

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{0,2 \cdot 100 \cdot 22,4}{3,85 \cdot 209} = 0,556 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{0,05 \cdot 100 \cdot 22,4}{1,2 \cdot 209} = 0,446 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{0,02 \cdot 100 \cdot 22,4}{0,47 \cdot 209} = 0,455 \text{ м}^3,$$

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{0,01 \cdot 100 \cdot 22,4}{0,18 \cdot 209} = 0,595 \text{ м}^3.$$

Суммарный объем абсорбированных газов будет равен

$$V_a = \sum V_i = 2,052 \text{ м}^3.$$

Балансовый объем углеводородных газов, поступающих в газосепаратор (газы гидрокрекинга и вносимые со свежим ВСГ), по формуле (20) составляет:

$$\frac{4,34}{0,85} \cdot (1 - 0,85) + 0,33 = 1,096 \text{ м}^3 < V_a.$$

Поскольку выполняется требование уравнения (20), возможна работа без отдува части циркулирующего ВСГ.

Таким образом, *общий расход водорода в процессе гидроочистки* будет складываться из водорода, поглощаемого при химической реакции, абсорбируемого в сепараторе высокого давления

и механически теряемого:

$$G_{H_2} = G_1 + G_2 + G_3 + G_4 = \\ = 0,275 + 0,086 + 0,026 + 0,042 = 0,429 \text{ \% мас.} \quad (25)$$

Расход свежего ВСГ на гидроочистку равен

$$G_{H_2}^0 = \frac{G_{H_2}}{0,29} = \frac{0,429}{0,29} = 1,48 \text{ \% мас.}, \quad (26)$$

где 0,29 — содержание водорода в свежем водородсодержащем газе, % мас.

Полученные значения расхода водорода и свежего ВСГ далее будут использованы при составлении материального баланса установки и реактора гидроочистки.

На практике на действующих установках гидроочистки, как правило, применяется система циркуляции водородсодержащего газа с отдувом. Расход водорода на отдув появляется в связи с тем, что для поддержания оптимального его парциального давления приходится непрерывно выводить (отдувать) из системы небольшую часть циркулирующего водородсодержащего газа и заменять его свежим водородом. В технологических расчетах, по данным [4], можно принимать расход 100 %-го водорода на отдув при гидроочистке дизельных топлив 0,3–0,6 % мас., а при гидроочистке керосинов и бензинов — 0,03–0,04 % мас. на сырье.

2.1.4 МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС УСТАНОВКИ

На основе полученных данных можно составить материальный баланс установки (таблица 5).

Вначале рассчитываем выход сероводорода. Выход сероводорода B_{H_2S} , % мас., определяется на основе количества удаленной серы (% мас.) из сырья:

$$B_{H_2S} = \Delta S \frac{M_{H_2S}}{M_S}, \quad (27)$$

где ΔS — количество удаленной серы, % мас. на сырье;

Таблица 5 — Материальный баланс установки гидроочистки

Наименование	% (мас.)	т/год	т/сут*	кг/ч
<i>Взято:</i>				
Сырье	100,00	2 000 000	5882,35	245 098
Водородсодержащий газ,	1,48	29 600	87,06	3627
в т. ч. 100 % H ₂	0,43	8600	25,29	1053
∑	101,48	2 029 600	5969,41	248 725
<i>Получено:</i>				
Дизельное топливо очищенное	96,11	1 922 200	5653,53	235 564
Сероводород	1,91	38 200	112,35	4681
Сухой газ **	1,66	33 200	97,65	4068
Бензин	1,80	36 000	105,88	4412
∑	101,48	2 029 600	5969,41	248 726

* В течение года на установке 340 дней перерабатывается сырье, 22 дня идет ремонт установки, 3 дня — регенерация катализатора.

** Механические потери водорода в балансе присоединены к сухому газу.

$M_{\text{H}_2\text{S}}$ — молекулярная масса сероводорода;

M_{S} — молекулярная масса серы, $M_{\text{S}} = 32$.

$$B_{\text{H}_2\text{S}} = 1,8 \frac{34}{32} = 1,91 \% \text{ мас.}$$

Количество водорода $G_{\text{прод}}$, вошедшего при гидрировании в состав целевой (дизельной) фракции, рассчитывается как разность между количеством водорода $G_{\text{реакц}}$, расходуемого на реакции, и количеством водорода $G_{\text{H}_2\text{S}}$, вошедшего в состав сероводорода,

$$G_{\text{реакц}} = G_1 + G_2 = 0,275 + 0,086 = 0,361 \% \text{ мас.}, \quad (28)$$

$$G_{\text{H}_2\text{S}} = B_{\text{H}_2\text{S}} - \Delta S = 1,91 - 1,8 = 0,11 \% \text{ мас.}, \quad (29)$$

$$G_{\text{прод}} = G_{\text{р}} - G_{\text{H}_2\text{S}} = 0,361 - 0,11 = 0,251 \% \text{ мас.} \quad (30)$$

Уточненный выход гидроочищенного дизельного топлива $B_{\text{дт}}^{\text{уточ.}}$:

$$B_{\text{дт}}^{\text{уточ.}} = B_{\text{дт}} + G_{\text{прод}} = 95,86 + 0,251 = 96,111 \text{ \% мас.} \quad (31)$$

Выход сухого газа, выводимого с установки, складывается из углеводородных газов, поступающих со свежим ВСГ, газов, образующихся при гидрогенолизе, а также абсорбированного гидрогенизатором водорода:

$$\begin{aligned} B_{\text{сух.газ}} &= G_{\text{H}_2}^0 \left(1 - x_{\text{H}_2}^{\text{ВСГ}}\right) + B_{\text{Г}} + G_3 = \\ &= 1,48(1 - 0,29) + 0,54 + 0,026 = 1,62 \text{ \% мас.} \end{aligned} \quad (32)$$

На основе полученного материального баланса производится расчет реакторного блока установки гидроочистки.

2.1.5 РАСЧЕТ ОБЪЕМА КАТАЛИЗАТОРА

Основным уравнением для расчета объема катализатора является уравнение (3). При интегрировании уравнения (3) получаем:

$$V = G' \int_{S_0}^{S_k} dS / r = G' \int_{S_0}^{S_k} dS / (kS^n), \quad (33)$$

где S_0 и S_k — начальное и конечное содержание серы, % мас.

Уравнение (33) аналитически не решается, поскольку с увеличением глубины обессеривания температура процесса повышается, и значение k изменяется.

Для решения используется графоаналитический метод, который включает следующие этапы:

- 1) составление материального баланса реактора;
- 2) определение:
 - а) температуры реакционной смеси при различных глубинах обессеривания из уравнения теплового баланса;
 - б) k , а затем r для соответственных значений глубины обессеривания и температуры;
- 3) построение кривой зависимости обратной скорости $1/r$

от остаточного содержания серы ΔS в координатах $1/r-\Delta S$; площадь под кривой в интервале от S_0 до S_k численно равна интегралу

$$\int_{S_0}^{S_k} dS / r;$$

5) определение требуемого объема реактора V по уравнению (33).

Материальный баланс реактора. В реактор поступает сырье, свежий водородсодержащий газ и циркулирующий водородсодержащий газ (ЦВСГ). Состав ЦВСГ приведен ниже:

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Мольная доля y'	0,720	0,200	0,050	0,020	0,010
Массовая доля y	0,192	0,427	0,201	0,103	0,077

Средняя молекулярная масса ЦВСГ $M_{\text{ЦВСГ}}$ равна:

$$M_{\text{ЦВСГ}} = \sum M_i y_i^{\text{ЦВСГ}},$$

где M_i — молекулярная масса i -го компонента циркулирующего газа;
 $y_i^{\text{ЦВСГ}}$ — мольная доля i -го компонента циркулирующего газа.

$$M_{\text{ЦВСГ}} = 2 \cdot 0,720 + 16 \cdot 0,200 + 30 \cdot 0,050 + 44 \cdot 0,020 + 58 \cdot 0,010 = 7,6 \text{ кг/моль.}$$

Расход ЦВСГ на 100 кг сырья $G_{\text{ЦВСГ}}$ можно найти по формуле

$$G_{\text{ЦВСГ}} = \frac{100 \chi M_{\text{ЦВСГ}}}{22,4 \rho_0} = \frac{100 \cdot 400 \cdot 7,6}{850 \cdot 22,4} = 15,96 \text{ кг.} \quad (34)$$

На основе данных материального баланса установки гидроочистки (таблица 5) составляем материальный баланс реактора (таблица 6).

Таблица 6 — Материальный баланс реактора гидроочистки

Наименование	% мас.	кг/ч
<i>Взято:</i>		
Сырье	100,00	245098
Свежий водородсодержащий газ	1,48	3627
Циркулирующий водородсодержащий газ	15,96	39118
ИТОГО	117,44	287843
<i>Получено:</i>		
Дизельное топливо очищенное	96,11	235564
Сероводород	1,91	4681
Сухой газ	1,66	4069
Бензин	1,80	4412
Циркулирующий водородсодержащий газ	15,96	39118
ИТОГО	117,44	287843

Тепловой баланс реактора. Уравнение теплового баланса реактора гидроочистки можно записать как [7]:

$$Q_c + Q_{ц} + Q_S + Q_{г.н} = \sum Q_{см}, \quad (35)$$

где $Q_c, Q_{ц}$ — тепло, вносимое в реактор со свежим сырьем и циркулирующим водородсодержащим газом;
 $Q_S, Q_{г.н}$ — тепло, выделяемое при протекании реакций гидрогенолиза сернистых и гидрирования непредельных соединений;

$\sum Q_{см}$ — тепло, отводимое из реактора реакционной смесью.

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется в ходе процесса, поэтому тепловой баланс реактора можно записать в виде

$$G \bar{c} t_0 + \Delta S q_S + \Delta C_H q_H = G \bar{c} t, \quad (36)$$

$$t = t_0 + \frac{\Delta S q_S + \Delta C_H q_H}{G \bar{c}}, \quad (37)$$

где G — суммарное количество реакционной смеси, % (мас.);
 \bar{c} — средняя теплоемкость реакционной смеси,
 кДж/(кг · К);
 $\Delta S, \Delta C_{\text{H}}$ — количество серы и непредельных углеводородов,
 удаленных из сырья, % (мас.);
 t_0, t — температуры на входе и выходе из реактора, °С;
 q_s, q_{H} — тепловые эффекты гидрирования сернистых
 и непредельных соединений, кДж/кг.

Ниже последовательно определены численные значения всех членов, входящих в уравнение (37).

1 Значение t_0 определяют для каждой пары катализатор–сырье в интервале 250–380 °С. При оптимизации t_0 учитывают два фактора, действующих в противоположных направлениях: с повышением t_0 уменьшается загрузка катализатора, которая требуется для достижения заданной глубины обессеривания ΔS , но, с другой стороны, увеличивается скорость дезактивации катализатора и, следовательно, увеличиваются затраты, связанные с более частыми регенерациями и большими днями простоя установки за календарный год.

По минимуму суммарных затрат, как показано на рисунке 2, определяют оптимальное значение t_0 (для построения графика необходимо иметь зависимость продолжительности цикла от величины t_0). Для заданной пары катализатор–сырье $t_0 = 350$ °С.

2 Суммарное количество реакционной смеси на входе в реактор составляет 117,44 кг (см. таблицу 6).

3 Количество серы, удаленной из сырья, $\Delta S = 1,8$ % (мас.).

Глубину гидрирования непредельных углеводородов можно принять равной глубине обессеривания:

$$\Delta C_{\text{H}} = 0,9C_{\text{H}} = 10 \cdot 0,9 = 9 \text{ \% мас.}$$

4 Количество тепла, выделяемого при гидрогенолизе сернистых соединений (на 100 кг сырья) при заданной глубине обессеривания, равной 0,9, составит:

$$Q_S = \sum q_{Si} g_{Si}, \quad (38)$$

где q_{Si} — тепловые эффекты гидрогенолиза отдельных сероорга-

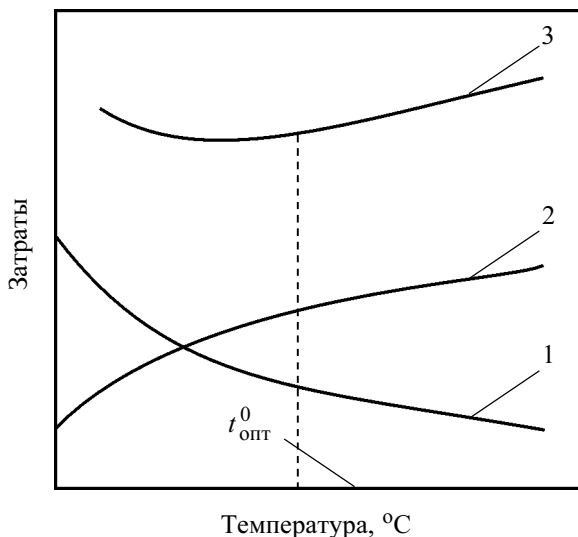


Рисунок 2 — Зависимость затрат от температуры на входе в реактор:
затраты: 1 — на катализатор; 2 — на регенерацию катализатора; 3 — суммарные

нических соединений, кДж/кг (см. таблицу 3);

g_{Si} — количество разложенных сероорганических соединений, кг (при расчете на 100 кг сырья оно численно равно содержанию отдельных сероорганических соединений в % мас.).

Таким образом,

$$Q_S = 0,1 \cdot 2100 + 1,0 \cdot 3810 + 0,2 \cdot 5060 + 0,5 \cdot 8700 = 8471 \text{ кДж.}$$

5 Количество тепла, выделяемого при гидрировании непредельных углеводородов, равно 126000 кДж/моль.

Тогда

$$Q_H = \frac{\Delta C_H q_H}{M} = \frac{9 \cdot 126000}{209} = 5421 \text{ Дж.} \quad (39)$$

6 Среднюю теплоемкость циркулирующего водородсодержащего газа находят на основании данных по теплоемкости отдельных компонентов, приведенных в таблице 7.

Таблица 7 —Теплоемкость индивидуальных компонентов

Теплоемкость	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
c_{p_i} , кДж/(кг·К)	14,57	3,35	3,29	3,23	3,18
c_{p_i} , ккал/(кг·°С)	3,48	0,800	0,786	0,772	0,760

Теплоемкость циркулирующего водородсодержащего газа можно найти по формуле

$$c_{ц} = \sum c_{p_i} y_i \quad (40)$$

где c_{p_i} — теплоемкость отдельных компонентов с учетом поправок на температуру и давление, кДж/(кг·К);
 y_i — массовая доля каждого компонента в циркулирующем газе (см. раздел 2.1.5).

$$c_{ц} = 14,57 \cdot 0,192 + 3,35 \cdot 0,427 + 3,29 \cdot 0,201 + \\ + 3,23 \cdot 0,103 + 3,18 \cdot 0,077 = 5,45 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

7 Энтальпию паров сырья при 350 °С определяют по графику [2, приложение 4]: $I^{350} = 1050$ кДж/кг.

