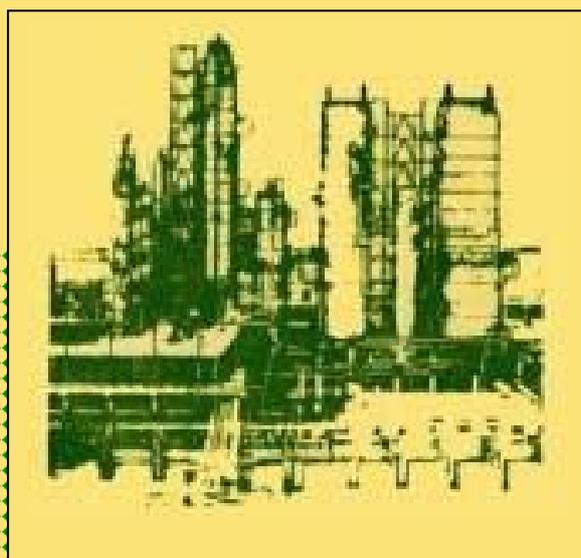


С.И.ХОРОШКО А.Н.ХОРОШКО

# **СБОРНИК ЗАДАЧ**

**ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**  
**НЕФТИ И ГАЗА**



**С.И.ХОРОШКО А.Н.ХОРОШКО**

# **СБОРНИК ЗАДАЧ**

## **ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**

### **НЕФТИ И ГАЗА**

Допущено Министерством  
народного образования БССР  
в качестве учебного пособия  
для учащихся  
средних специальных учебных  
заведений, обучающихся  
по специальности 2506  
“Переработка нефти и газа”  
и 2907 “Эксплуатация оборудования  
и систем газоснабжения”

Минск  
“Вышэйшая школа”  
1989

ББК 35.514 я 723

X82

УДК 665.6/7 + 662.761 (076.1)

**Р е ц е н з е н т ы:** кафедра химической технологии топлива Днепропетровской химикотехнологического института; преподаватель химических дисциплин Гродненского химикотехнологического техникума *Н.И.Ситкевич*

**Хорошко С.И., Хорошко А.Н.**

X 82 Сборник задач по химии и технологии нефти и газа Учеб. пособие для сред. спец. учеб. заведений. — Мн.: Выш. шк., 1989.

ISBN 5-339-00198-9.

Приведены задачи по курсам “Химия и технология нефти и газа” и “Природные и искусственные газы”, объясняющие процессы первичной и деструктивной переработки нефти и газа, теплообмена, горения, разделения неоднородных систем и др. Даны краткие обзоры методов расчета, а также справочные материалы, отражающие основные характеристики и параметры состояния газообразных и жидких углеводородов и нефтяных фракций.

Может служить справочным руководством для учащихся химикотехнологических специальностей, инженерно-технических работников нефтегазоперерабатывающих заводов.

2804020200 - 095

X ————— 61-89

M304 (03) - 89

ББК 35.514я723+35.513я72

ISBN 5-339-00198-9

©Издательство “Вышэйшая школа”, 1989

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Нефтеперерабатывающая промышленность является одной из ведущих отраслей народного хозяйства страны, обеспечивающей различных потребителей широким ассортиментом жидкого и газообразного топлива, смазочных материалов и другими специальными нефтепродуктами. В последние годы наметился определенный отход от экстенсивного вовлечения этого ценного сырья в переработку. В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 гг. и на период до 2000 г. подчеркивалась необходимость обеспечить дальнейшее углубление переработки нефти и существенно увеличить выработку моторных топлив, а также сырья для химической, нефтехимической и микробиологической промышленности. Немаловажным является также улучшение качества выпускаемых нефтепродуктов, их рациональное и экономное потребление, замена в ряде случаев более доступными газовыми смесями.

Решение этих важнейших задач требует глубоких знаний процессов переработки нефти и газа, их технологического оформления, выбора и расчетного обоснования оптимальных режимов работы.

Данное учебное пособие подготовлено в соответствии с действующими учебными программами курсов “Химия и технология нефти и газов”, “Природные и искусственные газы”. Оно призвано не только углубить теоретическое освоение предмета, но и дать представление о тех практических проблемах, с которыми приходится сталкиваться специалистам по переработке нефти и газа.

В сборнике рассмотрены методы расчета важнейших физико-химических характеристик нефти, нефтепродуктов и углеводородных газов. Даны методики составления материальных и тепловых балансов основных аппаратов, определения их геометрических размеров и параметров технологического режима.

Пособие состоит из шести глав. Каждая глава содержит наряду с задачами краткое теоретическое обоснование или обзор наиболее распространенных способов расчета, а также примеры, поясняющие методику решения, пользования графиками и номограммами.

Задачи, включенные в сборник, взяты из практики работы различных нефтеперерабатывающих заводов и могут быть использованы для групповых практических занятий, домашних заданий, самостоятельной подготовки. Расположены они в порядке возрастающей трудности.

Благодаря достаточно обширному справочному материалу, разнообразию примеров и задач пособие может оказаться полезным не только при изучении теоретического материала, но и при выполнении курсовых проектов по дисциплинам “Процессы и аппараты нефтегазопереработки”, “Химия и технология нефти и газа”, “Природные и искусственные газы”, а также при дипломном проектировании.

Ограниченный объем пособия не позволил привести методику расчетов всех многочисленных процессов и аппаратов, используемых в нефтепереработке. Основное внимание было уделено подробному изложению наиболее существенных элементов расчетов.

Авторы выражают благодарность рецензентам П.С.Раскиной, доценту кафедры химической технологии топлива Днепропетровского химико-технологического института, и Н.И.Ситкевич, преподавателю Гродненского химико-технологического техникума, за ценные замечания, способствовавшие улучшению содержания книги.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

## Предисловие

### **1. Расчет физико-химических свойств и состава нефти и нефтепродуктов**

1.1. Компонентный состав. Средняя температура кипения.  
Характеризующий фактор

Задачи

1.2. Плотность. Молярная масса

Задачи

1.3. давление насыщенных паров. Критические и приведенные  
параметры. Фугитивность

Задачи

1.4. Вязкость

Задачи

1.5. Тепловые свойства

Задачи

### **Глава 2. Расчет физико-химических свойств и состава углеводородных газов**

2.1. Особенности расчета физико-химических свойств газовых смесей.  
Плотность газов

Задачи

2.2. Критические и приведенные параметры газов. Вязкость газовых  
смесей

Задачи

2.3. Тепловые свойства газов

Задачи

2.4. Сжиженные углеводородные газы

Задачи

### **Глава 3. Расчет ректификационных колонн установок первичной переработки нефти**

3.1. Технологические параметры работы ректификационных колонн.  
Построение кривых однократного испарения

Задачи

3.2. Температурный режим ректификационных колонн

Задачи

3.3. Материальный и тепловой балансы ректификационной колонны

Задачи

3.4. Определение геометрических размеров ректификационных колонн

Задачи

### **Глава 4. Расчет реакционных устройств термических процессов**

4.1. Термический крекинг и висбрекинг тяжелого нефтяного сырья

Задачи

4.2. Коксование нефтяных остатков

Задачи

## **Глава 5. Расчет реакционных устройств каталитических процессов**

### **5.1. Каталитический крекинг нефтяного сырья**

Задачи

### **5.2. Каталитический риформинг бензиновых фракций**

Задачи

### **5.3. Гидрокрекинг и гидроочистка нефтяного дистиллятного сырья**

Задачи

## **Глава 6. Расчет основных аппаратов установок по производству нефтяных масел**

### **6.1. Селективная очистка масляных фракций**

Задачи

### **6.2. Депарафинизация рафинатов селективной очистки**

Задачи

### **6.3. Деасфальтизация нефтяных остатков**

Задачи

Приложения

Ответы на задачи

Л и т е р а т у р а

## Глава 1

# РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

## 1.1 КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ. СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ. ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЙ ФАКТОР

**Компонентный состав.** Нефть и нефтепродукты можно рассматривать как смесь, состоящую из  $n$  компонентов. Их число и свойства определяют физико-химическую характеристику смеси в целом. В практических расчетах состав многокомпонентной смеси выражается в долях или процентах. Соотношение между долями и процентами 1:100. В нефтепереработке принято обозначать доли, характеризующие состав жидкой смеси, буквой  $x$ , а состав газовой или паровой смеси – буквой  $y$ . Физический смысл величин при этом сохраняется.

Массовая доля  $x_i(y_i)$  компонента представляет собой отношение его массы  $m_i$  к массе смеси  $m$ :  $x_i = m_i/m$ .

Очевидно,  $\sum m_i = m$  и  $\sum x_i = 1$ .

**Пример 1.1** Смешали три масляных фракции в следующих количествах:  $m_1 = 81$  кг;  $m_2 = 135$  кг;  $m_3 = 54$  кг.

Определить массовую долю каждой фракции в смеси.

**Решение.** Найдем общую массу смеси:  $m = m_1 + m_2 + m_3 = 81 + 135 + 54 = 270$  кг.

Определим массовую долю каждой фракции:

$$x_1 = \frac{81}{270} = 0,3; \quad x_2 = \frac{135}{270} = 0,5; \quad x_3 = \frac{54}{270} = 0,2.$$

Молярная доля  $x'_i(y'_i)$  компонента выражается отношением числа молей  $N_i$  этого компонента к общему числу молей  $N$  смеси:  $x'_i = N_i / N$ .

Аналогично массовой доле  $\sum x'_i = 1$ .

Пересчет массового состава в молярный и обратный пересчет осуществляются по формулам:

$$x'_i = \frac{x_i / M_i}{\sum (x_i / M_i)}; \quad x_i = x'_i M_i / \sum x'_i M_i,$$

где  $M_i$  – молярная масса компонента, кг/моль.

**Пример 1.2** Пересчитать массовые доли фракций, найденные в примере 1.1, в молярные, если молярные массы (в килограммах на киломоль) компонентов равны:  $M_1 = 320$ ;  $M_2 = 360$ ;  $M_3 = 390$ .

**Решение.** Определим вначале сумму отношений массовых долей фракций к их молярным массам:

$$\frac{0,3}{320} + \frac{0,5}{360} + \frac{0,2}{390} = 2,84 \cdot 10^{-3}.$$

Находим молярные доли каждой фракции:

$$x'_1 = \frac{0,3/320}{2,84 \cdot 10^{-3}} = 0,33; \quad x'_2 = \frac{0,5/360}{2,84 \cdot 10^{-3}} = 0,49; \quad x'_3 = \frac{0,2/390}{2,84 \cdot 10^{-3}} = 0,18.$$

Для проверки правильности полученных результатов суммируем молярные доли:  $0,33+0,49+0,18=1$ .

Сумма равна единице, следовательно, пересчет выполнен верно.

Объемная доля  $x_{V_i}$  ( $y_{V_i}$ ) компонента есть отношение его объема  $V_i$  к объему всей смеси  $V$ :  $x_{V_i} = V_i / V$ .

Аналогично массовой и молярной долям  $\sum x_{V_i} = 1$ .

Для пересчета объемного состава в массовый и обратно необходимо знать плотность  $\rho_i$  каждого компонента:

$$x_{V_i} = \frac{x_i / \rho_i}{\sum (x_i / \rho_i)}; \quad x_i = x_{V_i} \rho_i / \sum x_{V_i} \rho_i.$$

Для жидкой смеси прямой пересчет объемных долей в молярные довольно сложен, поэтому лучше его проводить с помощью массовых долей. Для газовой смеси состав, выраженный объемными и молярными долями, одинаков.

**Пример 1.3** Газовая смесь получена из 95 м<sup>3</sup> пропана и 23 м<sup>3</sup> этана. Плотности пропана и этана равны 2,0037 кг/м<sup>3</sup> и 1,3560 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Выразить состав смеси в объемных и массовых долях.

**Решение.** Найдем общий объем смеси:  $V = 95 + 23 = 118 \text{ м}^3$ .

Объемная доля пропана  $x_{V_1} = 95/118 = 0,805$ , этана  $x_{V_2} = 23/118 = 0,195$ .

Массовые доли компонентов будут равны:

$$x_1 = \frac{0,805 \cdot 2,0037}{0,805 \cdot 2,0037 + 0,195 \cdot 1,3560} = 0,859;$$

$$x_2 = \frac{0,195 \cdot 1,3560}{0,805 \cdot 2,0037 + 0,195 \cdot 1,3560} = 0,141.$$

**Средняя температура кипения нефтяной фракции.** Любая нефтяная фракция (равно как и нефть) представляет собой сложную смесь углеводородов, выкипающих в некотором температурном интервале. Однако во многие расчетные формулы входит определенная температура, характеризующая кипение нефтепродукта. Поэтому в практике используется понятие средней температуры кипения нефтяной фракции. Существует несколько ее модификаций, но наиболее употребительной является средняя молярная  $t_{ср.м}$ , которая рассчитывается по формуле

$$t_{ср.м} = \frac{N_1 t_1 + N_2 t_2 + \dots + N_n t_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \sum x'_i t_i,$$

где  $t_i$  – среднеарифметическая температура кипения узких фракций, °С.

Приближенно среднюю температуру можно также определить как температуру 50 %-го отгона фракции по кривой истинных температур кипения (ИТК) или как среднее арифметическое начальной и конечной температур кипения.

**Характеризующий фактор.** Характеризующий фактор  $K$  является условной величиной, отражающей химическую природу и степень парафинистости нефтепродукта.

Характеризующий фактор определяется по формуле

$$K = \frac{1,216\sqrt[3]{T_{cp,m}}}{\rho_{15}^{15}}, \quad (1.1)$$

где  $T_{cp,m}$  – средняя молярная температура кипения, К;  $\rho_{15}^{15}$  – относительная плотность нефтепродукта (см. § 1.2).

Уравнение (1.1) достаточно точно для прямогонных нефтяных фракций; использование его для вторичных продуктов нефтепереработки, содержащих значительные количества ароматических и непредельных углеводородов, ограничено из-за значительной погрешности [1]. Средние значения характеризующего фактора следующие:

парафиновые нефтепродукты	12,5-13,0
нафтеноароматические	10-11
ароматизированные	10
продукты крекинга	10-11

Характеризующий фактор применяется в некоторых расчетах для повышения их точности.

## ЗАДАЧИ

1.1 Ароматический концентрат представляет собой смесь, состоящую из 120 кг бензола, 75 кг толуола и 25 кг этилбензола.

Найти массовый и молярный состав смеси.

1.2 Для приготовления пробы товарного бензина смешали в соотношении 1:1 по массам прямогонную бензиновую фракцию ( $M=113$  кг/кмоль,  $\rho=732$  кг/м<sup>3</sup>) и бензин каталитического риформинга ( $M=106$  кг/кмоль,  $\rho=791$  кг/м<sup>3</sup>).

Определить молярный и объемный состав полученной смеси.

1.3 Дана смесь двух нефтяных фракций. Объем первой фракции  $V_1=36$  м<sup>3</sup>, ее плотность  $\rho_1=802$  кг/м<sup>3</sup>, соответственно для второй фракции  $V_2=76,5$  м<sup>3</sup>,  $\rho_2=863$  кг/м<sup>3</sup>.

Найти массовую долю каждой фракции.

1.4 Массовое содержание изо-октана в эталонной смеси – 70%, н-гептана – 30%. Определить молярные доли компонентов.

1.5 Углеводородный газ, служащий бытовым топливом, имеет следующее массовое содержание углеводородов: этан – 2%, пропан – 76%, бутаны – 21%, пентаны – 1%.

Рассчитать молярное содержание компонентов в газовой смеси.

1.6 Природный газ Северного месторождения состоит из следующих компонентов (в объемных процентах):  $CH_4$  – 96,8;  $C_2H_6$  – 0,9;  $C_3H_8$  – 0,4;  $C_4H_{10}$  – 0,3;  $N_2$  – 1,0;  $O_2$  – 0,6.

Найти массовый состав смеси.

1.7 При каталитическом крекинге масляной фракции получены продукты:

	Массовое содержание, %	Молярная масса, кг/кмоль
Газ	11,2	32
Бензин	32,7	105
Легкий газойль	36,9	218
Тяжелый газойль	19,2	370

Определить молярные доли компонентов.

1.8 Дана смесь двух бензиновых фракций самотлорской нефти, имеющих следующие характеристики:

	Молярная масса, кг/кмоль	Массовое содержание, %
Фракция 105-120°C	103	30
Фракция 120-140°C	112	70

Найти среднюю молярную температуру кипения смеси.

1.9 Определить молярную температуру кипения масляного погона, если известен его состав:

	Молярная доля
Фракция 420-436°C	0,45
Фракция 436-454°C	0,30
Фракция 454-470°C	0,25

1.10 Имеется смесь двух нефтяных фракций:

	Молярная масса, кг/кмоль	Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Молярная доля
Фракция 180-210°C	168	806	0,34
Фракция 210-230°C	182	833	0,66

Найти объемный состав и среднюю молярную температуру кипения смеси.

## 1.2 ПЛОТНОСТЬ. МОЛЯРНАЯ МАССА

**Плотность.** Для нефти или нефтепродукта плотность является важнейшей физической величиной, определяемой отношением массы вещества к его объему. В качестве единица плотности в СИ применяют килограмм на кубический метр (кг/м<sup>3</sup>) и дольные единицы. На практике чаще используют относительную плотность. Относительная плотность жидкого нефтепродукта – это безразмерная величина, представляющая собой отношение его истинной плотности к плотности дистиллированной воды, взятых при определенных температурах. При этом относительная плотность обозначается символом  $\rho_{t_1}^{t_2}$ , где  $t_1$  – температура воды, °С (К),  $t_2$  – температура нефтепродукта, °С (К). В Советском Союзе стандартными приняты температуры: для воды 4°C, для нефтепродукта 20°C ( $\rho_4^{20}$ ). В

США, Англии и некоторых других странах стандартные температуры для нефтепродукта и воды одинаковы –  $15,6^{\circ}\text{C}$  ( $\rho_{15}^{15}$ ).

Известно, что плотность уменьшается с ростом температуры. Для большинства нефтей и нефтяных фракций эта зависимость носит линейный характер и определяется формулой Д.И.Менделеева.

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20),$$

где  $\rho_4^t$  – относительная плотность при температуре  $t$ ;  $\rho_4^{20}$  – относительная плотность при  $20^{\circ}\text{C}$ ;  $\alpha$  – средняя температурная поправка относительной плотности на один градус.

Значения температурной поправки даны в прил.1

Формула Д.И.Менделеева применима в сравнительно узком интервале температур от  $0$  до  $50^{\circ}\text{C}$  для нефтепродуктов, содержащих относительно небольшие количества твердых парафинов и ароматических углеводородов. Плотность жидких нефтепродуктов при высоких температурах можно определить по графику (рис.1.1) и номограммам (прил.2 и 3). Указанные номограммы дают хорошие результаты при давлении до  $1,5$  МПа.

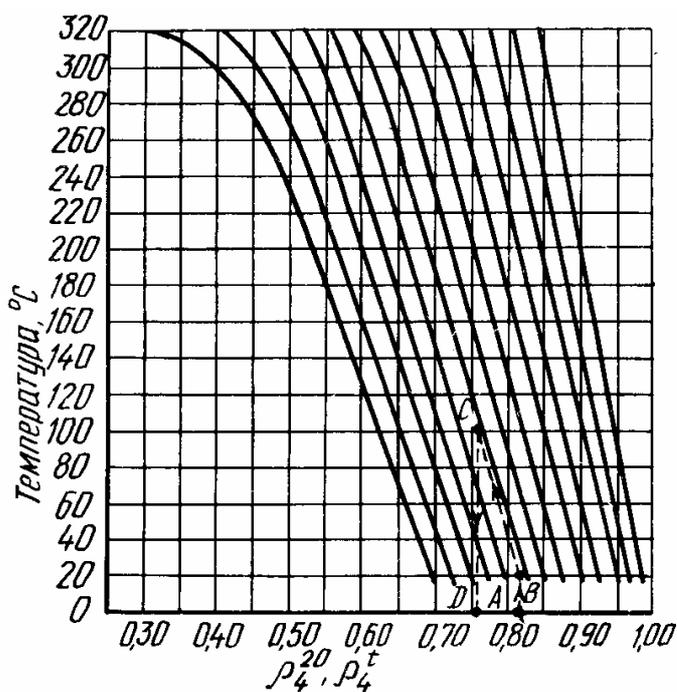


Рисунок 1.1 – Зависимость относительной плотности жидких нефтепродуктов от температуры

**Пример 1.4** Определить относительную плотность жидкой нефтяной фракции при  $100^{\circ}\text{C}$ , если ее  $\rho_4^{20} = 0,811$ .

Решение. Воспользуемся графиком (см. рис.1.1), который позволяет по известной плотности найти любую другую. На оси абсцисс отложим значение плотности  $0,811$ . Из полученной точки  $A$  восставим перпендикуляр до пересечения с горизонтальной линией, соответствующей температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , при которой определена заданная плотность (точка  $B$ ). Из точки  $B$  параллельно ближайшей наклонной кривой проводим линию до пересечения с горизонтальной линией, соответствующей искомой температуре (точка  $C$ ). Опустив из точки  $C$  перпендикуляр на ось абсцисс (точка  $D$ ), находим требуемую плотность  $\rho_4^{120} = 0,755$ .

В некоторые формулы, применяемые в практических расчетах нефтезаводских процессов, входит значение плотности  $\rho_{15}^{15}$ . Пересчитать ее можно следующим образом:

$$\rho_4^{20} = \rho_{15}^{15} - 5\alpha. \quad (1.2)$$

Плотность является аддитивным свойством, поэтому при смешении различных нефтепродуктов смеси может быть легко определена. В зависимости от способа выражения состава смеси для расчета применяются следующие уравнения:

по заданным массам компонентов

$$\rho_{см} = \frac{m}{\sum(m_i / \rho_i)};$$

по массовым долям

$$\rho_{см} = \frac{1}{\sum(x_i / \rho_i)};$$

по объемным долям

$$\rho_{см} = \sum x_{V_i} \rho_i.$$

Если состав выражен в молярных долях, их следует вначале пересчитать в массовые доли и затем определить плотность смеси.

**Молярная масса.** В СИ необходимо четко различать безразмерную величину – молярную массу  $M$  с единицей СИ – килограмм на моль (кг/моль) и дольными единицами. Численные значения относительной молекулярной массы и молярной массы, выраженной в граммах на моль (килограммах на киломоль), совпадают. В нефтезаводских расчетах обычно используют единицу измерения молярной массы килограмм на киломоль (кг/кмоль).

Для нефти, нефтяных фракций и нефтепродуктов под понятием "молярная масса" подразумевается ее среднее значение, которое находится экспериментально или расчетом по эмпирическим зависимостям.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций молярная масса растет. Эта закономерность лежит в основе формулы Б.М.Воинова [2, 3] для определения молярной массы  $M$  нефтяной фракции.

Для парафиновых углеводородов и узких бензиновых фракций она записывается в виде

$$M = 60 + 0,3t_{ср.м} + 0,001t_{ср.м}^2$$

или

$$M = 52,63 - 0,246T_{ср.м} + 0,001T_{ср.м}^2.$$

Более точные результаты дает эта формула с учетом характеризующего фактора  $K$ :

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

или

$$M = (40,28K - 411,6) + (2,0977 - 0,208K)T_{ср.м} + (0,0003K - 0,00245)T_{ср.м}^2 \quad (1.3)$$

По формуле (1.3) можно определить молярную массу фракций, кипящих до 350°C со средней относительной ошибкой 5%.

**Пример 1.5** В качестве сырья каталитического риформинга для получения ксиолов используется узкая бензиновая фракция 120-140°C плотность  $\rho_4^{20} = 0,7513$ . Известно содержание (в молярных долях) в сырье 5-градусных фракций: 120-125°C – 0,20; 125-130°C – 0,24; 130-135°C – 0,30; 135-140°C – 0,26.

Найти среднюю молярную массу сырья.

**Решение.** Вначале определим средние арифметические температуры кипения 5-градусных фракций:

$$t_1 = \frac{120+125}{2} = 122,5^\circ C; \quad t_2 = \frac{120+130}{2} = 127,5^\circ C; \quad t_3 = 132,5^\circ C; \\ t_4 = 137,5^\circ C.$$

Найдем среднюю молярную температуру кипения сырья:

$$t_{ср.м} = \sum x_i' t_i = 0,20 \cdot 122,5 + 0,24 \cdot 127,5 + 0,30 \cdot 132,5 + 0,26 \cdot 137,5 = 130,6^\circ C.$$

Пересчитаем  $\rho_4^{20}$  на  $\rho_{15}^{15}$  (формула 1.2):

$$\rho_{15}^{15} = 0,7513 + 5 \cdot 0,000831 = 0,7554.$$

Используя формулу (1.1), определим характеризующий фактор:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{130,6 + 273}}{0,7554} = 11,9.$$

Теперь можно подсчитать среднюю молярную массу сырья по формуле (1.3):

$$M = (7 \cdot 11,9 - 21,5)(0,76 - 0,04 \cdot 11,9)130,6 + (0,0003 \cdot 11,9 - 0,00245)(130,6)^2 = \\ = 117,99 \approx 118 \text{ кг / кмоль}.$$

Зависимость между молярной массой и плотностью выражает формула Крэга:

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

Молярную массу смеси рассчитывают по правилу аддитивности исходя из известного состава и молярных масс компонентов,

$$M = \sum M_i x_i', \quad M = \frac{1}{\sum (x_i' / M_i)}.$$

**Пример 1.6** Смешали 27 кг масляной фракции I ( $\rho_4^{20} = 0,8647$ ) и 63 кг масляной фракции II ( $\rho_4^{20} = 0,8795$ ). Определить молярную массу смеси.

**Решение.** Найдем плотность  $\rho_{15}^{15}$  для фракции I:

$$\rho_{15}^{15} = 0,8647 + 5 \cdot 0,000686 = 0,8681,$$

для фракции II

$$\rho_{15}^{15} = 0,8795 + 5 \cdot 0,00067 = 0,8829.$$

По формуле (1.4) определим молярную массу каждой фракции:

$$M_1 = \frac{44,29 \cdot 0,8681}{1,03 - 0,8681} = 237,5 \text{ кг / кмоль}; \quad M_2 = \frac{44,29 \cdot 0,8829}{1,03 - 0,8829} = 265,8 \text{ кг / кмоль}.$$

Зная количество фракций, определим их массовые доли:

$$x_1 = \frac{27}{27 + 63} = 0,3; \quad x_2 = \frac{63}{27 + 63} = 0,7.$$

Молярная масса смеси

$$M = \frac{1}{\frac{0,3}{237,5} + \frac{0,7}{265,8}} = 256,6 \text{ кг} / \text{кмоль}.$$

## ЗАДАЧИ

1.11 Нефть находится в резервуаре при температуре 12°C. Определить ее плотность (относительную) в данных условиях, если  $\rho_4^{20} = 0,8675$ .

1.12 При перекачке нефти по нефтепроводу ее температура изменяется от 8 до 15°C. Найти относительную плотность нефти в начальной и конечной точках транспортировки, если ее  $\rho_4^{20} = 0,851$ .

1.13 Нефть закачали в резервуар при температуре 15°C; плотность, определенная нефтенденсиметром, составила 0,845. На следующий день температура нефти поднялась до 25°C. Определить ее плотность при этой температуре.

1.14 Дизельная фракция 180-230°C на выходе из холодильника атмосферно-вакуумной трубчатки (установка АВТ) имеет температуру 30°C. Найти ее относительную плотность при этой температуре, если  $\rho_4^{20} = 0,8364$ .

1.15 Самотлорская нефть имеет плотность при 20°C 852,5 кг/м<sup>3</sup>. Определить ее относительную плотность  $\rho_{15}^{15}$ .

1.16 Плотность керосинового дистиллята (фракция 120-230°C) при температуре 27°C равна 805 кг/м<sup>3</sup>. Найти  $\rho_{15}^{15}$ .

1.17 Бензиновая фракция ( $\rho_4^{20} = 0,7486$ ) нагревается в теплообменнике от 30 до 52°C. Определить изменение относительной плотности этой фракции.

1.18 В топливный бак автомобиля залили при температуре 5°C 30 л бензина А-76 ( $\rho_4^{20} = 0,7650$ ). Определить массу заправленного в этих условиях бензина.

1.19 Средняя молярная температура кипения легкой нефтяной фракции равна 97°C, характеризующий фактор – 12,3. Определить ее относительную плотность  $\rho_4^{20}$ .

1.20 Температура 50%-го отгона нефтепродукта равна 145°C. Найти его  $\rho_{15}^{15}$ , если  $K=11,3$ .

1.21 Мазут выходит из колонны К-2 атмосферной трубчатки (установка АТ) с температурой 330°C. Определить его плотность при этой температуре, если известны  $\rho_4^{20} = 0,961$  и  $K=10,1$ .

1.22 Дизельная фракция ( $\rho_4^{20} = 0,845$ ,  $K=11,3$ ) нагревается в промежуточном теплообменнике до 210°C. Найти ее плотность при этой температуре.

1.23 Для проведения испытаний приготовили пробу бензина, состоящего из 5 кг прямогонной бензиновой фракции ( $\rho_4^{20} = 0,769$ ) и 15 кг бензина каталитического крекинга ( $\rho_4^{20} = 0,7623$ ). Определить относительную плотность ( $\rho_4^{20}$ ) полученной смеси.

1.24 Для получения товарного масла смешивают две масляные фракции в соотношении 1:3 (по объему). Их относительные плотности ( $\rho_4^{20}$ ) равны соответственно 0,8793 и 0,8576. Найти  $\rho_4^{20}$  смеси.

1.25 Найти молярные массы прямогонных бензиновых фракций, если их средние температуры кипения  $t_{ср.м}$  равны 115°C и 132°C.

1.26 Компонент дизельного топлива имеет среднюю молярную температуру кипения 274°C, его характеризующий фактор 10,8. Рассчитать молярную массу компонента.

1.27 Бензин-растворитель БР-1 "Галоша" характеризуется  $t_{ср.м}=97^\circ\text{C}$  и  $K=12,5$ . Какова его молярная масса?

1.28 Плотность авиакеросина при 20°C составляет 776 кг/м<sup>3</sup>. Определить его среднюю молярную массу.

1.29 Для летнего дизельного топлива  $\rho_4^{20} = 0,8546$ . Какова его молярная масса?

1.30 Эталонная смесь приготовлена из изо-октана и н-гептана, взятых в отношении 9:1 по массам. Найти среднюю молярную массу смеси.

1.31 Проба товарного бензина состоит из следующих компонентов:

	Число молей	Молярная масса, кг/кмоль
Прямогонная фракция	21	108
Бензин каталитического крекинга	46	131
Алкилат	33	119

Определить среднюю молярную массу бензина.

### 1.3 ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ. КРИТИЧЕСКИЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ. ФУГИТИВНОСТЬ

**Давление насыщенных паров.** Под давление насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами, находящимися над жидкостью в условиях равновесия при определенной температуре. При проведении практических расчетов исходя из допущения, что при испарении узкой нефтяной фракции состав паровой и жидкой фаз существенно не меняется, т.е. давление насыщенных паров зависит только от температуры. На этом базируются различные формулы [1], из которых чаще других используется формула Ашворта

$$\lg(\rho_{н_i} - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68f(T)}{f(T_0)}, \quad (1.5)$$

где  $\rho_{н_i}$  – давление насыщенных паров при температуре  $T$ , Па;  $T_0$  – средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, К.

Функция температур  $f(T)$  и  $f(T_0)$  выражается уравнением

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

Значения функции при различных температурах даны в прил.4.

Формула Ашворта дает достаточно хорошие результаты, однако применима только при атмосферном давлении.

**Пример 1.7** Определить давление насыщенных паров узкой бензиновой фракции при 150°C, если средняя температура кипения этой фракции составляет 95°C.

**Решение.** Для подсчета давления насыщенных паров воспользуемся формулой Ашворта (1.5).

Определим вначале по прил.4 значение функции  $f(T)$  и  $f(T_0)$  для температур 150°C и 95°C, причем для температуры 95°C с помощью интерполяции:  $f(T)=4,48$  и  $f(T_0)=5,73$ .

Найденные значения подставляем в формулу (1.5):

$$\lg(\rho_{ni} - 3158) = 76715 - \frac{2,68 \cdot 4,48}{5,73} = 5,576; \quad \lg(\rho_{ni} - 3158) = 5,576.$$

По таблицам антилогарифмов или с помощью микрокалькулятора определяем:

$$\rho_{ni} - 3158 = 376704; \quad \rho_{ni} - 3158 = 376704 + 3158 = 379862 \text{ Па}.$$

При необходимости пересчета давления насыщенных паров с одной температуры на другую или средней температуры кипения нефтепродукта при изменении давления используют номограммы (прил.5, 6). Номограмма прил.5 известна также как график Кокса, применимый для узких нефтяных фракций.

**Пример 1.8** Средняя температура кипения узкой бензиновой фракции при атмосферном давлении ( $\approx 1 \cdot 10^5$  Па) составляет 127°C. Найти ее температуру кипения при давлении  $2 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** На графике Кокса (прил. 5) находим точку с координатами  $10^5$  Па и 127°C (400 К). Из найденной точки проводим равноудаленную от двух соседних лучей прямую до пересечения с вертикалью, соответствующей давлению  $2 \cdot 10^5$  Па. Из полученной точки проводим горизонталь, параллельную оси абсцисс, до пересечения с осью ординат, на которой получим точку, соответствующую температуре 151°C (424 К). Эта температура и является температурой кипения фракции при давлении  $2 \cdot 10^5$  Па.

**Пример 1.9** При вакуумной разгонке нефтяного остатка в стандартном аппарате АРН-2 при давлении 133,3 Па была получена фракция 196-213°C. Каковы пределы выкипания этой фракции при атмосферном давлении?

**Решение.** Воспользуемся номограммой прил. 6. На правой шкале отметим остаточное давление 133,3 Па (1 мм рт.ст.), на левой – температуры начала и конца кипения фракции при данном давлении. Тогда на средней шкале получим точки, соответствующие температурам кипения при атмосферном давлении: 400°C и 420°C.

Таким образом, искомая фракция выкипает в пределах 400-420°C при атмосферном давлении.

**Критические и приведенные параметры.** При определенных значениях температуры и давления двухфазная система (жидкость – пар) может переходить в однофазную (пар), которая характеризует критическое состояние вещества. Температуру и давление, соответствующие этому состоянию, называют критическими. Для многих индивидуальных углеводородов они известны и приведены в различных литературных источниках [4, 5].

Приближенно критические параметры нефтяных фракций определяют с помощью графика (рис.1.2) по известным молярным массам, средним температурам кипения и относительной плотности.