Поправку на давление находят по значениям приведенных температуры и давления.

Абсолютная критическая температура сырья определяется с использованием графика [2, рисунок 1.14]:

$$T_{кр} = 460 + 273 = 733 \text{ К}. \quad (41)$$

Приведенная температура равна

$$T_{пр} = \frac{350 + 273}{733} = 0,845. \quad (42)$$

Критическое давление сырья вычисляют по формуле

$$p_{кр} = \frac{0,1KT_{кр}}{M} = \frac{0,1 \cdot 11,66 \cdot 733}{209} = 4,09 \text{ МПа}, \quad (43)$$

где

$$K = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T_{\text{ср}}}}{d_{15}^{1,5}} = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{275 + 273}}{0,850} = 11,66. \quad (44)$$

$$\text{Тогда } p_{\text{пр}} = \frac{p}{p_{\text{кр}}} = \frac{4}{4,09} = 0,98. \quad (45)$$

Для найденных значений $T_{\text{пр}}$ и $p_{\text{пр}}$ [2, рисунок 1.17]

$$\frac{\Delta IM}{T_{\text{кр}}} = 4,19, \quad (46)$$

$$\Delta I = \frac{4,19 \cdot 733}{209} = 14,7 \text{ кДж/кг.}$$

Энтальпия сырья с поправкой на давление равна

$$I^{350} = 1050 - 14,7 = 1035,3 \text{ кДж/кг.}$$

Теплоемкость сырья с поправкой на давление равна

$$c_c = \frac{1035,3}{350} = 2,96 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К).}$$

8 Средняя теплоемкость реакционной смеси составляет

$$\begin{aligned} \bar{c} &= c_c \frac{100,00}{117,44} + c_{\text{ц}} \frac{17,44}{117,44} = \\ &= 2,96 \cdot \frac{100,00}{117,44} + 5,45 \cdot \frac{17,44}{117,44} = 3,33 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)} \end{aligned} \quad (47)$$

Подставив найденные величины в уравнение (37), находят температуру на выходе из реактора t :

$$t = 350 + \frac{8471 + 5421}{117,44 \cdot 3,33} = 386,6 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Если в реакторе часть сырья находится в жидкой, а часть — в паровой фазе, необходимо рассчитать долю отгона газосырьевой смеси на входе в реактор.

Для определения температуры реакционной смеси при разных глубинах обессеривания необходимо построить график (рисунок 3).

Теплоемкость реакционной среды не изменяется, поэтому зависимость t от ΔS линейная и для построения графика достаточно двух точек:

а) при начальном содержании $S_0 = 2,0$ % (мас.) температура 350 °С;

б) при конечном содержании $S_k = 0,2$ % (мас.) температура $386,6$ °С.

Данные, необходимые для расчета скорости r и обратной скорости $1/r$ при разных глубинах обессеривания, сводят в таблицу (таблица 8).

По полученным данным строят график в координатах $1/r-\Delta S$ (рисунок 4). Графическим интегрированием находят площадь под полученной кривой в пределах содержания серы от 2 до $0,2$ % (мас.). Эта площадь численно равна интегралу

$$\int_{S_0=2,0}^{S_k=0,2} dS/r = 0,2235 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}/\text{М}^3.$$

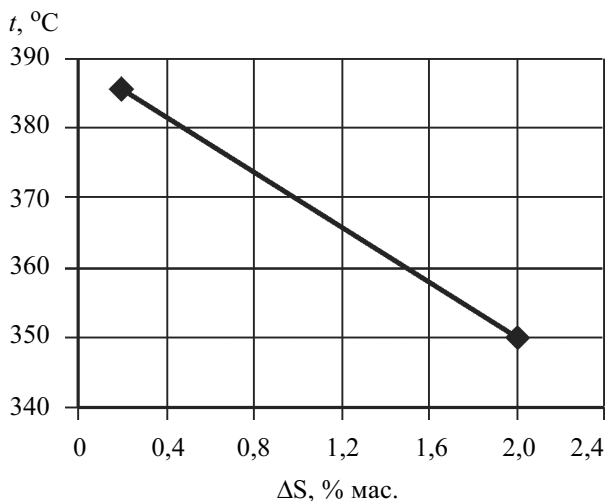


Рисунок 3 — Зависимость температуры реакционной смеси t от остаточного содержания серы ΔS в дизельном топливе

Таблица 8 — Данные для кинетического расчета процесса обессеривания

Показатель	Содержание серы, % (мас.)				
	2,0	1,5	1,0	0,5	0,2
T, K	623	633	643	653	659,6
$10^8 e^{-E/RT}$	265	327	396	478	539
$k = k_0 e^{-E/RT}$	12,25	15,11	18,20	22,40	24,77
S^2	4,00	2,25	1,00	0,25	0,04
$r = kS^2$	49,00	33,99	18,20	5,60	0,99
$1/r$	0,02	0,03	0,05	0,18	1,01

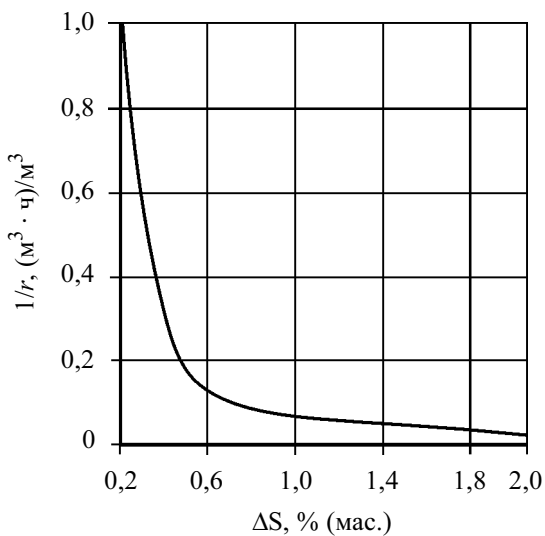


Рисунок 4 — Зависимость обратной скорости реакции $1/r$ от остаточного содержания серы ΔS в гидроочищаемой дизельной фракции

Требуемый объем катализатора в реакторе V_K вычисляют по формуле

$$V_K = G' \int_{S_0=2,0}^{S_K=0,2} dS/r = 288,23 \cdot 0,2235 = 64,42 \text{ м}^3.$$

Значение G' находят из соотношения

$$G' = \frac{G_c}{\rho_0} = \frac{245098}{850} = 288,23 \text{ м}^3/\text{ч}. \quad (48)$$

Обычно для характеристики процесса применяют показатель — *объемную скорость подачи сырья*, т. е. отношение объема жидкого сырья, подаваемого на объем катализатора в час ($v_0, \text{ч}^{-1}$):

$$v_0 = \frac{G'}{V_K} = \frac{288,23}{64,42} = 4,47 \text{ ч}^{-1}. \quad (49)$$

Исходные кинетические данные могут быть заданы также в графическом виде, например в координатах остаточное содержание серы S — фиктивное время процесса t . На рисунке 5 приведены экспериментальные данные по гидроочистке смеси прямой дизельной фракции и легкого газойля каталитического крекинга.

Значение r для соответствующих S и t находят по экспериментальным кривым *методом графического дифференцирования*. Так, при остаточном содержании серы 0,5% мас. температура реакционной смеси равна 380 °С. Тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой для 380 °С при $S = 0,5 \%$ мас. численно равен скорости реакции r . Значение тангенса определяют по отношению отрезков, отсекаемых касательной на осях абсцисс и ординат соответственно. Найденная графическим дифференцированием скорость ($5,62 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$) практически совпадает со значением r , вычисленным по кинетическим константам.

Аналогично определяют r для остальных соответственных значений S и t . Далее вычисляют значение $1/r$ и проводят графическое интегрирование аналогично рассмотренному ранее.

При заданной объемной скорости подачи сырья v_0 объем ка-

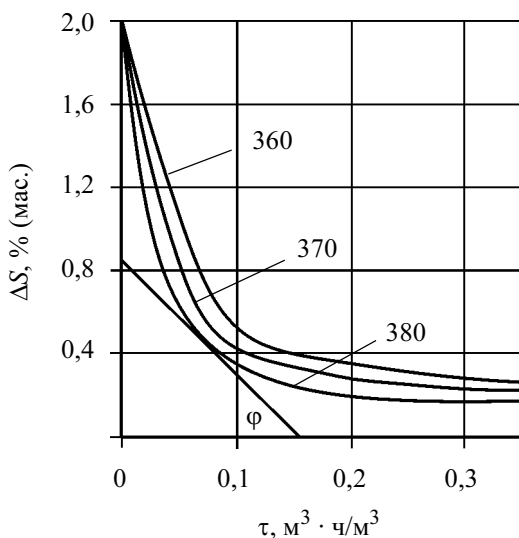


Рисунок 5 — Зависимость остаточного содержания серы ΔS в гидроочищенной дизельной фракции от фиктивного времени τ и температуры процесса

тализатора $V_K, \text{ м}^3$, рассчитывается по формуле

$$V_K = \frac{V_c}{v_0}, \quad (50)$$

где V_c — объемный расход сырья, $\text{м}^3/\text{ч}$;
 v_0 — объемная скорость подачи сырья, ч^{-1} .
 Объемный расход сырья $V_c, \text{ м}^3/\text{ч}$,

$$V_c = \frac{G_c}{\rho_0}, \quad (51)$$

где G_c — производительность установки, $\text{кг}/\text{ч}$;
 ρ_0 — плотность сырья, $\text{кг}/\text{м}^3$.

По найденному значению V_K вычисляют геометрические размеры реактора гидроочистки (рисунок 6) при цилиндрической форме реактора и при соотношении высоты к диаметру, равном 2 : 1 или

$$H_{\text{рз}} = 2D_{\text{р}}. \quad (52)$$

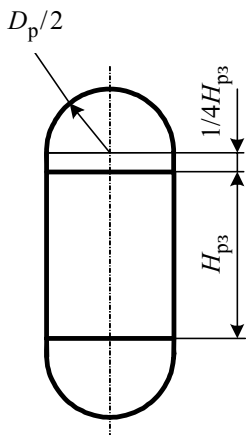


Рисунок 6 — Основные размеры реактора

Тогда

$$V_k = \frac{\pi D_p^2}{4} H_{рз} = \frac{\pi D_p^3}{2}. \quad (53)$$

Диаметр реактора равен

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{2V_k}{\pi}} = 2,2 \text{ м}. \quad (54)$$

Высота цилиндрической части реактора $h_{\text{цил}}$

$$h_{\text{цил}} = \frac{3H_{рз}}{2} = 6,6 \text{ м}. \quad (55)$$

Общая высота реактора H

$$H = h_{\text{цил}} + D_p = 8,8 \text{ м}. \quad (56)$$

Приемлемость принятой формы реактора дополнительно проверяется гидравлическим расчетом реактора. Потери напора в слое катализатора не должны превышать 0,2–0,3 МПа.

2.1.6 РАСЧЕТ ПОТЕРИ НАПОРА В СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Потерю напора в слое катализатора ΔP , кгс/м² вычисляют по формуле [7, 15, 16]

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150(1-\varepsilon)^2 \mu u}{\varepsilon^3 d^2 g} + \frac{1,75 \cdot (1-\varepsilon) \rho u^2}{\varepsilon^3 dg}, \quad (57)$$

где H — высота слоя катализатора, м;
 ε — порозность слоя катализатора;
 u — линейная скорость движения потока, фильтрующегося через слой катализатора, м/с;
 μ — динамическая вязкость, Па·с;
 d — средний диаметр частиц, м;
 ρ — плотность газа, кг/м³;
 g — ускорение свободного падения, кг/с².

Порозность слоя ε :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\gamma_{\text{н}}}{\gamma_{\text{к}}}, \quad (58)$$

где $\gamma_{\text{н}}$ — насыпная плотность катализатора, равная 640 кг/м^3 ;
 $\gamma_{\text{к}}$ — кажущаяся плотность катализатора, равная 1210 кг/м^3 .

$$\varepsilon = 1 - \frac{640}{1210} = 0,48.$$

Если сырье в реактор поступает полностью в паровой фазе, то линейная скорость потока u , м/с:

$$u = \frac{4V_{\text{см}}}{3600 \pi D_{\text{р}}^2}, \quad (59)$$

где $D_{\text{р}}$ — диаметр реактора, м;

$V_{\text{см}}$ — объем реакционной смеси, включающий объем сырья $V_{\text{с}}$ и объем циркулирующего газа $V_{\text{г}}$, $\text{м}^3/\text{ч}$.

В процессах гидроочистки допустимая линейная скорость в зависимости от типа реактора находится в пределах от 0,1 до 0,6 м/с [14].

Таким образом, объем реакционной смеси V , $\text{м}^3/\text{ч}$:

$$V_{\text{см}} = V_{\text{с}} + V_{\text{г}}. \quad (60)$$

Объем сырья $V_{\text{с}}$, $\text{м}^3/\text{ч}$, рассчитывается по формуле

$$V_{\text{с}} = \frac{G_{\text{с}} 22,4 z_{\text{с}} 0,1 (t_{\text{ср}} + 273)}{273 M_{\text{с}} \pi_{\text{р}}}, \quad (61)$$

где $G_{\text{с}}$ — расход сырья в реактор, кг/ч;

$Z_{\text{с}}$ — коэффициент сжимаемости (при $T_{\text{пр}} = 0,845$ и $p_{\text{пр}} = 0,98$ коэффициент сжимаемости сырья равен 0,25);

$t_{\text{ср}}$ — средняя температура в реакторе, $^{\circ}\text{C}$.

$\pi_{\text{р}}$ — давление в реакторе, МПа;

$M_{\text{с}}$ — молекулярная масса сырья.

Средняя температура в реакторе $t_{\text{вых}}$ рассчитывается как среднее арифметическое между температурой на входе в реактор $t_{\text{вх}}$

и на выходе из реактора $t_{\text{ВЫХ}}$:

$$t_{\text{CP}} = \frac{t_{\text{ВХ}} + t_{\text{ВЫХ}}}{2}. \quad (62)$$

$$t_{\text{CP}} = \frac{350 + 386,65}{2} = 368,32 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

$$V_{\text{C}} = \frac{245098 \cdot 22,4 \cdot 0,1 \cdot 0,25 \cdot (368,32 + 273)}{209 \cdot 4 \cdot 273} = 385 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Объем водородсодержащего газа (сумма свежего и циркулирующего) $V_{\text{Г}}$, м³/ч, рассчитывается аналогично

$$V_{\text{Г}} = \frac{G_{\text{Г}} 22,4 Z_{\text{Г}} 0,1 (t_{\text{CP}} + 273)}{273 M_{\text{Г}} \pi_{\text{p}}}, \quad (63)$$

где $G_{\text{Г}}$ — расход водородсодержащего газа в реактор, кг/ч;

$Z_{\text{Г}}$ — коэффициент сжимаемости газа;

t_{CP} — средняя температура в реакторе, °С.