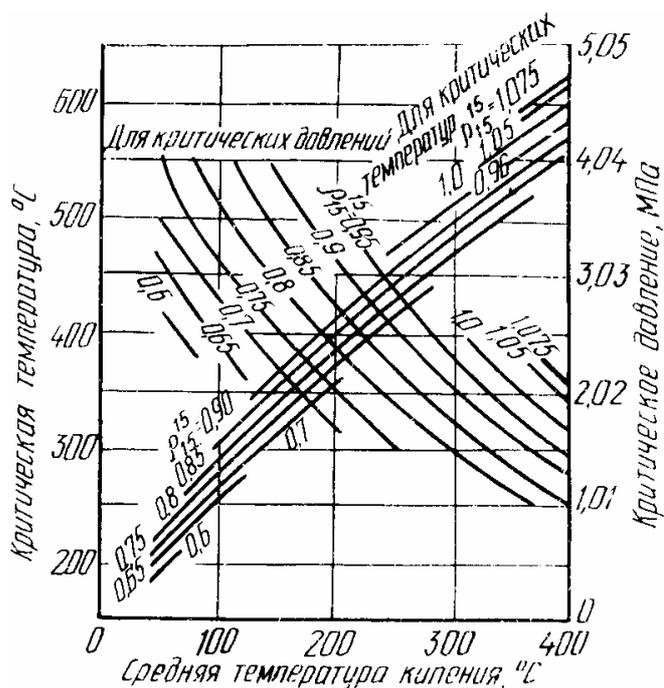


Рисунок 1.2 – График для определения критических температур и давлений нефтепродуктов разной плотности

Более точно критическую температуру  $T_{кр}$  (в кельвинах) и давление  $\rho_{кр}$  (в паскалях) можно найти по уравнениям:

$$T_{кр} = 355 + 0,97a + 0,00049a^2; \quad (1.6)$$

$$\rho_{кр} = k_p \frac{T_{кр} \cdot 10^5}{M}. \quad (1.7)$$

Константы  $a$  и  $k_p$ , входящие в уравнения (1.6) и 1.7), рассчитываются по формулам:

$$a = (1,8T_{ср.м} - 359)\rho_{15}^{15};$$

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

где  $t_{10}$ ,  $t_{70}$  – температуры отгона 10 и 70% нефтепродукта по ГОСТ 2177-82, °С.

Константа  $k_p$  имеет численные значения для парафиновых углеводородов 5,0-5,3; нафтеновых 6,0; ароматических 6,5-7,0; нефтепродуктов прямой перегонки 6,3-6,4 [2].

При определении константы  $a$  вместо средней молярной температуры кипения нефтяной фракции приближенно можно взять температуру ее 5%-го отгона. Последняя также входит в упрощенную формулу подсчета критической температуры [1]:

$$T_{кр} = 1,05T_{ср} + 146.$$

При расчете тепловых и некоторых других свойств нефтепродуктов применяют так называемые приведенные температуру и давление.

Приведенная температура ( $T_{np}$ ) представляет отношение температуры нефтепродукта ( $T$ , К) в заданных условиях его критической температуре ( $T_{кр}$ , К):

$$T_{np} = T/T_{кр}. \quad (1.8)$$

Приведенное давление ( $\rho_{np}$ ) – это отношение давления в системе ( $\rho$ , Па), в которой находится нефтепродукт, к его критическому давлению ( $\rho_{кр}$ , Па):

$$\rho_{np} = \rho/\rho_{кр}. \quad (1.9)$$

**Пример 1.10** Керосиновый дистиллят самотлорской нефти имеет фракционный состав: 10% - 132°C, 50% - 180°C, 70% - 203°C. Его плотность  $\rho_4^{20} = 0,7945$ , молярная масса  $M=156$  кг/кмоль. Рассчитать критическую температуру и давление дистиллята.

**Решение.** Критическую температуру находим по формуле (1.6), предварительно подсчитав  $\rho_{15}^{15}$  и константу  $a$ .

$$\rho_{15}^{15} = 0,7945 + 5 \cdot 0,000778 = 0,7984.$$

Примем вместо  $T_{ср.м}$  температуру 50%-го отгона, выразив ее в кельвинах. Тогда  $a=(1,8 \cdot 453 - 359)0,7984=364,4$  и  $T_{кр}=355+0,97 \cdot 364,4 \cdot 0,00049 \cdot 364,4^2=643,4$  К. Критическое давление найдем по формуле (1.7), определив вначале константу  $k_p$ .

$$k_p = 5,53 + 0,855 \frac{203 - 132}{60} = 6,54;$$

$$p_{кр} = \frac{6,54 \cdot 643,4 \cdot 10^5}{156} = 2697331 \text{ Па} \approx 2,4 \text{ МПа}.$$

**Пример 1.11** Определив приведенные температуру и давление для бензиновой фракции ( $\rho_{15}^{15} = 0,75$ ;  $t_{ср.м}=100^\circ\text{C}$ ) при 150°C и 2МПа.

**Решение.** Найдем вначале по графику (см. рис.1.2) критические параметры бензиновой фракции

$$t_{кр}=275^\circ\text{C}; p_{кр}=3,16 \text{ МПа}.$$

По формулам (1.8) и (1.9) определим приведенные параметры:

$$T_{np} = \frac{150 + 273}{275 + 273} = 0,77; \quad p_{np} = \frac{2}{3,16} = 0,63.$$

**Фугитивность.** Нефтепродукты и их пары не всегда являются идеальными системами. При невысоких давлениях и повышенных температурах они подчиняются законам Рауля и Дальтона

$$p_{n_i} x_i' = p y_i' \quad \text{или} \quad \frac{y_i'}{x_i'} = \frac{p_{n_i}}{p} = k_i, \quad (1.10)$$

где  $x_i', y_i'$  – молярная доля  $i$ -го компонента в жидкой и паровой фазе;  $p_{n_i}$  – давление насыщенных паров  $i$ -го компонента, Па;  $p$  – общее давление в системе, Па;  $k_i$  – константа фазового равновесия.

Большие давления и низкие температуры вызывают более или менее значительное отклонение от идеального состояния, и в расчетные формулы необходимо вводить поправки. В этих случаях выражение для константы фазового равновесия (1.10) можно записать в виде

$$k_i = f_i^{жс} / f_i^n \quad \text{или} \quad f_i^{жс} x_i' = f_i^n y_i'.$$

Здесь величины  $f_i^{ж}$  и  $f_i^n$  представляют собой фугитивность жидкости и ее паров. Фугитивность измеряется в тех же единицах, что и давление, и заменяет его в уравнениях идеального состояния. Это позволяет использовать последние для реальных газов и жидкостей.

В общем случае фугитивность является функцией приведенных температуры и давления. Для практических целей фугитивность находят по графикам [1, 2, 6, 7], один из которых приведен на рис.1.3.

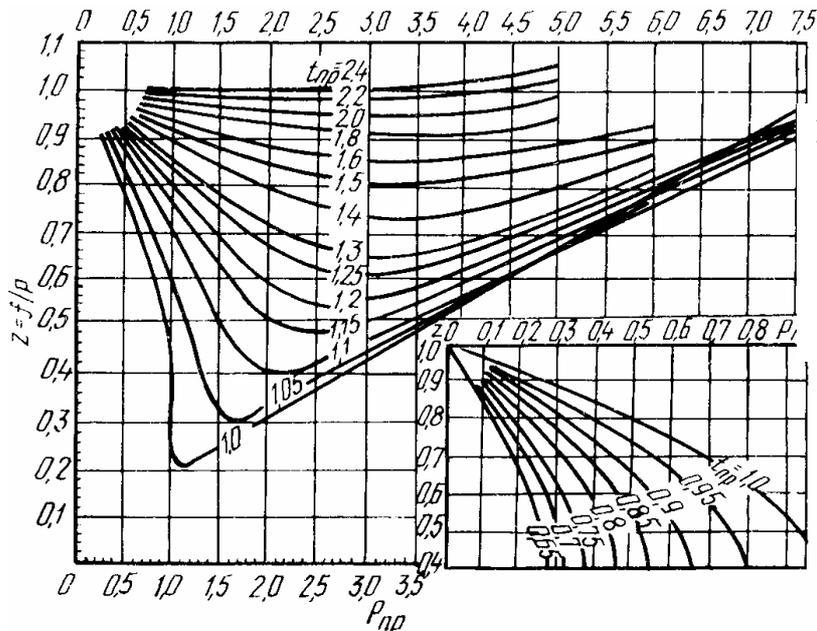


Рисунок 1.3 – График для определения коэффициента фугитивности (сжимаемости) нефтепродуктов

Ось ординат этого графика представляет собой отношение фугитивности к реальному давлению:

$$z=f/p. \quad (1.11)$$

Безразмерная величина  $z$  носит название коэффициента фугитивности. Иногда его называют коэффициентом сжимаемости [7]. Хотя коэффициент сжимаемости имеет несколько иной физический смысл, при проведении приближенных расчетов можно допустить равенство названных коэффициентов.

**Пример 1.12** Найти фугитивность фракции 62-85°C при 220°C и 2,5 МПа. Критические параметры  $t_{кр}=247^\circ\text{C}$  и  $p_{кр}=3,56\text{МПа}$ .

**Решение.** Определим приведенные температуру и давление:

$$T_{пр} = \frac{220 + 273}{247 + 273} = 0,95; \quad p_{пр} = \frac{2,5}{3,56} = 0,7.$$

По графику (см. рис.1.3) находим коэффициент сжимаемости  $z=0,57$ . По формуле (1.11) фугитивность равна  $f=zp=1,43\text{ МПа}$ .

**Пример 1.13** Определить константу фазового равновесия  $k$  для  $n$ -пентана при 115°C и 1,2 МПа. Его критические параметры:  $t_{кр}=0,57 \cdot 2,5=3,34\text{ МПа}$ .

**Решение.** Найдем фугитивность для паровой фазы  $n$ -пентана. Приведенные параметры

$$T_{пр} = \frac{115 + 273}{197,2 + 273} = 0,82; \quad p_{пр} = \frac{1,2}{3,34} = 0,36.$$

По графику (см. рис.1.3) определим  $z=0,76$  и  $f^v=0,76 \cdot 1,2=0,91\text{ МПа}$ .

Жидкая фаза находится при той же температуре, но под давлением собственных насыщенных паров  $p_n$ , которое определим по графику Кокса (прил.5):  $p_n=0,8$  МПа. Приведенное давление в этом случае

$$p_{np} = \frac{p_n}{p_{кр}} = \frac{0,8}{3,34} = 0,24.$$

Коэффициент сжимаемости для жидкой фазы (см. рис.1.3)  $z=0,81$ , фугитивность жидкой фазы  $f^{жс}=0,81 \cdot 0,8=0,65$  МПа. Константа фазового равновесия определится как отношение фугитивностей

$$k = \frac{f^{жс}}{f^n} = \frac{0,65}{0,91} = 0,24.$$

Кроме рассмотренного способа, константу фазового равновесия можно находить по номограммам (прил.7, 8).

## ЗАДАЧИ

1.32 Сырье каталитического риформинга имеет температурные пределы выкипания 120-140°C. Найти давление его насыщенных паров при 240°C.

1.33 Бензин-растворитель БР-1 имеет среднюю температуру кипения 98°C. Каково давление его насыщенных паров при 25°C?

1.34 В соответствии с нормами давление насыщенных паров товарного бензина АИ-93 при 38°C равно 66 660 Па. Каким будет это давление при 25°C?

1.35 Давление насыщенных паров нефтяной фракции при 20°C составляет 4950 Па. Каким оно станет, если фракцию нагреть до 62°C?

1.36 Температура отбора бокового масляного погона вакуумной колонны составляет 275°C при остаточном давлении 5333 Па. Какая температура будет соответствовать атмосферному давлению?

1.37 Определить критические температуру и давление бензиновой фракции лугинецкой нефти, если известны ее плотность  $\rho_4^{20} = 0,7485$  и фракционный состав: 10% - 55°C; 50% - 108°C и 70% - 129°C.

1.38 Найти приведенные температуру и давление масляной фракции при 400°C и 15 МПа. Характеристика фракции:  $t_{ср.м}=410^\circ\text{C}$ ,  $\rho_4^{20} = 0,8711$ ,  $M=315\text{кг/кмоль}$ , константа  $k_p=6,4$ .

1.39 Определить фугитивность паров узкой бензиновой фракции при 240°C и 2,1 МПа, если ее критические параметры  $t_{кр}=269^\circ\text{C}$  и  $p_{кр}=2,75$  МПа.

1.40 Узкая бензиновая фракция характеризуется следующими показателями:  $t_{ср.м}=130^\circ\text{C}$ ,  $\rho_4^{20} = 0,7538$ ,  $M=114$  кг/моль,  $k_p=6,3$ . Определить фугитивность ее жидкой и паровой фаз при  $t=220^\circ\text{C}$  и  $p=1,6$  МПа.

1.41 Критическая температура н-бутана равна 152°C, критическое давление – 3,5 МПа. Найти фугитивность его паров при 200°C и 4 МПа.

1.42 Используя графики (см. рис.2.2, 2.3), определить константу фазового равновесия *n*-гептана при 190°C и 1,1 МПа.

1.43 Сверху отбензинивающей колонны ( $t=120^{\circ}\text{C}$ ,  $p=0,5$  МПа) отбирается головная бензиновая фракция, средняя молярная температура кипения которой равна  $92^{\circ}\text{C}$ . Найти константу фазового равновесия бензина, если его критические температура и давление составляют  $252^{\circ}\text{C}$  и  $2,9$  МПа.

## 1.4 ВЯЗКОСТЬ

**Вязкость жидкости.** Это свойство оказывать сопротивление движению. В нефтепереработке различают динамическую, кинематическую и условную вязкость.

Динамическая вязкость  $\mu$  характеризует внутреннее трение жидкости и входит в известное уравнение Ньютона [8]. Единица измерения динамической вязкости в СИ – паскаль на секунду (Па·с). В технологических расчетах чаще используется кинематическая вязкость  $\nu$ , представляющая собой отношение динамической вязкости к плотности при одной и той же температуре:  $\nu=\mu/\rho$ . Единицей кинематической вязкости в СИ является квадратный метр на секунду ( $\text{м}^2/\text{с}$ ). Дольная единица квадратный миллиметр на секунду ( $\text{мм}^2/\text{с}$ ) соответствует одному сантистоксу. Для характеристики вязких нефтепродуктов иногда применяют условную вязкость (ВУ). Она выражается отношением времени истечения 200 мл нефтепродукта из стандартного вискозиметра при температуре испытания к времени истечения такого же количества дистиллированной воды при  $20^{\circ}\text{C}$ . Условная вязкость измеряется в градусах ВУ –  $^{\circ}\text{ВУ}$ . Пересчет условной вязкости к кинематическую осуществляют по прил.7.

Вязкость нефти и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. При необходимости вязкость несложно пересчитать с одной температуры на другую с помощью номограммы (прил.10). Номограмма дает возможность по двум известным величинам вязкости при любых температурах методом интер- или экстраполяции найти вязкость того же нефтепродукта для заданной температуры.

**Пример 1.14** Условная вязкость масляной фракции при  $100$  и  $50^{\circ}\text{C}$  равна соответственно  $2,6$  и  $20^{\circ}\text{ВУ}$ . Найти ее условную вязкость при  $70^{\circ}\text{C}$ .

**Решение.** Для нахождения неизвестной вязкости воспользуемся номограммой (прил.10). На координатной сетке номограммы обозначим две точки с координатами  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $2,6^{\circ}\text{ВУ}$  и  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{ВУ}$ . Через найденные точки  $A$  и  $B$  проведем прямую. Отметим точку  $C$ , где прямая пересечет вертикаль, соответствующую  $70^{\circ}\text{C}$ . Проецируя точку  $C$  на ось ординат, получим значение условной вязкости при  $70^{\circ}\text{C}$ :  $\text{ВУ}_{70}=7,1$ .

Качество масел зависит от степени изменения вязкости с повышением температуры. Оценка вязкостно-температурных свойств производится по показателю, который называют *индексом вязкости* – ИВ. Индекс вязко-

сти определяется по номограмме (прил.11) по известным значениям кинематической вязкости при двух температурах (обычно 50 и 100°С). С улучшением качества масла его индекс вязкости возрастает.

**Пример 1.15** Вязкость моторного масла при 100°С составляет 10,5 мм<sup>2</sup>/с, а при 50°С – 59 мм<sup>2</sup>/с. Определить индекс вязкости масла.

**Решение.** На ординатных осях вязкости и температуры отметим точки, соответствующие величинам  $\nu_{50}=10,5$  мм<sup>2</sup>/с и  $t=100$ °С, и проведем через них прямую линию. Вторую линию проведем через две другие точки:  $\nu_{50}=59$  мм<sup>2</sup>/с и  $t=50$ °С. Точка пересечения двух прямых будет находиться на кривой, обозначенной 100. Следовательно, индекс вязкости масла равен 100 (ИВ=100).

С повышением давления вязкость нефтепродуктов возрастает, хотя и не столь значительно, как с ростом температуры. Для расчетов можно принять, что до 4 МПа вязкость нефтепродуктов не зависит от давления.

Вязкость смесей жидкостей не может быть определена по правилу аддитивности, поэтому при смешении двух или более нефтепродуктов вязкость полученной смеси целесообразно определять экспериментально. Однако для приближенной оценки иногда пользуются эмпирическими формулами или номограммами, разработанными на их основе [1, 2, 6]. Наиболее часто применяют номограмму (прил. 12), которая позволяет определить вязкость смеси двух нефтепродуктов, взятых в известных соотношениях, или, наоборот, найти соотношение компонентов для получения продукта заданной вязкости. На номограмме для удобства отложены значения вязкости в квадратных миллиметрах на секунду (мм<sup>2</sup>/с) и °ВУ, причем правая ось ординат предназначена для менее вязкого компонента *A*, левая – для более вязкого компонента *B*. Следует иметь в виду, что надежность результатов возрастает при работе со смесями, приготовленными из близких по вязкостным свойствам компонентов.

**Пример 1.16** Смесь составлена из компонентов *A* ( $\nu_{50}=12,5$  мм<sup>2</sup>/с) и *B* ( $\nu_{50}=60$  мм<sup>2</sup>/с). Определить: а) вязкость смеси, состоящей из 40% компонента *A* и 60% компонента *B* ( по объему); б) соотношение в смеси компонентов *A* и *B*, при котором кинематическая вязкость  $\nu_{50}=39$  мм<sup>2</sup>/с.

**Решение.** На координатных осях номограммы (прил. 12), соответствующих 100% компонента *A* и 100% компонента *B*, отложим значения вязкости 12,5 и 60 мм<sup>2</sup>/с и соединим полученные точки *m* и *n* прямой линией. Прямая *mn* характеризует вязкость смеси в зависимости от соотношения компонентов. Для ответа на первый вопрос из точки на оси абсцисс, отвечающей составу смеси (40% *A* и 60% *B*), восставим перпендикуляр до пересечения с прямой *mn*. Ордината точки пересечения даст значение кинематической вязкости данной смеси  $\nu_{50}=29,5$  мм<sup>2</sup>/с (на номограмме – сплошная линия). Ответ на другой вопрос находится следующим образом. На оси ординат определяем точку с кинематической вязкостью  $\nu_{50}=39$  мм<sup>2</sup>/с и через прямую *mn* проецируем ее на ось абсцисс. Получаем соотношение компонентов *A* – 25% и *B* – 75% (пунктирная линия).

## ЗАДАЧИ

1.44 Кинематическая вязкость нефти моисеевского месторождения  $\nu_{20}=15,9$  мм<sup>2</sup>/с. Определить ее условную и динамическую вязкости при той же температуре, если  $\rho_4^{20} = 0,8731$ .

1.45 Фракция 240-350°С соболиной нефти имеет кинематическую вязкость  $\nu_{20}=8,4$  мм<sup>2</sup>/с и  $\nu_{50}=3,6$  мм<sup>2</sup>/с. Найти кинематическую и условную вязкости этой фракции при 70°С.

1.46 Кинематическая вязкость компонента дизельного топлива при 20°С равна 5,6 мм<sup>2</sup>/с, а при 50°С – 2,6 мм<sup>2</sup>/с. Какой будет кинематическая вязкость при 0°С?

1.47 Легкий прямогонный масляный дистиллят характеризуется следующими вязкостными показателями:  $\nu_{50}=14,5$  мм<sup>2</sup>/с и  $\nu_{100}=3,9$  мм<sup>2</sup>/с. Определить индекс вязкости дистиллята.

1.48 Фракция нафтенопарафиновых углеводородов, выделенная из масляного погона, имеет кинематическую вязкость  $\nu_{50}=31$  мм<sup>2</sup>/с и  $\nu_{100}=7$  мм<sup>2</sup>/с. Каков индекс вязкости фракции?

1.49 Моторное масло с  $\nu_{100}=8 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с и ИВ=95 эксплуатируется в двигателе автомобиля. Какова будет вязкость масла в момент запуска двигателя при температуре 10°С?

1.50 Для приготовления смеси взяты базовые масла М-8 ( $\nu_{100}=8$  м<sup>2</sup>/с) и М-14 ( $\nu_{100}=14$  м<sup>2</sup>/с). Найти вязкость смеси при той же температуре, если соотношение компонентов 1:1 по объему.

1.51 Смесь состоит из 70% масляной фракции I ( $\nu_{50}=14,5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с) и 30% масляной фракции II ( $\nu_{50}=55 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с). Определить вязкость смеси при 50°С.

1.52 Приготовили смесь из 35% масляного погона I и 65% масляного погона II. Вязкость погона I  $\nu_{50}=12,5$  м<sup>2</sup>/с и  $\nu_{100}=3,5$  м<sup>2</sup>/с, вязкость погона II  $\nu_{40}=28,5$  м<sup>2</sup>/с. Определить кинематическую вязкость смеси при 40°С.

1.53 Кинематическая вязкость смеси двух масляных дистиллятов  $\nu_{50}=35$  м<sup>2</sup>/с, вязкость каждого из них соответственно 20 и 45 мм<sup>2</sup>/с. Каково соотношение между дистиллятами в смеси?

1.54 В каком соотношении нужно смешать масла условной вязкости ВУ<sub>20</sub>=16 и ВУ<sub>20</sub>=7,5, чтобы получить масло с вязкостью ВУ<sub>20</sub>=11?

## 1.5 ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

**Теплоемкость.** К величинам, отражающим тепловые свойства нефтепродуктов, относятся теплоемкость, теплота испарения, энтальпия и некоторые другие.

Теплоемкость представляет собой отношение количества теплоты, переданной веществу, к соответствующему изменению его температуры. в зависимости от способа выражения состава вещества различают удельную,

молярную и объемную теплоемкости. Чаще применяют удельную теплоемкость, единица ее измерения в СИ – джоуль на килограмм-кельвин (Дж/(кг·К)), допускаются также кратные единицы.

С повышением нагрева теплоемкость жидких нефтепродуктов возрастает, поэтому в нефтепереработке приняты истинная и средняя теплоемкости.

Истинная теплоемкость ( $c$ , кДж/(кг·К)) соответствует некоторой фиксированной температуре  $T$  и до 200°С определяется по формуле Крэга [1, 9]

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,762 + 0,004T). \quad (1.12)$$

Среднюю теплоемкость определяют не при фиксированной температуре, а в интервале температур нагревания или охлаждения, что в большей степени соответствует реальным условиям. Расчет средней теплоемкости производится по уравнению Фортча и Уитмена [1]

$$c_{cp} = 1,444 + 0,00371t_{cp} (2,1 - \rho_{15}^{15}) \quad (1.13)$$

где  $t_{cp}$  – средняя арифметическая температура температурного интервала, °С.

Формулы (1.12) и (1.13) позволяют подсчитать теплоемкость жидких фракций. Теплоемкость паров нефтепродуктов определяется по другим формулам. Так, истинную теплоемкость паров парафинистых нефтепродуктов  $c_n$  можно рассчитать по уравнению Бальке [1, 2]

$$c_n = \frac{4 - \rho_{15}^{15}}{1541} (1,8T + 211). \quad (1.14)$$

Уравнение (1.14) применимо при температурах до 350°С и небольших давлениях.

Теплоемкости нефтяной фракции и находящихся над ней паров связаны между собой соотношением

$$c_n = c - \frac{0,3768}{\rho_{15}^{15}}.$$

Приближенно теплоемкости жидких нефтепродуктов и их паров можно определить по номограмме (прил.13).

**Пример 1.17** Определить среднюю теплоемкость нефтяной фракции, плотность которой  $\rho_4^{20} = 0,8119$ , в температурном интервале от 90°С до 130°С.

**Решение.** Пересчитаем плотность

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5a = 0,8119 + 5 \cdot 0,000752 = 0,8157.$$

Среднюю теплоемкость определим по формуле (1.13):

$$c_{cp} = 1,444 + 0,00371 \cdot 105 (2,1 - 0,8157) = 1,97 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

**Пример 1.18** Найти теплоемкости жидкого бензина ( $\rho_{15}^{15} = 0,743$ ) и его паров при температуре 100°С.

**Решение.** Теплоемкость жидкой фазы найдем по формуле (1.12):

$$c = \frac{1}{\sqrt{0,743}}(0,762 + 0,0034 \cdot 37) = 2,35 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

По формуле (1.14) определим теплоемкость паров:

$$c_n = \frac{4 - 0,743}{1541}(1,8 \cdot 373 + 211) = 1,86 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Теплоемкость смесей нефтепродуктов подсчитывается по правилу аддитивности:  $c_{см} = c_1x_1 + c_2x_2 + \dots + c_nx_n = \sum c_i x_i$ .

**Теплота испарения.** Эта величина характеризует количество теплоты, поглощаемой жидкостью при переходе ее в насыщенный пар. Удельная теплота испарения выражается в СИ в джоулях на килограмм или чаще в килоджоулях на килограмм.

Теплоту испарения индивидуальных углеводородов можно найти в литературе [4, 5].

Для нефтяных фракций существуют различные и графические методы определения теплоты испарения [1, 2]. Для парафинистых низкокипящих нефтепродуктов применимо уравнение Крэга

$$L = \frac{1}{\rho_{15}^{15}}(354,1 - 0,3768T_{ср.м}), \quad (1.15)$$

где  $L$  – удельная теплота испарения, кДж/кг.

Возможен расчет теплоты испарения по разности энтальпий паровой  $l_t^n$  и жидкой  $l_t^{жс}$  фаз, взятых при одинаковой температуре и давлении:  $L = l_t^n - l_t^{жс}$ .

**Пример 1.19** Определить теплоту испарения узкой бензиновой фракции 62-85°C, если ее плотность  $\rho_{15}^{15} = 0,7056$  и средняя молярная температура кипения  $t_{ср.м} = 74^\circ\text{C}$ .

**Решение.** Расчет теплоты испарения ведем по формуле Крэга (1.15):

$$L = \frac{1}{0,7056}(354,1 - 0,3768 \cdot 347) = 16,5 \text{ кДж} / \text{кг}.$$

**Энтальпия.** Удельная энтальпия жидких нефтяных фракций выражает количество теплоты (в джоулях или килоджоулях), которое необходимо сообщить 1 кг (1 кмоль) продукта при его нагреве от 0°C (273 К) до заданной температуры. Энтальпия паров больше энтальпии жидкости на величину количества теплоты, затраченного на испарение жидкости и перегрев паров. В нефтепереработке энтальпию обычно измеряют в килоджоулях на килограмм.

Энтальпию жидких нефтепродуктов при температуре  $T$  находят по уравнению Крэга [2]

$$l_t^{жс} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}(0,0017T^2 + 0,762T - 334,25).$$

Обозначая выражение в скобках  $a = (0,0017T^2 + 0,762T - 334,25)$ , можно упростить уравнение:

$$l_i^{жс} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} a. \quad (1.16)$$

В прил.14 приведены значения величины  $a$  в зависимости от температуры.

Энтальпию паров нефтепродуктов определяют по уравнению Итона [1]

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

Это уравнение также можно упростить, обозначив  $b = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)$ .

Тогда

$$l_i^n = b(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99. \quad (1.17)$$

Прил.15 дает значения величины  $b$  в зависимости от температуры.

**Пример 1.20** Нефтяная фракция плотностью  $\rho_{15}^{15} = 0,8346$  при  $170^\circ\text{C}$  представляет парожидкостную смесь. Определить энтальпию жидкости и паров фракции.

**Решение.** Энтальпию жидкости подсчитаем по формуле (1.16). По прил.14 найдем значение  $a$  при  $170^\circ\text{C}$ :

$$a = 33607;$$

$$l_{170}^{жс} = \frac{1}{\sqrt{0,8346}} 336,07 = 367,9 \text{ кДж / кг.}$$

Для определения энтальпии паров используем уравнение (1.17). Коэффициент  $b$  найдем по прил.15 при температуре  $170^\circ\text{C}$ :  $b = 304,94$ .

$$l_{170}^n = 304,94(4 - 0,8346) - 308,99 = 656,3 \text{ кДж / кг.}$$

Как и теплоемкость, энтальпию смеси можно рассчитать по правилу аддитивности:  $l_{см} = \sum l_i x_i$ .

## ЗАДАЧИ

1.55 Определить истинную теплоемкость бензиновой фракции плотностью  $\rho_4^{20} = 0,7613$  при температуре  $70^\circ\text{C}$ .

1.56 Какова истинная теплоемкость мазута ( $\rho_{15}^{15} = 0,9687$ ), нагретого до  $200^\circ\text{C}$ ?

1.57 Найти среднюю теплоемкость масляного погона ( $\rho_4^{20} = 0,9064$ ) в интервале температур нагрева  $200-250^\circ\text{C}$ .

1.58 Определить среднюю теплоемкость фракции реактивного топлива ( $\rho_4^{20} = 0,7912$ ) в процессе охлаждения с  $75$  до  $35^\circ\text{C}$ .

1.59 Бензиновая фракция ( $\rho_{15}^{15} = 0,7742$ ) нагрета до  $140^\circ\text{C}$ . Определить теплоемкость ее паров при этой температуре.

1.60 Какова теплоемкость паров масляного погона ( $\rho_{15}^{15} = 0,8964$ ) при  $350^\circ\text{C}$ ?

1.61 Пользуясь номограммой (прил.13), найти теплоемкость жидкой нефтяной фракции ( $\rho_4^{20} = 0,7961$ ) и ее паров при температуре  $190^\circ\text{C}$ .

1.62 При температуре  $200^{\circ}\text{C}$  компонент дизельного топлива ( $\rho_4^{20} = 0,8120$ ) находится в парожидкостном состоянии. Найти теплоемкости жидкой и паровой фаз.

1.63 Найти теплоемкость смеси, которая состоит из 250 кг фракции I ( $c=2,43$  кДж/(кг·К)), 700 кг фракции II ( $c=2,11$  кДж/(кг·К)) и 350 кг фракции III ( $c=1,96$  кДж/(кг·К)).

1.64 Средняя молярная температура кипения легкой нефтяной фракции равна  $86^{\circ}\text{C}$ , ее плотность  $\rho_4^{20} = 0,7144$ . Определить теплоту испарения фракции.

1.65 Определить теплоту испарения *n*-гептана при  $90^{\circ}\text{C}$ , если его температура кипения  $98,4^{\circ}\text{C}$  и плотность  $\rho_{15}^{15} = 0,6882$ .

1.66 Определить энтальпию при  $300^{\circ}\text{C}$  масляного дистиллята, если его плотность  $\rho_4^{20} = 0,9062$ .

1.67 Фракция дизельного топлива выходит из атмосферной колонны с температурой  $20^{\circ}\text{C}$ . Определить энтальпию фракции, если ее  $\rho_4^{20} = 0,8310$ .

1.68 Пары легкой бензиновой фракции ( $\rho_{15}^{15} = 0,7075$ ) покидают отбензинивающую колонну с температурой  $110^{\circ}\text{C}$ . Определить энтальпию паров.

1.69 Широкая масляная фракция ( $\rho_4^{20} = 0,9173$ ) поступает в качестве сырья в реактор каталитического крекинга при температуре  $490^{\circ}\text{C}$ . Рассчитать энтальпию ее паров.

1.70 В теплообменник поступает 12 000 кг/ч дизельной фракции ( $\rho_4^{20} = 0,8459$ ). Рассчитать тепловой поток, который требуется для нагрева фракции от  $90$  до  $150^{\circ}\text{C}$ .

## Глава 2

# РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

## 2.1 ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ. ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ

**Общие свойства газовых смесей.** По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления с ростом температуры и т.д. Поведение газообразных веществ достаточно полно объясняет кинетическая теория газов, основу которой составляют законы газового состояния Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля [10]. Эти законы могут быть выражены объединенным уравнением (законом) Клайперона-Менделеева

$$pV = NRT. \quad (2.1)$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная, значение которой зависит от выбора системы единиц. Так, в СИ, где давление выражено в паскалях, объем – в кубических метрах и температура – в кельвинах, для одного моля газа  $R = 8,314$  Дж/(моль·К).

Зависимость между парциальными давлениями  $p_i$  компонентов газовой смеси и общим давлением  $p$  в системе устанавливается законом Дальтона

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum p_i,$$

где  $p_i = p'_i$ .

В соответствии с законом Рауля в условиях равновесия можно записать  $p = x'_1 p_{n_1} + x'_2 p_{n_2} + \dots + x'_n p_{n_n} = \sum x'_i p_{n_i}$

$$\text{или (см. уравнением 1.10) } p_{n_i} x'_i = p y'_i.$$

Приведенные выше законы полностью справедливы для идеальных газов. Углеводородные газы и нефтяные пары можно приближенно считать идеальными газами, особенно при невысоких давлениях. При расчетах допустимо использовать все названные законы. Об особых случаях расчета будет сказано ниже.

Напомним, что в приложении к газам существуют нормальные и стандартные условия, которые при одном и том же давлении (101,3 кПа) отличаются только температурой (273 К и 293 К, соответственно для нормальных и стандартных условий). Параметры, характеризующие состояние газа в нормальных условиях, имеют индекс 0 ( $V_0, p_0, T_0$ ), в стандартных – 20 ( $V_{20}, p_{20}, T_{20}$ ). Приведение объема газа к нормальным или стандартным условиям легко осуществляется по формулам:

$$V_0 = V \frac{T_0 p}{T p_0}; \quad V_{20} = V \frac{293 p}{T p_0}.$$

**Пример 2.1** В баллоне вместимостью  $0,2 \text{ м}^3$  при давлении  $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и температуре  $20^\circ\text{C}$  находится газовая смесь, средняя молярная масса которой  $M=48 \text{ г/моль}$ . Определить массу газовой смеси.