π_{p} — давление в реакторе, МПа;

$M_{\text{Г}}$ — молекулярная масса газа.

Молекулярная масса водородсодержащего газа, поступающего в реактор, отличается от молекулярной массы свежего и циркулирующего газов и рассчитывается исходя из данных материального баланса реактора

$$M_{\text{Г}} = \sum M_i y'_i, \quad (64)$$

$$M_{\text{Г}} = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{M_i}}, \quad (65)$$

где M_i — молекулярная масса i -го компонента водородсодержащего газа;

y'_i, y_i — мольная и массовая доли i -го компонента водородсодержащего газа, поступающего в реактор, соответственно.

В таблице 9 приведены данные для расчета молекулярной массы смеси свежего и циркулирующего водородсодержащего газа.

$$M_{\Gamma} = \frac{1}{\frac{0,201}{2} + \frac{0,407}{16} + \frac{0,206}{30} + \frac{0,107}{44} + \frac{0,079}{58}} = 7,3.$$

Объем циркулирующего газа составит

$$V_{\text{ц}} = \frac{39118 \cdot 22,4 \cdot 1 \cdot 0,1 \cdot (368,32 + 273)}{273 \cdot 7,3 \cdot 4,0} = 7049 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Объем реакционной смеси составит

$$V_{\text{см}} = 385 + 7049 = 7434 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

$$u = \frac{4 \cdot 7434}{3600 \cdot 3,14 \cdot 2,2^2} = 0,54 \text{ м/с}.$$

Динамическая вязкость смеси μ , Па·с, может быть определена по уравнению Фроста

$$\mu = (t_{\text{ср}} + 273) \cdot (6,6 - 2,23 \lg M_{\text{ср}}) \cdot 10^{-8}, \quad (66)$$

Таблица 9 — Расчет молекулярной массы смеси (свежего и циркулирующего) водородсодержащего газа

Состав газа	Ед. изм.	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Свежий ВСГ (расход 3627 кг/ч)	% мас. кг/ч	29,4 1066,3	19,4 703,6	26,0 943,0	15,2 551,3	10,0 362,7
ЦВСГ (расход 39118 кг/ч)	% мас. кг/ч	19,2 7510,7	42,7 16703,4	20,1 7862,7	10,3 4029,2	7,7 3012,1
Смесь (расход 3627+ 39118 = = 42745 кг/ч)	кг/ч % мас.	8577,0 20,1	17407,0 40,7	8805,7 20,6	4580,5 10,7	3374,8 7,9

где $M_{\text{ср}}$ — средняя молекулярная масса смеси сырья и водород-содержащего газа

$$M_{\text{ср}} = \frac{\frac{G_{\text{с}} + G_{\text{Г}}}{G_{\text{с}} + G_{\text{Г}}}}{\frac{M_{\text{с}}}{G_{\text{с}}} + \frac{M_{\text{Г}}}{G_{\text{Г}}}}, \quad (67)$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{\frac{245098 + 42745}{245098 + 42745}}{\frac{209}{245098} + \frac{7,3}{42745}} = 40,96,$$

$$\mu = (368,65 + 273) \cdot (6,6 - 2,23 \lg 40,96) \cdot 10^{-8} = 1,93 \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2.$$

Средний диаметр частиц катализатора $d = 4 \cdot 10^{-3}$ м.

Плотность реакционной смеси в условиях процесса равна

$$\rho = \frac{G_{\text{с}} + G_{\text{Г}}}{V_{\text{с}} + V_{\text{Г}}}, \quad (68)$$

$$\rho = \frac{245098 + 42745}{385 + 7434} = 36,8.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P}{H} &= 150 \cdot \frac{(1 - 0,48)^2 \cdot 1,93 \cdot 10^{-5} \cdot 0,54}{0,48^3 \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 9,8} + \\ &+ 1,75 \cdot \frac{(1 - 0,48) \cdot 36,8 \cdot 0,54^2}{0,48^3 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \cdot 9,81} = 2274,6 \text{ кгс} / \text{м}^3. \end{aligned}$$

$$\Delta P = 2274,6 H = 10008,24 \text{ кгс} / \text{м}^2 = 0,098 \text{ МПа}.$$

Таким образом, потеря напора катализатора не превышает предельно допустимых значений 0,2–0,3 МПа. Поэтому к проектированию принимают реактор цилиндрической формы с высотой и диаметром реакционной зоны 4,4 и 2,2 м соответственно.

2.2 РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ

В ходе эксплуатации активность катализатора гидроочистки снижается в результате таких причин, как:

- 1) отложение на поверхности катализатора тяжелых металлов (Fe, V, Ni);
- 2) постепенная рекристаллизация активных компонентов катализатора (Mo, Co, Ni), т. е. снижение их поверхности, доступной для реагирующих молекул сырья;
- 3) уменьшение поверхности оксида алюминия, являющегося носителем;
- 4) отложение на поверхности катализатора кокса, экранирующего активные центры катализатора.

При окислительной регенерации с поверхности катализатора удаляются отложения кокса и активность катализатора частично восстанавливается, т. е. дезактивация катализатора коксом является обратимой. Однако не удаляются тяжелые металлы (Fe, V, Ni), не восстанавливается дисперсность активных компонентов катализатора и поверхность носителя. Дезактивация катализатора по указанным причинам является необратимой, непрерывно нарастает при эксплуатации катализатора, и через 3–5 лет результаты процесса резко ухудшаются. Замена катализатора при этом необходима.

Ниже даны методика и пример расчета окислительной регенерации катализатора гидроочистки [7].

Исходные данные:

1 Количество отложений на катализаторе 8,5 % мас. Состав отложений, % мас.: С — 81; S — 10; H₂ — 9; отложения сгорают полностью с образованием CO₂, SO₂ и H₂O соответственно.

2 Предельно допустимая температура разогрева катализатора при регенерации составляет 570 °С.

3 Остаточное содержание кислорода в газе регенерации после реакторов 0,5 % мас.

Необходимо определить расход и состав газа регенерации

для полного удаления отложений без перегрева катализатора, а также продолжительность регенерации.

Расчет.

Количество кислорода, теоретически необходимое для полного сжигания 1 кг отложений, равно:

$$\text{до } \text{CO}_2 \quad 0,81 \cdot 32/12 = 2,16 \text{ кг,}$$

$$\text{до } \text{SO}_2 \quad 0,10 \cdot 32/32 = 0,10 \text{ кг,}$$

$$\text{до } \text{H}_2\text{O} \quad 0,09 \cdot 16/2 = 0,72 \text{ кг.}$$

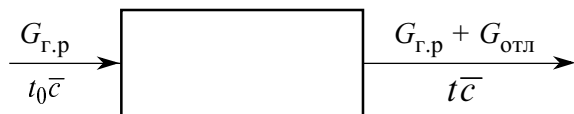
Итого теоретическая потребность кислорода составляет 2,98 кг на 1 кг отложений.

Количество газа регенерации для выжигания 1 кг отложений

$$G_{\text{г.р}} = \frac{2,98}{x_0 - 0,005}, \quad (69)$$

где x_0 — массовая доля кислорода в исходном газе регенерации;
0,005 — массовая доля кислорода в газе после регенерации.

Искомые значения $G_{\text{г.р}}$ и x_0 находят из теплового баланса регенерации



Если пренебречь потерями тепла в окружающую среду, тепловой баланс регенерации 1 кг отложений запишется в виде

$$G_{\text{г.р}} t_0 \bar{c} + q_p = (G_{\text{г.р}} + G_{\text{отл}}) t \bar{c}, \quad (70)$$

где t_0, t — температура газа на входе и выходе из реактора, °C;

\bar{c} — средняя теплоемкость газа регенерации, кДж/(кг · К) (можно принять равной теплоемкости азота 1,025 кДж/(кг · К));

$G_{\text{г.р}}, G_{\text{г.р}} + G_{\text{отл}}$ — масса газа на входе и выходе из реактора, кг

(поскольку тепловой баланс составляется на 1 кг отложений, то $G_{\text{отл}} = 1$);

q_p — тепловой эффект реакции сгорания отложений, кДж/кг.

В уравнении теплового баланса величиной $G_{\text{отл}}$ можно пренебречь, так как эта величина обычно на два порядка меньше $G_{\text{г.р}}$. Тогда можно записать

$$t = t_0 + \frac{q_p}{G_{\text{г.р}} \cdot \bar{c}}. \quad (71)$$

Величину q_p вычисляют по формуле Менделеева

$$q_p = 4,19[81C + 246H + 26(S - O)],$$

$$q_p = 4,19 \cdot [81 \cdot 81 + 246 \cdot 9 + 26 \cdot (10 - 0)] = 37766 \text{ кДж/кг}. \quad (72)$$

Принимают максимально допустимую температуру на выходе из реактора $t = 570$ °С, на входе в реактор $t_0 = 450$ °С (по практическим данным при меньших температурах резко снижается скорость горения и увеличивается продолжительность регенерации). При этом

$$G_{\text{г.р}} = \frac{q_p}{(t - t_0)\bar{c}} = \frac{37766}{(570 - 450) \cdot 1,025} = 307 \text{ кг}. \quad (73)$$

Концентрация кислорода в инертном газе равна

$$x_0 = \frac{2,98}{G_{\text{г.р}}} + 0,005 = \frac{2,98}{307} + 0,005 = 0,0147.$$

Таким образом, концентрация кислорода в инертном газе должна быть около 1,5 % (мас.); остальные компоненты:

$$N_2 \approx 82-86 \text{ \% (мас.)},$$

$$CO_2 \approx 7-10 \text{ \% (мас.)},$$

$$SO_2 \approx 2-4 \text{ \% (мас.)}.$$

Общий объем газа, подаваемого на регенерацию, приведенный к нормальным условиям $V_{г.р}$, вычисляются по формуле

$$V_{г.р} = \frac{V_{к} \rho_{н} 0,085 G_{г.р} 22,4}{M_{г.р}}, \quad (74)$$

где $V_{к}$, $\rho_{н}$ — объем катализатора в реакторе (м^3) и его насыпная плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$);

0,085 — количество отложений в долях от массы катализатора;

$G_{г.р}$ — расход газов регенерации, $\text{кг}/\text{кг}$;

$M_{г.р}$ — молекулярная масса газов регенерации.

Таким образом,

$$V_{г.р} = \frac{64,42 \cdot 640 \cdot 0,085 \cdot 307 \cdot 22,4}{28} = 860692 \text{ м}^3.$$

Газ на регенерацию подается в реактор циркуляционными компрессорами процесса гидроочистки. Требуемая мощность циркуляционных компрессоров составляет

$$N_{ц} = \frac{245098 \cdot 400}{850} = 115294 \text{ м}^3/\text{ч}. \quad (75)$$

Если кинетические факторы не лимитируют процесс регенерации, минимальная продолжительность регенерации составит

$$\tau = \frac{860692}{115294} = 7,47 \text{ ч}. \quad (76)$$

Эту методику можно использовать также для расчета реакторов большинства крупнотоннажных процессов нефтепереработки — каталитического риформинга, изомеризации, гидрокрекинга, полимеризации — при наличии соответствующих термодинамических и кинетических характеристик.

2.3 РАСЧЕТ СЕПАРАТОРОВ

Для выделения водородсодержащего газа из газопродуктовой смеси применяются два способа сепарации: *холодный* (низкотемпературный) и *горячий* (высокотемпературный) [2, 9].

Схема *низкотемпературной* сепарации применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и дизельных фракций.

Блок *холодной* сепарации приведен на рисунке 7. Газопродуктовая смесь, выходящая из реактора, охлаждается в холодильнике Х-1, после чего поступает в низкотемпературный сепаратор высокого давления С-1 (давление в сепараторе ниже давления в реакторе на величину гидравлического сопротивления трубопровода и холодильника Х-1). В сепараторе С-1 при низкой температуре (40–50 °С) выделяется водородсодержащий газ, который отправляется на очистку от сероводорода в блок моноэтаноламиновой очистки. Жидкая фаза из сепаратора С-1 поступает в сепаратор низкого давления С-2, где происходит выделение углеводородного газа из гидрогенизата.

Схема *горячей* сепарации применяется на установках высококипящих фракций нефти: дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов и парафинов. На рисунке 8 представлен вариант высокотемпературной сепарации. Газопродуктовая смесь охлаждается до температуры 200–300 °С в холодильнике Х-1, а затем в сепараторе С-1 происходит отделение водородсодержащего и углеводородных газов от гидрогенизата. Паровая фаза из высокотемпературного сепаратора С-1 охлаждается в холодильнике Х-2 до температуры 40–50 °С, затем в низкотемпературном сепараторе выделяется водородсодержащий газ, который направляется в блок моноэтаноламиновой очистки от сероводорода.

Расчет сепаратора сводится к расчету однократного испарения смеси, поступающей в сепаратор, и определения состава жидкой и паровой фаз.

Однократное испарение рассчитывается из условия [7, 11, 16]

$$\sum x'_i = \sum \frac{x_{F_i}}{1 + e'(K_{p_i} - 1)}, \quad (77)$$

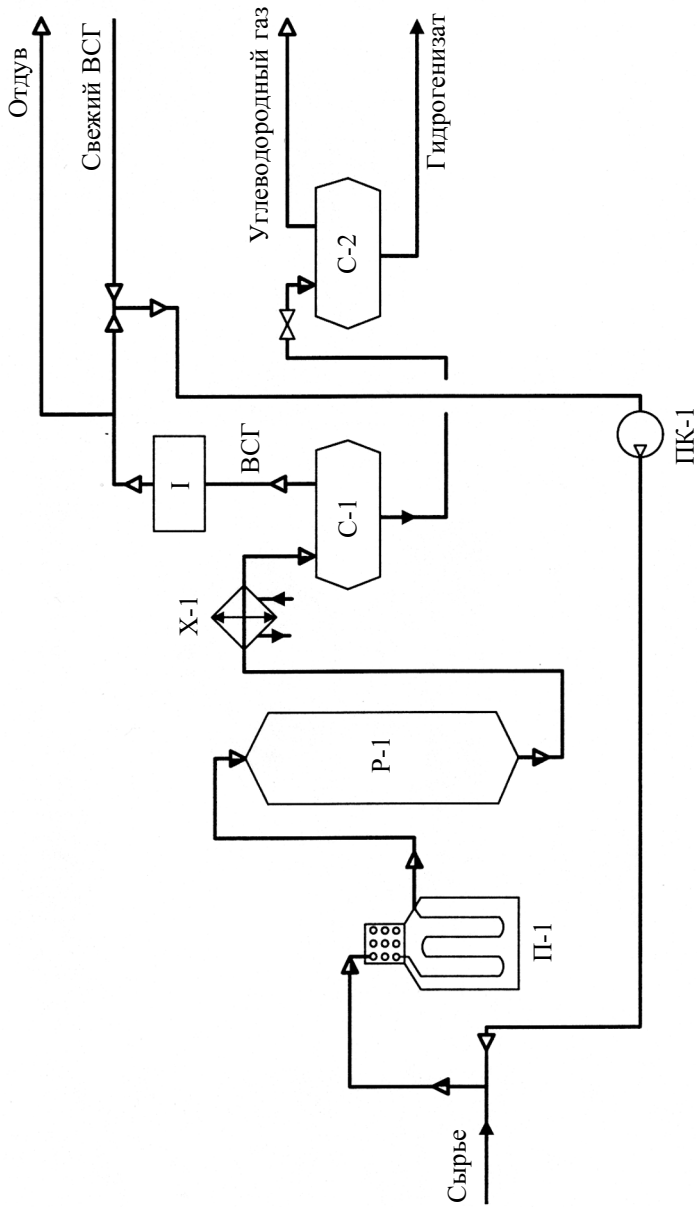


Рисунок 7 — Принципиальная схема реакторного блока и узла низкотемпературной сепарации установки гидроочистки:

П-1 — печь; Р-1 — реактор; Х-1 — холодильник; С-1 — сепаратор высокого давления; С-2 — сепаратор низкого давления; I — секция моноэтаноламиновой очистки водородсодержащего газа

где x'_i — мольная доля i -го компонента в жидкой фазе;
 x'_{Fi} — мольная доля i -го компонента в исходной смеси;
 K_{pi} — константа фазового равновесия i -го компонента.

Поскольку в сепараторах поддерживается давление выше атмосферного, то расчет констант фазового равновесия компонентов необходимо проводить с поправкой на это повышенное давление

$$K_{pi} = \frac{p_i \gamma^{\text{ж}}}{\pi \gamma^{\text{п}}}, \quad (78)$$

где p_i — парциальное давление i -го компонента;
 π — давление в сепараторе;
 $\gamma^{\text{п}}$ — коэффициент активности i -го компонента в паровой фазе;
 $\gamma^{\text{ж}}$ — коэффициент активности i -го компонента в жидкой фазе.

Мольная доля i -го компонента в исходной смеси x'_{Fi} :

$$x'_{Fi} = x_{Fi} \frac{M}{M_i}, \quad (79)$$

где x_{Fi} — массовая доля i -го компонента в исходной смеси;
 M — средняя молекулярная масса исходной смеси;
 M_i — молекулярная масса i -го компонента.

Средняя молекулярная масса исходной смеси определяется по уравнению

$$M = \frac{1}{\sum \frac{x_{Fi}}{M_i}}. \quad (80)$$

Молекулярная масса i -го компонента M_i определяется по уравнению Воинова

$$M_i = 60 + 0,3t_{\text{cp}} + 0,001t_{\text{cp}}^2, \quad (81)$$

где t_{cp} — средняя температура кипения узкой фракции, °С.

Средняя температура кипения i -й фракции рассчитывается как среднее арифметическое температур начала и конца кипения фракции.

Давление насыщенных паров p_i , Па, i -й фракции рассчитывается по уравнению Ашворта [7, 11, 16]:

$$p_i = 10^5 \exp \left[6,172 \cdot \left(1 - \frac{f(t)}{f(t_i)} \right) \right], \quad (82)$$

где t — температура однократного испарения, °С;

t_i — средняя температура кипения углеводородной фракции, °С.

Функция $f(t)$ рассчитывается по уравнению

$$f(t) = \frac{1250}{\sqrt{(t + 273)^2 + 108000} - 307,6} - 1. \quad (83)$$

По этому же уравнению, подставляя t_i вместо t , находят функцию $f(t_i)$.

Критические давление и температура $\Phi_{кр}$ определяются по энтропийно-информационному методу [13]:

$$\Phi_{кр} = \varphi^{\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau} + \alpha_2 \tau + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 (\rho_4^{20})^2}, \quad (84)$$

где φ , α , α_1 , α_2 , α_3 , α_4 — коэффициенты модели критических констант.

$$\tau = \frac{t_{ср} + 273}{100}. \quad (85)$$

Плотность ρ_4^{20} рассчитывается по формуле

$$\rho_4^{20} = \frac{\rho_{15}^{15} - 0,0093}{0,994}, \quad (86)$$

где ρ_{15}^{15} — плотность i -й фракции.

Плотность i -й фракции рассчитывается по уравнению Крэга

$$\rho_{15}^{15} = \frac{1,03 \cdot M_i}{M_i + 44,29}. \quad (87)$$

Приведенные температура и давление рассчитываются по уравнению

$$T_{\text{пр}} = \frac{T_i}{T_{\text{кр}}}, \quad (88)$$

для паровой фазы

$$P_{\text{пр}} = \frac{p}{P_{\text{кр}}}, \quad (89)$$

для жидкой фазы

$$P_{\text{пр}} = \frac{p_i}{P_{\text{кр}}}. \quad (90)$$

В зависимости от приведенных параметров $T_{\text{пр}}$ и $p_{\text{пр}}$ для паровой и жидкой фазы i -й фракции по номограмме определяются коэффициенты активности $\gamma^{\text{п}}$ и $\gamma^{\text{ж}}$.

Константа фазового равновесия водорода принимается равной бесконечности, константы фазового равновесия индивидуальных углеводородов определяются по номограмме.

Данные расчета сводятся в таблицу 10. Методом подбора определяется мольная доля отгона e' .

Средние молекулярные массы паровой M_y и жидкой M_x фаз рассчитывают по уравнениям:

$$M_y = \sum M_i y'_i. \quad (91)$$

$$M_x = \sum M_i x'_i. \quad (92)$$

Массовая доля отгона e определяется по уравнению:

$$e = e' \frac{M_y}{M}, \quad (93)$$

Таблица 10 — Расчет однократного испарения

Компонент	кг/ч	$t_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	x_{F_i}	M_i	$\frac{x_{F_i}}{M_i}$	x'_{F_i}	$p_i, \text{Па}$
H ₂							
CH ₄							
C ₂ H ₆							
C ₃ H ₈							
C ₄ H ₁₀							
H ₂ S							
Продукт 1							
Продукт 2							
Продукт 3							
ИТОГО							

Продолжение таблицы 10

Компонент	ρ_{15}^{15}	ρ_4^{20}	$T_{\text{кр}}, \text{К}$	$P_{\text{кр}}, \text{МПа}$	$T_{\text{пр}} = \frac{T}{T_{\text{кр}}}$	$P_{\text{пр}}^{\text{ж}} = \frac{p_i}{P_{\text{кр}}}$
H ₂						
CH ₄						
C ₂ H ₆						
C ₃ H ₈						
C ₄ H ₁₀						
H ₂ S						
Продукт 1						
Продукт 2						
Продукт 3						
ИТОГО						

Продолжение таблицы 10

Компонент	$P_{\text{пр}}^{\text{п}} = \frac{\pi}{P_{\text{кр}}}$	$\gamma^{\text{ж}}$	$\gamma^{\text{н}}$	$f_{t,\pi}$, Па	f_{t,p_i} , Па	K_{p_i}
H ₂						
CH ₄						
C ₂ H ₆						
C ₃ H ₈						
C ₄ H ₁₀						
H ₂ S						
Продукт 1						
Продукт 2						
Продукт 3						
ИТОГО						

Продолжение таблицы 10

Компонент	$e'(K_{p_i} - 1) + 1$	x'_i	y'_i	$M_i x_i$	$M_i y_i$	x_i
H ₂						
CH ₄						
C ₂ H ₆						
C ₃ H ₈						
C ₄ H ₁₀						
H ₂ S						
Продукт 1						
Продукт 2						
Продукт 3						
ИТОГО						

Окончание таблицы 10

Компонент	y_i	Состав жидкой фазы, кг/ч	Состав паровой фазы, кг/ч
H ₂			
CH ₄			
C ₂ H ₆			
C ₃ H ₈			
C ₄ H ₁₀			
H ₂ S			
Продукт 1			
Продукт 2			
Продукт 3			
ИТОГО			

Мольные концентрации компонентов пересчитываются в массовые:

$$x_i = \frac{M_i}{M_x} x'_i. \quad (94)$$

$$y_i = \frac{M_i}{M_y} y'_i. \quad (95)$$

Коэффициенты активности в зависимости от приведенных параметров определяются по графическим зависимостям (номограммам) [7, 8, 11].

Константы фазового равновесия индивидуальных компонентов (водород, углеводороды циркулирующего водородсодержащего газа, сероводород) могут быть сразу определены по номограммам [7, 8, 11].

Графическое определение коэффициентов активности и констант фазового равновесия индивидуальных углеводородов вно-

сит в расчеты определенную погрешность, избежать которой ввиду отсутствия уравнений для нахождения указанных величин не представляется возможным.

Для снижения таких погрешностей рекомендуется при расчете однократного испарения широкие углеводородные фракции разбивать на узкие (например, бензиновую фракцию 40–200 °С разбить на четыре узкие фракции: 40–80 °С; 80–120 °С; 120–160 °С; 160–200 °С).

Полученные данные по расчету однократного испарения используются для расчета второго сепаратора. Расчет материального баланса второго сепаратора проводится аналогично.

Глава 3

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЭТИМ ТРЕБОВАНИЯМ

3.1 ПОЛУЧЕНИЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ СОВРЕМЕННЫМ МИРОВЫМ ТРЕБОВАНИЯМ

Выбросы токсичных веществ автомобилями с дизельными двигателями сильно зависят от содержания *би- и трициклических ароматических углеводородов*. Установлено, что выбросы полиароматических углеводородов дизельными двигателями прямо пропорциональны их содержанию в топливе. Экологическая опасность этих выбросов весьма велика, так как полиарены нелетучи, химически стабильны в атмосферных условиях, и часть из них — сильные канцерогены [17, 18].

Глубокий пиролиз углеводородов топлива приводит к образованию сажи в дизеле. Частицы сажи горят медленно, часть сажи не догорает и выбрасывается с отработавшими газами. Наибольший выход сажи при термическом разложении дают би- и трициклические арены, меньший — моноциклические.

В дизельных двигателях образование оксидов азота NO_x значительно превышает их образование в бензиновых двигателях, а образование оксида углерода значительно меньше.

Выбросы SO_2 определяются только содержанием серы в топливе. Снижение содержания серы в топливе с 0,5 до 0,01 % приво-

дит к уменьшению токсичности выбросов на треть. В таблице 11 токсичность выбросов SO₂ сопоставлена с токсичностью, вносимой NO_x, CO, CH и сажей [3, 17, 20, 21].

Требования Мировой топливной хартии к качеству дизельных топлив сформулированы для четырех категорий качества (таблица 12) [9, 18, 20].

Обеспечение содержания общей серы в дизельном топливе категорий 2–4 возможно только при глубокой гидроочистке, что делает ненужным нормирование содержания меркаптанов, непредельных углеводородов и фактических смол.

Требования к смазывающей способности дизельного топлива и чистоте инжекторов не могут быть удовлетворены без введения в топливо присадок, так как глубоко очищенные топлива не могут удовлетворять этим нормам. Выполнение нормы на окислительную стабильность также требует введения в топливо антиокислительных присадок.

Норма на содержание воды соответствует растворимости воды в топливе и исключает содержание эмульсионной воды.

Таблица 11 — Токсичные выбросы (предельно допустимые по нормам ЕВРО-4) дизельными грузовыми АТС и автобусами (удельный расход топлива 250 г/кВт·ч)

Выбросы	г/кВт·ч	В единицах ПДК	Процент к суммарной токсичности при 0,5 % S / при 0,01 % S
CO	1,5	500	0,33 / 0,5
CH	0,46	11500	7,67 / 11,4
NO _x	3,5	87500	58,37 / 86,7
Твердые частицы	0,02	400	0,27 / 0,4
SO ₂ при содержании серы 0,5 %	2,5	50000	33,36
SO ₂ при содержании серы 0,01 %	0,05	1000	1,0

Таблица 12 — Требования Мировой топливной хартии к качеству дизельных топлив

Свойство	Категория качества			Метод определения по ASTM
	1	2	3,4	
Цетановое число	≥ 48	≥ 53	≥ 55	Д 613-95
Цетановый индекс	≥ 45	≥ 50	≥ 52	Д 4747-96а
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820–800	820–850	820–840	Д 4052-96
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,0–4,5	2,0–4,0	2,0–4,0	Д 445-97
Содержание общей серы, % мас.	≤ 0,5	≤ 0,03	≤ 0,03	Д 2622-98
Общее содержание ароматических углеводородов, % мас.	—	≤ 25	≤ 15	Д 5186-99
Содержание полициклических ароматических углеводородов (би- и трициклических), % мас.	—	≤ 5	≤ 2	Д 2425-99
Температура, °С:				
выкипания 90 %	—	≤ 340	≤ 320	Д 86-99а
выкипания 95 %	≤ 370	≤ 355	≤ 340	То же
конца кипения	—	≤ 365	≤ 350	»
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	≥ 55	≥ 55	≥ 55	Д 93-99с
Коксуемость 10 % остатка, % мас.	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,20	Д 4530-93

62 Окончание таблицы 12

Свойство	Категория качества			Метод определения по ASTM
	1	2	3,4	
Температуры помутнения, предельной фильтруемости, застывания	Максимально должны быть равны или ниже температуры воздуха			Д 2500-98а Д 4539-98
Содержание воды, мг/кг	≤ 500	≤ 200	≤ 200	Д 1744-92
Стабильность к окислению, г/м ³	≤ 25	≤ 25	≤ 25	Д 2274-94
Объем вспенивания, см ³	—	—	≤ 100	
Время разрушения пены, с	—	—	15	
Кислотность, мг КОН/г	—	≤ 0,08	≤ 0,08	Д 974-97
Проба на коррозию	—	Легкое ржавение		Д 665-99
Проба на медную пластинку	Выдерживает, класс 1			Д 130-94
Содержание золы, % мас.	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	Д 482-95
Механические примеси, мг/кг	—	≤ 24	≤ 24	Д 2276-99
Смазывающая способность, диаметр пятна износа при 60 °С, мкм	≤ 400	≤ 400	≤ 400	Д 6079-99

Требование непревышения 10° различия температур помутнения и предельной фильтруемости связано с возможностью оседания кристаллов парафина в топливной системе, что может нарушить ее работу.