**Решение.** Зная, что число молей равно отношению массы вещества к его молярной массе, запишем уравнение Клапейрона-Менделеева в виде  $pV=(m/M)RT$ . Выразим массу газа  $m$ :  $m=pVM/RT$ . Подставив известные значения параметров, определим массу газа:

$$m = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 0,2 \cdot 48}{8,317 \cdot 293} = 1182 \text{ г}.$$

**Пример 2.2** Газ при давлении  $230 \text{ кПа}$  и температуре  $46^\circ\text{C}$  занимает объем  $1,5 \text{ м}^3$ . Привести объем газа к нормальным условиям.

**Решение.** Нормальный объем газа определим, имея в виду, что  $T_0=273 \text{ К}$  и  $p_0=101,3 \text{ кПа}$ ,

$$V = 1,5 \frac{273 \cdot 230}{(273 + 46) \cdot 101,3} = 2,9 \text{ м}^3.$$

**Плотность.** Как и для жидкости, плотность газа может быть выражена абсолютным или относительным значением. Абсолютная плотность газа равна его массе в единице объема, в СИ она выражается в килограммах на кубический метр ( $\text{кг/м}^3$ ). Величину, обратную плотности, называют удельным объемом и измеряют в кубических метрах на килограмм ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ).

При определении относительной плотности газов и паров нефтепродуктов в качестве стандартного вещества берется воздух при нормальных условиях ( $T=273 \text{ К}$ ,  $p=101,3 \text{ кПа}$ ). Отношение массы газа  $m$  к массе воздуха  $m_0$ , взятых в одинаковых объемах и при тех же температуре и давлении, дает относительную плотность газа:  $\rho_g = m / m_0$ .

Масса любого идеального газа при нормальных условиях равна его молярной массе, поделенной на объем, занимаемый одним молем, т.е.  $\rho_0 = M / 22,4$ , где  $\rho_0$  - плотность газа при нормальных условиях.

Тогда для относительной плотности газа по воздуху можно записать  $\rho_g = M / 28,9$ , – молярная масса воздуха, г/моль.

Если записать уравнение Клапейрона-Менделеева в виде  $m/V=pM/RT$ , нетрудно увидеть, что левая часть представляет собой плотность газа  $\rho$ , т.е.

$$\rho = pM/RT. \tag{2.2}$$

Формула (2.2) дает возможность подсчитать истинную плотность газа при любых температуре и давлении.

Существует другая модификация уравнения Клапейрона-Менделеева, также позволяющая определить плотность газа при любых условиях:

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0 p}{T p_0} = \frac{M}{22,4} \cdot \frac{273 p}{T \cdot 101,3}. \tag{2.3}$$

Результаты, получаемые по формулам (2.2) и (2.3), одинаковы. Плотность некоторых индивидуальных газов в зависимости от изменения температуры можно, кроме того, найти по графикам и таблицам [11].

**Пример 2.3.** Относительная плотность газа равна 1,10. Определить его абсолютную плотность при 150°C и 750 кПа.

**Решение.** Найдем молярную массу газа:

$$M = 1,1 \cdot 28,9 = 31,8 \text{ кг/моль.}$$

Абсолютную плотность газа определим по формуле (2.3):

$$\rho = \frac{31,8}{22,4} \cdot \frac{273 \cdot 750}{(273 + 150) \cdot 101,3} = 6,78 \text{ кг/м}^3.$$

Тот же ответ получим, воспользовавшись формулой (2.2), однако в этом случае нужно выразить  $M$  в килограммах на моль (умножить на  $10^{-3}$ ), чтобы привести в соответствие с единицами измерения универсальной газовой постоянной.

Плотность газовой смеси может быть подсчитана по формулам для жидкой смеси (см. §1.2). Учитывая, что для газов объемные доли равны молярным, в приложении к газовой смеси можно записать  $\rho_{см} = \sum \gamma_i' \rho_i$ .

Значения плотности и некоторых других свойств индивидуальных газов приведены в прил. 16.

## ЗАДАЧИ

2.1. Определить вместимость баллона, в который можно закачать  $6 \text{ м}^3$  газа, измеренного при нормальных условиях. Максимальное давление в баллоне 15 МПа.

2.2. Во сколько раз возрастет давление в герметичном газовом резервуаре, если температура окружающего воздуха повысится с 10 до 24°C?

2.3. При давлении 360 кПа и температуре 400 К газ занимает объем  $1,2 \text{ м}^3$ . Найти число молей газа.

2.4. Газ в количестве 9 кг находится в сосуде вместимостью  $3 \text{ м}^3$  при 298 К и 462 кПа. Найти молярную массу газа.

2.5. Определить объем газа при нормальных условиях, если при температуре 120°C и давлении 790 кПа его объем равен  $16,3 \text{ м}^3$ .

2.6. Используя уравнение (2.1), найти плотность метана и этана при нормальных условиях.

2.7. Определить плотность пропана при 150 кПа и 80°C.

2.8. Средняя молярная масса водородсодержащего газа, применяемого в процессе каталитического риформинга, равна 3,5 г/моль. Рассчитать плотность этого газа при 450°C и 3 МПа.

2.9. Газовая смесь состоит из метана и водорода, парциальные давления которых равны  $p_{\text{CH}_4} = 78 \text{ кПа}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 479 \text{ кПа}$ . Определить содержание (в молярных долях) компонентов смеси.

2.10. Рассчитать плотность газовой смеси, состоящей из 14 кг пропана, 11 кг этана и 8 кг этилена. Плотности индивидуальных газов взять в прил.16.

2.11. Смешали 3 моля пропана и 7 молей пропилена. Какова плотность полученной смеси?

2.12. Относительная плотность газовой смеси по воздуху равна 1,3. При какой температуре абсолютная плотность станет равной  $7 \text{ кг/м}^3$ , если давление в системе составляет 640 кПа?

2.13. Природный газ Астраханского происхождения имеет следующий состав (в объемных процентах):  $\text{CH}_4 - 47,48$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 - 1,92$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8 - 0,93$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10} - 0,56$ ;  $\text{C}_5\text{H}_{12} - 3,08$ ;  $\text{N}_2 - 1,98$ ;  $\text{CO}_2 - 21,55$ ;  $\text{H}_2\text{S} - 22,5$ . Определить плотность газа при нормальных условиях.

## 2.2 Критические и приведенные параметры газов. Вязкость газовых смесей

**Критические параметры.** Сущность критических параметров была изложена выше (см. § 1.4). Напомним, что критической является температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние при любом давлении. Критические параметры большинства индивидуальных газов известны и приводятся в справочной литературе [2, 4, 5, 11]. В прил.16 даны эти величины для некоторых газов.

Для газовых смесей, являющихся не столь сложными по сравнению с нефтяными фракциями, критические параметры могут быть подсчитаны по правилу аддитивности. Например, критическая температура газовой смеси, состоящей из  $n$  компонентов, определяется по формуле

$$T_{кр} = y_1 T_{кр1} + y_2 T_{кр2} + \dots + y_n T_{крn} = \sum y_i T_{кри}$$

Аналогично можно определить и другие критические параметры.

Критические параметры газов также могут быть определены в зависимости от молярной массы по графикам (рис. 2.1, 2.2).

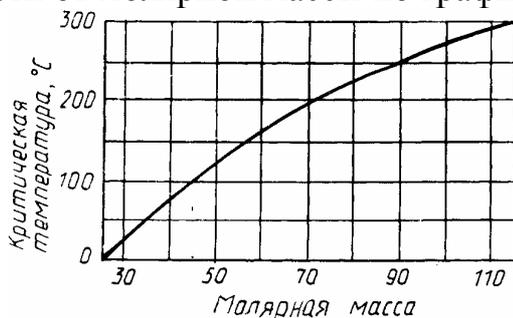


Рисунок 2.1 – График для определения критической температуры газов

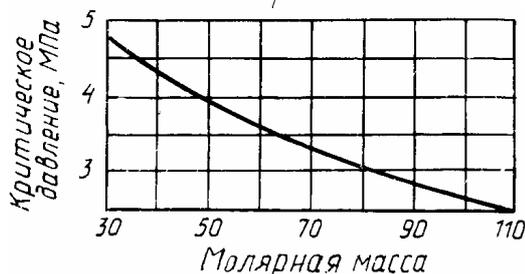


Рисунок 2.2 – График для определения критического давления газов

**Приведенные параметры.** Приведенные температура и давление для всех газов рассчитываются по формулам (1.8) и (1.9):  $T_{np} = T/T_{кр}$ ;  $p_{np} = p/p_{кр}$ , за исключением водорода, гелия и неона, для которых справедливы следующие уравнения [1]:  $T_{np} = T/(T_{кр} + \delta)$ ;  $p_{np} = p/(p_{кр} + \delta)$ .

**Пример 2.4.** Газовая смесь состоит (в объемных процентах) из 15% этана и 85% пропана. Определить приведенные температура и давление смеси при 120°C и 2,5 МПа.

**Решение.** По прил.16 найдем критические параметры: для этана  $T_{кр} = 305,5$  К;  $p_{кр} = 4,89$  МПа; для пропана  $T_{кр} = 370$  К;  $p_{кр} = 4,32$  МПа.

Помня, что для газовой смеси объемные доли равны молярным, определим критические параметры смеси:

$$T_{кр} = 0,15 \cdot 305,5 + 0,85 \cdot 370 = 360,3 \text{ К};$$

$$p_{кр} = 0,15 \cdot 4,89 + 0,85 \cdot 4,32 = 4,4 \text{ МПа}.$$

Далее по формулам (1.8) и (1.9) найдем приведенные параметры заданной смеси:

$$T_{np} = \frac{273 + 120}{360,3} = 1,09; \quad p_{np} = \frac{2,5}{4,4} = 0,57.$$

Выше было сказано, что реальные газовые смеси, встречающиеся на практике, могут иметь более или менее значительные отклонения от свойств идеальных газов. Поэтому для технологических расчетов часто используют уравнения Клайперона-Менделеева с поправкой  $z$ :  $pV = zNRT$ . Здесь  $z$ , безразмерная эмпирическая поправка, называемая *коэффициентом (фактором) сжимаемости*. Коэффициент сжимаемости при нормальных условиях  $z_0$  для индивидуальных газов определяется по формуле  $z_0 = M/\rho_0 \cdot 22,4$ , где  $\rho_0$  – плотность газа при нормальных условиях, найденная экспериментально (см. прил. 16).

По известному  $z_0$  можно подсчитать коэффициент сжимаемости при других условиях по уравнению

$$z = z_0 \frac{pVT_0}{p_0V_0T}. \quad (2.4)$$

Коэффициент сжимаемости газовых смесей, нефтяных паров и других веществ удобно определять по графикам (рис. 2.3 и 2.4), на которых он дан в зависимости от приведенных температуры и давления.

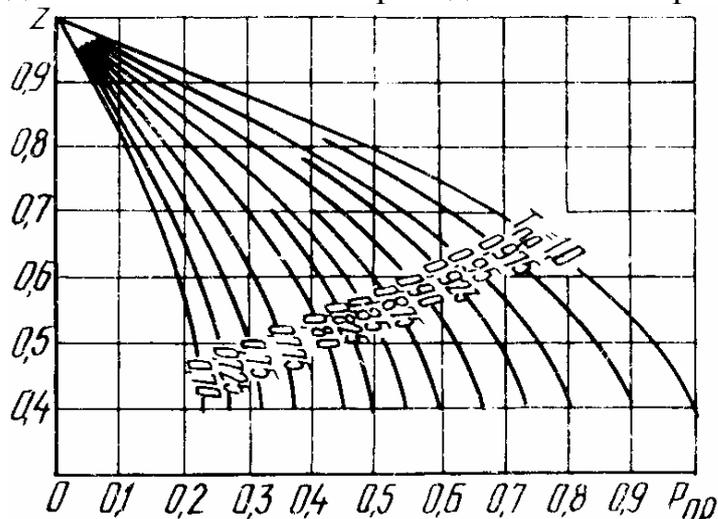


Рисунок 2.3 – График для определения коэффициента сжимаемости углеводородных газов при низких давлениях

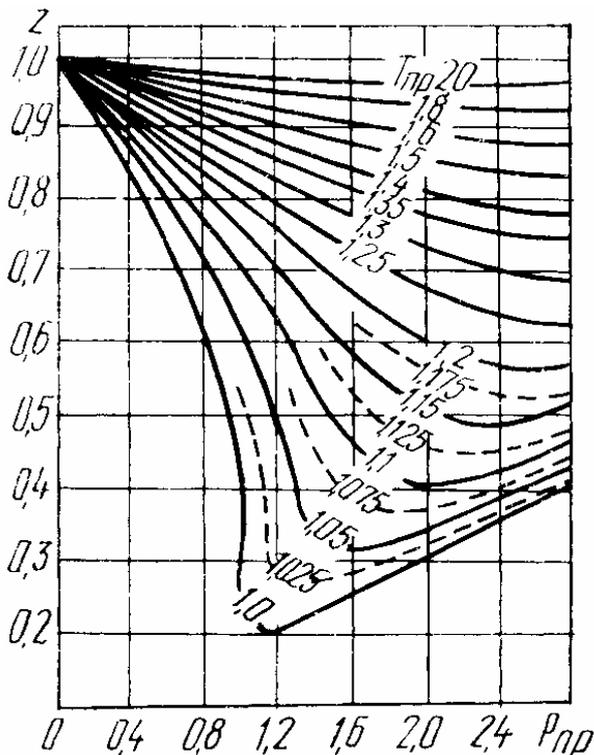


Рисунок 2.4 – График для определения коэффициента сжимаемости углеводородных газов при высоких давлениях

**Пример 2.5.** Определить коэффициент сжимаемости этилена при 2500 кПа и температуре 95°C, если при этих условиях он занимает объем 6,1 м<sup>3</sup>.

Решение. По прил.16 найдем плотность этилена при нормальных условиях  $\rho_0=1,2605 \text{ кг/м}^3$ . Зная молярную массу этилена – 28 г/моль, определим  $z_0$ :

$$z_0 = \frac{28}{1,2605 \cdot 22,4} = 0,99.$$

Прежде чем находить  $z$ , необходимо привести объем этилена к нормальным условиям, приняв нормальную температуру 273 К и нормальное давление 101,3 кПа.

$$v_0 = 6,1 \cdot \frac{273 \cdot 2500}{(273 + 95)101,3} = 111,7 \text{ м}^3.$$

Наконец, находим по формуле (2.4) коэффициент сжимаемости при заданных условиях:

$$z = 0,99 \frac{2500 \cdot 6,1 \cdot 273}{101,3 \cdot 111,7 \cdot 368} = 0,98.$$

**Вязкость.** Это физическое свойство, имеющее для газов ту же природу, что и вязкость жидкостей (см. § 1.5). Однако по сравнению с жидкостями зависимость вязкости газов от некоторых технологических параметров имеет свои особенности. Так, с повышением температуры и уменьшением молярной массы вязкость газов повышается. Для жидкостей наблюдается обратная картина. Можно принять, что до 5-6 МПа вязкость газов не зависит от давления.

Для газов и паров приняты динамическая и кинематическая вязкости, единицы измерения которых в СИ те же, что и для жидкостей (соответственно паскаль на секунду и квадратный метр на секунду, а также кратные им).

Динамическая вязкость  $\mu$  (в паскалях на секунду) индивидуальных углеводородных газов при температуре  $T$  может быть подсчитана по формуле Фроста [1]

$$\mu = T(6,6 - 2,25 \lg M)10^{-8}. \quad (2.5)$$

Для определения вязкости газов применяются также различные графики [11]. На рис.2.5 дана зависимость отношения динамических вязкостей при заданных ( $\mu$ ) и нормальных ( $\mu_0$ ) условиях от приведенных давления и температуры, которая широко используется в технологических расчетах.

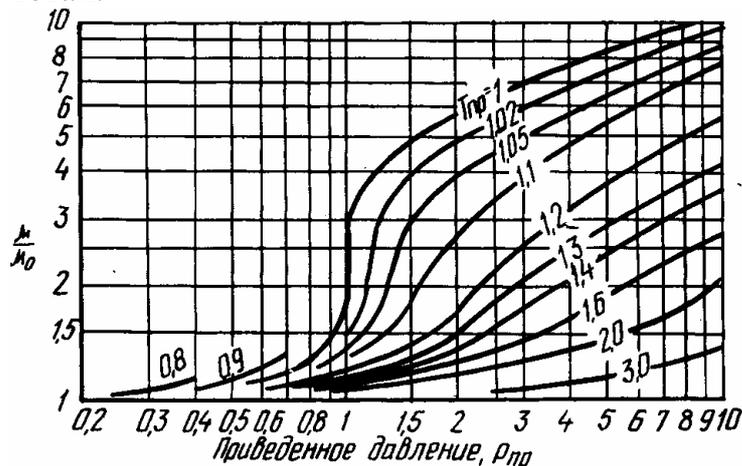


Рисунок 2.5 – График для определения динамической вязкости газов

Изменение вязкости газов в зависимости от температуры при атмосферном давлении описывается уравнением Сатерленда

$$\mu = \mu_0 \frac{273 + C}{T + C} \left( \frac{T}{273} \right)^{1,5}, \quad (2.6)$$

где  $\mu_0$  – вязкость газа при нормальных условиях (см. прил.16), Па·с;  $C$  – постоянная.

Значения постоянной  $C$  для температурного интервала 20-200°С приведены в табл.2.1. Для приближенных расчетов величину  $C$  можно найти из выражения  $C = 1,22T_{cp} \cong 0,7T_{кр}$ .

Таблица 2.1 – Значения постоянной  $C$  к уравнению (2.6)

Газ	C	Газ	C
Метан	162	Водород	79
Этилен	225	Азот	104
Этан	252	Кислород	127
Пропилен	322	Воздух	107
Пропан	290	Оксид углерода	101
изо-Бутилен	339	Диоксид углерода	254
изо-Бутан	368	Сероводород	331
n-Бутан	377	Водяной пар	673
n-Пентан	383		

Вязкость газовых смесей может быть подсчитана по правилу аддитивности лишь в том случае, если смесь составляют близкие по физическим характеристикам газы, например пропан – пропилен. При ориентировочной оценке вязкости допускается расчет и для разнородных смесей. При этом пользуются следующими уравнениями:

$$\nu_{см} = \frac{1}{\sum \frac{\gamma_i}{\nu_i}}; \quad \mu_{см} = \frac{M_{см}}{\sum \frac{\nu_i M}{\mu_i}}$$

**Пример 2.6.** Газовая смесь имеет динамическую вязкость при нормальных условиях  $\mu_0=8,5 \cdot 10^{-6}$  Па·с, ее критические параметры  $T_{кр}=113$  °С,  $p_{кр}= 3,9$  МПа. Найти динамическую вязкость смеси при 151,5°С и 7,2 МПа.

**Решение.** Найдем приведенные параметры смеси:

$$T_{пр} = \frac{273+151,5}{273+113}; \quad p_{пр} = \frac{7,2}{3,9} = 1,85.$$

Воспользуемся графиком (см. рис.2.5). Отложим на оси абсцисс значение  $p_{пр}=1,85$  и из полученной точки восстановим перпендикуляр до пересечения с кривой  $T_{пр}=1,1$ . Точку пересечения сносим на ось ординат и получаем:  $\mu/\mu_0=2,5$ . Откуда находим динамическую вязкость  $\mu$  при заданных условиях:  $\mu=2,5 \cdot 10^{-6}=21,25 \cdot 10^{-6}$  Па·с.

## ЗАДАЧИ

2.14. Газовая смесь состоит из 90% метана и 10% этана. Определить критические температуру и давление смеси (см. прил.16).

2.15. Дан состав смеси газов (в объемных процентах): этан – 5; пропан – 12; изо-бутан – 35; н-бутан – 48. Определить критические параметры смеси.

2.16. Относительная (по воздуху) плотность газовой смеси равна 0,84. Найти критические температуру и давление смеси.

2.17. Газовая смесь состоит из следующих компонентов (по объему): метан - 62%, этан - 21%, пропан -11%, сероводород – 6 %. Найти приведенные параметры смеси при 80°С и 750 кПа.

2.18. Найти приведенные температуру и давление пропана при 122°С и 6,2 МПа.

2.19. Найти коэффициент сжимаемости изо-бутана при 115°С и 1,95 МПа, если при нормальных условиях он занимает объем 8,3 м<sup>3</sup>.

2.20. Определить коэффициент сжимаемости пропан-бутановой смеси при 92°С и 2,06 МПа, в которой соотношение пропан:бутан=3:1 по объему.

2.21. Газ Уренгойского месторождения имеет следующий объемный состав: CH<sub>4</sub> – 82,27%; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 6,56%; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 3,24%; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 1,49%; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 5,62%; N<sub>2</sub> – 0,32%; CO<sub>2</sub> – 0,5%.

Найти коэффициент сжимаемости этого газа при 25°С и 6 МПа.

2.22. Определить динамическую вязкость пропилена при 70°С и атмосферном давлении.

2.23. Определить кинематическую вязкость пропана при 90°C и атмосферном давлении.

2.24. Какова динамическая вязкость этана при 110°C и давлении 101,3 кПа?

2.25. Подсчитать динамическую вязкость при 80°C пропан-пропиленовой фракции, состоящей из 15% пропана и 85% пропилена.

2.26. Найти кинематическую вязкость смеси бутана (70%) и бутилена (30%) при 65°C и 101,3 кПа.

## 2.3 ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ

**Теплоемкость.** Для газов различают теплоемкость, определяемую при постоянном давлении (изобарная теплоемкость)  $c_p$  и при постоянном объеме (изохорная теплоемкость)  $c_v$ . Эти теплоемкости идеальных газов связаны между собой соотношением  $c_p^0 - c_v^0 = R$ . Здесь индекс 0 означает нормальное давление. Как и для жидких нефтепродуктов (см. § 1.6), теплоемкость газов может быть молярной, массовой и объемной.

В технологических расчетах преимущественно используются изобарные теплоемкости газов, значения которых при нормальных условиях приведены в прил.16. Теплоемкость газов слабо зависит от давления, обычно этим влиянием в расчетах пренебрегают. При повышении температуры теплоемкость газов увеличивается. Однако в меньшей степени, чем для жидких нефтепродуктов.

На рис.2.6 приведен график зависимости теплоемкости  $c_p$  углеводородных газов и нефтяных паров от их относительной плотности и температуры.

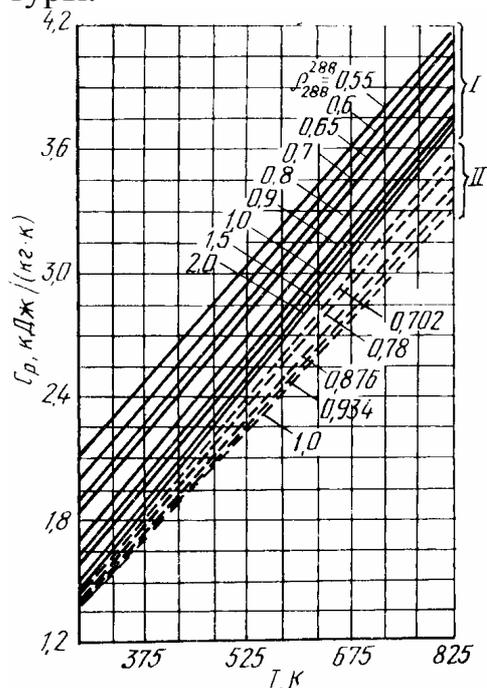


Рисунок 2.6 – Зависимость теплоемкости паров углеводородов от температуры и их плотности по отношению к воздуху (I) и от паров жидких углеводородов по отношению к воде (II)

Приближенно теплоемкость насыщенных газообразных углеводородов в килоджоулях на киломоль-кельвин можно определить как функцию числа углеводородных атомов  $N_c$  в молекуле с учетом температуры  $T$  [1]:  $c_p = 16,74 + 5,44N_c + 0,05N_cT$ .

Теплоемкость реальных газов рассчитывается по формуле

$$c_p = c_p^0 - \Delta c_p, \quad (2.7)$$

где  $c_p^0$  – изобарная теплоемкость газа или газовой смеси в расчете на идеальный газ, кДж/(кг·К);  $\Delta c_p$  – поправка к теплоемкости, учитывающая неидеальность газа, кДж/(кг·К).

Теплоемкость газов (как идеальных) определяется по уравнению

$$c_p^0 = E + F\left(\frac{T}{100}\right) + G\left(\frac{T}{100}\right)^2 + H\left(\frac{T}{100}\right)^3 + N\left(\frac{100}{T}\right), \quad (2.8)$$

где  $E, F, G, H, N$  – коэффициенты.

Значения коэффициентов  $F, G, H, N$  приведены в табл.2.2. Для рассматриваемых газов  $E=0$ .

Таблица 2.2 – Значения коэффициентов к уравнению (2.8), кДж/(кг·К)

Газы	$F \cdot 10^2$	$-G \cdot 10^3$	$H \cdot 10^5$	$N \cdot 10$
Водород	329,83	294,05	940,12	200,39
Кислород	21,62	16,46	45,44	12,05
Азот	21,74	16,13	45,18	15,43
Оксид углерода	22,07	16,19	44,59	15,20
Диоксид углерода	25,75	19,43	53,59	6,92
Диоксид серы	19,10	15,48	43,24	5,11
Сероводород	24,41	16,68	45,82	11,68
Водяной пар	40,15	27,80	79,22	26,41
Метан	58,43	15,19	-2,94	18,55
Этилен	58,31	31,71	68,49	2,36
Этан	62,46	25,62	35,94	3,34
Пропилен	57,38	28,87	56,17	1,54
Пропан	66,22	32,71	62,19	-0,78
Бутилен	61,06	33,12	70,58	-0,50
Бутан	65,71	33,13	64,19	0
Пентан	65,66	33,76	66,84	-6,11

Поправка теплоемкости на давление рассчитывается по формуле

$$\Delta c_p = \frac{R}{M} (\Delta c_p^0 + \omega \Delta c_p'), \quad (2.9)$$

где  $\Delta c_p^0, \Delta c_p'$  – поправки, определяемые по графикам (прил.17 и 18) в зависимости от приведенных давления и температуры;  $\omega$  – фактор ацентричности.

Фактор ацентричности  $\omega$  находится приближенно по формуле  $\omega=0,1745+0,0838T_{np}$  или по табл.2.3.

Таблица 2.3 – Значения фактора ацентричности для некоторых газов

Газ	$\omega$	Газ	$\omega$
Водород	0,0	Метан	0,0104
Диоксид углерода	0,2310	Этан	0,0986
Сероводород	0,1000	Пропан	0,1524
Диоксид серы	0,2460	Бутан	0,2010
Водяной пар	0,3480	Пентан	0,2539

Фактор ацентричности газовых смесей подсчитывается по правилу аддитивности, состав смеси при этом выражается в молярных долях. Правило аддитивности действует и при расчете теплоемкости газовой смеси.

**Пример 2.7.** Относительная плотность углеводородного газа по воздуху равна 1,25. Определить теплоемкость газа при 102°C.

**Решение.** Воспользуемся графиком на рис.2.6. на оси абсцисс отложим значение температуры:  $102+273=375$  К и восстановим перпендикуляр до пересечения с воображаемой сплошной линией, имеющей значение 1,25 и лежащей на равном удалении от линий 1,00 и 1,50. Точку пересечения перенесем на ординату и получим  $c_p=1,93$  кДж/(кг·К).

**Пример 2.8.** Рассчитать теплоемкость газовой смеси при 40°C и 9,5 МПа, состав которой (в объемных долях): метана – 0,8 и этана – 0,2.

**Решение.** Выразим состав смеси в молярных и массовых долях, которые потребуются для дальнейших расчетов. Объемный и молярный составы газовых смесей равны, поэтому для метана  $y'_i = 0,8$ , для этана  $y'_i = 0,2$ . Массовые доли будут равны для метана

$$y_i = \frac{0,8 \cdot 16}{0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30} = 0,68,$$

для этана

$$y_i = \frac{0,2 \cdot 30}{0,8 \cdot 16 + 0,2 \cdot 30} = 0,32.$$

Знаменатель приведенных выше выражений представляет собой среднюю молярную массу смеси  $M=0,8 \cdot 16+0,2 \cdot 30=18,8$  кг/кмоль.

Поскольку смесь находится под повышенным давлением, ее теплоемкость следует определять как для реального газа по формуле (2.7). Определим прежде изобарную теплоемкость  $c_p^0$  по формуле (2.8), взяв коэффициенты из табл.2.2.

Для метана

$$c_p^0 = 58,43 \cdot 10^{-2} \left( \frac{313}{100} \right) - 15,19 \cdot 10^{-3} \left( \frac{313}{100} \right)^2 - 2,94 \cdot 10^{-5} \left( \frac{313}{100} \right)^3 + 18,55 \cdot 10^{-1} \left( \frac{100}{313} \right) = 2,27 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Для этана

$$c_p^0 = 62,46 \cdot 10^{-2} \left( \frac{313}{100} \right) - 25,62 \cdot 10^{-3} \left( \frac{313}{100} \right)^2 + 35,94 \cdot 10^{-5} \left( \frac{313}{100} \right)^3 + 3,34 \cdot 10^{-1} \left( \frac{100}{313} \right) = 1,82 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Подсчитаем  $c_p^0$  газовой смеси, используя массовые доли,

$$c_p^0 = \sum y_i c_{pi}^0 = 0,68 \cdot 2,27 + 0,32 \cdot 1,82 = 2,13 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Выпишем из табл. 2.3 и прил. 16 характеристики метана и этана:

	$T_{кр}, \text{ К}$	$p_{кр}, \text{ МПа}$	$\omega$
Метан	190,5	4,70	0,0104
Этан	305,5	4,89	0,0986

Определим эти характеристики для заданной смеси по содержанию компонентов, выраженному в молярных долях:

$$T_{кр} = 0,8 \cdot 190,5 + 0,2 \cdot 305,5 = 213,5 \text{ К};$$

$$p_{кр} = 0,8 \cdot 4,7 + 0,2 \cdot 4,89 = 4,74 \text{ МПа};$$

$$\omega = 0,8 \cdot 0,0104 + 0,2 \cdot 0,0986 = 0,028.$$

Найдем приведенные параметры смеси:

$$T_{пр} = \frac{313}{213,5} = 1,47; \quad p_{пр} = \frac{9,5}{4,74} = 2.$$

По прил. 17 и 18, используя приведенные параметры, определим значения поправок  $\Delta c_p^0$  и  $\Delta c_p'$ :

$$\Delta c_p^0 = -1,9; \quad \Delta c_p' = -0,54.$$

Вычислим поправку теплоемкости на давление по формуле (2.9):

$$\Delta c_p = \frac{8,315}{18,8} [-1,9 + 0,028(-0,54)] = -0,85 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Окончательно теплоемкость смеси с учетом поправки определится по формуле (2.7):

$$c_p = 2,13 - (-0,85) = 2,98 \text{ кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

**Энтальпия.** Энтальпия газов или паров при заданной температуре  $T$  численно равна количеству теплоты в джоулях (килоджоулях), которое необходимо затратить на нагрев единицы количества вещества от температуры  $T_1$  до  $T_2$  с учетом теплоты испарения и перегрева газов или паров.

Для подсчета энтальпии нефтяных паров (см. § 1.6) применяется формула (1.17). Энтальпия идеального газа ( $I_0^z$ , кДж/кг) при температуре  $T$  и атмосферном давлении рассчитывается по уравнению

$$I_0^z = A \frac{T}{100} + B \left( \frac{T}{100} \right)^2 + C \left( \frac{T}{100} \right)^3 + D \frac{100}{T},$$

где  $A, B, C, D$  – коэффициенты, значения которых для газов приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4 – Значения коэффициентов к уравнению (2.10), кДж/кг

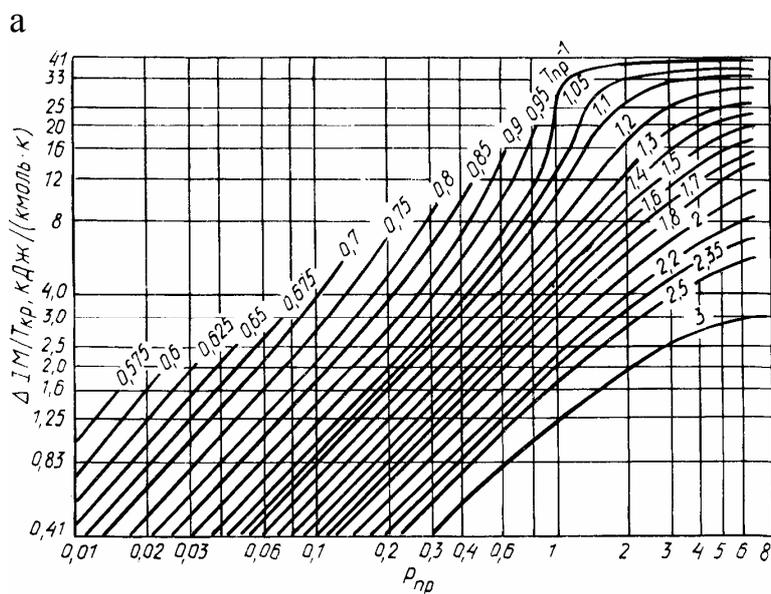
Газы	A	B	C	D
Водород	82,27	2,54	0,013	25,12

Кислород	82,72	1,87	0,032	24,37
Диоксид углерода	58,62	5,05	0,012	-11,08
Сероводород	1429,21	-1,32	0,316	-167,44
Метан	154,15	15,12	0,051	59,62
Этилен	66,94	18,77	0,352	49,12
Этан	58,65	23,63	0,414	56,15
Пропилен	40,57	21,94	0,450	52,30
Пропан	33,65	26,31	0,538	35,58
Бутилен	35,38	23,15	0,491	25,63
изо-Бутан	27,32	27,08	0,583	12,74
n-Бутан	34,72	26,08	0,545	39,22
изо-Пентан	26,69	26,84	0,574	11,61
n-Пентан	33,59	25,99	0,550	28,21

Энтальпия нефтяных паров и углеводородных газов с повышением давления снижается. Разность энтальпий при атмосферном и повышенном давлении  $\Delta I$  является функцией приведенных температуры и давления  $\Delta I M / T_{кр} = f(T_{пр}, p_{пр})$  и определяется по графикам (рис.2.7). По известной поправке  $\Delta I$  находится энтальпия при повышенном давлении  $I_p^z$ :

$$I_p^z = I_0^z - \Delta I.$$

Энтальпия смеси газов или паров, как и теплоемкость, рассчитывается по правилу аддитивности.