Требования для топлив категории 3 и 4 по содержанию ароматических и полиароматических углеводов могут быть выполнены, как правило, только в результате гидрирования части ароматических углеводов. Прямогонные дизельные фракции и, тем более, легкие газойли вторичного происхождения (каталитического крекинга и термических процессов) могут быть вовлечены в товарное дизельное топливо только после глубокой гидроочистки, и топливо должно содержать присадки, обеспечивающие соблюдение ряда требований (окислительная стабильность, низкотемпературные свойства, моющие и противоизносные свойства, отсутствие микробиологического засорения) [3, 17, 18, 19, 20].

3.2 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ В РОССИИ И ЗА РУБЕЖОМ

В последние годы требования к качеству дизельных топлив постоянно ужесточаются. Особое внимание уделяют снижению содержания серы и ароматических углеводов. При этом в стандарты на топлива введен новый показатель — *смазывающая способность*. Необходимость его введения и нормирования продиктована участвующим выходом из строя топливных насосов высокого давления из-за ухудшения смазывающей способности топлив. А причиной послужила глубокая гидроочистка дизельных топлив, в результате которой из топлива удаляются поверхностно-активные вещества, способные образовать защитную пленку.

В таблице 13 приведены требования к качеству дизельных топлив в Европе.

Для выпуска дизельных топлив, соответствующих требованиям европейской нормали EN 590:2000, ОАО “ВНИИ НП” разработаны ТУ 38.401-58-296–2001 “Топливо дизельное автомо-

Таблица 13 — Требования к качеству дизельных топлив в Европе

Показатель	Европейская норма, установленная в году		
	2000	2005	2010
Цетановое число, не менее	51	55	55
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % мас.	11	2	2
Содержание серы, млн ⁻¹	350	50	30
Фракционный состав: 95 % перегоняется при температуре, °С	360	340	340
Плотность при 15 °С, кг/м ³	845	820	—
Смазывающая способность: средний диаметр пятна износа, мкм, не более	460	460	400

бильное”. Показатели качества и методы испытаний полностью повторяют EN 590. Основным отличием ТУ 38.401-58-396–2001 от действующих нормативных документов являются жесткие требования на содержание серы — не более 350 ppm и на цетановое число — не менее 51 ед. При этом нормируются четыре новых показателя качества: цетановый индекс — не менее 46; смазывающая способность — не более 460 мкм; содержание полициклических ароматических углеводородов — не более 11 %; окислительная стабильность — не более 25 мг/м³ (таблица 14) [79].

Одним из основных показателей являются низкотемпературные свойства. Техническими условиями, так же как и EN 590, предусмотрена дифференциация низкотемпературных свойств дизельных топлив (таблица 15) [20].

В 2003 г. ОАО “ВНИИНП” разработаны технические условия ТУ 38.1011348–2003 “Топливо дизельное экологически чистое”, взамен ТУ 38.1011348–99.

Основные физико-химические показатели летнего, зимнего и арктического экологически чистых дизельных топлив приведены в таблице 16.

Таблица 14 — Требования ТУ 38.401-58-296–01 к качеству дизельных топлив

Показатель	Пределы	
	Минимум	Максимум
Цетановое число	51,0	—
Цетановый индекс	46,0	—
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820	845
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % мас.	—	11
Содержание серы, мг/кг	—	350
Температура вспышки, °С	55	—
Коксовый остаток (10 %-ного остатка разгонки), % мас.	—	0,30
Зольность, % мас.	—	0,01
Содержание воды, мг/кг	—	200
Общее загрязнение, мг/кг	—	24
Коррозионная агрессивность меди (3 ч при 50 °С), оценка	класс 1	
Окислительная стабильность, г/м ³	—	25
Смазывающая способность — скорректированный диаметр пятна износа (WSD 1,4) при 60 °С, мкм	—	460
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,00	4,50
Фракционный состав:		
до 250 °С перегоняется, % об.	—	65
до 350 °С перегоняется, % об.	85	—
95 % об. перегоняется при температуре, °С	—	360

Таблица 15 — Требования к низкотемпературным свойствам дизельных топлив в зависимости от климатических условий эксплуатации (ТУ 38.401-58-296–01)

Показатель	Сорт				
	A	B	C	D	E
Умеренный климат					
Предельная температура фильтруемости, °С	5	0	–5	–10	–15
Показатель	Класс				
	0	1	2	3	4
Арктический климат					
Предельная температура фильтруемости, °С	–20	–26	–32	–38	–44
Температура помутнения, °С	–10	–15	–22	–28	–34
Плотность при 15 °С, кг/м ³ :					
минимальная	800	800	800	800	800
максимальная	845	845	840	840	840
Вязкость при 40 °С, мм ² /с					
минимальная	1,50	1,50	1,50	1,40	1,2
максимальная	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Минимальное цетановое число	49,0	49,0	48,0	47,0	47,0
Минимальный цетановый индекс	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0
Фракционный состав:					
до 180 °С перегоняется, % об., максимум	10	10	10	10	10
до 340 °С перегоняется, % об., минимум	95	95	95	95	95

Таблица 16 — Физико-химические показатели экологического дизельного топлива

Показатель	Значение для марки			Метод испытания
	ДЛЭЧ	ДЗЭЧ	ДАЭЧ	
Цетановое число (цетановый индекс), не менее	45	45	40	По ГОСТ 3122 или ASTM D613
Фракционный состав 50 % отгон при температуре, °С, не выше	280	280	255	По ГОСТ 2177 ASTM D86
96 % отгон при температуре, °С, не выше	360	340	330	
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	3,0–6,0	1,8–5,0	1,5–4,0	По ГОСТ 33 или ASTM D 445
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	–5	–25	–45	По ГОСТ 22254 или EN 116
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже				По ГОСТ 6356 или ASTM D 93
для дизелей общего назначения	40	35	30	
для тепловозных и судовых дизелей	62	40	35	
Массовая доля серы, %, не более:				По ГОСТР 50442 или ГОСТ 19121,
А вид	0,001	0,001	0,001	или ASTM D 5453,
I вид	0,005	0,003	0,005	или ASTM D 4294,
II вид	0,035	0,035	0,035	или ASTM D 2622,
III вид	0,050	0,050	0,050	или EN ISO 8754
IV вид	0,100	0,100	0,100	
Испытание на медной пластинке	Выдерживает			По ГОСТ 6321 По ГОСТ 5985
Кислотность, мг КОН/10 см ³ , не более	5,00	5,00	5,00	По ГОСТ 5985
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01	По ГОСТ 1461 или ГОСТ 28583 или ASTM D 482

Окончание таблицы 16

Показатель	Значение для марки			Метод испытания
	ДЛЭЧ	ДЗЭЧ	ДАЭЧ	
Коксуемость 10 %-ного остатка, %, более	0,20	0,20	0,20	По ГОСТ 19932 или ГОСТ 8852, или ASTM D 189, или ASTM D 4530
Цвет в единицах ЦНТ, не более	2,0	2,0	2,0	По ГОСТ 20284 или ГОСТ 28582 или ASTM D 1500
Содержание механических примесей	Отсутствует			По ГОСТ 6370
Плотность при 15 °С, кг/м ³ , не более	863,4	843,4	833,4	По ГОСТ 31072 или ГОСТ 51069 или ASTM D 1298 или ASTM D 4052
Содержание воды	Отсутствует			По ГОСТ 2477

Глава 4

ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ И ПОЛУЧЕНИЕ ТОПЛИВ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ ЭТИМ ТРЕБОВАНИЯМ

4.1 НОРМАТИВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОТЕЧЕСТВЕННЫМ И ЗАРУБЕЖНЫМ РЕАКТИВНЫМ ТОПЛИВАМ ДЛЯ ГРАЖДАНСКОЙ АВИАЦИИ

Для дозвуковой авиации в настоящее время в стране используются два вида топлива, вырабатываемых по ГОСТ 10227–86:

- ТС-1 высшего и первого сорта;
- топливо РТ.

Топливо ТС-1 производится путем компаундирования прямогонной керосиновой фракции с гидроочищенной; в этом случае для обеспечения противоизносных свойств содержание гидроочищенного компонента не должно превышать 70 %.

Топливо РТ получают гидроочисткой керосиновых фракций нефти, содержание общей серы и меркаптанов в которых превышает допустимые пределы, или прямой перегонкой малосернистых нефтей. В общих случаях с целью повышения термоокислительной стабильности и противоизносных свойств в топливо вводят соответствующие присадки.

Для сверхзвуковой авиации используются топлива Т-6 и Т-8В, по ГОСТ 10227–86.

Топливо Т-6 получают глубоким гидрированием легкого га-

зойля каталитического крекинга; топливо Т-8В — гидроочищенное или не подвергшаяся гидроочистке фракция прямой перегонки некоторых нефтей. В эти топлива для повышения химической стабильности и противоизносных свойств также вводят соответствующие присадки.

Требования к качеству реактивных топлив приведены в таблице 17 [20, 21].

Таблица 17 — Основные требования к качеству реактивных топлив

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	775	840	800
Фракционный состав:				
температура начала перегонки, °С,				
не ниже	—	135	195	165
не выше	150	155	—	—
Отгоняется при температуре, % об.,				
не выше				
10	165	175	220	185
50	195	225	255	—
90	230	270	290	—
98	250	280	315	280
Кинематическая вязкость, мм ² /с:				
при 20 °С, не менее	1,3	1,25	4,5	1,5
при –40 °С, не более	8	16	60	16
Низшая теплота сгорания, кДж/кг,				
не менее	43120	43120	42900	42900
Высота некоптящего пламени, см,				
не менее	25	25	20	20
Кислотное число, мг КОН/100 см ³				
топлива	≤ 0,7	0,2–0,7	0,4–0,7	0,4–0,7
Йодное число, г I ₂ /100 г топлива,				
не более	2,5	0,5	0,8	0,9
Температура вспышки в закрытом				
тигле, °С, не ниже	28	26	62	45

Окончание таблицы 17

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60	-55	-60	-50
Содержание осадка, мг/100 см ³ топлива, не более	18	6	6	6
Содержание растворимых смол, мг/100 см ³ топлива, не более	—	30	60	60
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ топлива, не более	3	4	4	4
Массовая доля, %, не более:				
ароматических углеводородов	22	22	10	22
общей серы	0,2	0,1	0,05	0,1
меркаптановой серы	0,003	0,001	ОТС.	0,001
нафталиновых углеводородов	—	1,5	0,5	2,0
Зольность, % мас., не более	0,003	0,003	0,003	0,003
Люминометрическое число, не ниже	—	50	45	50

Для всех реактивных топлив нормируется содержание сероводорода, водорастворимых кислот и щелочей, механических примесей и воды — отсутствие, испытание на медной пластинке при 100 °С в течение 4 ч — выдерживает.

Отечественные реактивные топлива по качеству не уступают зарубежным, а по некоторым показателям превосходят их (содержание общей серы в зарубежных топливах допускается 0,3–0,4 % мас.; ароматических углеводородов до 25 %; температура начала кристаллизации от минус 46 до минус 47 °С; теплота сгорания не ниже 42800 кДж/кг).

С вступлением России в мировое экономическое сообщество встал вопрос об унификации и оптимизации требований к качеству производимых товаров, в частности авиационных топлив.

Подавляющее число стран, включая такие крупные, как Китай и Индия, производит реактивные топлива для гражданской

авиации типа Jet A-1, отвечающие требованиям ASTM D 1655 (США) и DEF STAN 91-91 (Англия). Российские реактивные топлива аналогичного назначения — ТС-1 и РТ (ГОСТ 10227–86), несмотря на отличия от топлива Jet A-1, по большей части показателей качества не уступают этому топливу, а по ряду показателей превосходят его. Однако различия норм на отдельные показатели качества и методы их определения не позволяют считать российские топлива полностью соответствующими зарубежным.

Наиболее широко применяемое в России топливо ТС-1 производят в основном прямой перегонкой нефти, вследствие чего его физико-химические и эксплуатационные свойства полностью зависят от качества перерабатываемой нефти. Если этим способом получить топливо ТС-1 требуемого качества не удастся, то его получают с применением процесса демеркаптаннизации или путем смешения прямогонного компонента с гидроочищенным или демеркаптаннизованным компонентом.

Топливо РТ по сравнению с ТС-1 производят в значительно меньшем объеме с применением процесса гидроочистки и в отдельных случаях — прямой перегонкой высококачественного нефтяного сырья. По качеству оно превосходит топливо ТС-1, особенно по термоокислительной стабильности (ТОС).

Топлива типа Jet A-1 могут быть получены как по технологии прямой перегонки, так и с применением демеркаптаннизации и гидрогенизационных процессов.

Российскими и зарубежными стандартами регламентированы практически одни и те же эксплуатационные свойства топлива. Исключение составляют противозносные свойства, определение которых предусмотрено DEF STAN 91-91, но не предусмотрено ГОСТ 10227–86. Отсутствие показателей этих свойств в данном ГОСТ объясняется следующим.

Как известно, топлива, получаемые с применением гидрогенизационных процессов (гидроочистки, гидрокрекинга и др.), имеют плохие противозносные свойства. В связи с этим в гидроочищенное топливо РТ в обязательном порядке вводят противозносную присадку ДНК или Hitec 580.

Представленные данные о сходстве и различии зарубежных и отечественных методов оценки показателей качества реактив-

ных топлив, а также о корреляции оценочных показателей некоторых из этих методов позволяют провести сравнение требований ГОСТ 10227–86, ASTM D 1655 и DEF STAN 91-91 к реактивным топливам для гражданской авиации.

Сопоставление норм показывает, что топливо РТ по всем показателям, за исключением температуры вспышки, соответствует требованиям зарубежных стандартов к топливу Jet A-1.

Нормы ГОСТ 10227-86 для топлива ТС-1 не соответствуют требованиям ASTM D 1655 и DEF STAN 91-91 для топлива Jet A-1 по ТОС, содержанию меркаптановой серы и температуре вспышки.

4.2 НОВЫЙ СТАНДАРТ НА АВИАЦИОННОЕ ТОПЛИВО

В связи с расширением зарубежных связей, международные аэропорты России значительно увеличили ежедневный прием самолетов зарубежных компаний, заправка которых топливом для газотурбинных двигателей (ГТД) должна осуществляться согласно требованиям международной авиации. Топливо для ГТД характеризуется строго установленными показателями качества.