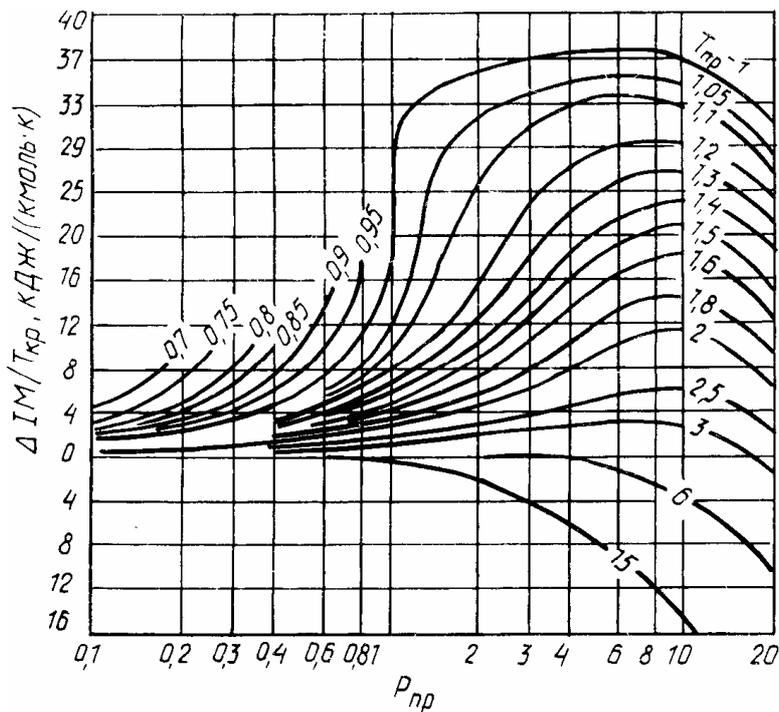


Рисунок 2.7 – График для определения энтальпии нефтяных паров: *а* – в узком интервале приведенных температуры и давления; *б* – в широком интервале приведенных температуры и давления

**Пример 2.9.** Определить энтальпию паров пропана при 60°C и 1,15 МПа.

**Решение.** Энтальпию пропана при атмосферном давлении определим по уравнению (2.10), допустив, что пропан является идеальным газом,

$$I_0^z = 33,65 \frac{333}{100} + 26,31 \left( \frac{333}{100} \right)^2 + 0,538 \left( \frac{333}{100} \right)^3 + 35,58 \frac{100}{333} = 434,3 \text{ кДж / кг.}$$

Найдем приведенные параметры пропана, взяв критические температуру и давление из прил.16:

$$T_{пр} = \frac{333}{100} = 0,9; \quad p_{пр} = \frac{1,15}{4,32} = 0,27.$$

По графику (см. рис.2.7) определим поправку к энтальпии  $\Delta IM / T_{кр} = 4$ . Отсюда

$$\Delta I = 4 T_{кр} / M = 4 \frac{370}{44} = 33,6 \text{ кДж / кг.}$$

Энтальпия при заданных условиях будет равна  $I_p^z = 434,3 - 33,6 = 400,7 \text{ кДж / кг.}$

## ЗАДАЧИ

2.27. Относительная плотность сухого газа по воздуху равна 0,76. Найти его теплоемкость при 80°C.

2.28. Определить теплоемкость газовой смеси при 150°C, если ее относительная плотность 1,1.

2.29. Используя график (см. рис.2.6), найти теплоемкость паров нефтяной фракции ( $\rho_{15}^{15} = 0,79$ ) при 250°C.

2.30. Найти теплоемкость пропана при 72°C и атмосферном давлении.

2.31. Полагая этан идеальным газом, определить его теплоемкость при 110°C и атмосферном давлении.

2.32. Используя уравнение (2.8), найти молярную теплоемкость бутана при 150°C и 101,3 кПа.

2.33. По данным прил.16 определить теплоемкость смеси при нормальных условиях, объемное содержание в которой метана – 30%, этилена – 60%, этана – 10%.

2.34. Пропан-пропиленовая фракция состоит из 35% пропана и 65% пропилена. Определить ее теплоемкость при 149°C и 1,57 МПа.

2.35. Найти энтальпию этилена при 107°C, считая его идеальным газом.

2.36. Какова энтальпия этана при 160°C, если принять, что он подчиняется законам идеального состояния?

2.37. Определить энтальпию водородсодержащего газа при 250°C и атмосферном давлении. Состав газа (в объемных процентах): водород – 80; метан – 15; этан – 5.

2.38. Найти энтальпию пропан-бутановой смеси (соотношение пропан:бутан = 4:1 по объему) при 89°C и 0,84 МПа.

2.39. Какое количество теплоты потребуется для нагрева от 20 до 60°C 1000 кг газовой смеси, массовая доля метана в которой равна 0,67 и этана – 0,33? Нагрев осуществляется при атмосферном давлении.

2.40. Объемное содержание метана, этана и сероводорода в сухом газе составляет соответственно 75, 15 и 10%. Рассчитать количество теплоты, которое выделится при охлаждении 1 кг этого газа с 90 до 30°C при атмосферном давлении.

## 2.4. СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ

**Теплота испарения.** Теплота испарения, называемая также теплотой парообразования или энтальпией испарения, для многих газов является известной величиной. В табл.2.5 приведены значения удельной теплоты испарения индивидуальных углеводородов при нормальном давлении и температуре кипения и некоторые другие их характеристики.

Таблица 2.5 – Характеристика углеводородных газов

Газы	Температура кипения, К	Удельная теплота испарения, кДж/кг	Удельный объем при нормальных условиях, м <sup>3</sup> /кг	Молярный объем при нормальных условиях, м <sup>3</sup> /кмоль
Метан	111,6	518,1	1,39	22,38
Этилен	169,4	481,6	0,79	22,25
Этан	184,6	486,2	0,74	22,18
Пропилен	225,5	440,2	0,52	21,97
Пропан	231,1	425,9	0,49	21,64

изо-Бутилен	266,2	397,0	0,40	22,42
изо-Бутан	261,5	366,0	0,37	21,64
н-Бутан	272,7	387,8	0,37	21,46
изо-Пентан	301,1	342,6	0,29	21,03
н-Пентан	309,3	257,7	0,29	20,87

Повышение температуры приводит к уменьшению теплоты испарения, и в критическом состоянии, когда может существовать только паровая фаза, теплота испарения равна нулю. Используя данные табл.2.5, теплоту испарения  $L_m$  при любой температуре  $T$  легко определить по формуле

$$L_m = \beta L_0 T / T_0,$$

где  $\beta$  – температурная поправка;  $L_0$  – теплота испарения при нормальной температуре кипения (см. табл.2.5).

Температурная поправка  $\beta$  определяется по графику (рис.2.8) в зависимости от приведенной температуры и отношения  $T_0/T_{кр}$ .

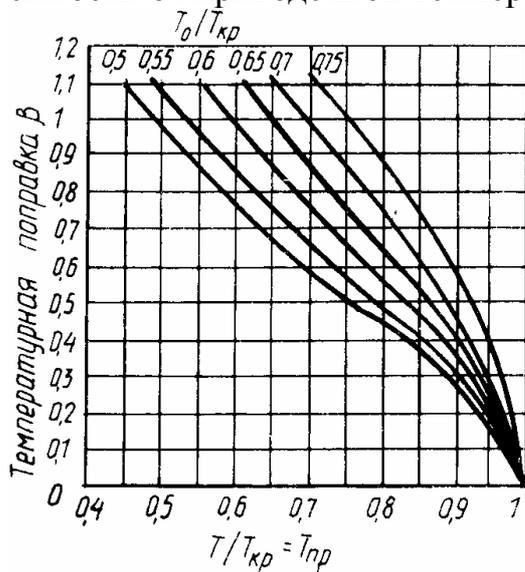


Рисунок 2.8 – График для определения температурной поправки к теплоте испарения

С ростом давления теплота испарения также уменьшается. Оценить это влияние можно по формуле Трутона

$$L = \kappa' \frac{T_{кин}}{M}, \quad (2.11)$$

где  $T_{кин}$  – температура кипения углеводорода, К;  $\kappa'$  – постоянная, определяемая по графику (рис. 2.9) как функция отношения  $0,0102p/T$ ;  $p$  – давление в системе, Па;  $T$  – температура в системе, К.

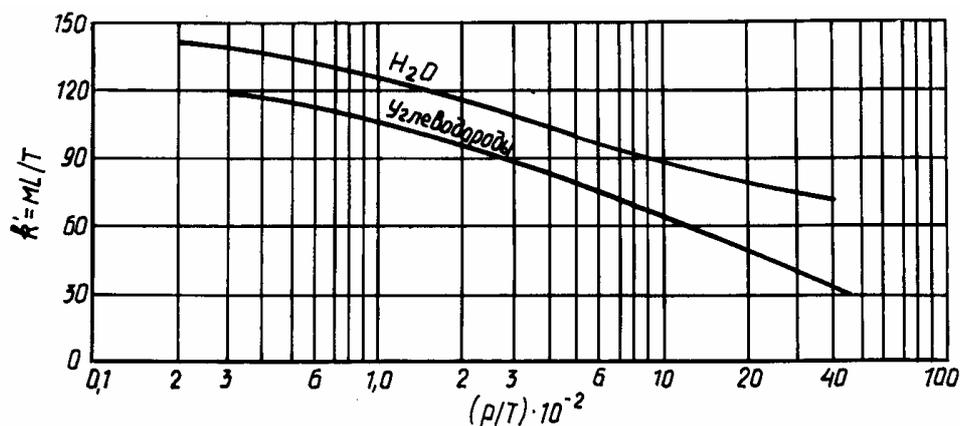


Рисунок 2.9 – График для определения постоянной  $k^l$  в формуле Трутона для расчета теплоты испарения

Формула Трутона дает возможность подсчитать теплоту испарения в килоджоулях на килограмм не только индивидуальных углеводородов, но и их смесей.

При работе со сжиженными газами важно знать объем газовой фазы  $V_2$ , получающийся при их испарении. Его определяют по формуле

$$V_2 = NV_m, \quad (2.12)$$

где  $N$  – количество жидкой фазы, кмоль;  $V_m$  – молярный объем углеводорода (см. табл. 2.5), м<sup>3</sup>/кмоль.

Для технических сжиженных газов значение  $V_m$  принимается равным 21,6 м<sup>3</sup>/кмоль.

Объем паров, получаемый при испарении 1 м<sup>3</sup> сжиженного газа, определяется

$$V_2 = \frac{\rho_{жс}}{M} V_m,$$

где  $\rho_{жс}$  – плотность жидкой фазы, кг/м<sup>3</sup>.

Если расчет ведется для смеси газов, необходимо использовать правило аддитивности.

**Пример 2.10.** Определить теплоту испарения пропана при 10°C (283 К) и  $7 \cdot 10^5$  Па.

**Решение.** Для подсчета теплоты испарения воспользуемся формулой Трутона (2.11). Температура кипения пропана (см. табл.2.5) равна 231,1 К, его молярная масса 44 кг/кмоль. Чтобы найти постоянную  $k^l$  по графику (см. рис.2.9), рассчитаем функцию:

$$f = 0,0102 \frac{p}{T} = 0,0102 \frac{7 \cdot 10^5}{283} = 25,2.$$

На оси абсцисс графика (см. рис.2.9) отложим число 25,2 и через кривую "углеводороды" перенесем на ось ординат. Получим  $k^l \approx 45$ . Теплота испарения

$$L = 45 \frac{231,1}{44} = 236,4 \text{ кДж / кг}.$$

**Пример 2.11.** Рассчитать объем паров, получаемых при испарении 10 кг пропан-бутановой смеси, содержащей (в объемных долях): пропана – 0,8 и *n*-бутана – 0,2.

**Решение.** Определим среднюю молярную массу смеси, имея в виду, что объемные доли равны молярным,

$$M=0,8\cdot44+0,2\cdot58=46,8.$$

Запишем формулу (2.12) в виде

$$V_r = \frac{m}{M} V_M.$$

Для упрощения расчетов примем  $V_M=21,6 \text{ м}^3/\text{кмоль}$ . Тогда

$$V_r = \frac{10}{46,8} 21,6 = 4,68 \text{ м}^3.$$

**Теплота сгорания.** Теплотой сгорания называют количество теплоты, выделяемое при сжигании топлива. В СИ удельную теплоту сгорания измеряют в джоулях на килограмм и кратных единицах. В технологических расчетах используют иногда молярную (килоджоуль на киломоль) и объемную (килоджоуль на кубический метр) теплоту сгорания. Различают высшую и низшую теплоты сгорания. Первая учитывает теплоту, выделяемую дымовыми газами при их охлаждении, а также теплоту конденсации образующихся при сгорании водяных паров, вторая – нет. Другими словами, низшая теплота сгорания меньше высшей на величину указанной теплоты. На практике продукты сгорания обычно не охлаждаются до температуры конденсации водяных паров, поэтому в расчетах пользуются низшей теплотой сгорания  $Q_p^n$ , рассчитанной на рабочий состав топлива. Численные значения теплот сгорания некоторых газов при нормальных условиях  $Q_p^n$  приведены в табл.2.6.

Таблица 2.6 – Низшая теплота сгорания  $Q_p^n$  горючих газов

Газы	Молярная, кДж/моль	Удельная, кДж/кг	Объемная, кДж/м <sup>3</sup>
Метан	800 931	49 933	35 756
Этилен	1 333 518	47 540	59 532
Этан	1 425 799	47 415	63 652
Пропилен	1 937 450	46 042	86 493
Пропан	2 041 491	46 302	91 138
<i>изо</i> -Бутан	2 648 361	47 208	118 230
<i>н</i> -Бутан	2 655 060	47 327	118 530
<i>изо</i> -Пентан	3 266 404	45 272	145 822
<i>н</i> -Пентан	3 274 401	45 383	146 178
Водород	241 159	119 622	10 766
Оксид углерода	283 577	10 124	12 660
Сероводород	525 142	15 408	23 444

Теплота сгорания смеси горючих газов  $Q_p^n$  определяется по правилу аддитивности:

$$Q_p^n = \sum y_i Q_{pi}^n.$$

В практической работе часто используют смеси паров сжиженных углеводородных газов с воздухом. Теплоту сгорания таких пропано- и бутано-воздушных смесей можно определить по графику (рис.2.10).

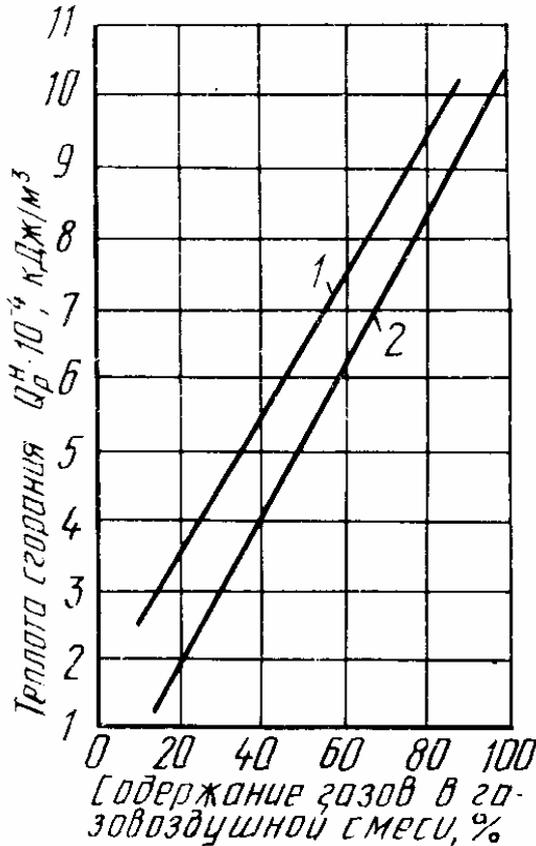


Рисунок 2.10 – Изменение теплоты сгорания газозвудушных смесей в зависимости от содержания в них горючих газов: 1 – бутан; 2 – пропан

**Пример 2.12.** Подсчитать удельную теплоту сгорания  $Q_p^н$  топливного газа. Состав газа (в массовых долях): метан – 0,83, этан – 0,09, пропан – 0,08.

Решение. Расчет объемной теплоты сгорания проводим по правилу аддитивности, используя данные табл.2,6,

$$Q_p^н = 0,83 \cdot 49933 + 0,09 \cdot 47415 + 0,08 \cdot 46302 = 49416 \text{ кДж/кг.}$$

**Горение горючих газов.** Для поддержания нормального горения газообразного или другого топлива необходим кислород или воздух. Теоретический объем  $V_T$  кислорода или воздуха рассчитанный по стехиометрическим уравнениям горения различных газов, приведен в табл.2.7.

Для смеси газов теоретических объем кислорода или воздуха подсчитывается по правилу аддитивности.

В промышленных условиях обычно используется воздух, реальное количество которого берется несколько больше теоретического, чтобы обеспечить наилучшую полноту сгорания. Отношение реального объема воздуха  $V_p$  к теоретическому называют *коэффициентом избытка воздуха*  $\alpha = V_p / V_T$ . Коэффициент избытка воздуха для газообразного топлива принимают равным 1,05-1,2.

Объем и состав продуктов сгорания, образующихся при горении газов с теоретически необходимым объемом воздуха, приведены в табл.2.8.

Объемы воздуха и продуктов сгорания в табл.2.7 и 2.8 приведены для нормальных условий (101,3 кПа, 273 К). Если фактические условия горения отличаются от нормальных, объемы следует пересчитать по одному из законов состояния газа.

Таблица 2.7 – Теоретический объем кислорода и воздуха при сжигании 1 м<sup>3</sup> газа, м<sup>3</sup>

Газ	Кислород	Воздух	Газ	Кислород	Воздух
Метан	2,0	9,53	Бутаны	6,5	30,90
Этилен	3,0	14,28	Пентаны	8	38,08
Этан	3,5	16,66	Водород	0,5	2,38
Пропилен	4,5	21,42	Оксид углерода	0,5	2,38
Пропан	5	23,8	Сероводород	1,5	7,14
Бутилен	6	28,56			

Таблица 2.8 – Состав и объем продуктов сгорания, образующихся при горении 1 м<sup>3</sup> газа, м<sup>3</sup>

Газ	Диоксид углерода	Водяной пар	Азот	Всего продуктов сгорания	Максимальное содержание CO <sub>2</sub> , %
Метан	1	2	7,50	10,50	11,8
Этилен	2	2	11,28	15,28	15,0
Этан	2	3	13,16	18,16	13,2
Пропилен	3	3	16,92	22,92	15,0
Пропан	3	4	18,80	25,80	13,8
Бутилены	4	4	22,56	30,56	15,0
Бутаны	4	5	22,40	33,40	14,0
Пентаны	5	6	30,08	41,08	15,0
Водород	-	1	1,88	2,88	-
Оксид углерода	1	-	1,88	2,88	34,7
Сероводород	1	1	5,64	7,64	-

**Пример 2.13.** Сжигают 350 м<sup>3</sup> газа, состав которого (в объемных долях) следующий: метан – 0,60; этан – 0,10; водород – 0,274; этилен – 0,03. Коэффициент избытка воздуха – 1,12. Определить действительный объем воздуха, необходимого для сжигания газа.

**Решение.** По правилу аддитивности найдем теоретический объем теоретический объем воздуха на 1 м<sup>3</sup> газа, используя данные табл.2.7,

$$V_m = 0,6 \cdot 9,53 + 0,1 \cdot 16,66 + 0,27 \cdot 2,38 + 0,03 \cdot 14,28 = 8,45 \text{ м}^3.$$

С учетом коэффициента избытка воздуха реальный объем воздуха составит

$$V_p = 1,12 \cdot 8,45 = 9,46 \text{ м}^3.$$

В практике сжигания топлива используется понятие жаропроизводительной способности или жаропроизводительности, которая представляет собой температуру, развиваемую при полном сгорании топлива с теоретическим количеством воздуха без учета тепловых потерь и при начальной температуре топлива и воздуха 0°С (273 К).

Значения жаропроизводительности различных горючих газов приведены в табл.2.9. Для смеси газов жаропроизводительность ( $t_{max}$ , °С) определяется по формуле

$$t_{max} = \frac{Q_p^n}{V_c c_p}, \quad (2.13)$$

где  $Q_p^n$  – объемная теплота сгорания смеси газов, кДж/м<sup>3</sup>;  $V_c$  – объем продуктов полного сгорания топлива с теоретически необходимым объемом воздуха, м<sup>3</sup>;  $c_p$  – средняя теплоемкость продуктов сгорания, подсчитанная в интервале температур от °С до  $t_{max}$ , кДж/(м<sup>3</sup>·К).

Знаменатель выражения (2.13) может быть подсчитан по правилу аддитивности.

Таблица 2.9 – Жаропроизводительность горючих газов

Газ	Максимальное содержание CO <sub>2</sub> при сжигании газа в воздухе, %	Жаропроизводительность, °С	Газ	Максимальное содержание CO <sub>2</sub> при сжигании газа в воздухе, %	Жаропроизводительность, °С
Метан	11,8	2040	Бутан	14,0	2120
Этилен	15,0	2280	Пентан	14,2	2235
Этан	13,2	2100	Водород	-	2235
Пропилен	15,0	2225	Оксид углерода	34,7	2370
Пропан	13,8	2110	Природный	11,8	2040
Бутилен	15,0	2200	Попутный	13,0	2030

## ЗАДАЧИ

2.41 Определить теплоту испарения *изо*-бутана при 20°С и нормальном давлении.

2.42 Какова теплота испарения пропан-пропиленовой смеси (соотношение пропан:пропилен = 3:1 по массе) при температуре минус 50°С и атмосферном давлении?

2.43 Найти теплоту испарения этана при 3,2 МПа.

2.44 В бытовом сжиженном газе содержание пропана составляет 80%, бутана – 20%. Найти теплоту его испарения при минус 5°С и 1,1·10<sup>6</sup> Па.

2.45 Определить теплоту испарения *изо*-пентана при  $67^{\circ}\text{C}$  и  $6,2 \cdot 10^5$  Па.

2.46 Рассчитать объем паров, получаемых при испарении 50 кг *изо*-пентана.

2.47 Определить объем паров, получаемых при испарении 120 кг/ч *изо*-бутан-бутановой смеси.

2.48 Найти теплоту сгорания пропан-бутановой смеси, объемное содержание в которой составляет 78% пропана и 22% *n*-бутана.

2.49 Найти теплоту сгорания пропановоздушной смеси, в которой содержится 60% пропана.

2.50 Какова теплота сгорания метана при 155 кПа и  $35^{\circ}\text{C}$ ?

2.51 Газ Ямбургского месторождения характеризуется объемным содержанием компонентов: метан – 89,6%; этан – 5,9%; пропан – 2,4%; бутан и выше – 1,1%; инертные газы – 1,0%. Рассчитать теплоту сгорания газа.

2.52 Определить теоретический расход воздуха, необходимого для сжигания  $1 \text{ м}^3$  метановодородной смеси (4:1 по объему).

2.53 Для сгорания газообразного топлива (объемное содержание: 95% метана и 5% этана) подается воздух в количестве  $10,58 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$ . Найти коэффициент избытка воздуха.

2.54 Вычислить объем продуктов сгорания при сжигании  $1 \text{ м}^3$  пропан-бутановой смеси (1:1 по объему), которые имеют температуру  $250^{\circ}\text{C}$ .

2.55 Найти жаропроизводительность пропан-бутановой смеси, состоящей из 79% пропана и 21% бутана (по объему).

2.56 Какова жаропроизводительность топливного газа, состав которого (в объемных долях) следующий: метан – 0,65; этан – 0,25; водород – 0,10?

## Глава 3

### РАСЧЕТ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

#### 3.1 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАБОТЫ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН. ПОСТРОЕНИЕ КРИВЫХ ОДНОКРАТНОГО ИСПАРЕНИЯ

**Технологические параметры.** Ректификация является основным процессом нефтепереработки. Она предназначена для разделения нефти на фракции, стабилизации получаемых продуктов, выделения некоторых индивидуальных углеводородов, отгонки растворителей и т.п.

На процесс ректификации главное влияние оказывают два параметра – температура и давление. В зависимости от рабочего давления различают три типа ректификационных колонн: работающие под вакуумом, при повышенном и при атмосферном давлении.

Технологический режим ректификационных колонн первичной переработки нефти зависит также от типа перерабатываемой нефти. Для колонн атмосферно-вакуумной установки АВТ-6 ориентировочные нормы технологического режима следующие:

Колонны	Температура, °С	Давление, кПа
Отбензинивающая К-1:		
верх	100-140	400-450
низ	220-240	
Основная атмосферная К-2:		
верх	120-150	120-150
низ	330-350	
Вакуумная К-10		
верх	90-110	5-8
низ	350-380	

Определение температур подачи сырья в ректификационные колонны, а также вывода продуктов является сложной задачей. Существуют графические и аналитические способы определения этих температур. Графические основаны на использовании кривых истинных температур кипения (ИТК) и однократного испарения (ОИ). В дальнейшем по кривым ОИ определяют температуру выходящих из ректификационной колонны потоков: жидких – по нулевому отгону, паровых – по 100%-му отгону.

**Построение кривых ОИ.** Экспериментальные данные для построения кривых ОИ зачастую отсутствуют, поэтому обычно их строят исходя из зависимости между линиями ОИ и ИТК. При этом кривую ОИ приближенно определяют как прямую линию.

Наиболее распространен для построения кривых ОИ метод Обрядчикова и Смидович [2, 6]. Чтобы использовать этот метод, необходимо иметь кривую ИТК данной фракции или температуры определенных точек отгона. Построение сводится к следующему. Вначале определяет тангенс угла наклона ИТК по формуле

$$\operatorname{tg} \angle \text{ИТК} = \frac{t_{70} - t_{10}}{70 - 10},$$

где  $t_{70}$  и  $t_{10}$  – температуры отгона соответственно 70 и 10%-й фракции по ИТК.

Затем по ИТК находят температуру 50%-го отгона ( $t_{50}$ ). Далее используют график Обрядчикова и Смидович (рис. 3.1). График представляет две серии кривых, цифры на которых означают температуры 50%-го отгона. Откладывают на оси абсцисс значение  $\operatorname{tg} \angle \text{ИТК}$ . Из найденной точки опускают и восставляют перпендикуляр до пересечения с кривыми, отвечающими температурам 50%-го отгона. Точки пересечения сносят на верхнюю и нижнюю оси ординат. Полученные значения характеризуют процент отгона по кривой ИТК, соответствующий температурам 0%-го и 100%-го отгона кривой ОИ. Эти значения откладывают на оси абсцисс графика ИТК и через кривую ИТК переносят на ось ординат. Точки на оси ординат означают начало и конец кипения при однократном испарении. Соединяя их прямой, получают линию ОИ.

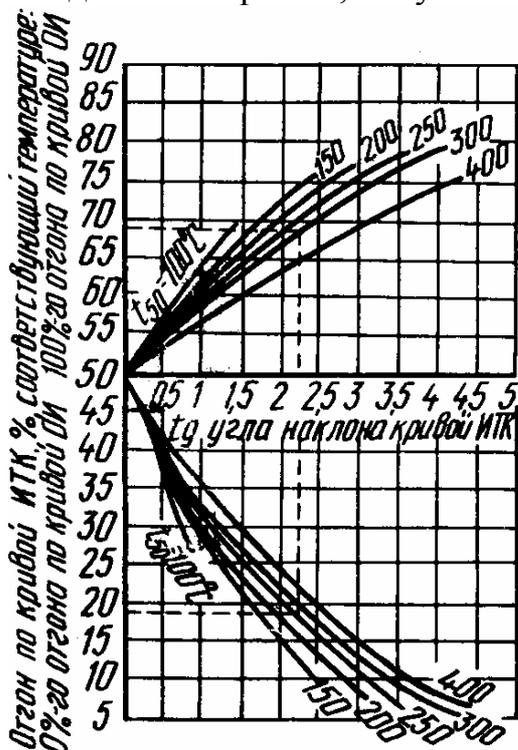


Рисунок 3.1 – График Обрядчикова и Смидович для построения линий однократного испарения

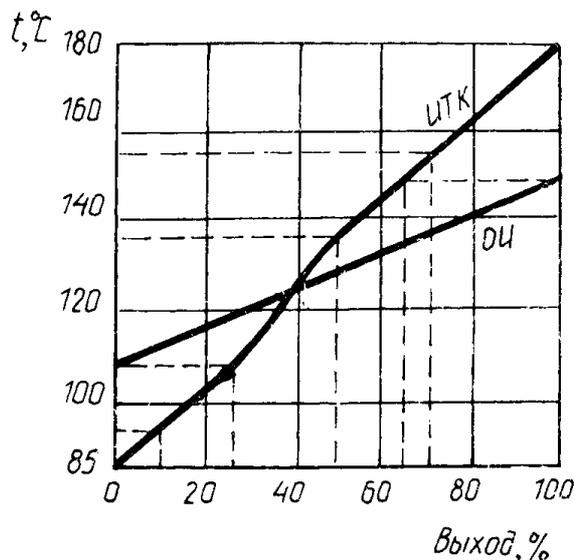


Рисунок 3.2 – Кривые ИТК и ОИ бензиновой фракции (к примеру 3.1)

**Пример 3.1.** Построить линию ОИ узкой бензиновой фракции 85-180°C речичкой нефти. Кривая ИТК бензина дана на рис.3.2.

Решение. По привой ИТК (см. рис.3.2) найдем температуры 10%-го, 50%-го и 70%-го отгонов:  $t_{10}=93^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{70}=156^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{50}=138^{\circ}\text{C}$ .

Определим тангенс угла наклона ИТК:

$$\operatorname{tg}\angle\text{ИТК} = \frac{156 - 93}{70 - 10} = 1,05.$$

Значение тангенса отложим на оси абсцисс графика Обрядчикова и Смидович (см. рис.3.1). Из точки 1,05 восставим и опустим перпендикуляр до пересечения с воображаемой кривой, имеющей значение 50%-го отгона –  $138^{\circ}\text{C}$  и лежащей между кривыми 100 и  $150^{\circ}\text{C}$ . Точки пересечения горизонталями перенесем на верхнюю и нижнюю части оси ординат. Получим величины 26% и 63%. Найденные цифры указывают степень отгона по ИТК, соответствующую началу и концу кипения фракции в процессе однократного испарения. Эти цифры отметим на оси абсцисс графика ИТК (см. рис.3.2) и через кривую ИТК перенесем на ось ординат. В результате получаем две температуры:  $108^{\circ}\text{C}$  и  $149^{\circ}\text{C}$ . Температура  $108^{\circ}\text{C}$  соответствует началу однократного испарения (нулевому отгону) данной фракции, температура  $149^{\circ}\text{C}$  – концу однократного испарения (100%-му отгону). Соединив эти точки прямой, получим линию ОИ бензиновой фракции.

Рассмотренный метод предполагает построение линии ОИ при атмосферном давлении. Однако в практике нефтепереработки давление в аппаратах и системах не всегда бывает атмосферным, более того, при построении нужно учитывать не общее, а парциальное давление данной фракции. Для пересчета температур однократного испарения, полученных построением по рассмотренным методам, исходят из двух допущений.

1. При любых давлениях линии ОИ остаются параллельными друг другу.
2. Точка пересечения линий ИТК и ОИ при любых давлениях лежит на одном перпендикуляре.

Таким образом, при необходимости корректировки линии ОИ на давление, отличающееся от атмосферного, выбирают температуру характерной точки (обычно точка пересечения линий ИТК и ОИ) и пересчитывают ее на другое давление. Пересчет осуществляется одним из известных методов, например по графику Кокса (прил.5). Через точку, соответствующую найденной температуре, проводят линию ОИ при повышенном (пониженном) давлении, параллельную линии ОИ при атмосферном давлении.

Если отсутствуют данные разгонки (ИТК) фракции, для которой требуется построить линию ОИ, условно линию ИТК можно представить как диагональ прямоугольника. Прямоугольник, вычерченный в масштабе, имеет по оси абсцисс выход фракции от 0 до 100% и по оси ординат температуру от начала до конца кипения фракции.

## ЗАДАЧИ

3.1 Кривая ИТК фракции  $240\text{-}350^{\circ}\text{C}$  соболиной нефти представлена цифровыми значениями: начало кипения (н.к.) –  $241^{\circ}\text{C}$ ; 10% –  $253^{\circ}\text{C}$ ; 30%

– 274°C; 50% – 291°C; 70% – 316°C; 90% – 339°C; 98% – 349°C. Построить кривую ИТК и линию ОИ при атмосферном давлении.

3.2 При разгонке давыдовской нефти в стандартном аппарате АРН-2 для ее керосино-газойлевой части получены следующие результаты:

Пределы выкипания фракции, °С	200-220	220-240	240-250	250-260	260-280	280-300
Выход на нефть, %	1,78	2,14	3,03	2,02	2,17	2,90

Построить кривую ИТК и линию ОИ при атмосферном давлении для фракции 200-300°C.

3.3 Построить линию ОИ при атмосферном давлении для бензиновой фракции, характерные точки выкипания которых по данным ИТК следующие: 10% – 54°C; 50% – 117°C; 70% – 143°C.

3.4 Построить приближенно линию ОИ для фракции 250-350°C.

3.5 Взятые по ИТК доли отгона и соответствующие температуры для широкой масляной фракции (ШМФ) следующие: 10% – 368°C; 50% – 415°C; 70% – 460°C. Построить линии ОИ для ШМФ при давлении 10 кПа.

3.6 Построить линию однократного испарения для фракции реактивного топлива 120-240°C при атмосферном давлении.

3.7 Построить линию ОИ для узкой бензиновой фракции 140-180°C при давлении 340 кПа.

3.8 Масляный погон 360-420°C выходит из колонны при давлении 9 кПа. Построить линию ОИ погона для заданного давления.

## 3.2 ТЕМПЕРАТУРНЫЙ РЕЖИМ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

**Характерные температуры.** Температурный режим ректификационной колонны определяется температурами в местах подачи сырья, вывода верхнего и боковых дистиллятов и остатка. Эти температуры зависят от состава сырья, качества получаемых продуктов, давления в колонне и других факторов. Поскольку нефть и ее фракции представляют собой сложные многокомпонентные смеси, нахождение названных температур является затруднительной задачей. Упрощенно температуры вывода верхнего и боковых продуктов могут определяться с помощью линий ОИ соответствующих фракций. Температура верха колонны, откуда уходят пары дистиллята, должна отвечать конечной (100%-й) точке линии ОИ при работе с водяным паром. Если в колонну не подается водяной пар, эта температура будет соответствовать 75%-му отгону дистиллята. Для боковых продуктов температура отбора определится как нулевая (0%-я) точка линии ОИ.