В документации IATA рассматриваются спецификации на четыре марки авиационных топлив для ГТД, среди них Jet A, Jet A-1, Jet B, ТС-1. Топлива всех марок являются очищенными углеводородными дистиллятами, содержащими допущенные примески.

Отечественное топливо марки ТС-1, отвечающее требованиям ГОСТ 10227–86 “Топлива для реактивных двигателей. Технические условия”, допущено для использования при воздушных перевозках на самолетах с ГТД в России, в странах СНГ и др.

Отечественные авиационные двигатели, эксплуатируемые на отечественном авиатопливе, значительно уступают аналогичным зарубежным двигателям по надежности, шумовым характеристикам и составу отработавших газов, что приводит к закрытию ведущих зарубежных аэропортов для отечественных самолетов. Вследствие этого для выполнения международных рейсов отече-

ственные авиакомпании вынуждены приобретать самолеты зарубежного производства. Такие приобретения ведутся на основании правительственных соглашений.

Таким образом, возникла острая необходимость в производстве отечественного топлива, соответствующего международным требованиям, изложенным в спецификациях ASTM D 1655-01 и DEF STN 91-91/4.

Протокольными решениями (№ 14 от 24.04.2002 г., № 15 от 14.10.2002 г.) Межведомственной комиссии по допуску к производству и применению топлив, масел, смазок и специальных жидкостей (МБК) было признано целесообразным проведение работ, направленных на создание национального стандарта, обеспечивающего выпуск российского реактивного топлива на основе ASTM D 1655 и DEF STAN 91-91, которое будет признано IATA и допущено для заправки зарубежных самолетов.

Различие характеристик отечественных и зарубежных авиатоплив для ГТД состоит не только в номенклатуре и значениях нормируемых показателей, но и, что особенно важно, в применяемых методах испытания контроля качества.

Согласно правилам Международной ассоциации авиаперевозчиков IATA, показатели качества авиационного топлива оцениваются исключительно по методам ASTM. В то же время следует отметить, что отечественные стандарты на методы испытания далеко не всегда соответствует стандартам ASTM по аппаратному обеспечению, применяемым реактивам и прецизионности (метод точности).

На основе спецификации ASTM D 1655 и DEF STAN 91-91 на топливо Jet A-1 ТК 31 специалистами “Нефтяные топлива и смазочные материалы” в соавторстве с НК “ЛУКОЙЛ” был разработан ГОСТ Р 52050–2003 “Авиационное топливо для газотурбинных двигателей “Джет А-1” (Jet А-1). Технические условия”. Указанный стандарт вводится в действие постановлением Госстандарта России № 138-СТ от 5 мая 2003 г. с 1 января 2004 г. Требования к показателям качества топлива “Джет А-1” (Jet А-1) приведены в таблице 18.

Введение данного стандарта, соответствующего международным требованиям, приведет к признанию отечественного авиа-

Таблица 18 — Технические требования к топливу, согласно
ГОСТ 52050–2003

Показатель	Значение	Метод испытания
Общее кислотное число, мг KOH/г, не более	0,10 0,015*	ASTM D 3242 JP354
Объемная доля ароматических углево- дородов, %, не более	25	ASTM D 1319
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более или докторская проба	0,003 отрица- тельная*	ASTM D 3227 ASTM D 4952
Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	ASTM D 1266*, ASTM D 1552, ASTM D 4294 или ГОСТ Р 51947
Фракционный состав:		
10 % отгоняется при температуре, °С, не выше	205	ASTM D 86
50 % отгоняется при температуре, °С	Не нормиру- ется, опре- деление обязательно	
90 % отгоняется при температуре, °С	То же	
Температура конца кипения, °С, не выше	300	
Остаток от разгонки, %, не более	1,5	
Потери от разгонки, % не более	1,5	
Температура вспышки, °С, не ниже	38	ASTM D 56**, ASTM D 3828
Плотность при 15 °С, не выше	775-840	ASTM D 1298**, ASTM D 4052 или ГОСТ Р 51069

Продолжение таблицы 18

Показатель	Значение	Метод испытания
Температура плавления кристаллов, °С, не выше	–47	ASTM D 2386, ASTM D 5972
Кинематическая вязкость при (–20) °С, мм ² /с, не более	8	ASTM D 445
Низшая теплота сгорания, МДж/кг, не менее	42,8	ASTM D 4529**, ASTM D 3338, ASTM D 4809
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25	ASTM D 1322
или при объемной доле нафталиновых углеводородов не более 3 %, не менее	19	ASTM D 1840
Коррозия медной пластинки (2 ч ± 5 мин) при 100 °С, не более	№ 1	ASTM D 130
Термоокислительная стабильность на установке Джефтот (JFTOT) при 2,5 ч и 260 °С:		ASTM D 3241
перепад давления, кПа (мм рт. ст.) не более	3,3 (25)	
отложения на трубке, номер по кало- риметрической шкале ASTM, не менее	3 при отсутствии отложений, необычных по цвету, или цвета “павлина” (побежалость)	
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³ , не более	7	ASTM D 381
Взаимодействие с водой:		ASTM D 1094, ASTM D 3948

Окончание таблицы 18

Показатель	Значение	Метод испытания
Оценка поверхности раздела фаз, баллы, не более	1	
Оценка светопропускания топлива, не более:		
с антистатической присадкой	70*	
без антистатической присадки	85*	
Удельная электрическая проводимость, пСм/м, для топлива:		
с антистатической присадкой	50–450	ASTM D 2624, ГОСТ 25950
без присадки, не более	10	
Смазывающая способность (диаметр пятна износа), мм, не более	0,85*	ASTM D 5001

* Значения показателей, определяемые по требованию ДЕФ СТАН.

** Метод испытания является арбитражным.

топлива для заправки воздушных судов любого класса в отечественных и международных аэропортах и к повышению его конкурентоспособности на внутреннем, региональном и мировом рынках.

Необходимо отметить, что “Джет А-1” и ТС-1 по своим техническим характеристикам полностью взаимозаменяемы. Они предназначены для использования на “дозвуковых” самолетах, а это — практически весь мировой самолетный парк. На практике российские гражданские самолеты в европейских аэропортах часто заправляются “Джетом”, а иностранные в России — ТС-1.

При этом “Джет А-1” на порядок выше ТС-1 по своим экологическим характеристикам, поскольку “Джет А-1”, в отличие от ТС-1, проходит гидроочистку. И, кроме того, в его состав входят антистатическая и стабилизирующая присадки, делающие его использование более безопасным.

Однако “Джет А-1” примерно на 30 % дороже, чем ТС-1.

Таким образом, отличие между повсеместно применяемым в России авиакеросином ТС-1 и его европейским аналогом Jet A-1 состоит в основном в технологии производства. Jet A-1 проходит гидроочистку, в его составе имеются антистатическая и стабилизирующая присадки, он менее экологически вреден, температура вспышки его на 10° выше. Он считается в Европе более безопасным при транспортировке и заправке самолетов.

Глава 5

ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

Некоторые свойства моторных топлив (моющие, противоизносные, антиобледенительные, антибактериальные) не могут быть получены технологическими процессами переработки нефтяных фракций, и достижение необходимых эксплуатационных свойств возможно только с помощью присадок [3, 18, 19].

Весьма острая *проблема экологичности автотранспорта* решается как совершенствованием конструкции двигателей и технологии переработки нефти, так и разработкой, и применением высокоэффективных присадок.

На мировом рынке используется более 1000 различных присадок к моторным топливам. В США производство присадок превышает 100000 т/год.

По назначению присадки к моторным топливам можно разделить на следующие основные типы:

- повышающие стабильность топлив при хранении — антиокислительные, деактиваторы металлов, биоцидные;
- моющие присадки;
- улучшающие процессы сгорания топлив — антидетонационные, снижающие температуру самовоспламенения (цетаноповышающие);
- антинагарные и антисажевые;
- снижающие токсичность отработавших газов;
- антиобледенительные присадки;
- многофункциональные — особо ценные, обеспечивающие улучшение нескольких свойств топлив.

5.1 АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ

Во фракциях прямой перегонки нефти содержатся природные амины и фенолы, замедляющие окисление (естественные ингибиторы окисления). В продуктах термокаталитических процессов, особенно в продуктах глубокой гидроочистки, данные природные ингибиторы окисления отсутствуют. Таким образом, в современные бензины для соответствия требованиям к индукционному периоду и содержанию смол, как правило, необходимо введение антиокислительных присадок. Практически применяются *n*-оксидифениламин, агидол-1(ионол), агидол-12.

В зарубежной практике применяются смеси дибutilфенолов, N,N-диалкил-парафенилдиамины и смеси аминов с фенолами.

5.2 МОЮЩИЕ ПРИСАДКИ

Цель применения моющих присадок — *предупреждение отложений смолистых веществ в топливной системе двигателей* — прежде всего, в карбюраторе (карбюраторные двигатели) и в топливных форсунках (двигатели с непосредственным впрыском топлива).

Решение этой задачи возможно при введении в бензины маслорастворимых поверхностно-активных веществ, растворяющих отложения на металлических поверхностях и образующих на поверхности адсорбционную пленку, препятствующую отложению смол.

На сегодняшний день запатентованы сотни моющих присадок.

Для карбюраторных двигателей применялись моющие присадки амино-амидного типа.

Для двигателей с впрыском применяются более термостойкие полиалкиленполиамины, содержащие полиизобутиленовые заместители при одном или нескольких атомах азота. Еще более эффективны полиэфирамины.

5.3 АНТИНАГАРНЫЕ ПРИСАДКИ

Нагар, ухудшая теплоотвод, повышает максимальную температуру горения, вследствие чего отложения нагара в камере сгорания приводят к значительному — до 10–12 пунктов — повышению требования двигателя к октановому числу бензина, повышаются выбросы CO и NO_x. Для уменьшения нагара применяют никельсодержащие антинагарные присадки.

5.4 АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Кислые продукты окисления углеводородов бензина (кислоты, оксикислоты) и вода вызывают ржавление резервуаров, трубопроводов и топливной системы автомобилей. Коррозия подавляется вводом в бензины ингибиторов коррозии. Ингибиторы коррозии адсорбируются (хемосорбируются) на поверхности металла, создавая гидрофобные коррозионно-стойкие пленки. Гидрофобизация поверхности металла обычно осуществляется анионами, содержащими 10–12 атомов углерода и более. Катионы Zn²⁺, Ca²⁺, Ni²⁺ образуют на металлической поверхности плотные, коррозионно-стойкие слои. Наиболее активны ингибиторы коррозии, сочетающие катионную и анионную активность. В качестве антикоррозионных присадок применяются присадки на основе никеля Ni(OOCR)₂.

5.5 АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ПРИСАДКИ

Антидетонационные присадки снижают возможность возникновения сильной ударной волны, вызывающей детонационное горение в результате увеличения скорости и ускорения горения.

Практически использовались *три вида антидетонаторов* — это органические соединения: свинца, марганца и железа.

Начиная с 1920 г. **тетраэтилсвинец** (тетраметилсвинец) использовался для повышения октанового числа бензинов. Однако

свинец, выбрасываемый с отработавшими газами, крайне вреден для человека, поэтому применение тетраэтилсвинца запрещено в развитых странах с 1996 г., в России — с 2003 г.

В последние годы в России допущен **ферроцен** к применению в качестве антидетонатора, однако он значительно усиливает износ двигателя.

Некоторое время в Канаде в качестве антидетонационной присадки применялся **циклопентадиенилтрикарбонилмарганец** и **метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец**. Усиление калильного зажигания, а также высокая токсичность марганца обусловили запрещение применения антидетонаторов, содержащих марганец.

Из органических антидетонаторов нашли применение **N-метиланилин** и **ксилидины**. Важный недостаток — увеличение концентрации NO в отработавших газах.

5.6 АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ И БИОЦИДНЫЕ ПРИСАДКИ

Для современных дозвуковых самолетов со значительной дальностью полета предотвращение образования льда при выделении из топлива воды и охлаждении его необходимо круглогодично, так как во время полета топливо охлаждается. Для сверхзвуковых самолетов предотвращение образования льда необходимо зимой для условий аэродрома и взлета (в полете топливо нагревается в результате аэродинамического трения). Лучшие результаты получены при использовании в качестве такой присадки **метилцеллозольва** $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Для предотвращения льдообразования метилцеллозольв вводят в топливо в количестве 0,05–0,15 %.

Метилцеллозольв является высокоэффективной бактерицидной присадкой: им эффективно подавляются микроорганизмы, создающие органические осадки, вызывающие коррозию покрытий и металла.

5.7 ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ

Депрессорные присадки снижают температуру застывания дизельных топлив. Действие депрессорных присадок является следствием адсорбции молекул присадки на поверхности кристалла парафина, препятствующей его дальнейшему росту. В результате образуются кристаллы меньших размеров и снижается возможность их срастания, обуславливающего застывание нефтепродукта.

Механизм действия депрессорных присадок делает депрессорно-активными многие вещества, содержащие в составе своих молекул фрагмент, имеющий свойства алканов (длинный неразветвленный алкильный радикал) и полярную группу (алкилнафталин, мыла поливалентных металлов, относительно низкомолекулярные полиметакрилаты, низкомолекулярный сополимер этилена и винилацетата).

Одна из наиболее эффективных депрессорных присадок выпускается фирмой BASF под названием **Keroflux 5486**.

5.8 ПРИСАДКИ, СНИЖАЮЩИЕ ТЕМПЕРАТУРУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Снижение температуры самовоспламенения достигается путем введения в топливо инициатора цепных реакций, что приводит к ускорению предпламенных реакций. К веществам такого типа относятся перекиси, нитраты и альдегиды.

Широкое применение для *повышения цетанового числа дизельных топлив* нашли **алкилнитраты** (изопропилнитрат, циклогексилнитрат, октилнитрат).

Алкилнитраты коррозионно-агрессивны, токсичны и увеличивают токсичность отработанных газов в результате увеличения концентрации в них NO, снижают окислительную стабильность топлива при хранении. Поэтому применяются никельсодержащие присадки.

5.9 АНТИДЫМНЫЕ И ПРОТИВОНАГАРНЫЕ ПРИСАДКИ

Практическое применение имели органически растворимые соединения **бария**. При введении в дизельное топливо 0,5 % присадки этого типа дымность отработавших газов дизельного двигателя снижается на 50 %, при введении 1 % присадки — на 65 %. Высокая токсичность бария (I класс опасности) заставила запретить применение бариевых присадок.

Предложен ряд не содержащих металл противодымных присадок — спирты, альдегиды, кетоны, эфиры, пероксиды, амины, различные полимеры, галогенпроизводные, двух- и многоатомные фенолы, фторированные спирты.

5.10 АНТИСТАТИЧЕСКИЕ ПРИСАДКИ

Для повышения электропроводности реактивных топлив до уровня, гарантирующего отсутствие зарядов статического электричества в топливных баках самолетов, применяют органорастворимые соли хрома и смесь солей хрома и кальция. Соли хрома фракции синтетических жирных кислот $C_{17}-C_{20}$, хромовые соли моно- и диалкилсалициловых кислот в смеси с додецилсульфосукцинатом кальция с добавлением полимерных стабилизаторов весьма эффективно повышают электропроводность при очень низких концентрациях (менее 0,0005 %) и одновременно проявляют противоизносные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 *Галимов, Ж. Ф.* Учебно-методическое пособие по курсовому проектированию установок химической переработки нефти / Ж. Ф. Галимов, М. Н. Рахимов, Х. М. Гибадуллина.— Уфа: УГНТУ, 2003.
- 2 *Аспель, Н. Б.* Гидроочистка моторных топлив / Н. Б. Аспель, Г. Г. Дёмкина.— Л.: Химия, 1977.— 159 с.
- 3 *Магарил, Е. Р.* Моторные топлива / Е. Р. Магарил, Р. З. Магарил.— Тюмень: ТюмГНГУ, 2004.— 190 с.
- 4 *Алиев, Р. Р.* Катализаторы гидропроцессов переработки нефти. Производство и регенерация / Р. Р. Алиев, Е. А. Лещева, Н. А. Осюкина // ХТТМ.— 2000.— № 4.— С. 7–10.
- 5 *Радченко, Е. Д.* Катализаторы гидролизационных процессов / Е. Д. Радченко.— М.: Химия, 1995.— 279 с.
- 6 *Магарил, Р. З.* Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил.— М.: Химия, 1976.— 311 с.
- 7 *Танатаров, М. А.* Технологические расчёты установок переработки нефти / М. А. Танатаров, М. Н. Ахметшина, Р. А. Фасхутдинов и др.— М.: Химия, 1987.— 352 с.
- 8 *Жоров, Ю. М.* Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии / Ю. М. Жоров.— М.: Химия, 1978.— 376 с.
- 9 *Ахметов, С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов.— Уфа: Гилем, 2002.— 672 с.
- 10 *Калечиц, И. В.* Химия гидрогенизационных процессов в переработке топлив / И. В. Калечиц.— М.: Химия, 1973.— 336 с.
- 11 *Сарданашвили, А. Г.* Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. 2-е изд. / А. Г. Сарданашвили, А. И. Львова.— М.: Химия, 1980.— 256 с.
- 12 *Эмирджанов, Р. Г.* Основы технологических расчетов в нефтепереработке / Р. Г. Эмирджанов.— М.: Химия, 1965.— 544 с.
- 13 *Ахметов, С. А., Аль-Окла В. А.* Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем: учеб. пособие / С. А. Ахметов, В. А. Аль-Окла.— Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003.— 160 с.
- 14 *Измайлов, Р. Б.* Методические указания по курсовому проектированию установок гидроочистки / Р. Б. Измайлов. — Уфа: УНИ, 1979.
- 15 *Рудин, М. Г.* Краткий справочник нефтепереработчика / М. Г. Рудин, А. Е. Драбкин.— Л.: Химия, 1980.
- 16 *Рабинович, Г. Г.* Расчёты основных процессов и аппаратов нефтепереработки / Г. Г. Рабинович, П. М. Рябых, П. А. Хохряков и др.— М.: Химия, 1979.— 48 с.

- 17 *Каминский, Э. Ф.* О производстве экологически чистых моторных топлив / Э. Ф. Каминский, Г. Н. Чернаков // ХТТМ.— 1998.— № 1.
- 18 *Митусова, Т. Н.* Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина.— М: Техника: 2002. с. 64.
- 19 *Спиркин, В. Г.* Экологически безопасные добавки к дизельным топливам / В. Г. Спиркин, О. П. Лыков, О. М. Бельдий // ХТТМ.— 2001.— № 6.— С. 28–30.
- 20 *Рахманкулов, Д. Л.* Товароведение нефтяных продуктов. Т. 2. Моторные топлива / Д. Л. Рахманкулов, Л. В. Долматов, П. Л. Ольков, А. Х. Аглиуллин.— М.: Интер, 2006.— 612 с.
- 21 *Школьников, В. М.* Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / В. М. Школьников, И. Г. Анисимов, К. М. Бадыштова, С. А. Гнатов и др.— М.: Техинформ. 1999.— 596 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПРИМЕР РАСЧЕТА ДОЛИ ОТГОНА В РЕАКТОРЕ ГИДРООЧИСТКИ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ

Исходные данные для расчета однократного испарения газо-сырьевой смеси, поступающей в реактор:

— сырье процесса — IV масляная фракция (420–490 °С) из смеси сернистых западно-сибирских нефтей;

— производительность реактора по свежему сырью $G = 14583,33$ кг/ч;

— количество поступающего в реактор водородсодержащего газа $G_{\text{ВСТ}} = 5228,76$ кг/ч;

— температура на входе в реактор — 380 °С;

— давление — 3,8 МПа.

Состав газосырьевой смеси, поступающей в реактор гидроочистки, приведен в таблице П1.1.

Фракция 420–490 °С разбивается на более узкие:

1 фр. 420–440 °С;

2 фр. 440–460 °С;

3 фр. 460–490 °С.

Критические и приведенные параметры водорода и углеводородов C_1 – C_4 приведены в таблице П1.2.

Результаты расчета приведены в таблице П1.3.

Константу фазового равновесия водорода принимают равной бесконечности, константы фазового равновесия индивидуальных углеводородов определяют по номограмме.

Методом подбора определяют мольную долю отгона

$$e' = 0,98182916.$$

Средние молекулярные массы паровой M_y и жидкой M_x фаз рассчитывают по уравнениям

$$M_y = \sum M_i y_i',$$

Таблица П1.1 — Состав смеси, поступающей в реактор

Наименование	% мас.	кг/ч
Сырье	100,00	14583,33
H ₂	7,52	1096,94
CH ₄	6,74	982,60
C ₂ H ₆	3,03	441,44
C ₃ H ₈	5,66	825,57
C ₄ H ₁₀	12,90	1881,52
Фр. 40–80 °С	0,54	78,18
Фр. 80–120 °С	0,36	52,78
Фр. 120–160 °С	0,15	22,34
Фр. 160–200 °С	0,04	5,43
Фр. 200–240 °С	0,01	1,97
Фр. 240–280 °С	0,00	0,00
ИТОГО	136,95	19972,09

Таблица П1.2 — Критические и приведенные параметры индивидуальных углеводородов в условиях процесса

Угле- водород	$t_{кр}$, °С	$T_{кр}$, К	$p_{кр}$, кгс/см ²	$p_{кр}$, Па	$T_{пр}$	$p_{пр}$
H ₂	–239,90	33,10	12,80	1255680	19,73	3,03
CH ₄	–82,15	190,85	45,60	4473360	3,42	0,85
C ₂ H ₆	32,10	305,10	48,85	4792185	2,14	0,79
C ₃ H ₈	95,60	368,60	43,00	4218300	1,77	0,90
C ₄ H ₁₀	152,00	425,00	37,50	3678750	1,54	1,03

90 Таблица П1.3 — Результаты расчета однократного испарения смеси, поступающей в реактор гидроочистки

Компонент	кг/ч	$t_{ср}$, °С	x_{F_i}	M_i	x_{F_i} / M_i	x'_{F_i}	P_i , Па
H ₂	1096,94		0,0549	2,000	0,02746181	0,76844	
CH ₄	982,60		0,0492	16,000	0,00307492	0,08604	
C ₂ H ₆	441,44		0,0221	30,000	0,00073675	0,02062	
C ₃ H ₈	825,57		0,0413	44,000	0,00093945	0,02629	
C ₄ H ₁₀	1881,52		0,0942	58,000	0,00162427	0,04545	
Фр. 40–80 °С	78,18	60	0,0039	81,600	0,00004797	0,00134	8 146919,83
Фр. 80–120 °С	52,78	100	0,0026	100,000	0,00002642	0,00074	5 563 715,90
Фр. 120–160 °С	22,34	140	0,0011	121,600	0,00000920	0,00026	3 644 577,75
Фр. 160–200 °С	5,43	180	0,0003	146,400	0,00000186	0,00005	2285156,54
Фр. 200–240 °С	1,97	220	0,0001	174,400	0,00000057	0,00002	1367351,63
Фр. 240–280 °С	0,00	260	0,0000	205,600	0,00000000	0,00000	777775,59
Фр. 420–440 °С	4166,67	430	0,2086	373,900	0,00055797	0,01561	35036,91
Фр. 440–460 °С	4166,67	450	0,2086	397,500	0,00052484	0,01469	22 152,61
Фр. 460–490 °С	6250,00	475	0,3129	428,125	0,00073095	0,02045	12060,88
ИТОГО	19972,09		1,0000		0,03573698	1,00000	

Продолжение таблицы П.3

Компонент	ρ_{15}^{15}	ρ_4^{20}	$T_{кр}, K$	$P_{кр}, MPa$	$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}$	$P_{пр}^ж = \frac{P_i}{P_{кр}}$	$P_{пр}^п = \frac{\pi}{P_{кр}}$	$\gamma^ж$	$\gamma^п$
H ₂									
CH ₄									
C ₂ H ₆									
C ₃ H ₈									
C ₄ H ₁₀									
Фр. 40–80 °С	0,668	0,662	500,52	3,12	1,30	2,61	1,22	0,80	0,68
Фр. 80–120 °С	0,714	0,709	549,95	2,85	1,19	1,95	1,33	0,72	0,64
Фр. 120–160 °С	0,755	0,750	597,49	2,62	1,09	1,39	1,45	0,60	0,61
Фр. 160–200 °С	0,791	0,786	642,36	2,41	1,02	0,95	1,58	0,53	0,69
Фр. 200–240 °С	0,821	0,817	684,30	2,20	0,95	0,62	1,72	0,40	0,75
Фр. 240–280 °С	0,847	0,843	723,40	2,01	0,90	0,39	1,89	0,33	0,80
Фр. 420–440 °С	0,921	0,917	863,74	1,35	0,76	0,03	2,82	0,17	0,96
Фр. 440–460 °С	0,927	0,923	878,09	1,29	0,74	0,02	2,95	0,15	0,98
Фр. 460–490 °С	0,933	0,930	895,52	1,22	0,73	0,01	3,12	0,14	0,99
ИТОГО									

Компонент	f_t^H , Па	$f_t^ж$, Па	K_{p_i}	$e'(K_{p_i} - 1) + 1$	x_i'	y_i'
H ₂			1000000,00000	981829,17817	0,000001	0,782664
CH ₄			1000000,00000	981829,17817	0,000000	0,087636
C ₂ H ₆			1000000,00000	981829,17817	0,000000	0,020998
C ₃ H ₈			1000000,00000	981829,17817	0,000000	0,026775
C ₄ H ₁₀			1000000,00000	981829,17817	0,000000	0,046292
Фр. 40–80 °С	3040000	5539905,4849	1,82234	1,80739	0,000743	0,001353
Фр. 80–120 °С	2736000	3560778,1788	1,30145	1,29598	0,000571	0,000743
Фр. 120–160 °С	2280000	2223192,4286	0,97508	0,97554	0,000264	0,000257
Фр. 160–200 °С	2014000	1576758,0134	0,78290	0,78684	0,000066	0,000052
Фр. 200–240 °С	1520000	1025513,7215	0,67468	0,68059	0,000023	0,000016
Фр. 240–280 °С	1254000	622220,4728	0,49619	0,50534	0,000000	0,000000
Фр. 420–440 °С	646000	33635,4298	0,05207	0,06929	0,225325	0,011732
Фр. 440–460 °С	570000	21709,5578	0,03809	0,05557	0,264304	0,010067
Фр. 460–490 °С	532000	11940,2703	0,02244	0,04021	0,508704	0,011417
ИТОГО					1,000000	1,000000

Окончание таблицы П.3

Компонент	$M_i x_i$	$M_i y_i$	x_i	y_i	Состав жидкой фазы, кг/ч	Состав паровой фазы, кг/ч
H ₂	0,000	1,565	0,00000	0,07467	0,0000	1096,94
CH ₄	0,000	1,402	0,00000	0,06689	0,0000	982,60
C ₂ H ₆	0,000	0,630	0,00000	0,03005	0,0000	441,44
C ₃ H ₈	0,000	1,178	0,00000	0,05620	0,0000	825,57
C ₄ H ₁₀	0,000	2,685	0,00000	0,12808	0,0000	1881,52
Фр. 40–80 °С	0,061	0,110	0,00015	0,00527	0,7860	77,39
Фр. 80–120 °С	0,057	0,074	0,00014	0,00354	0,7400	52,04
Фр. 120–160 °С	0,032	0,031	0,00008	0,00149	0,4162	21,93
Фр. 160–200 °С	0,010	0,008	0,00002	0,00036	0,1253	5,30
Фр. 200–240 °С	0,004	0,003	0,00001	0,00013	0,0527	1,92
Фр. 240–280 °С	0,000	0,000	0,00000	0,00000	0,0000	0,00
Фр. 420–440 °С	84,249	4,387	0,20687	0,20926	1092,6493	3074,02
Фр. 440–460 °С	105,061	4,001	0,25797	0,19088	1362,5636	2804,10
Фр. 460–490 °С	217,789	4,888	0,53476	0,23318	2824,5669	3425,43
ИТОГО	407,260	20,963	1,00000	1,00000	5281,9000	14690,19

$$M_x = \sum M_i x_i'$$

Массовая доля отгона e определяется по уравнению

$$e = e' \frac{M_y}{M},$$

$$e = 0,98182916 \cdot \frac{20,963}{27,982} = 0,73553592.$$

Полученные данные далее используются для расчета теплового баланса реактора.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ПРИМЕР РАСЧЕТА ТЕПЛООВОГО БАЛАНСА РЕАКТОРА

Целью расчета является определение температуры газопродуктовой смеси на выходе из реактора.

Уравнение теплового баланса реактора гидроочистки

$$Q_c + Q_{ц} + Q_p = Q_{см},$$

где Q_c — тепло, вносимое в реактор со свежим сырьем, кДж;
 $Q_{ц}$ — тепло, вносимое циркулирующим и свежим водородсодержащим газом, кДж;
 Q_p — тепло, выделяемое в результате реакций, протекающих в реакторе, кДж;
 $Q_{см}$ — тепло, отводимое из реактора реакционной смесью, кДж.