Более точные результаты получаются при аналитическом расчете температурного режима по изотермам соответствующих потоков. При этом полагают, что парожидкостная система находится в состоянии равновесия, т.е. для каждого компонента справедливо равенство  $y_i' = k_i x_i'$ . Тем-

пературы потоков рассчитываются путем последовательного приближения до тех пор, пока не будут выполняться следующие равенства:

для жидкого потока

$$\sum k_i x_i' = 1; \quad (3.1)$$

для парового потока

$$\sum \frac{y_i'}{k_i} = 1; \quad (3.2)$$

для парожидкостного потока с заданной молярной долей отгона  $e'$

$$\sum \frac{k_i x_{0i}'}{1 + e'(k_i - 1)}, \quad (3.3)$$

где  $x_{0i}'$  – молярная доля  $i$ -го компонента в сырье.

Хотя температура не входит в явном виде в выражения изотерм, ее изменение влияет на константу фазового равновесия  $k_i$ , точнее, на давление насыщенных паров  $p_{ni}$  компонентов ( $k_i = p_{ni} / p$ ).

От температуры зависит и доля отгона  $e'$ . По уравнению (3.3) можно либо по заданной доле отгона находить температуру, либо, наоборот, по заданной температуре определять долю отгона.

Порядок расчета температур в различных точках ректификационной колонны рассмотрим на конкретных примерах.

### Температура верха колонны

**Пример 3.2** В колонну четкой ректификации подается бензиновая фракция 120-180°C. Целевыми продуктами являются фракции 120-140°C (низкокипящий компонент) и 140-180°C (высококипящий компонент). Молярная доля низкокипящего компонента в парах, уходящих сверху колонны,  $y_1' = 0,95$ . Определить температуру наверху колонны, приняв давление равным атмосферному (101,3 кПа).

**Решение.** Будем рассматривать каждую узкую бензиновую фракцию как отдельный компонент и вести расчет для двухкомпонентной системы. Тогда выражение (3.2) можно записать в виде

$$\frac{y_1'}{k_1} + \frac{y_2'}{k_2} = 1.$$

Молярная доля низкокипящего компонента задана  $y_1 = 0,95$ , следовательно, для второго компонента  $y_2' = 1 - 0,95 = 0,05$ . Чтобы найти константы фазового равновесия  $k_1$  и  $k_2$ , необходимо вначале определить давление насыщенных паров компонентов. Для этого используем формулу Ашворта (1.5), приняв в качестве температур кипения компонентов средние арифметические температуры начала и конца кипения фракций. Основным компонентом, уходящим сверху колонны, является фракция 120-140°C, поэтому зададимся температурой 132°C, близкой к средней температуре кипения фракции. Все расчеты сведем в таблицу:

Фракция, °С	Средняя температура кипения, °С	Температура верха колонны, °С	$y_i'$	$p_i$ , кПа	$k_i = \frac{p_{ni}}{p}$	$\frac{y_i}{k_i}$
120-140	130	132	0,95	105,9	1,05	0,90
140-180	160	132	0,05	48,8	0,48	0,10

Равенство (3.2) выполнено, следовательно, температура верха колонны подобрана верно и составляет 132°C. Если сумма не равна 1, это означает, что температура подобрана неправильно. В этом случае необходимо задаться ее новым значением и повторить расчет. Так поступают до тех пор, пока не добьются выполнения равенства (3.2).

### Температура вывода боковых продуктов

**Пример 3.3** Дизельная фракция 240-350°C (молярная масса  $M=210$  кг/кмоль) выводится из основной атмосферной колонны в качестве бокового продукта в количестве 25 600 кг/ч. Давление в сечении отбора составляет 0,17 МПа. Через тарелку отбора проходит 2800 кг/ч водяных паров, 8970 кг/ч паров бензина ( $M=115$  кг/кмоль) и 18 310 кг/ч паров реактивного топлива ( $M=158$  кг/кмоль).

Определить температуру вывода дизельной фракции.

Решение. Температуру выхода дизельной фракции найдем как начальную точку однократного испарения. Для этого по рассмотренной выше методике (см. пример 3.1) построим линию ОИ данной фракции, приняв ее ИТК как диагональ координатного прямоугольника (рис.3.3). После построения получим, что 0%-му отгону по ОИ соответствует температура 275°C. Поскольку на тарелке отбора находятся и другие компоненты, найденную температуру необходимо скорректировать на парциальное давление выводимой фракции ( $p_{фр}$ ), которое определяется по формуле

$$p_{фр} = p \frac{N_{фр}}{N_{фр} + N_{в.п.} + N_{б.} + N_{р.м.}},$$

где  $N_{фр}$ ,  $N_{в.п.}$ ,  $N_{б.}$ ,  $N_{р.м.}$  – число молей соответственно выводимой фракции, водяного пара, бензина, реактивного топлива, определяемое отношением массы компонента к его молярной массе:

$$\begin{aligned} N_{фр} &= \frac{25600}{210} = 121,9; & N_{в.п.} &= \frac{2800}{18} = 155,5; \\ N_{б.} &= \frac{8970}{115} = 78; & N_{р.м.} &= \frac{18310}{158} = 115,9; \\ p_{фр} &= 0,17 \frac{121,9}{471,3} = 0,044 \text{ МПа} = 44 \text{ кПа}. \end{aligned}$$

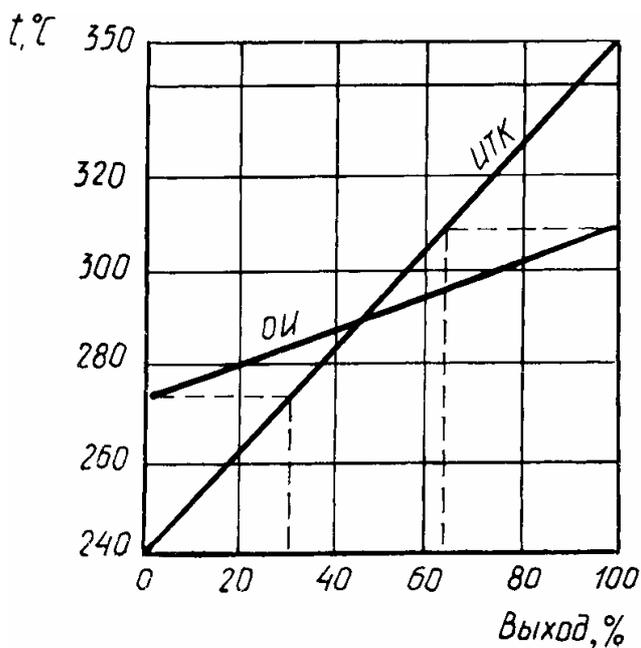


Рисунок 3.3 – Кривые ИТК и ОИ дизельного топлива (к примеру 3.3)

По графику кокса (прил.5) найдем температуру, соответствующую парциальному давлению фракции. Она равна 246°C. Таким образом, фракция 240-350°C при заданных условиях должна выводить из колонны при температуре 246°C.

### Температура низа ректификационной колонны

**Пример 3.4** Нижний продукт пропановой колонны установки стабилизации газового бензина содержит (в молярных долях): пропана – 0,04, *изо*-бутана – 0,21, *н*-бутана – 0,62, пентанов – 0,13. Давление в нижней части колонны 1,5 МПа. Определить температуру внизу колонны.

Решение. Расчет температуры проведем по формуле (3.1). Давление насыщенных паров *изо*-бутана и *н*-бутана определим по формуле Ашворта (1.5), остальных компонентов – по графику Кокса (прил.5). Зададимся температурой 106°C, расчеты сведем в таблицу:

Компонент	$x'_i$	$p_{ни}$ , МПа	$k_i$	$x'_i k_i$
Пропан	0,04	4,30	2,87	0,11
<i>изо</i> -Бутан	0,21	1,75	1,17	0,25
<i>н</i> -Бутан	0,62	1,41	0,94	0,58
Пентаны	0,13	0,65	0,43	0,06
Итого				1,00

Таким образом, температура выбрана верно и равна 106°C.

**Температура сырья, поступающего в колонну.** Обычно сырье входит в колонну в парожидкостном состоянии. В этом случае выбирают температуру по заданной доле отгона или долю отгона по заданной температуре так, чтобы выполнялось равенство (3.3). Пересчет молярной доли отгона  $e'$  в массовую  $e$  осуществляют по формуле

$$e = e' M_y / M_0, \quad (3.4)$$

где  $M_y$  – средняя молярная масса паровой фазы, кг/кмоль;  $M_0$  – средняя молярная масса исходного сырья, кг/кмоль.

При необходимости составы жидкой ( $x'_i$ ) и паровой ( $y'_i$ ) фаз рассчитывают по уравнениям:

$$x'_i = \frac{x'_{0i}}{1 + e'(k_i - 1)}; \quad (3.5)$$

$$y'_i = k_i x'_i. \quad (3.6)$$

С помощью уравнений (3.5) и (3.6) можно определить концентрацию любого компонента в парах и жидкости при однократном испарении при известных температуре, давлении, составе сырья и доле его отгона.

Если сырье поступает в колонну в виде жидкости, т.е. доля отгона равна 0, его температура определяется из условия сохранения равенства (3.1).

**Пример 3.5** Определить долю отгона нефти, подаваемой в колонну при температуре 330°C и давлении 170 кПа. Состав нефти и средние температуры кипения фракций даны в расчетной таблице, приведенной ниже.

**Решение.** Давление насыщенных паров каждой фракции определим по формуле Ашворта (1.5). Для дальнейшего расчета зададимся молярной долей отгона 0,75, близкой к сумме молярных долей первых двух фракций, выкипающих до 350°C. Все расчеты сведем в таблицу:

Фракция, °С	$x'_{0i}$	$t_{cp}, °С$	$p_{H_i}, \text{кПа}$	$k_i$	$\frac{k_i x'_{0i}}{1 + e'(k_i - 1)}$
Н.к. – 180	0,47	115	3090	18,18	0,60
180 – 350	0,31	270	310	1,82	0,35
350 – 450	0,11	400	23	0,13	0,04
450 – 510	0,06	480	5,5	0,03	0,01
Выше 510	0,04	-	0	-	-
Итого					1,00

Таким образом, молярная доля отгона нефти при заданных условиях составляет 0,75.

**Пример 3.6** Отбензиненная нефть поступает в колонну К-2 при температуре 360°C и давлении 182 кПа. Состав нефти (в массовых долях,  $x_{0i}$ ), средние температуры кипения и молярные массы фракций следующие:

Пределы выкипания, °С	$x_{0i}$	$t_{cp}, °С$	$M_i, \text{кг/кмоль}$
85-140	0,0659	112	105
140-240	0,1740	190	154
240-350	0,1725	295	232
350-420	0,0886	385	273
420-500	0,1750	460	324
Выше 500	0,3240	560	400

Найти массовую долю отгона  $e$ , если известно, что молярная доля отгона  $e' = 0,54$ .

**Решение.** Зная, что  $k_i = p_{H_i} / p$ , подставим в уравнение (3.5) вместо константы фазового равновесия  $p_{H_i} / p$  и после преобразования получим

$$x'_i = \frac{x'_{0i} p}{e'(p_{H_i} - p) + p}.$$

По этой формуле подсчитаем молярные доли всех компонентов в жидком остатке, определяя давление насыщенных паров по формуле Ашворта (1.5). Все расчеты све-

дем в таблицу. Поскольку состав задан в массовых долях, в таблицу включен их пересчет в молярные доли, а также определение состава паровой фазы ( $y'_i$ ).

Фракции, °С	$P_{нi}$ , кПа	$N_i = \frac{x_{oi}}{M_i} \cdot 10^4$	$x'_{oi} = \frac{N_i}{\sum N_i}$	$x'_{oi,p}$	$e^{(p_i - p) + p}$	$x'_i$	$y'_i$	$y'_i M_i$
85-140	4171,8	6,28	0,150	27,3	2336,5	0,012	0,275	28,9
140-240	1588,0	11,30	0,217	49,3	941,2	0,052	0,453	69,9
240-350	326,7	7,43	0,178	32,4	260,1	0,124	0,222	51,5
350-420	57,5	3,24	0,078	14,2	114,8	0,125	0,038	10,6
420-500	13,1	5,40	0,129	23,45	90,8	0,260	0,018	5,8
Выше 500	0,0	8,10	0,194	35,3	83,7	0,423	0,000	0,0
$\Sigma$		41,75	1,000			0,996	1,005	166,7

Отклонения сумм молярных долей компонентов жидкого остатка и паровой фазы незначительны, поэтому можно считать, что расчеты проведены верно.

Массовую долю отгона нефти определим по формуле (3.4), предварительно подсчитав среднюю молярную массу нефти:

$$M_o = \frac{10^4}{\sum N_i} = \frac{10^4}{41,75} = 239,5 \text{ кг / кмоль}.$$

Сумма чисел последней колонки таблицы даст молярную массу паровой фазы (см. §1.2)  $M_y = 166,7$ .

Тогда

$$e = e' \frac{M_y}{M_o} = 0,54 \frac{166,7}{239,5} = 0,38.$$

## ЗАДАЧИ

3.9 Фракция 120-230°С выводится боковым продуктом из колонны К-2. Найти по линии однократного испарения температуру вывода фракции, если ее парциальное давление составляет 90 кПа.

3.10 Сверху ректификационной колонны выходит 96 300 кг/ч паров бензиновой фракции 105-180°С и 3720 кг/ч водяных паров. Фракционный состав бензина: 10% – 114°С, 50% – 142°С, 70% – 162°С, его молярная масса 112 кг/кмоль. Найти температуру верха колонны, если давление над верхней тарелкой составляет 147 кПа.

3.11 Масляный дистиллят 420-460°С ( $M=403$  кг/кмоль) в количестве 7570 кг/ч отбирается в качестве бокового продукта вакуумной колонны. Через сечение отбора проходит 9610 кг/ч паров фракции 350-420°С ( $M=370$  кг/кмоль), 720 кг/ч паров и газов разложения ( $M=36$  кг/кмоль) и 1150 кг/ч водяных паров. Давление на тарелке отбора 14,7 кПа. Определить температуру вывода дистиллята.

3.12 Верхний продукт, выходящий в парах при давлении 1500 кПа сверху ректификационной колонны-депропанатора, имеет состав (в молярных долях): этан – 0,009, пропан – 0,971, *изо*-бутан 0,012, *н*-бутан – 0,008. Рассчитать температуру вверху колонны. Для определения констант фазового равновесия компонентов использовать прил.8.

3.13 Бутановая колонна установки стабилизации газового бензина работает под давлением 600 кПа. Сверху колонны выходит продукт, молярный состав паров которого: пропан – 0,083, *изо*-бутан – 0,328, *н*-бутан – 0,526, *изо*-пентан – 0,042, *н*-пентан – 0,021. Найти температуру уходящих паров. Константы фазового равновесия определить по прил.8.

3.14 Определить температуру верха отбензинивающей колонны, работающей под давлением 317 кПа. Данные для расчета следующие:

Температурные пределы выкипания фракций, °С	$y'_i$	$t_{cp}, °С$
Н.к. – 85	0,861	63
85 – 140	0,128	110
140 – 180	0,011	158

3.15 Жидкий остаток *изо*-бутановой колонны, работающей под давлением 0,65 МПа, имеет состав (в массовых долях): *изо*-бутан – 0,025, *н*-бутан – 0,844, *изо*-пентан – 0,131. Определить температуру внизу колонны.

3.16 Снизу ректификационной колонны выходит концентрат *о*-ксилола, характеристика которого следующая:

	$x'_i$	$t_{кин}, °С$
<i>м</i> -Ксилол	0,022	139,1
<i>о</i> -Ксилол	0,950	144,4
Ароматические углеводороды $C_9$	0,028	160,0

3.17 Нижний продукт одной из колонн вторичной перегонки бензина имеет следующие состав и средние температуры кипения:

Температурные пределы выкипания фракций, °С	$x'_i$	$t_{cp}, °С$
85 – 105	0,025	96
105 – 140	0,071	122
140 – 180	0,904	159

Давление внизу колонны составляет 238 кПа. Определить температуру вывода продукта.

3.18 Рассчитать молярный состав жидкой фазы нефти, нагретой до 290°С при 213 кПа. Исходные данные для расчета:

Компонент	$x'_{oi}$	$t_{cp}, °С$
Н.к. – 120°С	0,312	86
120 – 130°С	0,279	172
230 – 350°С	0,196	286
Выше 350°С	0,213	420

Молярную долю отгона нефти принять  $e'=0,66$ .

3.19 Даны состав и характеристики лугинецкой газового конденсата:

Пределы выкипания, °С	$x'_{oi}$	$M_i, \text{кг/кмоль}$	$t_{cp}, °С$
Н.к. – 85	0,282	78	53
85 – 120	0,253	100	102

120 – 180	0,241	122	144
180 – 250	0,138	168	195
Выше 250	0,086	240	270

Определить молярный состав паровой фазы конденсата, нагретого до 190°С при 392 кПа. Молярная доля отгона равна 0,84.

3.20 При давлении 189 кПа нефть подогревается до температуры 230°С. Характеристика нефти приведена ниже:

Фракции	$x_{o_i}$	$M_i$ , кг/кмоль	$t_{cp}$ , °С
Н.к. – 180	0,162	120	125
180 – 350	0,215	217	270
350 – 430	0,158	332	390
430 – 510	0,193	391	470
Выше 510	0,171	475	–

Молярная доля отгона при этих условиях  $e'=0,21$ . Определить массовую долю отгона нефти.

3.21 Отбензиненная нефть поступает в основную атмосферную колонну при 360°С и 178 кПа. Массовый состав нефти, средние температуры кипения и молярные массы фракций следующие:

Фракции, °С	$x_{o_i}$	$M_i$ , кг/кмоль	$t_{cp}$ , °С
105 – 180	0,137	128	142
180 – 340	0,296	208	260
340 – 430	0,198	280	385
Выше 430	0,369	372	500

Определить молярную долю отгона нефти при заданных условиях.

3.22 Широкая бензиновая фракция состоит из следующих фракций-компонентов:

Компонент	$x'_{o_i}$	$t_{cp}$ , °С
Н.к. – 85°С	0,323	70
85 – 120°С	0,249	100
120 – 140°С	0,145	130
Выше 140°С	0,283	162

При нагреве фракции до некоторой температуры молярная доля отгона составила 0,17 при давлении 335 кПа.

Определить температуру нагрева.

### 3.3 МАТЕРИАЛЬНЫЙ И ТЕПЛОВОЙ БАЛАНСЫ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ

**Материальный баланс.** Материальный баланс ректификационной колонны составляется исходя из равенства количеств подаваемого сырья и выходящих продуктов и выражается обычно массовым или объемным расходом. На рис.3.4 приведена схема материальных потоков в колонне, бук-

вами  $G_O$ ,  $G_D$  и  $G_W$  на ней обозначено количество соответственно сырья, дистиллята и остатка. Для этого случая материальный баланс колонны при стабильном режиме запишется

$$G_O = G_D + G_W. \quad (3.7)$$

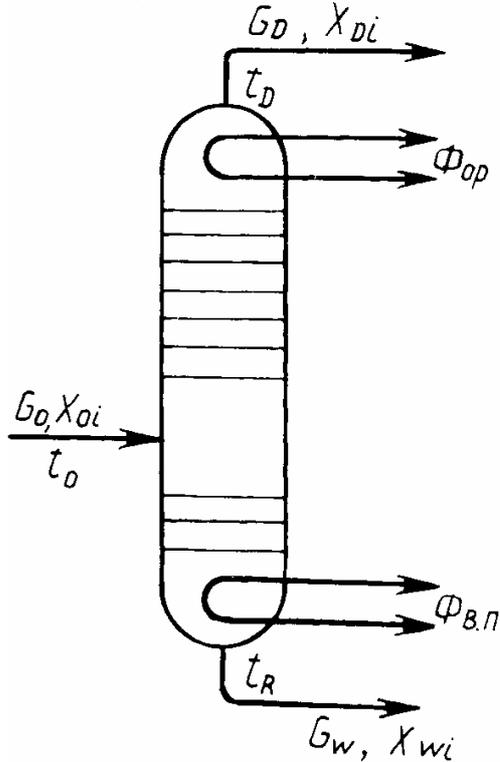


Рисунок 3.4 – Схема материальных и тепловых потоков в ректификационной колонне

Для любого  $i$ -го компонента он примет форму

$$G_O x_{O_i} = G_D x_{D_i} + G_W x_{W_i}, \quad (3.8)$$

где  $x_{O_i}$ ,  $x_{D_i}$ ,  $x_{W_i}$  – массовые доли компонента  $i$  в сырье, дистилляте и остатке.

Совместное решение равенства (3.7) и (3.8) дает уравнение

$$\frac{G_O}{x_{D_i} - x_{W_i}} = \frac{G_W}{x_{D_i} - x_{O_i}} = \frac{G_D}{x_{O_i} - x_{W_i}}. \quad (3.9)$$

Состав и количество сырья, т.е. величины  $G_O$  и  $x_{O_i}$  обычно известны.

Принимая в соответствии с заданными требованиями степень чистоты продуктов (величины  $x_{D_i}$  и  $x_{W_i}$ ), определяют количество дистиллята и остатка.

**Пример 3.7** На установке четкой ректификации из смеси ксилолов выделяется этилбензол. Расход сырья – 0,61 кг/с. Массовая доля этилбензола в сырье равна 0,15, в дистилляте – 0,998, в остатке – 0,04. Определить количество получаемого дистиллята.

**Решение.** Запишем уравнение (3.9) в виде

$$\frac{G_O}{x_{D_i} - x_{W_i}} = \frac{G_D}{x_{O_i} - x_{W_i}}$$

$$G_D = \frac{x_{O_i} - x_{W_i}}{x_{D_i} - x_{W_i}} = 0,61 \frac{0,15 - 0,04}{0,998 - 0,04} = 0,07 \text{ кг} / \text{с}.$$

**Тепловой баланс.** Пренебрегая тепловыми потерями в окружающую среду, можно записать

$$\Phi_{\text{ex}} = \Phi_{\text{вых}} \quad (3.10)$$

где  $\Phi_{\text{ex}}$  и  $\Phi_{\text{вых}}$  – тепловой поток, соответственно входящий и выходящий из колонны, Вт (1 Вт = 1 Дж/с).

Тепловой поток поступает в колонну (см. рис.3.4):

1) с сырьем, нагретым до температуры  $t_0$ , в случае подачи сырья в виде жидкости

$$\Phi_0 = G_0 I_{t_0}^{\text{ж}},$$

где  $I_{t_0}^{\text{ж}}$  – энтальпия жидкого сырья, Дж/кг; в случае подачи сырья в парожидкостном состоянии с массовой долей отгона  $e$ .

$$\Phi_0 = G_0 e I_{t_0}^{\text{п}} + G_0 (1 - e) I_{t_0}^{\text{ж}},$$

где  $I_{t_0}^{\text{п}}$  – энтальпия паров сырья, Дж/кг;

2) с испаряющим агентом (водяным паром)  $\Phi_{\text{в.п}}$  или горячей струей  $\Phi_{\text{г.с}}$  способа подогрева ниже колонны будет равен:

$$\Phi_{\text{ex}} = G_0 e I_{t_0}^{\text{п}} + G_0 (1 - e) I_{t_0}^{\text{ж}} + \Phi_{\text{в.п}}$$

или

$$\Phi_{\text{ex}} = G_0 e I_{t_0}^{\text{п}} + G_0 (1 - e) I_{t_0}^{\text{ж}} + \Phi_{\text{г.с}}$$

Тепловой поток выходит из колонны:

1) с парами дистиллята

$$\Phi_D = G_D I_{t_D}^{\text{п}},$$

где  $I_{t_D}^{\text{п}}$  – энтальпия паров дистиллята, Дж/кг;

2) с жидким нижним продуктом

$$\Phi_W = G_W I_{t_W}^{\text{ж}},$$

где  $I_{t_W}^{\text{ж}}$  – энтальпия жидкого остатка, Дж/кг;

3) с верхним орошением –  $\Phi_{\text{ор}}$ .

Пары орошения, покидающие колонну, имеют ту же температуру, что и пары дистиллята, –  $t_D$ , и после их конденсации орошающая жидкость входит в колонну с температурой  $t_{\text{ор}}$ . Следовательно,

$$\Phi_{\text{ор}} = G_{\text{ор}} (I_{t_D}^{\text{п}} - I_{t_{\text{ор}}}^{\text{ж}}).$$

Суммарный тепловой поток, покидающий колонну,

$$\Phi_{\text{вых}} = G_D I_{t_D}^{\text{п}} + G_W I_{t_W}^{\text{ж}} + G_{\text{ор}} (I_{t_D}^{\text{п}} - I_{t_{\text{ор}}}^{\text{ж}})$$

Тогда равенство (3.10) запишется в виде

$$G_0 e I_{t_0}^{\text{п}} + G_0 (1 - e) I_{t_0}^{\text{ж}} + \Phi_{\text{в.п}} = G_D I_{t_D}^{\text{п}} + G_W I_{t_W}^{\text{ж}} + G_{\text{ор}} (I_{t_D}^{\text{п}} - I_{t_{\text{ор}}}^{\text{ж}}).$$

Для сложной колонны, работающей с отводом боковых продуктов, их теплота должна быть учтена в статье расхода. В такие колонны теплота вносится, как правило, больше, и ее избыток снимается циркуляционными орошениями. При этом по дефициту теплового баланса определяется необходимое число орошений, количество циркулирующей жидкости и степень ее охлаждения.

Материальный и тепловой баланс представляют обычно в виде таблиц.

**Пример 3.8** В ректификационную колонну, работающую под давлением 0,7 МПа, входит 35,07 кг/с нефти ( $\rho_4^{20} = 0,868$ ), нагретой до 350°C и 0,95 кг/с водяного пара ( $p=0,4$  МПа,  $t=400^\circ\text{C}$ ). Продуктами являются бензиновая фракция ( $\rho_4^{20} = 0,765$ ) – 2,85 кг/с, керосиновая фракция ( $\rho_4^{20} = 0,781$ ) – 5,97 кг/с, дизельная фракция ( $\rho_4^{20} = 0,846$ ) – 6,31 кг/с и мазут ( $\rho_4^{20} = 0,951$ ) – 19,94 кг/с. Температурный режим колонны приведен на рис.3.5. Для отпарки боковых продуктов в отпарные колонны: керосиновую – 0,12 кг/с, дизельную – 0,13 кг/с подается водяной пар, имеющий те же параметры. Из отпарных колонн водяной пар возвращается вместе с парами фракций в основную колонну.

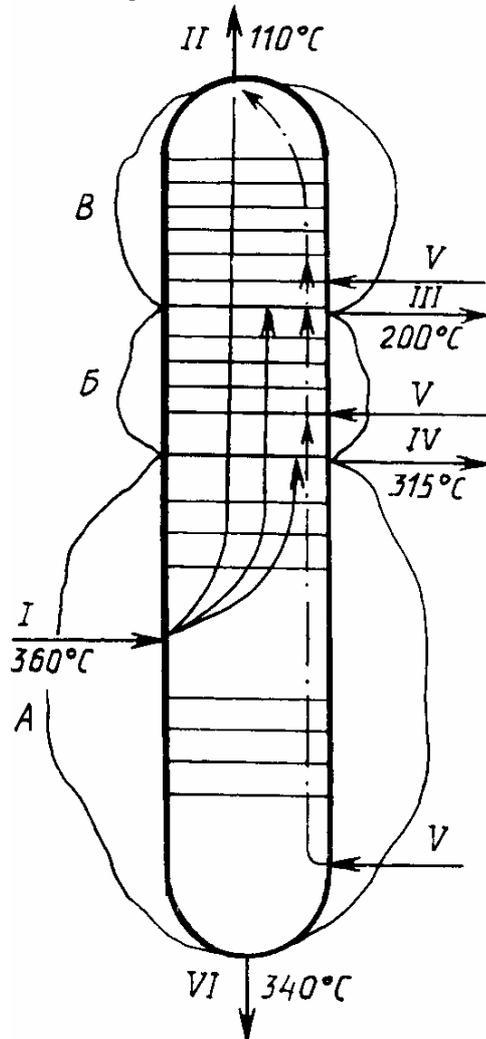


Рисунок 3.5 – Схема ректификационной колонны (к примеру 3.8)

Составьте тепловой баланс колонны и определить необходимый расход острого и циркуляционного орошений. Количеством отпарных фракций можно пренебречь.

**Решение.** Тепловой баланс составим по дизельной, керосиновой и бензиновой секциям (контуры А, Б и В на рис.3.5). Энтальпию жидких и парообразных нефтепродуктов рассчитает по формулам (1.16) и (1.17). Энтальпию перегретого водяного пара возьмем по прил.20 с учетом его парциального давления. Все результаты расчетов внесем в табл.3.1, 3.2, 3.3.

Превышение приходной части теплового баланса по бензиновой секции составляет

$$\Delta\Phi_6 = 9\,990\,930 - 7\,558\,860 = 2\,432\,070 \text{ Вт.}$$

Избыток необходимо снять орошением. Обычно наверху колонны организуют острое орошение. Принимая температуру орошения равной 40°C ( $I^{жк}=80$  кДж/кг), рассчитаем его расход:

$$G_{op} = \frac{\Delta\Phi_{\sigma}}{I^n - I^{жк}} = \frac{2432070}{(556 - 80)10^3} = 5,1 \text{ кг/с.}$$

Разность между приходящими и уходящими тепловыми потоками в двух нижних секциях составляет 6 390 760 Вт. Этот избыток снимают одним или несколькими циркуляционными орошениями. Примем одно циркуляционное орошение ( $\rho_4^{20} = 0,817$ ) с температурой вывода 250°C и возврата 90°C. Энтальпии жидкого орошения при этих температурах будут соответственно равны 583 кДж/кг и 183 кДж/кг. Расход циркуляционного орошения составит

$$G_{ц.ор} = \frac{6390760}{(583 - 183)10^3} = 15,98 \text{ кг/с.}$$

Таблица 3.1 – Тепловой баланс дизельной фракции – контур А

Продукт	$t, ^\circ\text{C}$	$G, \text{ кг/с}$	$I \cdot 10^3, \text{ Дж/кг}$	$\Phi, \text{ Вт}$
<i>Приход</i>				
Паровая фаза, фракции:	350			
бензиновая		2,85	1119	3 189 150
керосиновая		5,97	1112	6 638 640
дизельная		6,31	1084	6 840 040
Жидкая фаза:	350			
мазут		19,94	818	16 310 920
Водяной пар	400	0,95	3276	3 112 200
Итого				36 090 950
<i>Расход</i>				
Жидкая фаза:	340			
мазут		19,94	789	15 732 660
Паровая фаза, фракции:	315			
бензиновая		2,85	1023	2 915 550
керосиновая		5,97	1017	6 071 490
дизельная		6,31	990	6 246 900
Водяной пар	315	0,95	3100	2 945 000
Итого				33 911 600

Таблица 3.2 – Тепловой баланс секции керосиновой фракции – контур Б

Продукт	$t, ^\circ\text{C}$	$G, \text{ кг/с}$	$I \cdot 10^3, \text{ Дж/кг}$	$\Phi, \text{ Вт}$
<i>Приход</i>				
Фракция в парах:	315			
бензиновая		2,85	1023	2 915 550
керосиновая		5,97	1017	6 071 490
дизельная		6,31	990	6 246 900
Водяной пар				
снизу колонны	315	0,95	3100	2 945 000
из отпарной секции		0,13	3276	425 880
Итого				18 604 820
<i>Расход</i>				
Фракция в парах:	200			

бензиновая		2,85	741	2 111 850
керосиновая		5,97	736	4 393 920
Жидкая дизельная фракция	315	6,31	760	4 795 600
Водяной пар	200	1,08	2863	3 092 040
Итого				14 393 410

Таблица 3.3 – Тепловой баланс секции бензиновой фракции – контур В

Продукт	$t, ^\circ\text{C}$	$G, \text{кг/с}$	$I \cdot 10^{-3}, \text{Дж/кг}$	$\Phi, \text{Вт}$
<i>Приход</i>				
Фракция в парах:	200			
бензиновая		2,85	741	2 111 850
керосиновая		5,97	736	4 393 920
Водяной пар				
снизу колонны	200	1,08	2863	3 092 040
из отпарной секции	400	0,12	3276	393 120
Итого				9 990 930
<i>Расход</i>				
Бензиновая фракция в парах	110	2,85	556	1 584 600
Жидкая керосиновая фракция	200	5,97	458	2 734 260
Водяной пар	110	1,20	2700	3 240 000
Итого				7 558 860

## ЗАДАЧИ

3.23 Основная атмосферная колонна установки АВТ перерабатывает 207 кг/с нефти. Массовый выход светлых продуктов составляет: газ – 1,8%, бензин – 22,1 %, фракция дизельного топлива – 31,8%. Установка работает 335 дней в году. Потери равны 0,83%, Составить материальный баланс установки в килограммах в час и тысячах тонн в год.

3.24 В вакуумной колонне получают (в массовых долях): пары и газы разложения – 0,016, вакуумный газойль – 0,080, фракции 350-420°C – 0,243, фракции 420-500°C – 0,261 и гудрон. Потери составляют 0,013. Расход подаваемого в колонну мазута равен 17 кг/с. Составить материальный баланс колонны в килограммах в секунду и килограммах в час.

3.25 Состав продуктов (в массовых долях) блока четкой ректификации бензина следующий: фракция н.к.-62°C – 0,103; фракция 62-105°C – 0,348; фракция 105-140°C – 0,232; фракция выше 140°C – 0,301; остальное – потери. Составить материальный баланс блока в килограммах в секунду, если суточная переработка по сырью равна 2870 т.

3.26 В колонну стабилизации бензина поступает 33,04 кг/с бензиновой фракции ( $\rho_4^{20} = 0,746$ ), нагретой до температуры 170°C. Массовый выход стабильного бензина ( $\rho_4^{20} = 0,683$ ) равен 8%. Температура верха колонны 65°C, низа 190°C. Расход острого орошения 5,03 кг/с, его температура

50°C. Составить материальный и тепловой баланс колонны и определить тепловой поток, который необходимо подвести вниз колонны.

3.27 В бензиновую секцию основной атмосферной колонны поступает 4,28 кг/с паров бензиновой ( $\rho_4^{20} = 0,734$ ), 9,21 кг/с паров керосиновой фракции ( $\rho_4^{20} = 0,805$ ) и 1,29 кг/с водяного пара. Давление в секции 0,15 МПа. Температура всех входящих компонентов 190°C. Из секции выходят в тех же количествах пары бензина и водяной пар с температурой 100°C и жидкий керосин с температурой 185°C. Определить расход острого орошения, подаваемого с температурой 35°C.