Средняя теплоемкость реакционной смеси при гидроочистке незначительно изменяется в ходе процесса, поэтому тепловой баланс реактора записывается в виде

$$G_c \bar{c} t_0 + Q_p = G_c \bar{c} t,$$

где G_c — количество газосырьевой смеси, поступающей в реактор, % мас.;

\bar{c} — средняя теплоемкость реакционной смеси, кДж/(кг·К);

t_0 — температура на входе в реактор, °С;

t — температура на выходе из реактора, °С.

Температура на входе в реактор принята из литературных данных равной $t = 380$ °С.

Тепло, выделяемое в результате реакций, протекающих в реакторе Q_p , складывается из теплоты реакций гидрогенолиза Q_S , гидрирования ароматических углеводородов $Q_{аромат}$, гидродеалкилирования $Q_{деалкил}$.

Количество тепла Q_p , выделяемое при гидрогенолизе серни-

стых соединений на 100 кг сырья, составляет

$$Q_S = \sum q_{S_i} g_{S_i},$$

где q_{S_i} — тепловые эффекты гидрогенолиза отдельных сероорганических соединений, кДж/кг;

g_{S_i} — количество разложенных сероорганических соединений, кг.

Поскольку нет данных о тепловом эффекте гидрогенолиза бензтиофенов, дибензтиофенов и нафтобензтиофенов, то принимается для этих реакций

$$q_{S_i} = 8700 \text{ кДж/кг [7, с. 143].}$$

Количество разложенных сероорганических соединений при расчете на 100 кг сырья численно равно $\Delta S = 0,70 \%$ мас.

$$Q_S = 8700 \cdot 0,70 = 6090,00 \text{ кДж.}$$

Количество тепла $q_{\text{аромат}}$, выделяемое при гидрировании ароматических углеводородов, принимается равным 126 000 кДж/моль [7, с. 152].

$$Q_{\text{аромат}} = \frac{\Delta C_{\text{ар}} q_{\text{аромат}}}{M},$$

где $\Delta C_{\text{ар}}$ — количество ароматических углеводородов, гидрируемых в процессе, $\Delta C_{\text{ар}} = 5,0 \%$;

M — молекулярная масса сырья.

$$Q_{\text{аромат}} = \frac{5,0 \cdot 126000}{405} = 1555,56 \text{ кДж.}$$

Количество тепла $q_{\text{деалк}}$ принимается равным 50 кДж/моль [6, с. 272].

$$Q_{\text{аромат}} = \frac{\Delta X q_{\text{деалк}}}{M},$$

где ΔX — степень деалкилирования, $\Delta X = 4,0 \%$ мас. на сырье.

$$Q_{\text{аромат}} = \frac{4,0 \cdot 50}{405} = 0,49 \text{ кДж.}$$

Таким образом, Q_p в расчете на 100 кг сырья составляет

$$Q_p = 6090,00 + 1555,56 + 0,49 = 7646,05 \text{ кДж.}$$

На входе в реактор происходит однократное испарение газосырьевой смеси. Данные по однократному испарению приведены в таблице П1.3. Таким образом сырье поступает в реактор в виде парожидкостной смеси.

Теплоемкость водородсодержащего газа $c_{ц}$, кДж/(кг · К), поступающего с сырьем определяется по уравнению

$$c_{ц} = \sum c_{n_i} x_i,$$

где c_{n_i} — теплоемкость i -го компонента газа, кДж/(кг · К);
 x_i — массовая доля i -го компонента в газе.

Теплоемкость c_{ni} определяется с учетом поправок на температуру и давление.

Значения теплоемкостей водорода и углеводородных газов определены по данным [15, с. 24–25]. Поправка на давление определена по номограмме [7, с. 62].

Результаты расчета теплоемкости водородсодержащего газа, поступающего в реактор, приведены в таблице П2.1, П2.2.

Теплоемкость i -го компонента сырья рассчитывается как отношение энтальпии компонента на температуру однократного испарения.

Таблица П2.1 — Расчет теплоемкости водорода и индивидуальных углеводородов, кДж/(кг · К)

Компонент	$c_p - c_0$	c_0	c_p
H ₂	0,02	34,927	34,947
CH ₄	0,02	3,436	3,451
C ₂ H ₆	0,04	3,310	3,353
C ₃ H ₈	0,08	2,807	2,889
C ₄ H ₁₀	0,10	2,437	2,534

Таблица П2.2 — К расчету средней теплоемкости смеси свежего и циркулирующего газов, поступающих в реактор

Компонент	кг/ч	мас. доля на смесь ЦВСГ и свежего ВСГ, x_i	c_{n_i} , кДж/(кг · К)	$c_{n_i} x_i$
H ₂	1096,94	0,2036	34,95	7,1139
CH ₄	982,60	0,1823	3,45	0,6292
C ₂ H ₆	441,44	0,0819	3,35	0,2747
C ₃ H ₈	825,57	0,1532	2,89	0,4426
C ₄ H ₁₀	1881,52	0,3492	2,53	0,8847
ИТОГО	5228,06	—	—	9,3451

Продолжение таблицы П2.2

Компонент	Паровая фаза				
	кг/ч	мас. доля, x_i	$h_{п}$, кДж/кг	c_{n} , кДж/(кг · К)	$c_{n_i} x_i$
Фр. 40–80	77,39	0,0144	350,62	0,923	0,0133
Фр. 80–120	52,04	0,0097	347,23	0,914	0,0088
Фр. 120–160	21,93	0,0041	313,57	0,825	0,0034
Фр. 160–200	5,30	0,0010	241,08	0,634	0,0006
Фр. 200–240	1,92	0,0004	233,53	0,615	0,0002
Фр. 240–280	0,00	0,0000	243,16	0,640	0,0000
ИТОГО	158,57	—	—	—	0,0263

Энтальпия пара I_n , кДж/кг, при атмосферном давлении рассчитывается по уравнению [11, с. 34]:

$$I_n = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99.$$

Окончание таблицы П2.2

Компонент	Жидкая фаза				
	кг/ч	мас. доля, x_i	$h_{ж}$, кДж/кг	c_p , кДж/(кг · К)	$c_{pi} x_i$
Фр. 40–80	0,79	0,0001	1087,07	2,861	0,0004
Фр. 80–120	0,74	0,0001	1051,30	2,767	0,0004
Фр. 120–160	0,42	0,0001	1022,24	2,690	0,0002
Фр. 160–200	0,13	0,0000	998,85	2,629	0,0001
Фр. 200–240	0,05	0,0000	980,05	2,579	0,0000
Фр. 240–280	0,00	0,0000	964,87	2,539	0,0000
ИТОГО	2,12	—	—	—	0,0011

Энтальпия жидкой фазы $I_{ж}$, кДж/кг, при атмосферном давлении рассчитывается по уравнению [11, с. 33]:

$$I_{ж} = \frac{1}{\sqrt{d_{15}^{1,5}}} (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25).$$

Энтальпия нефтяных паров при повышенных давлениях уменьшается, так как уменьшается теплота испарения, поэтому вводится поправка на давление.

Разность энтальпий паров нефтяных фракций при повышенном и атмосферном давлении зависит от приведенных параметров $p_{пр}$ и $T_{пр}$

$$\frac{M\Delta I}{T_{кр}} = f(p_{пр}, T_{пр}).$$

По графической зависимости [7, с. 63] определяется величина $\frac{M\Delta I}{T_{кр}}$. Далее рассчитывается энтальпия пара с учетом поправки ΔI .

Результаты расчета приведены в таблице П2.3

Средняя теплоемкость смеси (свежего и циркулирующего) водородсодержащих газов, поступающих в реактор,

$$c_{ц} = 9,3451 + 0,0263 + 0,0011 = 9,3725 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Таблица П2.3 — Расчет теплоемкости сырья, поступающего в реактор

Компонент	Паровая фаза				
	кг/ч	мас. доля, x_i	$I_{п}$, кДж/кг	c_{n_i} , кДж/(кг · К)	$c_{n_i} x_i$
Фр. 420–440 °С	3074,02	0,2108	925,59	2,44	0,5134
Фр. 440–460 °С	2804,10	0,1923	922,67	2,43	0,4669
Фр. 460–490 °С	3425,43	0,2349	919,36	2,42	0,5683
ИТОГО	9303,55	0,6380	—	—	1,5486

Компонент	Паровая фаза				
	кг/ч	мас. доля, x_i	$I_{ж}$, кДж/кг	c_{n_i} , кДж/(кг · К)	$c_{n_i} x_i$
Фр. 420–440 °С	1092,65	0,0749	272,77	0,72	0,0538
Фр. 440–460 °С	1362,56	0,0934	358,62	0,94	0,0882
Фр. 460–490 °С	2824,57	0,1937	357,16	0,94	0,1820
ИТОГО	5279,78	0,3620	—	—	0,3240

Средняя теплоемкость сырья

$$c_c = 1,5486 + 0,3240 = 1,8726 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Теплоемкость реакционной смеси \bar{c} , кДж/(кг · К)

$$\bar{c} = \frac{1,8726 \cdot 100,00 + 9,3725 \cdot 36,95}{136,95} = 3,90 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Из уравнения теплового баланса температура газопродуктовой смеси на выходе из реактора

$$t = t_0 + \frac{Q_p}{G_c}, \quad t = 380 + \frac{7646,05}{136 \cdot 3,90} - 394,33 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ С РАЗЛИЧНЫХ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Таблица П3.1 — Усредненная характеристика углеводородного газа с различных типов установок гидроочистки бензина [4]

Тип установок	Пределы выкипания сырья, °С	Состав углеводородного газа, % мас. (% об.)							Плотность, кг/м ³	
		Водород	Метан	Этан	Пропан	Бутан	Пентан и выше	Сероводород		Бензин
Л1-24-300	85–180	6,4 (57,9)	5,5 (6,3)	5,4 (3,2)	54,8 (22,7)	10,3 (3,2)	7,0 (1,8)	9,3 (4,7)	1,3 (0,2)	0,81
Л1-24-300	62–105	3,3 (45,3)	3,1 (5,3)	9,7 (8,9)	30,1 (18,7)	12,7 (6,0)	36,0 (14,0)	0,6 (0,5)	4,5 (1,1)	1,23
Л1-35-8/3005	62–105	1,1 (17,0)	5,6 (11,2)	30,4 (31,8)	32,3 (23,5)	29,6 (16,1)	0,8 (0,2)	0,3 (0,2)	—	1,40
ЛК-35-24	85–180	0,8 (17,9)	4,5 (9,4)	22,8 (25,0)	38,4 (28,7)	30,7 (17,6)	2,4 (1,0)	0,4 (0,4)	—	1,43

Схема подачи водородсодержащего газа “на прогок”

Л-35-11/1000	62-180	1,0 (16,5)	9,0 (17,3)	25,3 (26,6)	26,8 (19,0)	30,6 (16,9)	7,2 (3,2)	0,6 (0,5)	—	—
Схема с циркуляцией водородсодержащего газа										
Л-35-11/300-95	85-180	1,1 (15,7)	10,1 (18,7)	33,4 (32,8)	32,3 (21,6)	18,7 (9,6)	3,7 (8,5)	—	0,7 (0,2)	1,3
Л-35-11/600	105-140	1,7 (25,9)	6,4 (11,7)	23,3 (22,8)	34,5 (23,0)	26,4 (13,4)	7,7 (3,2)	—	—	1,3

Таблица П3.2 — Характеристика углеводородных газов процесса гидроочистки дизельных топлив

Нефть	Концентрация водорода в свежем ВСГ газе, % об.	Состав углеводородного газа, % мас. (% об.)							Выход на сырье, % мас.	
		Водород	Метан	Этан	Пропан	Бутан	Пентан и выше	Сероводород		Плотность, кг/м ³
Газ из сепаратора низкого давления¹										
Малосернистая	85	7,2 (47,5)	40,2 (33,1)	22,2 (9,8)	7,0 (2,1)	6,6 (1,5)	2,7 (0,5)	14,1 (5,5)	0,589	0,3
Сернистая	73	4,0 (33,1)	36,3 (37,7)	37,5 (20,7)	11,1 (4,1)	2,9 (0,82)	1,5 (0,28)	6,7 (3,2)	0,74	0,6
Высокосернистая	90	2,5 (23,3)	38,4 (45,4)	19,2 (11,9)	13,6 (5,8)	2,0 (0,6)	1,0 (0,3)	23,3 (12,8)	0,84	0,67
Газ из стабилизационной колонны										
Малосернистая	85	— (0,6)	2,4 (5,4)	11,8 (14,1)	16,0 (13,1)	14,7 (9,1)	1,0 (0,5)	54,1 (57,2)	1,6	1,5
Сернистая	73	0,1 (2,5)	5,5 (14,1)	24,7 (33,7)	21,6 (20,1)	16,2 (11,4)	27,2 (12,5)	4,7 (5,7)	1,83	2,3
Высокосернистая	90	0,2 (4,1)	12,3 (29,2)	12,7 (16,2)	31,1 (7,9)	12,1 (14,7)	1,2 (0,8)	30,4 (27,1)	1,7	0,97

¹ Условия в сепараторе: температура 50 °С, давление 0,5 МПа.



КОНДРАШЕВА Наталья Константиновна

Доктор технических наук, профессор кафедры "Технология переработки нефти и газа" Уфимского государственного нефтяного технического университета, Заслуженный химик РБ. Специалист в области процессов глубокой переработки нефти и газа и производства высококачественных моторных топлив



КОНДРАШЕВ Дмитрий Олегович

Кандидат технических наук, магистр наук по научным исследованиям Эдинбургского университета, ведущий инженер монтажно-технологического отдела ГУП "Башгипронефтехим". Специалист в области процесса каталитического реформинга и производства высокооктановых автомобильных бензинов, а также технологических расчетов процессов переработки нефти и газа

Учебное издание

Кондрашева Наталья Константиновна
Кондрашев Дмитрий Олегович

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ
И ТЕОРИЯ
ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ**

Зав. редакцией	<i>И. Н. Гольянова</i>
Редактор	<i>Ф. И. Ларинбаева</i>
Корректор	<i>Р. М. Манаева</i>
Технический редактор	<i>М. В. Чепурнова</i>
Компьютерная вёрстка	<i>Т. П. Плитко</i>

Подписано в печать 16.05.2008. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Гарнитура Таймс. Ризограф.
Усл. печ. л. 6.16. Уч.-изд. л. 6.10. Тираж 300. Заказ .

ООО «Издательство научно-технической литературы “Монография”».
450075, г. Уфа, пр. Октября, 129/3.
Тел.: (347) 292-13-12. E-mail: monografiya@list.ru

Отпечатано в типографии Уфимского государственного
нефтяного технического университета.
450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.