3.28 Избыточный тепловой поток в колонне (12,7 МВт) снимается циркуляционным орошением ( $\rho_4^{20} = 0,839$ ), которое выходит из колонны с температурой 230°C. Найти температуру ввода циркуляционного орошения, если его расход составляет 35 кг/с.

3.29 В вакуумную колонну поступает 13,75 кг/с мазута ( $\rho_4^{20} = 0,941$ ,  $t=410^\circ\text{C}$ ). Состав продуктов колонны (в массовых долях): пары газойля ( $\rho_4^{20} = 0,879$ ,  $t=465^\circ\text{C}$ ) – 0,093; масляный погон I ( $\rho_4^{20} = 0,916$ ,  $t=205^\circ\text{C}$ ) – 0,275; масляный погон II ( $\rho_4^{20} = 0,934$ ,  $t=350^\circ\text{C}$ ) – 0,264; гудрон ( $\rho_4^{20} = 0,962$ ,  $t=380^\circ\text{C}$ ) – 0,368.

Вниз колонны подается 0,48 кг/с водяного пара ( $t=400^\circ\text{C}$ ). Составить материальный и тепловой баланс колонны, определить количество острого орошения, которое уходит из колонны с той же тарелки, что и масляный погон I, и возвращается с температурой 60°C.

3.30 Расход отбензиненной нефти ( $\rho_4^{20} = 0,894$ ), поступающей в колонну с температурой 350°C, составляет 79,72 кг/с. Массовая доля отгона нефти 0,35. Избыток теплоты в колонне снимается поровну двумя циркуляционными орошениями:

	$\rho_4^{20}$	$t_{\text{вых}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{ex}}, ^\circ\text{C}$
ЦО I	0,817	170	85
ЦО II	0,838	270	160

Определить массовый расход циркуляционных орошений, если суммарный тепловой поток, выходящий из колонны, равен 68,89 МВт.

3.31 Определить расход горячей струи, необходимой для покрытия дефицита теплового потока в колонне, равного 2,07 МВт. В качестве горячей струи используется отбензиненная нефть ( $\rho_4^{20} = 0,876$ ), нагретая до температуры 300°C и поступающая в нижнюю часть колонны с массовой долей отгона  $e=0,2$ .

### 3.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

**Диаметр колонны.** Диаметр колонны зависит от объема паров и их допустимой скорости в свободном сечении колонны. Объемный расход паров ( $G'_n$ , м<sup>3</sup>/с) рассчитывают по формуле

$$G'_n = 22,4 \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{\rho} \sum \frac{G_i}{M_i}, \quad (3.11)$$

где  $T$  – температура системы, К;  $\rho$  – общее давление в системе, МПа;  $G_i$  – расход компонента, кг/с;  $M_i$  – молярная масса компонента, кг/кмоль.

Если давление в системе превышает 0,4 МПа, в уравнение (3.11) вводят коэффициент сжимаемости  $Z$ :

$$G'_n = 22,4 \frac{T}{273} \cdot \frac{0,101}{\rho} z \sum \frac{G_i}{M_i}.$$

Объемный расход паров по высоте колонны может изменяться, поэтому его рассчитывают в нескольких сечениях и диаметр определяют по максимальному значению. Допустимую линейную скорость ( $v_{л}$ , м/с) паров вычисляют по уравнению Саудерса и Брауна:

$$v_{л} = \frac{0,305}{3600} c \sqrt{\frac{\rho_{жс} - \rho_n}{\rho_n}}, \quad (3.12)$$

где  $c$  – коэффициент;  $\rho_{жс}$ ,  $\rho_n$  – плотность жидкой и паровой фаз, кг/м<sup>3</sup>.

Коэффициент  $c$  определяется по графику (рис.3.6) в зависимости от типа тарелок и расстояния между ними в колонне.

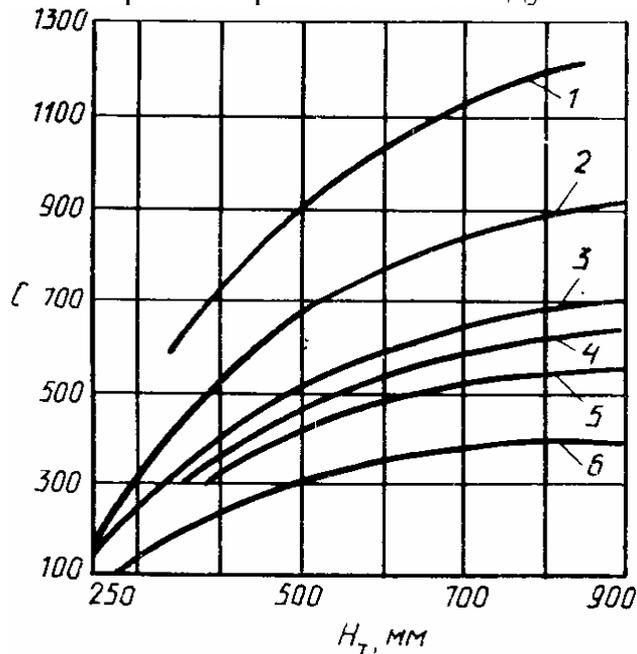


Рисунок 3.6 – График для определения величины коэффициента  $c$ :

1 – кривая максимальных нагрузок для колпачковых тарелок и нормальных нагрузок для провальных, ситчатых, каскадных и других тарелок аналогичных конструкций; 2 – кривая нормальных нагрузок для колпачковых тарелок; 3 – кривая для вакуумных колонн без ввода водяного пара; 4 – кривая для десорберов абсорбционных установок и вакуумных колонн с вводом водяного пара; 5 – кривая для абсорберов; 6 – кривая для колонн в случае вспенивания жидкостей при высоких температурах

По практическим данным линейная скорость паров лежит в следующих пределах:

Колонны:	$v_{л}$ , м/с
атмосферная	0,46 – 0,84
вакуумная	2,5 – 3,5
работающая под давлением	0,2 – 0,7
Шлемовые трубы колонн:	
атмосферных	12 – 20

Диаметр колонны ( $D$ , м) определяют по формуле

$$D = 1,128 \sqrt{\frac{G'_n}{v_n}}. \quad (3.13)$$

Полученный по формуле (3.13) диаметр колонны округляют до ближайшего большего стандартного. ГОСТ 21944-76 (СТ СЭВ 3029-81) устанавливает следующие диаметры колонных аппаратов: 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,2; 0,4; 0,6; 0,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0; 3,2; 3,4; 3,6; 3,8; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,4; 7,0; 8,0; 9,0 м.

**Пример 3.9.** Через верхнюю часть колонны проходит 5,92 кг/с паров бензиновой фракции ( $M=109$  кг/кмоль) и 2,26 кг/с водяных паров. Давление наверху колонны 0,145 МПа, температура 110°C. Плотность паров равна 3,44 кг/м<sup>3</sup>, стекающей флегмы – 612 кг/м<sup>3</sup>. В колонне установлены ситчатые тарелки, расстояние между ними 500 мм. Определить диаметр верхней части колонны.

**Решение.** По формуле (3.11) определим объемный расход паров, проходящих через верхнюю часть колонны,

$$G'_n = 22,4 \frac{383}{273} \cdot \frac{0,101}{0,145} \left( \frac{5,92}{109} + \frac{2,26}{18} \right) = 3,94 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

По кривой 1 графика (см. рис.3.6) найдем коэффициент  $c$  для расстояния между тарелками 500 мм:  $c=910$ .

Допустимую скорость паров рассчитаем по формуле (3.12):

$$v_n = \frac{0,305}{3600} 910 \sqrt{\frac{612 - 3,44}{3,44}} = 1,03 \text{ м/с}.$$

Диаметр колонны определим по формуле (3.13):

$$D = 1,128 \sqrt{\frac{3,94}{1,03}} = 2,2 \text{ м}.$$

Найденный диаметр колонны совпадает со стандартным, следовательно, можно оставить его без изменений.

**Высота колонны.** Высота ректификационной колонны рассчитывается в зависимости от числа, типа контактных устройств и расстояния между ними. Расстояние между тарелками в промышленных колоннах обычно равно 0,4-0,7 м. Для насадочных колонн вводится понятие высоты насадки, эквивалентной одной теоретической тарелке, умножая которую на число теоретических тарелок, получают высоту всей насадки.

Общая высота колонны больше высоты контактной части на величину свободных пространств, дополнительных устройств и т.п. Рассмотрим на примере порядок определения высоты ректификационной колонны.

**Пример 3.10.** Найти высоту колонны, показанной на рис.3.7. В верхней концентрационной части колонны установлено 27 ректификационных тарелок и 3 отбойных, в нижней (отпарной) – 5 тарелок. Расстояние между тарелками 0,6 м. В нижнюю часть колонны поступает 18,2 кг/с мазута плотностью 932 кг/м<sup>3</sup>. Диаметр колонны 4 м.

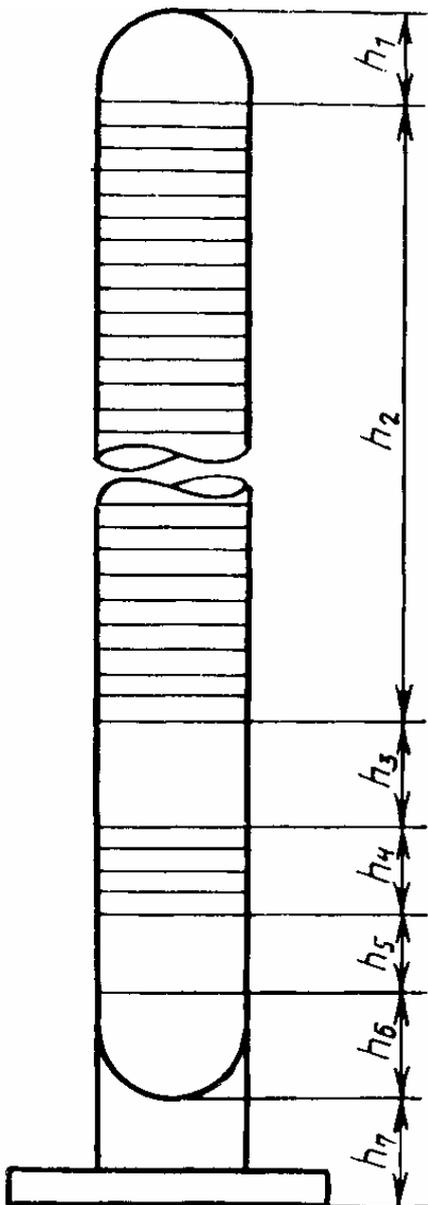


Рисунок 3.7 – Схема ректификационной колонны (к примеру 3.10)

Решение. Высота  $h_1$  принимается равной  $0,5D$  для сферического днища и  $0,25D$  для эллиптического. В данном случае  $h_1=0,5 \cdot 4=2$  м.

Число промежутков между тарелками меньше количества тарелок на единицу, поэтому  $h_2=0,6 \cdot 29=17,4$  м.

Высота эвапорационного пространства  $h_3$  принимается равной трем расстояниям между тарелками:  $h_3=0,6 \cdot 3=1,8$  м.

Высота  $h_4$  определяется аналогично высоте  $h_2$ :  $h_4=0,6 \cdot 4=2,4$  м.

Свободное пространство между уровнем жидкости внизу колонны и нижней тарелкой необходимо для равномерного распределения паров. Высоту этого пространства принимают равной 1-2 м. Пример  $h_5=1,5$  м.

Высоту слоя жидкости в нижней части колонны рассчитывают по ее 10-минутному запасу, необходимому для обеспечения нормальной работы насоса. Принимая запас на 600 с, объем мазута составит

$$V=(18,2 \cdot 600)/932=11,7 \text{ м}^3.$$

Площадь поперечного сечения колонны

$$S = \frac{3,14 \cdot 4^2}{4} = 12,56 \text{ м}^2.$$

Тогда

$$h_6 = \frac{V}{S} = \frac{11,7}{12,56} = 0,93 \approx 1 \text{ м.}$$

По практическим данным высота юбки  $h_7$  принимается равной 4 м. Очевидно, общая высота колонны складывается из всех найденных высот:

$$H = h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_5 + h_6 + h_7 = 2 + 17,4 + 1,8 + 2,4 + 1,5 + 1 + 4 = 30,1 \text{ м.}$$

**Число тарелок.** Число тарелок в ректификационной колонне определяется требуемой эффективностью погоноразделения, физико-химическими свойствами жидкой и паровой фаз и другими факторами. Существуют различные методы определения числа теоретических тарелок [4, 6, 8].

## ЗАДАЧИ

3.32 Определить объемный расход паров в сечении колонны, через которое проходит 9,05 кг/с бензиновых паров ( $M=114$  кг/кмоль) и 2,54 кг/с водяного пара. Температура в указанном сечении  $118^\circ\text{C}$ , давление 0,182 МПа.

3.33 Через секцию отбора дизельной фракции проходит в парах 7,64 кг/с бензина ( $M=108$  кг/кмоль), 16,39 кг/с керосина ( $M=148$  кг/кмоль) и 2,30 кг/с водяного пара. Температура в секции  $256^\circ\text{C}$ , давление 0,179 МПа. Найти объемный расход паров в данных условиях.

3.34 Определить секундный объем паров в сечении колонны, температура в котором равна  $130^\circ\text{C}$ , давление 0,54 МПа. Через сечение проходит 12,29 кг/с паров фракции I ( $M=91$  кг/кмоль) и 4,95 кг/с паров фракции II ( $M=106$  кг/кмоль). Коэффициент сжимаемости принять равным 0,95. 3.35 Рассчитать допустимую линейную скорость паров для колонны с провальными тарелками. Плотность жидкой фазы  $732 \text{ кг/м}^3$ , плотность паровой фазы  $5,24 \text{ кг/м}^3$ . Расстояние между тарелками 0,4 м.

3.36 Какова допустимая линейная скорость паров в колонне с клапанными тарелками и расстоянием между ними 0,6 м, если плотность жидкости равна  $841 \text{ кг/м}^3$ , плотность паров  $6,37 \text{ кг/м}^3$ .

3.37 Определить допустимую линейную скорость паров в вакуумной колонне, работающей с водяным паром, если  $\rho_{жс}=938 \text{ кг/м}^3$  и  $\rho_n=4,47 \text{ кг/м}^3$ . Расстояние между тарелками 0,6 м.

3.38 Найти диаметр колонны, объем паров в которой равен  $14,6 \text{ м}^3/\text{с}$ , а допустимая скорость паров  $1,12 \text{ м/с}$ .

3.39 Ректификационная колонна оборудована клапанными тарелками, расстояние между ними 0,5 м. Максимальный объемный расход паров в колонне равен  $7,94 \text{ м}^3/\text{с}$ ,  $\rho_{жс}=751 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_n=3,72 \text{ кг/м}^3$ . Определить диаметр колонны.

3.40 Допустимая линейная скорость паров в колонне равна  $0,96 \text{ м/с}$ . Через заданное сечение ( $t=320^\circ\text{C}$ ,  $p=0,195 \text{ МПа}$ ) проходит 7,97 кг/с паров фракции I ( $M=119$  кг/кмоль), 12,86 кг/с паров фракции II ( $M=161$  кг/кмоль),

17,07 кг/с паров фракции III ( $M=216$  кг/кмоль) и 2,93 кг/с водяных паров. Найти диаметр колонны.

3.41 В концентрационной части ректификационной колонны установлены 18 двухпоточных клапанных тарелок, в отгонной – 6 тарелок. Диаметр колонны 5 м. Расстояние между тарелками 0,6 м. Вниз колонны поступает 160 кг/с отбензиненной нефти ( $\rho_4^{20} = 0,856$ ). Принять запас нефти внизу колонны на 8 мин и определить общую высоту колонны.

## Глава 4

### РАСЧЕТ РЕАКЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

#### 4.1 Термический крекинг и висбрекинг тяжелого нефтяного сырья

**Характеристика процессов.** Термический крекинг нефтяных дистиллятов с получением высокооктановых компонентов бензина в последние годы утратил свое первоначальное значение. В настоящее время большее распространение получает легкая форма термического крекинга – висбрекинг, который осуществляется при давлениях до 2 МПа и температурах до 450°C. Цель висбрекинга заключается в получении котельного топлива за счет понижения вязкости исходного сырья – гудрона. Наряду с котельным топливом образуется некоторое количество газа, бензина и дизельной фракции. Средние выходы продуктов приведены ниже:

	Массовый выход, %
Газ	3-4
Бензин	7-8
Дизельная фракция	8-9
Котельное топливо	79-82

Основным реакционным аппаратом висбрекинга является трубчатая печь, в которой под действием температуры происходит частичный крекинг сырья и его "облегчение". Расчет печи висбрекинга сводится к определению скорости процесса, продолжительности пребывания сырья в реакционной зоне при заданной температуре, выходов продуктов и геометрических размеров змеевика печи.

**Скорость процесса.** Суммарная скорость процесса термического крекинга является результирующей скоростей отдельных химических реакций разложения, конденсации, полимеризации и т.п. Из-за исключительного большого многообразия углеводородов и неуглеводородных компонентов, представленных в сырье, невозможно учесть все химические реакции. Поэтому на практике условно понимают под скоростью процесса выход бензина в единицу времени. Это допустимо, так как процесс крекинга можно приближенно рассматривать как реакцию первого порядка.

Выход бензина при одной и той же продолжительности процесса выражается уравнением

$$\chi_{\delta_2} = \chi_{\delta_1} 2^{\frac{t_2 - t_1}{a}} \quad (4.1)$$

или

$$\chi_{\delta_2} = \chi_{\delta_1} k_t^{0,1(t_2 - t_1)}, \quad (4.2)$$

где  $\chi_{\delta_1}$  и  $\chi_{\delta_2}$  - массовый выход бензина при температурах  $t_1$  и  $t_2$ , %;  $\alpha$ - температурный градиент;  $k_t$ - температурный коэффициент.

Значения температурных коэффициентов и градиента приведены в табл.4.1.

Таблица 4.1 – Величины температурных коэффициентов и градиентов скорости крекинга

Сырье	$k_t$ при температуре, °С				$\alpha$ при температуре, °С			
	400	450	500	550	400	450	500	550
Газойль	1,8	1,7	1,6	1,5	11,5	13,3	15,2	17,2
Гудрон	1,7	1,6	-	-	12,2	15,0	17,0	-

Формулы (4.1) и (4.2) справедливы и для скорости образования бензина  $\chi'_i$ , выраженной обычно в массовых процентах на секунду.

При неизменном выходе бензина взаимосвязь между температурами и продолжительностью процесса устанавливается уравнением

$$\tau_1 = \tau_2 2^{\frac{t_2 - t_1}{\alpha}} \quad (4.3)$$

или

$$\tau_1 = \tau_2 k_t^{0,1(t_2 - t_1)} \quad (4.4)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  - время, необходимое для достижения одинаковой глубины превращения (выхода бензина) при температурах  $t_1$  и  $t_2$ , с.

**Пример 4.1.** Время пребывания гудрона в печи висбрекинга при 420°С составляет 3000 с. Каким будет время пребывания при 450°С, если глубина превращения сырья останется той же.

Решение. По данным табл. 4.1 методом интерполяции находим значение среднего температурного градиента и среднего температурного коэффициента в интервале температур 420-450°С:

$$\alpha = 14,2; \quad k_t = 1,65.$$

По формуле (4.3)

$$\tau_2 = 3000 \cdot 2^{\frac{450 - 420}{14,2}} = 3000 \cdot 2^{-2,1};$$

$$\lg \tau_2 = \lg 3000 - 2,1 \lg 2 = 2,84; \quad \tau_2 = 692 \text{ с.}$$

Проверим результат по формуле (4.4):

$$\tau_2 = 3000 \cdot 1,65^{-0,1(450 - 420)} = 3000 \cdot 1,65^{-3};$$

$$\lg \tau_2 = \lg 3000 - 3 \lg 1,65 = 2,82; \quad \tau_2 = 661 \text{ с.}$$

Получили удовлетворительную сходимость результатов.

**Материальный баланс процесса.** Особенностью многих вторичных процессов, в том числе и висбрекинга, является частичная или полная рециркуляция непревращенного сырья. Так, приведенные выше выходы продуктов висбрекинга даны при полном возврате непрореагировавшего остатка в реакционную зону. В связи с этим различают выход продуктов за однократный пропуск сырья при условии его рециркуляции. В материаль-

ных балансах установок обычно отражают суммарный выход каждого продукта с учетом рециркуляции. Для подсчета суммарного выхода вводятся величины:

коэффициент рециркуляции  $k_p$ :

$$k_p = \frac{G_c}{G_p} \quad (4.5)$$

и коэффициент загрузки  $k_3$ :

$$k_3 = \frac{G_c + G_p}{G_c} = 1 + k_p, \quad (4.6)$$

где  $G_c$  – расход свежего сырья, кг/с;  $G_p$  – расход рециркулирующего остатка или фракции, кг/с.

Если известна массовая доля какого-либо продукта, образовавшегося за однократный пропуск,  $x_i$  (в процентах), суммарный выход при полной циркуляции непревращенного сырья определится

$$X_i = x_i(1 + k) = x_i k_3. \quad (4.7)$$

**Пример 4.2.** В печь висбрекинга поступает 11,67 кг/с свежего сырья (гудрона) и 2,36 кг/с рециркулирующего остатка. Выход котельного топлива за один проход составляет 66,5%. Определить суммарный выход котельного топлива с учетом рециркуляции.

**Решение.** Определим коэффициент загрузки по формуле (4.6):

$$k_3 = \frac{11,67 + 2,36}{11,67} = 1,2.$$

Суммарный выход котельного топлива находим по формуле (4.7):

$$X_{к.т.} = 66,5 \cdot 1,2 = 79,8\%.$$

**Расчет реакционного змеевика печи висбрекинга.** Определение длины реакционного змеевика для процесса, протекающего при 470°C, осуществляется по методу Обрядчикова [8]. В качестве исходной величины принимается скорость реакции крекинга при 450°C, равная образованию 0,007% бензина за 1 с. По этой величине определяют время реакции, необходимое для получения требуемого количества бензина. По выходу бензина и давлению в змеевике находят с помощью графика (рис. 4.1) плотность парожидкостной смеси при 470°C.

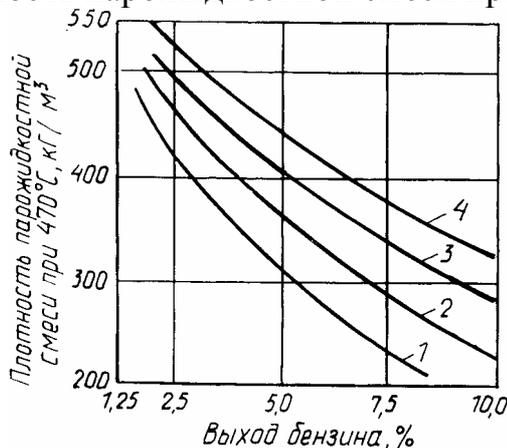


Рис.4.1 Зависимость плотности парожидкостной смеси в реакционном змеевике печи легкого термического крекинга от содержания бензина при давлении в мегапаскалях: 1 – 1,96; 2 – 2,45; 3 – 2,94; 4 – 3,43

Скорость движения сырья ( $v_c$ , м/с) по трубам змеевика подсчитывают по формуле

$$v_c = \frac{4G_c}{\rho_{см} \pi d_{вн}^2}, \quad (4.8)$$

где  $G_c$  – расход сырья, кг/с;  $\rho_{см}$  – плотность парожидкостной смеси при  $470^\circ\text{C}$ , кг/м<sup>3</sup>;  $d_{вн}$  – внутренний диаметр труб змеевика, м.

Длина змеевика ( $L$ , м) составит

$$L = v_c \tau, \quad (4.9)$$

где  $\tau$  – время пребывания сырья в реакционной зоне, с.

**Пример 4.3.** Массовая доля бензина, образовавшегося в печи легкого крекинга за один проход,  $x_{\delta} = 4\%$ . В качестве сырья используется гудрон, его расход 14,44 кг/с. На выходе из печи температура равна  $470^\circ\text{C}$ , давление 2 МПа. Определить длину змеевика при внутреннем диаметре 0,12 м.

**Решение.** Для определения скорости образования бензина можно воспользоваться формулой (4.1), заменив в ней выходы бензина скоростями его образования  $X_i'$ . Температурный градиент для гудрона по табл.4.1  $\alpha=15,2$ . Напомним, что по Обрядчикову в процессе термического крекинга при  $450^\circ\text{C}$  образуется 0,007% бензина в 1 с ( $X_1'$ ).

Тогда

$$X_2' = 0,007 \cdot 2^{\frac{470-450}{15,2}} = 0,017 \text{ \%}/\text{с}.$$

Продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне

$$\tau = \frac{x_{\delta}}{X_2'} = \frac{4}{0,017} = 235 \text{ с}.$$

Плотность парожидкостной смеси по графику (см. рис.4.1) при среднем содержании бензина в змеевике 2% и давлении 2,0 МПа.

$$\rho_{см} = 450 \text{ кг}/\text{м}^3.$$

Скорость движения сырья по формуле (4.8)

$$v_c = \frac{4 \cdot 14,44}{450 \cdot 3,14 \cdot (0,12)^2} = 2,84 \text{ м}/\text{с}.$$

Длину реакционного змеевика определим по формуле (4.9):

$$L = 2,84 \cdot 235 = 667,4 \text{ м}.$$

**Тепловой расчет реакционной печи.** Особенность теплового расчета нагревательно-реакционной печи проявляется в составлении баланса. Химические превращения сырья протекают с поглощением (чаще) или выделением (реже) теплоты. Суммарный тепловой эффект необходимо включать в приходную или расходную часть теплового баланса. Так, полезная тепловая мощность печи ( $Q_{пол}$ , Вт) термического крекинга

$$Q_{пол} = G_c (e I_{t_2}^n + (1-e) I_{t_2}^{жс} + \gamma q_p' - I_{t_1}^{жс}),$$

где  $G_c$  – расход сырья, кг/с;  $e$  – массовая доля отгона;  $I_{t_2}^n, I_{t_2}^{жс}, I_{t_1}^{жс}$  – энтальпия парообразных, жидких продуктов и жидкого сырья на входе ( $t_1$ ) и выходе ( $t_2$ ) из печи, Дж/кг;  $\gamma$  – глубина превращения сырья, доли от его первоначального количества;  $q_p'$  – удельный тепловой эффект реакции, Дж/кг.

Удельный тепловой эффект висбрекинга составляет от 120 до 230 кДж/кг сырья. Остальной расчет можно проводить по аналогии с расчетом нагревательной печи [1, 2].

## ЗАДАЧИ

4.1 Массовая доля бензина, образующегося при крекинге вакуумного газойля, составляет 5% при температуре 410°C. Каким будет выход бензина, если температуру повысят до 430°C, а продолжительность процесса останется прежней? Температурный коэффициент принять равным 1,77.

4.2 Висбрекинг гудрона дает 2% бензина при 420°C. На сколько возрастет выход бензина, если температуру процесса повысить на 20% при неизменной его продолжительности? Решить, используя формулу (4.1).

4.3 При повышении температуры на 30°C массовый выход бензина термического крекинга газойля возрос с 4,7 до 17,2%. Определить температурный градиент, принимая продолжительность процесса постоянной.

4.4 Продолжительность крекинга тяжелого нефтяного сырья при 450°C составляет 240 с. Каким будет время проведения процесса при 425°C при условии получения того же количества бензина? Температурный градиент принять равным 12,9.

4.5 Во сколько раз сократится время пребывания сырья в реакционной зоне крекинга при повышении температуры с 415 до 445°C? Выход бензина остается неизменным, температурный коэффициент равен 1,64.

4.6 При понижении температуры крекинга на 15°C продолжительность процесса увеличилась в два раза для поддержания прежнего выхода бензина. Найти температурный коэффициент.

4.7 Найти коэффициент рециркуляции непревращенного сырья, если массовый выход бензина за один проход составляет 4,1%, а с рециркуляцией – 5,34%.

4.8 В печь крекинга поступает 18,05 кг/с смешанного сырья, состоящего из прямогонного остатка и рециркулята. Коэффициент загрузки равен 1,25. Определить количество рециркулята, подаваемого в печь.

4.9 Рассчитать скорость движения парожидкостной смеси ( $\rho_{см}=500$  кг/м<sup>3</sup>) по трубам ( $d_{вн}=0,12$  м) реакционного змеевика печи крекинга. Расход сырья 13,83 кг/с.

4.10 Определить длину змеевика печи висбрекинга, в которой перерабатывается 14,44 кг/с гудрона. Время пребывания сырья в реакционной зоне 300 с. Плотность парожидкостной смеси 510 кг/м<sup>3</sup>. Трубы змеевика имеют внутренний диаметр 0,12 м.

## 4.2 Коксование нефтяных остатков

**Характеристика процесса.** Основной целью процесса коксования является получение нефтяного кокса – продукта реакций уплотнения, протекающих под действием высоких температур. Одновременно образуются газ, бензин, легкий и тяжелый газойли, которые могут быть использованы в качестве сырья других процессов. В нефтеперерабатывающей промышленности в основном распространен способ получения кокса в необогреваемых камерах на установках замедленного коксования. Этот процесс осуществляется при температурах 470-490°C и давлениях 0,3-0,5 МПа.

**Материальный баланс процесса коксования.** При составлении материального баланса обычно возникает необходимость определения выхода продуктов коксования. Для этой цели существует ряд эмпирических формул.

$$\text{Массовый выход кокса } (X_k, \%) \text{ подсчитывается по формуле} \\ X_k = 2 + 1,66K_c, \quad (4.10)$$

$$\text{суммарный массовый выход кокса и газа } (X_{k,z}, \%) \\ X_{k,z} = 5,5 + 1,76K_c, \quad (4.11)$$

где  $K_c$  – коксуемость сырья, %.

Коксуемость сырья может изменяться в широких пределах от 6,5 до 25%, причем для остатков прямой перегонки (гудронов) она, как правило, меньше, чем для остатков вторичных процессов.

Выход бензина можно определить по формуле З.И.Сюняева

$$X_b = \sqrt{\frac{\rho_{ост} - 0,94}{0,00019}},$$

где  $X_b$  – массовый выход бензина (40-205°C), %;  $\rho_{ост}$  – относительная плотность исходного остаточного сырья.

У.Нельсон установил, что выходы (в массовых процентах) кокса и газа взаимосвязаны соотношением

$$X_g = X_k \alpha_g, \quad (4.12)$$

где  $\alpha_g$  – коэффициент, значения которого приведены в табл.4.2.

Таблица 4.2 – Значение коэффициента  $\alpha_g$

Плотность сырья $\rho_4^{20}$	$\alpha_g$	Плотность сырья $\rho_4^{20}$	$\alpha_g$
0,9966	0,185	0,9302	0,415
0,9826	0,210	0,9009	0,610
0,9623	0,265		

Выход керосино-газойлевой фракции ( $X_{\phi}$ , %), т.е. сумму легкого и тяжелого газойлей, легко определить по разности

$$X_{\phi} = 100 - X_k - X_z - X_b.$$

Примерные выходы продуктов, получаемых на промышленных установках замедленного коксования, приведены ниже.

	Массовый выход, %
Газ	4-8
Бензин (н.к.-205°C)	7-16

Легкий газойль (205-350°C)	12-40
Тяжелый газойль (>350°C)	23-35
Кокс	15-35

**Пример 4.4.** Замедленному коксованию подвергается гудрон, коксумость которого равна 11,2%. Определить выход кокса и газа.

**Решение.** Для определения выхода кокса воспользуемся формулой (4.10):

$$X_k = 2 + 1,66 \cdot 11,2 = 20,6\%.$$

Суммарный выход кокса и газа найдем по формуле (4.11):

$$X_{k,z} = 5,5 + 1,76 \cdot 11,2 = 25,2\%.$$

Разность между полученными результатами даст выход газа

$$X_g = 25,2 - 20,6 = 4,6\%.$$

**Расчет геометрических размеров необогреваемых камер.** Непосредственное превращение нагретого сырья в кокс происходит в реакционных необогреваемых камерах – пустотелых вертикальных колоннах диаметром 4,5-5,5 м и высотой 26-28 м. Реакции уплотнения протекают за счет теплоты, аккумулированной сырьем в печи. Объемная скорость подачи сырья в коксовые камеры составляет для гудрона 0,12-0,13 ч<sup>-1</sup>, для остатков вторичных процессов 0,08-0,10 ч<sup>-1</sup>. Коэффициент рециркуляции обычно находится в пределах 0,2-0,6.

При расчете размеров и числа коксовых камер придерживаются следующей последовательности.

1. По выходу кокса определяют его массовый ( $G_k$ , м<sup>3</sup>/сут) суточный расход:

$$G_k = \frac{G_c X_k}{100}; \quad G'_k = \frac{G_k}{\rho_k};$$

где  $G_c$  – расход сырья, поступающего в камеру, кг/сут;  $\rho_k$  – плотность коксового слоя, равная 800-960 кг/м<sup>3</sup>.

2. Находят общий реакционный объем ( $V_p$ , м<sup>3</sup>)

$$V_p = G'_k / w,$$

где  $G'_k$  – объемный расход сырья, м<sup>3</sup>/ч;  $w$  – объемная скорость подачи сырья в камеры, ч<sup>-1</sup>.

3. Принимать число камер исходя из того, что камеры работают парно – в одной осуществляется реакционный цикл продолжительностью 24 ч, вторая находится под выгрузкой кокса. При выборе диаметра необходимо выполнять условие, чтобы высота камеры превышала ее диаметр в 4-5 раз.

Если известны объемный расход паров, проходящих через камеру, и допустимая скорость их движения (см. § 3.4), можно определить площадь сечения ( $S$ , м<sup>2</sup>) и диаметр ( $D$ , м) камеры расчетным путем:

$$S = \frac{G'_n}{v_n}; \quad D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}}.$$

4. Находят объем кокса ( $V'_k$ , м<sup>3</sup>), образующегося в течение 1 ч,

$$V'_k = V_k / 24 \quad (4.13)$$

и приращение высоты ( $h_k$ , м) коксового слоя за 1 ч:  $h_k = V'_k / S$ .

5. Определяют общую высоту коксового слоя ( $h_1$ , м) за весь рабочий цикл:  $h_1 = h_k \tau$ , где  $\tau$  - продолжительность рабочего цикла, ч.

6. Определяют высоту вспученной массы ( $h_2$ , м) в камере:  $h_2 = k_{вс} h_k$ , где  $k_{вс}$  - коэффициент вспучивания.

Коэффициент вспучивания определяется по эмпирической формуле  $k_{вс} = 4,5 + 0,11(486 - t)$ , где  $t$  - температура сырья на входе к камере, °С.

7. Проверяют общую высоту камеры ( $H$ , м):  $H = h_1 + h_2$ .

**Пример 4.5.** На установке замедленного коксования получают 400 000 кг/сут кокса при переработке  $1,82 \cdot 10^6$  кг/сут гудрона ( $\rho_4^{20} = 0,98$ ). Плотность коксового слоя 912 кг/м<sup>3</sup>. Продолжительность рабочего цикла 24 ч. Определить размеры и число коксовых камер, если объемная скорость подачи сырья в коксовые камеры 0,11 ч<sup>-1</sup> и температура сырья на входе в камеру 490°С.

**Решение.** Определим объемный выход кокса:

$$G'_k = \frac{400000}{912} = 438,6 \text{ м}^3/\text{сут.}$$

Реакционный объем по формуле

$$V_p = \frac{G_c}{24 \rho_c w} \frac{1,82 \cdot 10^6}{24 \cdot 980 \cdot 0,11} = 703,5 \text{ м}^3.$$

Принимаем диаметр реакционных камер 4,6 м, тогда площадь сечения будет равна

$$S = \frac{3,14 \cdot 4,6^2}{4} = 16,6 \text{ м}^2.$$

Объем кокса за 1 ч определим по формуле (4.13):

$$V'_k = \frac{438,6}{24} = 18,3 \text{ м}^3.$$

Часовое приращение высоты коксового слоя

$$h_k \frac{18,3}{16,6} = 1,1 \text{ м.}$$

Общая высота коксового слоя за рабочий цикл  $h_1 = 1,1 \cdot 24 = 26,4$  м.

Найдем коэффициент вспучивания  $k_{вс} = 4,5 + 0,11(486 - 490) = 4,06$ .

Высота вспученной массы  $h_2 = 4,06 \cdot 1,1 = 4,5$  м.

Общая высота рабочей камеры  $H = 26,4 + 4,5 = 30,9$  м.

Полученная высота слишком велика для одной камеры, поэтому принимаем две постоянно работающие камеры и две резервные, итого четыре камеры.

**Тепловой баланс процесса коксования.** Основная цель составления теплового баланса коксовой камеры заключается в определении температуры уходящих паров. Уравнение теплового баланса записывается в следующем виде:

$$Q_{вх} = Q_{ух} + Q_k + Q'_p + Q_{ном},$$

где  $Q_{вх}$  - теплота, вносимая сырьем и водяным паром, кДж;  $Q_{ух}$  - теплота, уносимая из камеры парами и газами, кДж;  $Q_k$  - теплота, аккумулирован-

ная коксом, кДж;  $Q_p'$  - тепловой эффект процесса, кДж;  $Q_{nom}$  – потери теплоты в окружающую среду, кДж.

При расчете теплового баланса принимают среднюю теплоемкость: сырье – 2,5 кДж/(кг·К), продуктов реакции – 2,9 кДж/(кг·К), кокса – 1,25 кДж/(кг·К).

Удельный тепловой эффект процесса коксования  $q_p'$  зависит от характеризующего фактора  $K$ :

$K$	11,0	11,5	12,0
$q_p'$ , кДж/кг	105	155	230

Потери теплоты ( $Q_{nom}$ ) в окружающую среду (в килоджоулях) принимают или подсчитывают по уравнению

$$Q_{nom} = 3,6aSt,$$

где  $a$  – коэффициент теплоотдачи, ориентировочно равный 5,5-16,6 Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  – площадь наружной поверхности камеры коксования, м<sup>2</sup>;  $\Delta t$  – разность температур между наружной поверхностью реактора и окружающей средой, °С.

Температура верха камеры рассчитывается методом подбора.

## ЗАДАЧИ

4.11 Определить выход кокса из остаточного сырья, коксуемость которого равна 16,7%.

4.12 Каким будет выход кокса и газа при коксовании гудрона коксуемостью 9,4%.

4.13 Найти коксуемость сырья, если из него получают при коксовании 21,4% кокса.

4.14 Определить выход газа при коксовании, если выход кокса составляет 27,6%.

4.15 Относительная плотность сырья коксования равна 0,965. Найти выход бензина.

4.16 В процессе замедленного коксования в качестве сырья используется крекинг-остаток, плотность которого  $\rho_4^{20} = 0,991$ . Рассчитать выход кокса, если выход газа составляет 5,4%.

4.17 на коксование подается гудрон, имеющий плотность  $\rho_4^{20} = 0,988$  и коксуемость  $K_c = 11,7\%$ . Определить выход керосино-газойлевой фракции из данного сырья. Выход газа найти по формуле (4.12).

4.18 На коксование поступает 2100 т/сут тяжелого нефтяного сырья ( $\rho_4^{20} = 0,992$ ). Объемная скорость его подачи в камеру коксования составляет 0,11 ч<sup>-1</sup>. Рассчитать необходимый реакционный объем.

4.19 Производительность установки коксования составляет 1500 т/сут крекинг-остатка ( $\rho_4^{20} = 0,995$ ). Массовый выход кокса равен 27,2%. Плотность коксового слоя 930 кг/м<sup>3</sup>. Объемная скорость подачи сырья 0,09

ч<sup>-1</sup> при общей продолжительности рабочего цикла 24 ч. Температура сырья на входе в коксовые камеры 480°C. Определить реакционный объем и общее (с учетом резервных) число камер коксования. Принять диаметр камер 4,6 м.

4.20 Подсчитать высоту коксового слоя в камере диаметром 5 м, если на установке получают 300 т кокса ежедневно, плотность которого 910 кг/м<sup>3</sup>. Продолжительность заполнения коксовой камеры составляет 24 ч.

## Глава 5

# РАСЧЕТ РЕАКЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

### 5.1 Каталитический крекинг нефтяного сырья

**Характеристика процесса.** Основным назначением каталитического крекинга, протекающего при температурах 470-530°C и небольшом избыточном давлении 0,05-0,1 МПа, является получение высокооктанового компонента товарного бензина. Кроме того, каталитический крекинг дает газ, богатый бутан-бутиленовой фракцией, а также легкий и тяжелый газойли. Образующийся во время реакции кокс выжигается с поверхности катализатора в процессе регенерации. В качестве сырья каталитического крекинга чаще всего используют прямогонную широкую масляную фракцию, выкипающую в пределах 350-500°C. Наличие катализатора ускоряет процесс крекинга и улучшает его селективность по сравнению с воздействием на сырье только высокой температуры (термический крекинг). В промышленности применяют алюмосиликатные и цеолитсодержащие катализаторы, преимущественно микросферические. Каталитический крекинг проводят в реакторах, главным образом с псевдоожиженным слоем катализатора, и так называемых лифт-реакторах. Реакторный блок включает также регенератор, в котором осуществляется удаление кокса с поверхности катализатора. Таким образом, катализатор постоянно циркулирует между реактором и регенератором.

**Материальный баланс процесса.** Выход продуктов каталитического крекинга в значительной степени зависит от качества и состава сырья, активности катализатора и т.п. Ниже приведены средние данные, характеризующие выход получаемых продуктов:

	Массовый выход, %
Газ	10-20
Бензиновая фракция (до 200°C)	30-50
Легкий газойль (200-350°C)	24-36
Тяжелый газойль (>350°C)	12-33
Кокс	2-7

При составлении материального баланса желательно использовать экспериментальные данные для конкретного вида сырья. Если они отсутствуют, можно приближенно подсчитать массовые доли продуктов каталитического крекинга по следующим формулам [2]:

бензина

$$x_{\text{б}} = \frac{k'}{(1-k')(k'-k'')} \left( (1-\gamma)^{k''} - (1-\gamma)^{k'} \right) + \frac{k}{(1-k'')(1-k')} \left( (1-\gamma) - (1-\gamma)^{k''} \right); \quad (5.1)$$

легкого газойля

$$x_{л.г.} = \frac{1}{1-k'} \left( (1-\gamma)^{k'} - (1-\gamma) \right); \quad (5.2)$$

кокса

$$x_k = 0,115\gamma^3; \quad (5.3)$$

где  $\gamma$  - глубина превращения сырья, массовые доли;  $x_b$ ,  $x_{л.г.}$ ,  $x_k$  - массовые доли продуктов реакции: бензина, легкого газойля, кокса;  $k'$ ,  $k''$  - макрокинетические коэффициенты, зависящие от температуры.

Значения макрокинетических коэффициентов следующие:

Температура, °С	$k'$	$k''$
450	0,95	0,55
475	1,25	0,60
500	1,45	0,65
520	1,45	0,80

Разность между глубиной превращения и суммой выходов бензина, легкого газойля и кокса дает выход газа.

**Пример 5.1.** Определить выход продуктов крекинга широкой масляной фракции при 500°С. Глубина превращения сырья составляет 0,714.

Решение. При 500°С макрокинетические коэффициенты равны:  $k'=1,45$ ;  $k''=0,65$ . Выходы (в массовых долях) бензина, легкого газойля и кокса определим по формулам (5.1)-(5.3):

$$x_b = \frac{1,45}{(1-1,45)(1,45-0,65)} \left( (1-0,71)^{0,65} - (1-0,71)^{1,45} \right) + \frac{1,45}{(1-0,65)(1-1,45)} \left( (1-0,71) + (1-0,71)^{0,65} \right) = 0,322$$

$$x_{л.г.} = \frac{1}{1-1,45} \left( (1-0,71)^{1,45} - (1-0,71) \right) = 0,275;$$

$$x_k = 0,115 \cdot 0,715^3 = 0,042.$$

Выход газа найдем как разность:

$$x_g = 0,714 + 0,322 + 0,275 + 0,042 = 0,075.$$

Умножив полученные результаты на 100, получим выходы продуктов в процентах.

**Тепловой баланс реактора.** Составляется с целью определения температур поступающего сырья или уходящих продуктов крекинга. Тепловой баланс выражается уравнением

$$Q_c + Q_{к.р.} + Q_{ц} + Q_{в.п.} = Q_{пр} + Q_{к.о} + Q'_p + Q_{ном}. \quad (5.4)$$

Левая часть уравнения (5.4) представляет собой количество теплоты (в килоджоулях), поступающей в реактор с сырьем -  $Q_c$ , регенерированным катализатором -  $Q_{к.р.}$ , рециркулирующей фракцией -  $Q_{ц}$ , водяным паром -  $Q_{в.п.}$ . Правая часть уравнения отвечает количеству теплоты (в килоджоулях) с уходящими парами продуктов реакции и водяным паром -  $Q_{пр}$ ,

отработанным катализатором –  $Q_{к.о}$ , тепловыми потерями –  $Q_{ном}$ , суммированной с тепловым эффектом процесса -  $Q'_p$ .

Для расчета энтальпии катализатора и кокса, отложенного на катализаторе, их теплоемкости принимают равными соответственно 1,13 кДж/(кг·К) и 2,09 кДж/(кг·К). Умножая теплоемкость на температуру, получают их энтальпию. Энтальпию продуктов реакции определяют по правилу аддитивности. Теплоемкости газообразных продуктов можно взять из прил.15 и вычислить по формуле (2.7).

Удельный тепловой эффект процесса ( $q'_p$ , кДж/кг) зависит от глубины превращения сырья и для циолитсодержащего катализатора может быть определен по формуле

$$q'_p = 229,56\gamma^2 + 106,39\gamma. \quad (5.6)$$

Для алюмосиликатного катализатора удельный тепловой эффект выше на 85-105 кДж/кг. Если крекингу подвергается малосернистое или гидроочищенное сырье, тепловой эффект, полученный по формуле (5.5), рекомендуется уменьшить на 65-75 кДж/кг.

Водяной пар подается в реактор для отпарки адсорбированных на катализаторе углеводородов (3-8 кг на 1000 кг циркулирующего катализатора), а также в случае необходимости для распыливания сырья (1 кг на 100 кг сырья). Температура подаваемого водяного пара находится в пределах от 300 до 520°C, давление от 0,4 до 1,0 МПа.

**Тепловой баланс регенератора.** В регенераторе происходит выжигание кокса с поверхности катализатора в потоке подаваемого в аппарат воздуха. Тепловой баланс регенератора может быть записан в виде

$$Q_{к.о} + Q_v + Q_{с.г} = Q_{к.р} + Q_{н.с} + Q_{ном}.$$

Здесь левая часть уравнения представляет собой количество теплоты (в килоджоулях), поступающей в регенератор с отработанным катализатором –  $Q_{к.о}$ , воздухом –  $Q_v$ , а также выделившейся в результате горения кокса –  $Q_{с.г}$ . Правая часть уравнения отвечает количеству теплоты (в килоджоулях) с уходящими продуктами сгорания (дымовыми газами) –  $Q_{н.с}$ , регенерированным катализатором –  $Q_{к.р}$  и тепловыми потерями –  $Q_{ном}$ .

Для составления теплового баланса регенератора необходимо знать энтальпию каждого технологического потока при соответствующей температуре. Температура отработанного катализатора определяется из теплового баланса реактора или принимается в пределах 480-520°C. Температура регенерированного катализатора равна температуре в зоне кипящего регенератора (600-750°C). Температура уходящих дымовых газов на 15-20°C выше температуры кипящего слоя.

Количество теплоты ( $Q_{с.г}$ , кДж), выделяющейся при сгорании 1 кг кокса, определяют по формуле

$$Q_{с.г} = x_{CO_2} q'_{CO_2} + x_{CO} q'_{CO} + x_H q'_{H_2O} + x_S q'_{SO_2},$$

где  $x_{CO_2}$ ,  $x_{CO}$  - массовая доля углерода в коксе, сгорающего до  $CO_2$  и  $CO$  соответственно;  $x_H$ ,  $x_S$  - массовая доля водорода и серы в коксе;  $q'_{CO_2}$ ,  $q'_{CO}$ ,  $q'_{H_2O}$ ,  $q'_{SO_2}$  - удельные тепловые эффекты реакций окисления соответственно до  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$  (пар),  $SO_2$ , Дж/кг.

Тепловые эффекты можно принять равными:  
 $q'_{CO_2} = 33927 - 34069 \text{кДж/кг}$ ;  $q'_{CO} = 10269 - 10314 \text{кДж/кг}$ ;  
 $q'_{H_2O} = 121004 - 121025 \text{кДж/кг}$ ;  $q'_{SO_2} = 32790 - 32932 \text{кДж/кг}$ .

Расход воздуха для сгорания кокса, масса образующихся дымовых газов, их энтальпия рассчитываются как для обычного процесса горения исходя из элементарного состава кокса.

Тепловые потери ( $Q_{nom}$ , кДж) в окружающую среду можно определить по основному уравнению теплопередачи

$$Q_{nom} = 3,6kS\Delta t,$$

где  $k$  - коэффициент теплопередачи, равный 2,3-4,6 Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  - площадь внешней поверхности аппарата, м<sup>2</sup>;  $\Delta t$  - разность между температурами внутри аппарата и окружающей среды.

Из теплового баланса регенератора можно определить массовый расход циркулирующего катализатора, зная кратность его циркуляции  $K_u$ , и наоборот:

$$K_u = G_k / G_c,$$

где  $G_k$  - расход циркулирующего катализатора, кг/с;  $G_c$  - расход свежего сырья, кг/с.

**Расчет реактора и генератора.** Геометрические размеры реактора определяют следующим образом.

1. Находят объем катализатора ( $V_{к.р}$ , м<sup>3</sup>) в реакторе в насыпном виде:

$$V_{к.р} = G_c / \rho_c w, \quad (5.6)$$

где  $G_c$  - расход сырья, кг/ч;  $\rho_c$  - плотность сырья в жидком состоянии кг/м<sup>3</sup>;  $w$  - объемная скорость подачи сырья, измеряется в пределах 0,8-3,0 ч<sup>-1</sup>.

2. Определяют объем кипящего слоя ( $V_{к.с}$ , м<sup>3</sup>) по формуле

$$V_{к.с} = \frac{V_{к.р} \rho_{нас}}{\rho_{к.с}},$$

где  $\rho_{нас}$  - насыпная плотность катализатора, обычно 610-690 кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{к.с}$  - плотность кипящего слоя, 400-500 кг/м<sup>3</sup>.

3. Рассчитывают площадь поперечного сечения реактора ( $S$ , м<sup>2</sup>) по формуле

$$S = \frac{G'_n}{v} \quad (5.7)$$

где  $G'_n$  - объемный расход паров продуктов крекинга и водяных паров, м<sup>3</sup>/с;  $v$  - линейная скорость движения паров над кипящим слоем катализатора, м/с.

Объемный расход паров определяется по формуле (3.11), линейная скорость движения паров обычно равна 0,4-0,7 м/с. Зная площадь поперечного сечения, легко найти его диаметр. Диаметр реактора можно также определить непосредственно по формуле (3.13).

4. Находят высоту кипящего слоя катализатора ( $h_{к.с.}$ , м) по формуле

$$h_{к.с.} = \frac{V_{к.с.}}{V} \quad (5.8)$$

и общую высоту реактора

$$H = h_{к.с.} + h_{о.з.},$$

где  $h_{о.з.}$  – высота отстойной зоны,  $h_{о.з.} = 4,5-5$  м.

5. Определяют продолжительность пребывания частиц катализатора в реакторе ( $\tau_k$ , с) по формуле  $\tau_k = 3600/K_{цв}$ .

Площадь поперечного сечения отпарной секции реактора и ее высоту рассчитывают исходя из объема водяного пара, скорости его движения, а также объема катализатора, находящегося в отпарной секции.

Геометрические размеры регенератора определяются таким же образом как и реактора.

**Пример 5.2.** В реактор каталитического крекинга поступает 106 000 кг/ч вакуумного газойля ( $\rho_4^{20} = 0,865$ ). Объемный расход паров, проходящих через реактор, 16,2 м<sup>3</sup>/с, их скорость 0,6 м/с. Объемная скорость подачи сырья – 1,4 ч<sup>-1</sup>. Насыпная плотность катализатора равна 680 кг/м<sup>3</sup>, плотность кипящего слоя 450 кг/м<sup>3</sup>. Определить диаметр и высоту реактора, приняв высоту отстойной зоны 5 м.

**Решение.** Объем катализатора в реакторе определим по формуле (5.6):

$$V_{к.р.} = \frac{106000}{865 \cdot 1,4} = 87,5 \text{ м}^3.$$

Объем кипящего слоя

$$V_{к.с.} = \frac{87,5 \cdot 680}{450} = 132,2 \text{ м}^3.$$

Площадь поперечного сечения найдем по формуле (5.7):

$$S = \frac{16,2}{0,6} = 27 \text{ м}^2.$$

Отсюда диаметр реактора

$$D = \sqrt{\frac{4,27}{3,14}} = 5,9 \text{ м}.$$

Высоту кипящего слоя катализатора определим по формуле (5.8):

$$h_{к.с.} = \frac{132,2}{27} = 4,9 \text{ м}.$$

Общая высота реактора

$$H = 4,9 + 5 = 9,9 \text{ м}.$$

## ЗАДАЧИ

5.1 Определить выход бензина каталитического крекинга вакуумного газойля при 470°C, если общая глубина превращения сырья составляет 81%.

5.2 Каталитический крекинг протекает при температуре 510°C, общая глубина превращения сырья равна 0,84. Найти выходы легкого каталитического газойля и кокса.

5.3 Температура в реакторе каталитического крекинга равна 490°C. В этих условиях 68% сырья превращается в продукты. Подсчитать выход газа.

5.4 Каким будет выход бензина, если глубина превращения нефтяного сырья в процессе каталитического крекинга равна 0,73 при 475°C?

5.5 Определить количество теплоты, вносимой в реактор катализатором за 1 ч, если его расход равен 118,05 кг/с, температура 510°C и остаточное содержание кокса 0,1%.

5.6 Процесс крекинга проводят на цеолитсодержащем катализаторе, глубина превращения при этом составляет 0,8. Рассчитать тепловой эффект процесса (на 1 кг сырья).

5.7 На установке каталитического крекинга перерабатывается 19,58 кг/с вакуумного газойля. Процесс осуществляется на алюмосиликатном катализаторе, который обеспечивает глубину превращения сырья 68 %. Определить часовой тепловой эффект процесса, если известно, что удельное количество теплоты, выделяемой в результате реакции на алюмосиликатном катализаторе, на 93 кДж/кг выше, чем на цеолитсодержащем.

5.8 Найти теплоту сгорания 1 кг кокса при регенерации катализатора. Элементарный состав кокса (в массовых процентах): С – 92,5; Н – 7,0; S – 0,5. Оксид углерода в продуктах сгорания отсутствует. Тепловые эффекты реакций окисления принять:  $q'_{CO_2} = 33990 \text{ кДж/кг}$ ;  $q'_{H_2O} = 121015 \text{ кДж/кг}$ ;  $q'_{SO_2} = 32900 \text{ кДж/кг}$ .

5.9 В реактор каталитического крекинга поступает 78 150 кг/ч сырья. Кратность циркуляции катализатора равна 7,6. Найти массовый расход циркулирующего катализатора.

5.10 Рассчитать объем кипящего слоя катализатора в реакторе, в который поступает 54 300 кг/ч широкой масляной фракции ( $\rho_4^{20} = 0,895$ ). Объемная скорости подачи сырья в реактор 1,6 ч<sup>-1</sup>. Насыпная плотность катализатора 675 кг/м<sup>3</sup>, плотность кипящего слоя 460 кг/м<sup>3</sup>.

5.11 Определить диаметр реактора каталитического крекинга, через который проходит 47 160 м<sup>3</sup>/ч паров продуктов реакции со скоростью 0,65 м/с.

5.12 В кипящем слое регенератора находится 250 т катализатора. Какой объем занимает кипящий слой, если его плотность равна 380 кг/м<sup>3</sup>?

5.13 Через регенератор проходит 122 400 м<sup>3</sup>/ч дымовых газов, скорость движения которых равна 0,8 м/с. найти диаметр регенератора.

## 5.2 Каталитический риформинг бензиновых фракций

**Характеристика процесса.** Каталитический риформинг является одним из основных процессов получения высокооктановых бензинов. Применение платинового или биметаллического катализатора позволяет превращать сырьевые прямогонные бензиновые фракции в продукты, содержащие значительное количество ароматических углеводородов. Полученные ароматизированные фракции можно использовать не только как высокооктановые добавки, но и как сырье для дальнейшего извлечения индивидуальных ароматических углеводородов. В связи с этим существуют две разновидности каталитического риформинга, предназначенные для выработки либо компонента бензина, либо ароматического концентрата. Оба варианта имеют практически одинаковую технологическую схему и отличаются только мощностью, размерами аппаратов, фракционным составом сырья и некоторыми другими незначительными параметрами. Температурные пределы выкипания сырья для получения различных продуктов приведены ниже:

Получаемый продукт	Пределы выкипания сырья, °С
Компонент бензина	85-180
Бензол	62-85
Толуол	85-120
Ксилолы	120-140

Процесс каталитического риформинга проводят преимущественно на неподвижном слое катализатора в токе циркулирующего водородсодержащего газа при температуре 470-540°С и давлении 1,4-3,5 МПа. Применяют таблетированные катализаторы: платиновый ПА-64 и платинорениевые серии КР (КР104, КР104А, и др.). Циркулирующий водородсодержащий газ должен содержать не менее 75 объемных процентов водорода. Кратность циркуляции водородсодержащего газа составляет от 700 до 1500 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья.

**Материальный баланс процесса.** Основным целевым продуктом каталитического риформинга является бензин-катализат. Одновременно образуется газ, содержащий водород и углеводороды. Количество кокса, откладывающегося на катализаторе, незначительно, и его в балансе не учитывают.

Средний выход продуктов риформинга характеризуют следующие данные:

	Массовый выход, %
Бензин-катализат	75,0-90,0
Водород	0,8-1,8
Пропан	5,1-12,0
Бутаны	3,6-9,7

Расчетные методы определения выхода продуктов риформинга отсутствуют. Приближенно выход бензина можно определить по графикам (рис.5.1, 5.2) в зависимости от углеводородного состава сырья.

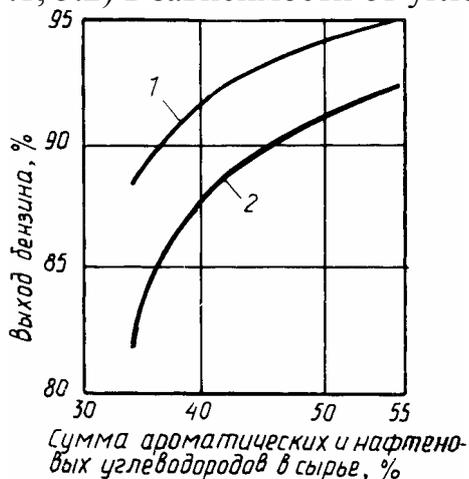


Рисунок 5.1 – Зависимость выхода бензина риформинга от углеводородного состава сырья (фракция 105-180°C): 1 – октановое число 75; 2 – октановое число 80 (по моторному методу)

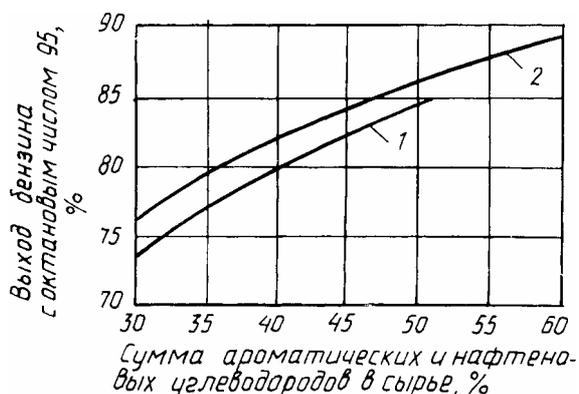


Рисунок 5.2 – Зависимость выхода бензина каталитического риформинга с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) от углеводородного состава сырья: 1 – фракция 85-180°C; 2 – фракция 105-180°C

**Пример 5.3.** Каталитическому риформингу подвергается фракция 105-180°C, в которой суммарное массовое содержание нафтеновых и ароматических углеводородов составляет 50%. Определить выход бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу).

Решение. Выход бензина с октановым числом 80 найдем по графику (см. рис.5.1). Он будет равен 91,5%.

По графику (см. рис.5.2) определим выход бензина с октановым числом 95, он составит 86,2%.

Ответами подтверждается общая закономерность, что с улучшением качества, т.е. с повышением октанового числа продукта, уменьшается его количество.

**Тепловой баланс процесса.** Процесс каталитического риформинга протекает с большим поглощением теплоты, что требует ее промежуточного подвода. В связи с этим весь реакционный объем делится на несколько обособленных зон или ступеней. Чаще всего применяется трехступенчатая система, состоящая из трех последовательно соединенных реакторов. Иногда на последней ступени вместо одного устанавливают два параллельно работающих реактора. Тепловой баланс обычно составляют для

каждого реактора или ступени, чтобы определить температуру газопродуктовой смеси на выходе.

Тепловой баланс, например, для первого реактора можно записать в виде

$$G_c I_{t_1}^n + G_{u,z} c_{в.г.} (t_1 - t_2) = (1 - \gamma) G_c I_{t_2}^n + \gamma G_c \sum x_i I_i^n + \gamma G_c q_p', \quad (5.9)$$

где  $G_c$  – массовый расход сырья, кг/с;  $I_{t_1}^n$ ,  $I_{t_2}^n$  – энтальпия паров сырья при температурах на входе ( $t_1$ ) и выходе ( $t_2$ ) из реактора, Дж/кг;  $G_{u,z}$  – массовый расход циркулирующего водородсодержащего газа, кг/с;  $c_{в.г.}$  – средняя теплоемкость водородсодержащего газа, Дж/(кг·К);  $\gamma$  – глубина превращения сырья в реакторе, массовые доли;  $x_i$ ,  $I_i^n$  – массовые доли и энтальпии отдельных компонентов продуктов реакции;  $q_p'$  – тепловой эффект реакции, Дж/кг.

Энтальпия паров сырья подсчитывается по формуле (1.17), и в полученный результат вносится поправка на давление (см. §1.6).

Средняя теплоемкость циркулирующего водородсодержащего газа определяется по правилу аддитивности. Для упрощения расчетов можно не учитывать влияние давления и температуры на теплоемкость. Наибольшая глубина превращения наблюдается в первом реакторе, во втором и третьем она существенно ниже.

Подсчитывая сумму  $\sum x_i I_i^n$  под компонентами продуктов реакции понимают сухой газ, пропан-бутановую фракцию и бензин-катализат. Энтальпию сухого газа определяют по его средней теплоемкости.

Удельный тепловой эффект процесса зависит от углеводородного состава сырья. Для нефтяного сырья он находится в пределах от 410 до 585 кДж/кг, для парафинового – от 210 до 295 кДж/кг сырья.

Температуру продуктовой смеси на выходе из реактора обычно определяют методом подбора, т.е. последовательно задают различными значениями температур и решают уравнение (5.9) до тех пор, пока приходная и расходная части теплового баланса не будут равны.

**Пример 5.4.** Определить температуру продуктовой смеси на выходе из первого реактора каталитического риформинга, в который поступает 10,875 кг/с бензиновой фракции ( $\rho_4^{20} = 0,734$ ;  $M=118$  кг/кмоль;  $T_{кр}=583$  К;  $p_{кр}=2,7$  МПа). Температура на входе в реактор 530°C, давление 2,9 МПа, глубина превращения сырья 0,61. Массовое содержание продуктов реакции: сухого газа – 5,0%; пропан-бутановой фракции ( $T_{кр}=400$  К,  $p_{кр}=3,9$  МПа) – 9,8%; катализата ( $\rho_4^{20} = 0,768$ ;  $M=108$  кг/кмоль;  $T_{кр}=570$  К;  $p_{кр}=3,3$  МПа) – 84,2%. Массовое содержание сухого газа:  $H_2$  – 6,8%;  $CH_4$  – 62,3%;  $C_2H_6$  – 18,7%;  $C_3H_8$  – 12,2%; циркулирующего газа:  $H_2$  – 43,4%;  $CH_4$  – 27,8%;  $C_2H_6$  – 19,3%;  $C_3H_8$  – 9,5%. Кратность циркуляции водородсодержащего газа 755 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Тепловой эффект процесса 430 кДж/кг сырья. Энтальпию пропан-бутановой фракции принять равной 1780 кДж/кг.

**Решение.** Примем температуру на выходе из реактора 470°C, и для этой температуры решим уравнение теплового баланса (5.9).

Энтальпию паров сырья на входе и выходе из реактора определим по формуле (1.17), поправку к энтальпии по графику (см.рис.2.7) – через приведенные температуру и давление.

Для сырья на входе в реактор:

$$T_{np} = \frac{530 + 273}{583} = 1,38; \quad p_{np} = \frac{2,9}{2,7} = 1,07; \quad \frac{\Delta IM}{T_{кр}} = 7; \quad \Delta I = \frac{7 \cdot 583}{118} = 34,6 \text{кДж} / \text{кг};$$

$$I_{530}^n = 1698,6 - 34,6 = 1664 \text{кДж} / \text{кг}.$$

Для сырья на выходе из реактора:

$$T_{np} = \frac{470 + 273}{583} = 1,27; \quad p_{np} = 1,07; \quad \frac{\Delta IM}{T_{кр}} = 7,9; \quad \Delta I = \frac{7,9 \cdot 583}{118} = 39 \text{кДж} / \text{кг};$$

$$I_{530}^n = 1500 - 39 = 1461 \text{кДж} / \text{кг}.$$

Аналогично определим энтальпию катализата:

$$T_{np} = \frac{470 + 273}{570} = 1,3; \quad p_{np} = \frac{2,9}{3,3} = 0,88; \quad \frac{\Delta IM}{T_{кр}} = 6; \quad \Delta I = \frac{6 \cdot 583}{108} = 32 \text{кДж} / \text{кг};$$

$$I_{530}^n = 1481 - 32 = 1449 \text{кДж} / \text{кг}.$$

Энтальпия пропан-бутановой фракции задана – 1780 кДж/кг.

Энтальпию сухого газа подсчитаем как произведение средней теплоемкости на температуру. Теплоемкость водорода примем 14,8 кДж/(кг·К), теплоемкости остальных компонентов найдем по графику (см. рис.2.6). Получим следующие значения теплоемкостей в килоджоулях на килограмм-кельвин: метан – 3,90; этан – 3,45; пропан – 3,38. Средняя теплоемкость сухого газа с учетом массовых долей компонентов

$$c_{с.г} = 0,068 \cdot 14,8 + 0,623 \cdot 3,9 + 0,187 \cdot 3,45 + 0,122 \cdot 3,38 = 4,49 \text{кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Энтальпия сухого газа

$$I_{470}^c = 4,49 \cdot 470 = 2110 \text{кДж} / \text{кг}.$$

Для упрощения расчета среднюю теплоемкость водородсодержащего газа определим, используя найденные теплоемкости компонентов:

$$c_{в.г} = 0,434 \cdot 14,8 + 0,278 \cdot 3,9 + 0,193 \cdot 3,45 + 0,095 \cdot 3,38 = 8,49 \text{кДж} / (\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Найдем среднюю молярную массу водородсодержащего газа

$$M_{cp} = \frac{1}{\frac{0,434}{2} + \frac{0,278}{16} + \frac{0,193}{30} + \frac{0,095}{44}} = 4,1$$

и его плотность (см. §2.1)

$$\rho_2 = \frac{4,1}{22,4} = 0,183 \text{кг} / \text{м}^3.$$

Тогда массовый расход водородсодержащего газа будет равен

$$G_{ч.г} = \frac{10,875 \cdot 755 \cdot 0,183}{734} = 2,05 \text{кг} / \text{с}.$$

Подставляя заданные и найденные величины в уравнение (5.9), получим:

$$10,875 \cdot 1664 \cdot 10^3 + 2,05 \cdot 8,49 \cdot (530 - 470) \cdot 10^3 = 0,39 \cdot 10,875 \cdot 1461 \cdot 10^3 + 0,61 \cdot 10,875 \cdot (0,06 \cdot 2110 + 0,842 \cdot 1449 + 0,098 \cdot 1780) \cdot 10^3 + 0,61 \cdot 10,875 \cdot 430 \cdot 10^3;$$

Разность между тепловыми потоками в приходной ( $\Phi_{ex}$ ) и расходной ( $\Phi_{вых}$ ) частях баланса незначительна, поэтому можно считать, что температура на выходе из реактора соответствует первоначально принятой.

### Определение геометрических размеров реакторов риформинга.

Реакторы каталитического риформинга работают последовательно, промежуточный подвод сырья и отвод продуктов реакции отсутствует. Через

все реакторы проходит одинаковое количество сырья и циркулирующего водородсодержащего газа. Исходя из этого, придерживаются следующей последовательности расчета.

1. Находят объем катализатора ( $V_{к.р.}$ , м<sup>3</sup>) в реакторе по формуле (5.6):

$$V_{к.р.} = G_c / \rho_c w.$$

Объемная скорость подачи сырья может изменяться в широких пределах от 1 до 5 ч<sup>-1</sup>.

2. Определяют суммарный объемный расход смеси сырья и циркулирующего газа ( $G'_{см}$ , м<sup>3</sup>/с)

$$G'_{см} = G'_n + G'_{ц.г.},$$

где  $G'_n$  - объемный расход паров сырья, найденный по формуле (3.11), м<sup>3</sup>/с;  $G'_{ц.г.}$  - объемный расход циркулирующего водородсодержащего газа, м<sup>3</sup>/с.

3. Определяют площадь сечения ( $S$ , м<sup>2</sup>) реактора по формуле  $S = G'_{см} / v$ , где  $v$  – скорость движения смеси, м/с.

Линейная скорость движения смеси в реакторах риформинга обычно лежит в пределах 0,3-0,5 м/с на полное сечение аппарата.

4. По известной площади сечения находят диаметр реактора.

5. Подсчитывают суммарную высоту ( $h_k$ , м) слоя катализатора, находящегося во всех реакторах:  $h_k = V_{к.р.} / S$ .

На промышленных установках катализатор обычно распределяют между реакторами в соотношении 1:2:4, т.е. в первом реакторе находится 15%, во втором – 30% и в третьем – 55% всего объема катализатора. Если размеры реакторов принимают одинаковыми, дальнейший расчет ведут по третьему самому нагруженному реактору. в этом случае высота катализатора в нем ( $h'_k$ ) определится так:  $h'_k = 0,55h_k$ .

Общая высота реактора ( $H$ , м) включает высоту его цилиндрической части (высота слоя катализатора, увеличенная в 1,5 раза) и двух полушаровых днищ:

$$H = 1,5h'_k + D, \quad (5.10)$$

где  $D$  – диаметр реактора, м.

Высота первого и второго реакторов принимается равной высоте третьего.

Если реакторы установки имеют неодинаковые размеры, высоту каждого из них определяют по вышеприведенным формулам исходя из объема находящегося в нем катализатора.

**Пример 5.5.** На установку каталитического риформинга поступает 34 750 кг/ч фракции 62-85°С ( $\rho_4^{20} = 0,715$ ;  $M=98$  кг/кмоль;  $T_{кр}=522$  К;  $p_{кр}=2,8$  МПа). Объемная скорость подачи сырья 2,0 ч<sup>-1</sup>. расчетная температура в реакторном блоке 510°С, давление 3,1 МПа. Кратность циркуляции водородсодержащего газа 850 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Линейная скорость газосырьевой смеси 0,47 м/с. определить диаметр и высоту третьего реактора, учитывая, что в него засыпано 56% катализатора.

Решение. Вначале найдем по формуле (3.11) объемный расход паров с учетом коэффициента сжимаемости, который определим по графикам (см. рис.2.3 и 2.4) по приведенным температуре и давлению:

$$T_{np} = \frac{510 + 273}{522} = 1,5; \quad p_{np} = \frac{3,1}{2,8} = 1,1.$$

Коэффициент сжимаемости  $z=0,9$ .

Объемный расход паров сырья

$$G'_n = \frac{22,4 \cdot 783 \cdot 0,101 \cdot 0,9 \cdot 34750}{273 \cdot 3,1 \cdot 98 \cdot 3600} = 0,185 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Коэффициент сжимаемости водорода равен 1, таким его можно принять и для водородсодержащего газа. Объемный расход водородсодержащего газа определится (см. §2.1):

$$G'_{ч.з} = \frac{34750 \cdot 850 \cdot 783 \cdot 0,101}{715,2 \cdot 273 \cdot 3,1 \cdot 3600} = 1,072 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Суммарно:

$$G'_{см} = 0,185 + 1,072 = 1,258 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Общий объем катализатора в реакторном блоке определим по формуле (5.6):

$$V_{кр} = \frac{34750}{715,2 \cdot 2} = 24,3 \text{ м}^3.$$

Площадь сечения реактора

$$S = \frac{1,257}{0,47} = 2,7 \text{ м}^2,$$

его диаметр

$$D = 1,128 \sqrt{2,7} = 1,85 \text{ м} \approx 2 \text{ м}.$$

Общая высота катализаторного слоя

$$h_k = \frac{24,3}{2,7} = 9 \text{ м}.$$

Высота слоя катализатора в третьем реакторе

$$h'_k = 0,56 \cdot 9 = 5 \text{ м}.$$

Полная высота третьего ректора

$$H = 1,5 \cdot 5 + 2 = 9,5 \text{ м}.$$

## ЗАДАЧИ

5.14. Определить выход катализата с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) из сырьевой фракции 85-180°C, если суммарное содержание в ней нафтеновых и ароматических углеводородов составляет 40%.

5.15. Сырьем каталитического риформинга является фракция 105-180°C, которая содержит 45% нафтеновых и ароматических углеводородов. Какое количество катализата с октановым числом 80 (по моторному методу) может быть получено из этого сырья?

5.16. Сырье каталитического риформинга ( $\rho_4^{20} = 0,759$ ;  $M = 120$  кг/кмоль;  $T_{кр} = 570$  К;  $p_{кр} = 2,8$  МПа) поступает на установку с расходом 20,4 кг/с. Давление в реакторе 3,05 МПа, температура на выходе из реактора

450°C, глубина превращения 0,52. Определить тепловой поток, уходящий из реактора с непрореагировавшим сырьем.

5.17. Водородсодержащий газ, циркулирующий в реакторах каталитического риформинга, характеризуется следующим составом (в массовых долях): Кратность циркуляции 870 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Количество поступающего сырья 7,94 кг/с, его плотность 764 кг/м<sup>3</sup>. Температура газа на входе в реактор равна 530°C. Определить тепловой поток, вносимый водородсодержащим газом в реактор, приняв теплоемкости (в килоджоулях на килограмм-кельвин) компонентов: Н<sub>2</sub> – 14,90; СН<sub>4</sub> – 4,10; С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> – 3,65.

5.18. Найти количество теплоты, выделяющейся за 1 ч вследствие протекания реакций каталитического риформинга, если на установке перерабатывается 10,36 кг/с бензиновой фракции ( $q_p' = 490$  кДж/кг) и глубина ее превращения 0,46.

5.19. Определить необходимый объем катализатора для риформирования 69 800 кг/ч бензиновой фракции плотностью 749 кг/м<sup>3</sup>, проходящей через реакционную зону с объемной скоростью 1,4 ч<sup>-1</sup>.

5.20. Через реактор проходит 31 450 кг/ч бензиновой фракции ( $\rho_4^{20} = 0,756$ ;  $M=117$  кг/кмоль), со скоростью 0,38 м/с. Температура в реакторе 500°C, давление 2,7 МПа. Коэффициент сжимаемости сырья 0,92. Коэффициент сжимаемости водородсодержащего газа 1,0; кратность его циркуляции 930 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Определить площадь поперечного сечения реактора.

5.21. На установках каталитического риформинга работают три последовательно соединенных реактора. Сырьем является бензиновая фракция ( $\rho_4^{20} = 0,738$ ;  $M=119$  кг/кмоль) с расходом 36 700 кг/ч. Объемная скорость подачи сырья 1,2 ч<sup>-1</sup>. Кратность циркуляции водородсодержащего газа 1100 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья. Линейная скорость движения паров сырья и циркулирующего газа в реакционной зоне 0,5 м/с. Принять для расчетов температуру 520°C, давление 2,0 МПа, коэффициент сжимаемости 0,85, количество катализатора в третьем реакторе 53%. Рассчитать диаметр в высоту реакторов, принимая их размеры одинаковыми.

### 5.3 Гидрокрекинг и гидроочистка нефтяного дистиллятного сырья

**Характеристика процессов.** Гидрокрекинг и гидроочистка относятся к одной группе гидрогенизационных каталитических процессов и подчиняются общим теоретическим закономерностям. Названные процессы отличаются друг от друга глубиной протекания реакций и вследствие этого технологическим режимом и аппаратурным оформлением.

Гидрокрекинг, цель которого заключается в получении светлых топлив и малосернистого сырья для каталитического крекинга, предусматривает более глубокое превращение исходных вакуумных дистиллятов. Во

многих случаях проводят легкий одностадийный гидрокрекинг при давлении 5-7 МПа, температуре 360-440°C, кратности циркуляции водородсодержащего газа 800-2000 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья и объемной скорости подачи сырья 0,2-1,0 ч<sup>-1</sup>. В таких условиях достигается глубина превращения 0,6-0,8 при расходе водорода на реакцию от 1 до 3% [10]. Гидрокрекинг протекает с выделением теплоты, удельный тепловой эффект процесса составляет 293-420 кДж/кг.

Основным назначением гидроочистки является удаление из нефтяных дистиллятов сернистых и других гетероатомных соединений, ухудшающих качество товарных нефтепродуктов. При этом основная масса углеводородов не должна подвергаться химическим превращениям, поэтому процесс гидроочистки осуществляется в более мягких условиях: при меньшей температуре (350-400°C), давлении (3-5 МПа), кратности циркуляции водородсодержащего газа (500-600 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья) и при увеличении объемной скорости подачи сырья (1,5-7,0 ч<sup>-1</sup>) [7, 10]. Гидроочистке могут подвергаться любые нефтяные дистилляты, однако по объему перерабатываемого сырья наиболее распространена гидроочистка дизельных топлив.

Гидрокрекинг и гидроочистка проводятся, как правило, в реакторах со стационарным слоем катализатора. Катализаторы того и другого процессов в большинстве случаев не имеют существенных отличий.

**Материальный баланс гидрокрекинга.** Продуктами гидрокрекинга являются газ, бензин, дизельное топливо. Иногда к продуктам относят и остаток. Общая глубина превращения учитывает суммарный выход светлых продуктов. Гидрокрекинг имеет большое сходство с каталитическим крекингом, поэтому для определения выхода продуктов гидрокрекинга предложено [2] использовать те же формулы (см. §5.1). Количество образующегося бензина (н.к. – 160°C) подсчитывается по формуле (5.1), выход дизельного топлива (160-350°C) определяется по формуле (5.2). Для приближенных расчетов макрокинетические коэффициенты можно принять равными:  $k' = 1,3$ ;  $k'' = 2,0$ .

Выход газа определяется по разности между глубиной превращения и суммарным выходом бензина и дизельного топлива.

**Пример 5.6.** Определить выходы продуктов гидрокрекинга вакуумного дистиллята, если глубина его превращения составляет 0,68.

**Решение.** Приняв макрокинетические коэффициенты  $k' = 1,3$  и  $k'' = 2,0$ , определим выход (в массовых долях) бензина по формуле (5.1):

$$x_{\text{б}} = \frac{1,3}{(1-1,3)(1,3-2)} \left( (1-0,68)^2 - (1-0,68)^{1,3} \right) + \frac{1,3}{(1-2)(1-1,3)} \left( (1-0,68) - (1-0,68)^2 \right) = 0,17$$

Выход дизельного топлива найдем по формуле (5.2):

$$x_{\text{д.т}} = \frac{1}{1-1,3} \left( (1-0,68)^{1,3} - (1-0,68) \right) = 0,31.$$

Выход газа по разности  $x_2=0,68-(0,17+0,31)=0,2$ .

**Материальный баланс гидроочистки дизельного топлива [6].** Основным продуктом процесса является гидроочищенное дизельное топливо, одновременно образуется некоторое количество газа, бензина и сероводорода.

Выход очищенного дизельного топлива ( $X_{d.m.}$ , %) можно определить по формуле

$$X_{d.m.} = 100 - X_b - X_g - \Delta S,$$

где  $X_b$ ,  $X_g$ ,  $\Delta S$  – выходы бензина, газа и количество удаленной из сырья серы, % на сырье.

Выход бензина принимается равным  $X_b = \Delta S$ , выход газа подсчитывается по формуле  $X_g = 0,3 \Delta S$ .

Количество образовавшегося сероводорода

$$X_{H_2S} = \Delta S \frac{M_{H_2S}}{M_S},$$

где  $M_{H_2S}$ ,  $M_S$  – молярные массы сероводорода и серы соответственно, кг/кмоль.

**Пример 5.7.** Массовое содержание в дизельной фракции равно 0,2%. После гидроочистки содержание серы уменьшилось до 0,15%. Определить выходы гидроочищенной фракции, бензина, газа и сероводорода.

**Решение.** В процессе гидроочистки удалено серы  $\Delta S = 1,2 - 0,15 = 1,05\%$ .

Выход бензина

$$X_b = 1,05\%.$$

Выход газа

$$X_g = 0,3 \cdot 1,05 = 0,315\%.$$

Выход очищенного дизельного топлива

$$X_{d.m.} = 100 - 1,05 - 0,315 - 1,05 = 97,585\%.$$

Молярные массы сероводорода и серы соответственно равны 34 и 32 кг/кмоль, следовательно, выход сероводорода

$$X_{H_2S} = 1,05 \frac{34}{32} = 1,12\%.$$

**Определение геометрических размеров реакторов гидроочистки.**

Расчет проводится по той же методике, что и для реакторов каталитического риформинга (см. §5.2). Обычно на установках гидроочистки нефтяных дистиллятов устанавливают от одного до трех последовательно работающих реакторов.

**Пример 5.8.** Определить геометрические размеры и число реакторов для гидроочистки 115 000 кг/ч дизельного топлива ( $\rho_4^{20} = 0,858$ ;  $M = 212$  кг/кмоль), подаваемого с объемной скоростью 2,4 ч<sup>-1</sup>. Температура процессе 360°C, давление в реакционной зоне 3,6 МПа, коэффициент сжимаемости сырья 0,92. Кратность циркуляции водородсодержащего газа 550 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сырья, скорость движения парогазовой смеси 0,4 м/с.

**Решение.** Определим по формуле (3.11) объемный расход паров сырья

$$G_n' = \frac{22,4 \cdot 633 \cdot 0,101 \cdot 0,92 \cdot 115000}{273 \cdot 3,6 \cdot 212 \cdot 3600} = 0,202 \text{ м}^3 / \text{с}$$

и водородсодержащего газа (см. §2.1)

$$G_{\text{ц.г}}' = \frac{115000 \cdot 550 \cdot 633 \cdot 0,101}{858 \cdot 273 \cdot 3,6 \cdot 3600} = 1,332 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Суммарный объемный расход газосырьевой смеси составит

$$G_{\text{см}}' = 0,202 + 1,332 = 1,534 \text{ м}^3 / \text{с}.$$

Площадь сечения реактора равна

$$S = \frac{1,534}{0,4} = 3,84 \text{ м}^2,$$

его диаметр

$$D = 1,128 \sqrt{3,84} = 2,2 \text{ м}.$$

Общий объем катализатора в реакционной зоне определим по формуле (5.6):

$$V_{\text{к.р}} = \frac{115000}{858 \cdot 2,4} = 55,8 \text{ м}^3.$$

Общая высота катализаторного слоя

$$h_{\text{к}} = \frac{55,8}{3,84} = 14,5 \text{ м}.$$

Примем два одинаковых последовательно работающих реактора, тогда высота катализаторного слоя в каждом из них

$$h_{\text{к}}' = \frac{14,5}{2} = 7,25 \text{ м}.$$

Полная высота каждого реактора

$$H = 1,5 \cdot 7,25 + 2 = 12,9 \text{ м}.$$

## ЗАДАЧИ

5.22. Определить выход дизельного топлива при гидрокрекинге вакуумного газойля, если глубина его превращения составляет 0,72.

5.23. Глубина превращения нефтяного дистиллята в процессе гидрокрекинга равна 0,78. Рассчитать выход бензина.

5.24. Гидрокрекингу подвергается тяжелое нефтяное сырье, глубина его превращения 0,55. Найти выход газа.

5.25. На установке гидрокрекинга перерабатывается 19,03 кг/с сырья, глубина превращения которого составляет 0,69. Определить выпуск дизельного топлива.

5.26. Определить выход бензина и газа при гидроочистке дизельного топлива, в процессе которой содержание серы уменьшается с 1,4 до 0,2%.

5.27. На гидроочистку подается 138 000 кг/ч дизельной фракции. Содержание серы в исходном сырье составляет 0,96%, в очищенном продукте – 0,1%. подсчитать вход (в килограммах в секунду) образующегося сероводорода.

5.28. В процессе гидроочистки дистиллятной фракции содержание в ней серы уменьшается на 1,4%. Определить выход гидроочищенной фракции.

5.29. Найти необходимый объем катализатора для гидроочистки 110 000 кг/ч керосинового дистиллята ( $\rho_4^{20} = 0,836$ ), если объемная скорость подачи сырья в реактор равна  $2,0 \text{ ч}^{-1}$ .

5.30. Определить диаметр реактора гидроочистки, в котором перерабатывается 50 кг/с дистиллятной фракции ( $\rho_4^{20} = 0,850$ ;  $M=210 \text{ кг/кмоль}$ ) при  $365^\circ\text{C}$  и 3,8 МПа. Коэффициент сжимаемости паров сырья 0,93. Кратность циркуляции водородсодержащего газа  $500 \text{ м}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  сырья. Скорость движения газосырьевой смеси равна 0,68 м/с.

## Глава 6

# РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ АППАРАТОВ УСТАНОВОК ПО ПРОИЗВОДСТВУ НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

### 6.1. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ

**Характеристика процесса.** Селективная очистка масляных фракций является одним из основных звеньев в схеме производства товарных масел. Процесс основан на экстракции и подчиняется всем физико-химическим закономерностям этого явления. Основное назначение процесса заключается в удалении с помощью растворителей смолистых веществ, полициклических ароматических углеводородов и других нежелательных соединений. В результате улучшаются вязкостно-температурные свойства, цвет, снижается коксуемость масел, в целом повышается их качество. Селективным растворителем чаще всего служит фенол, реже применяют фурфурол. В настоящее время внедряется Л/-метилпиролидон-2, растворитель, сходный по свойствам с фенолом, однако значительно менее токсичный [10]. Целевым продуктом процесса является рафинат, т.е. масляный погон, освобожденный от значительной части нежелательных компонентов. Смолистые вещества концентрируются в экстракте – побочном продукте селективной очистки масел. Сырье процесса – вакуумные дистилляты и деасфальтированные остатки прямой перегонки нефти.

Технологический режим процесса зависит от применяемого растворителя, вида и качества сырья, требуемой глубины очистки и свойств получаемого рафината. При очистке фенолом температура внизу экстракционной колонны может находиться в пределах от 45 до 80°C, в верхней части – от 70 до 100°C. Разность температур по высоте колонны, называемая *температурным градиентом экстракции*, составляет 10-15°C при очистке дистиллятных фракций и 15-20°C при очистке деасфальтизаторов. При использовании в качестве растворителя фурфуrolа температуры в колонне и температурный градиент выше на 10-30°C. Расход фенола в зависимости от качества сырья и рафината колеблется в широких пределах. Обычно для дистиллятных фракций массовое отношение фенол:сырье составляет 1,5-2:1, для деасфальтизаторов – 2,5-3,5:1. При очистке фурфуролом эти соотношения несколько выше. Продукты выходят из экстракционного аппарата в виде рафинатного и экстрактного растворов.

**Материальный баланс процесса.** В настоящее время отсутствуют надежные формулы для расчета выхода рафината, поскольку он зависит от многих, трудно учитываемых факторов. Поэтому количество получаемого рафината определяют, основываясь на показателях работы промышленных установок и результатах экспериментальных исследований. В справочной литературе [10] приводятся выходы и характеристики дистиллятных и

остаточных масляных фракций для различных нефтей. В среднем выход рафината составляет от 50 до 80% на сырье. Содержание фенола в рафинатном растворе колеблется от 12 до 20%, в экстрактном – от 80 до 88%.

**Пример 6.1.** На установке фенольной очистки перерабатывается 74 600 кг/ч маловязкого масляного дистиллята. Выход рафината составляет 75%. Определить годовой выпуск рафината, если установка непрерывно работает 335 дней в году.

Решение. Часовой выпуск рафината будет равен

$$G_p = \frac{74600 \cdot 75}{100} = 55950 \text{ кг/ч}$$

Умножив полученную величину на число рабочих дней и число часов в сутках, получим годовой выпуск рафината:

$$G = 55 \cdot 950 \cdot 24 \cdot 335 = 449 \ 838 \text{ т/год.}$$

**Определение геометрических размеров экстракционной колонны.** Экстракционная колонна (экстрактор) является основным аппаратом, в котором осуществляется процесс растворения фенолом нежелательных компонентов сырья. В промышленности применяют насадочные и тарельчатые колонны. В верхней и нижней частях колонны имеются свободные зоны для отстаивания соответственно рафинатного и экстрактного растворов. Расчет колонны заключается в определении ее диаметра и высоты.

Диаметр экстракционной колонны ( $D$ , м) определяется по формуле

$$D = 2 \sqrt{\frac{G'_c + G'_\phi}{\pi W}} \quad (6.1)$$

где  $G'_c$  – объемный расход сырья, поступающего в колонну, м<sup>3</sup>/ч;  $G'_\phi$  – объемный расход растворителя (фенола), м<sup>3</sup>/ч;  $W$  – условная скорость потока смеси в экстракционной колонне, м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч).

Объемный расход растворителя рассчитывается исходя из заданного соотношения растворитель:сырье. Условная скорость потока сырьевой смеси принимается при очистке фенолом от 10 до 12 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч), при использовании фурфурола – от 6,5 до 13 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч).

Высоту экстракционной колонны ( $H$ , м) можно приближенно определить по формуле

$$H = h_1 + h_2 + h_3,$$

где  $h_1$  – расстояние между верхним днищем и верхней тарелкой (высота отстойной зоны для рафинатного раствора), м;  $h_2$  – расстояние между нижним днищем и нижней тарелкой (высота отстойной зоны для экстрактного раствора), м;  $h_3$  – расстояние между верхней и нижней тарелками (высота, занятая контактными устройствами), м.

Высота отстойной части колонны для рафинатного раствора рассчитывается по формуле,

$$h_1 = \frac{G'_p \cdot \tau_1}{S}, \quad (6.2)$$

где  $G'_p$  – объемный расход рафинатного раствора, м<sup>3</sup>/ч;  $\tau_1$  – время отстаивания рафинатного раствора,  $\tau_1 = 1,2-1,5$  ч;  $S$  – площадь поперечного сечения колонны, м<sup>2</sup>.

Высота отстойной части для экстрактного раствора определяется формулой

$$h_2 = \frac{G'_3 \cdot \tau_2}{S} \quad (6.3)$$

где  $G'_3$  – объемный расход экстрактного раствора, м<sup>3</sup>/ч;  $\tau_2$  – время отстаивания экстрактного раствора,  $\tau_2 = 0,5-1,0$  ч.

Объемные расходы рафинатного и экстрактного растворов находятся по формулам:

$$G'_p = \frac{G_p}{\rho_p} + \frac{G_p(1-x)}{x \cdot \rho'_\phi} \quad (6.4-6.5)$$

$$G'_3 = \frac{G_3}{\rho_3} + \frac{G_\phi}{\rho''_\phi} + \frac{G_p(1-x)}{x \cdot \rho''_\phi}$$

где  $G_p$ ,  $G_3$ ,  $G_\phi$  – массовый расход соответственно рафината, экстракта и растворителя, кг/ч;  $\rho_p$  – плотность рафината при температуре наверху колонны, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_3$  – плотность экстракта при температуре внизу колонны, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho'_\phi$ ,  $\rho''_\phi$  – плотность растворителя при температурах соответственно наверху и внизу колонны, кг/м<sup>3</sup>,  $x$  – массовая доля рафината в рафинатном растворе. Высоту, занятую контактными устройствами, подсчитывают по формуле

$$h_3 = (n-1)h_T \quad (6.6)$$

где  $n$  – число тарелок;  $h_T$  – расстояние между тарелками, м.

В насадочных колоннах насадку помещают на 5-7 распределительных тарелок, расстояние между которыми составляет 2,0-2,2 м. В тарельчатых колоннах устанавливают от 20 до 30 сетчатых, каскадных, жалюзийных или других тарелок на расстоянии 0,4-0,7 м друг от друга.

## 6.2. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ

Характеристика процесса. Основная цель депарафинизации заключается в удалении твердых (главным образом парафиновых) углеводородов из масляных фракций с целью снижения их температуры застывания. Процесс является разновидностью экстракции, так называемой экстрактивной кристаллизацией, и основан на различной растворимости твердых и жидких углеводородов в некоторых растворителях при низких температурах.

Сырьем процесса являются рафинаты селективной очистки масел. Основным продуктом процесса – депарафинированное масло. В качестве побочных продуктов получают твердые остатки: гачи из дистиллятного и петролатумы из остаточного сырья. Растворителем в большинстве случаев

служит смесь метил-этилкетон (МЭК) – толуол. Массовое отношение растворитель: сырье может изменяться от 2,8 : 1 до 4,5 : 1.

Температура процесса определяется требуемым качеством депарафинированного масла. Разность между температурой конечного охлаждения (фильтрования) сырьевой смеси и температурой застывания получаемого масла называют температурным эффектом депарафинизации, который обычно равен 5-10°C для кетонсодержащих растворителей. При обычной депарафинизации температура на первой ступени фильтрования составляет от минус 20 до минус 25°C, на второй – от минус 10 до минус 20°C. Для создания низких температур на большинстве установок применяют в качестве хладагентов аммиак или пропан.

Процесс охлаждения сырья происходит в кристаллизаторах, конструктивно оформленных по типу теплообменных аппаратов. Фильтрование образовавшейся суспензии осуществляется в две или более ступени в барабанных вакуум-фильтрах.

Материальный баланс процесса. Процесс депарафинизации происходит в несколько стадий при переменной подаче растворителя и сопровождается рядом физико-химических явлений (агрегирование кристаллов, адсорбция жидких углеводородов масла на твердой поверхности и т.д.). Большое влияние на образование и отделение твердой фазы оказывают технологические параметры процесса, а также качество фильтрования. В этой связи, существующие расчетные методы могут оценивать выходы продуктов депарафинизации лишь приблизительно.

Так, массовое содержание депарафинированного масла  $X$  можно определить по формуле

$$X_d = 100 \cdot x_0 \cdot \left( 1 - \frac{3,35(1-x_0)}{x_0 + R} \right) \quad (6.7)$$

где  $x_0$  – массовая доля жидких углеводородов в сырье;  $R$  – массовое соотношение растворитель: сырье.

Выход твердого остатка ( $X_T$ , %) в чистом виде будет равен разности

$$x_T = 100(1-x_0) \quad (6.8)$$

Однако следует иметь в виду, что в твердом остатке (гаче, петролатуме) всегда содержится некоторое количество адсорбированного масла. Массовое содержание- $X_m$  определяется по формуле

$$X_m = \frac{335(1-x_0) \cdot x_0}{x_0 + R} \quad (6.9)$$

Таким образом, общее количество твердого остатка определится суммой чисел, полученных по формулам (6.8) и (6.9).

По практическим данным выход депарафинированного масла обычно составляет 65-80% на сырье, содержание масла в гаче или петролатуме может достичь 40% на остаток.

### **6.3. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ**

**Характеристика процесса.** Процесс деасфальтизации предназначен

для удаления из остатков от перегонки нефти смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости. Целевым продуктом является так называемый деасфальтизат, представляющий собой смесь углеводородов, которые после соответствующей очистки и депарафинизации используются в качестве базовых остаточных масел. Побочный продукт – асфальт – состоит в основном из сложных гетероатомных соединений и применяется обычно как компонент сырья для производства битума. Переработке в процессе деасфальтизации подвергаются гудроны – остатки вакуумной перегонки мазутов. Деасфальтизация – одно- или двухступенчатый экстракционный процесс, селективным растворителем в большинстве случаев является жидкий пропан. Объемная кратность пропан: сырье изменяется от 5:1 до 10:1. Массовый избыток пропана составляет 2,5-5 кг на 1 кг сырья. Технологический режим определяется свойствами растворителя и сырья, требуемым качеством получаемого деасфальтизата. Температура при экстракции изменяется в довольно узких пределах от 50 до 65°С в нижней части экстракционной колонны и от 75 до 88°С в ее верхней части. Таким образом, по высоте аппарата поддерживается, как и при селективной очистке, перепад температур (температурный градиент деасфальтизации). Чтобы облегчить перевод пропана в жидкую фазу, процесс ведут под давлением 3,6-4,2 МПа.

В промышленных условиях деасфальтизация сырья осуществляется в противоточных экстракционных колоннах. Колонна обычно разделена глухой перегородкой на две части: нижнюю – экстракционную и верхнюю – отстойную. В экстракционной части установлены жалюзийные или перфорированные (с керамической насадкой) тарелки. Скорость движения сырьевой смеси в экстракционной колонне составляет 35-40 м / (м • ч).

**Материальный баланс процесса.** Выход деасфальтизата зависит от многих факторов и колеблется от 26 до 90% на сырье. При составлении материального баланса основываются на опытных данных или результатах экспериментальных исследований. При отсутствии таких данных выход деасфальтизата при деасфальтизации сырья пропаном в противоточной колонне можно приближенно рассчитать по формуле Б.И.Бондаренко

$$X_{дс} = 94 - 4K_c + 0,1(K_c - 10)^2 \quad (6.13)$$

где  $X_{дс}$  – выход деасфальтизата (коксуемостью 1,1-1,2%) на сырье, %;  $K_c$  -коксуемость сырья, %.

Коксуемость сырья, поступающего на деасфальтизацию, может изменяться от 4 до 18%.

**Определение основных размеров экстракционной колонны.** Экстракционные колонны процесса деасфальтизации рассчитываются аналогично колоннам селективной очистки (см. гл. 6).

Диаметр экстракционной колонны определяется по формуле (6.1)

Объемный расход пропана ( $C'_{п}$ , м<sup>3</sup>/ч) принимается по заданному соотношению пропан:сырье, условная скорость движения сырьевой смеси – по практическим данным в пределах 35-40 м<sup>3</sup> / (м<sup>2</sup> • ч).

Высота колонны (Н, м) определяется по формуле

$$H = h_1 + h_2 + h_3 + h_4,$$

где  $h_1$  – высота отстойной зоны раствора деасфальтизата в пропане, м;  $h_2$  – высота от перегородки до верхней тарелки или до насадки, равная 3,3-3,5 м;  $h_3$  – высота, занятая контактными устройствами, м;  $h_4$  – высота от нижнего днища до нижней тарелки, равная 3,0-3,2 м.

Высота отстойной зоны находится по формуле

$$h_1 = \tau_1 v_1$$

где  $\tau_1$  – время отстаивания раствора деасфальтизата, равное 570-670 с;  $v_1$  – линейная скорость раствора в отстойной части, равная 0,006-0,007 м/с.

Высота, занятая контактными устройствами, определяется по формуле

$$h_3 = \tau_2 v_2$$

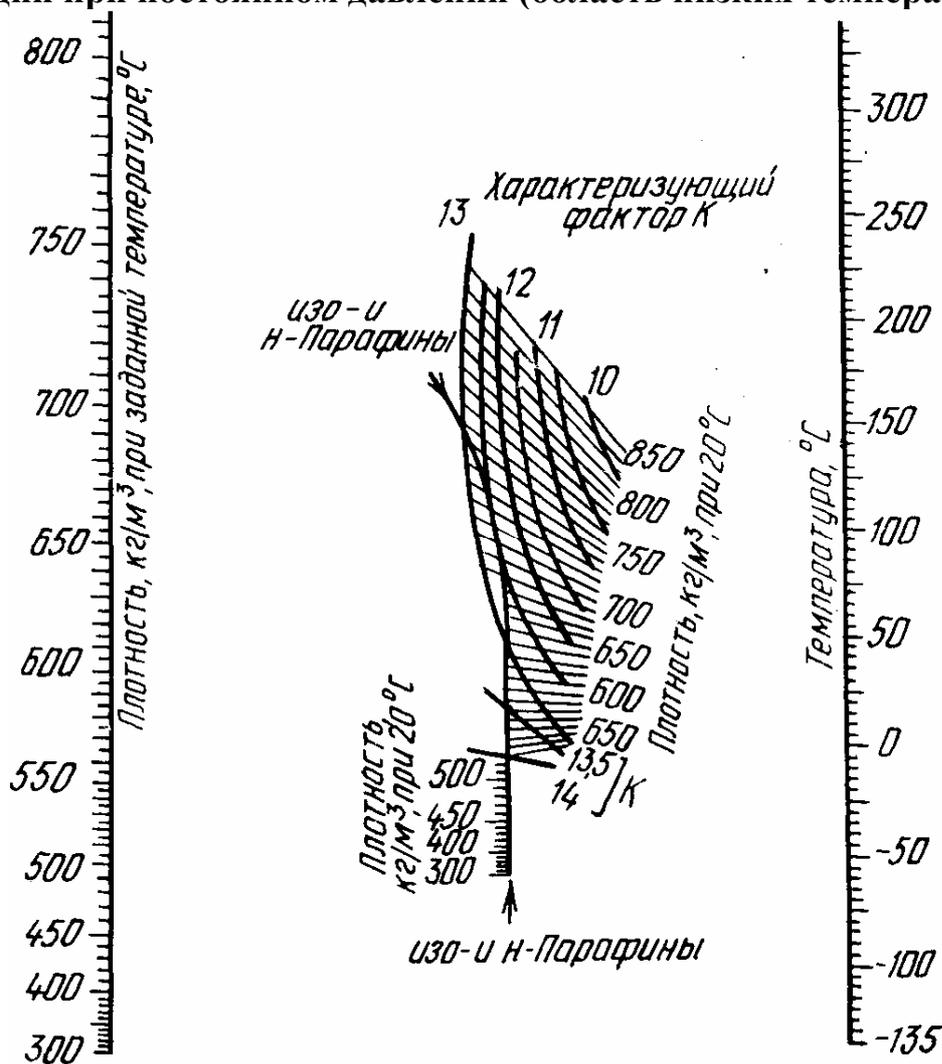
где  $\tau_2$  – время контакта сырья и пропана в зоне экстракции, обычно 110- 130 с;  $v_2$  – линейная скорость потока в зоне экстракции, равная 0,046-0,056 м/с.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

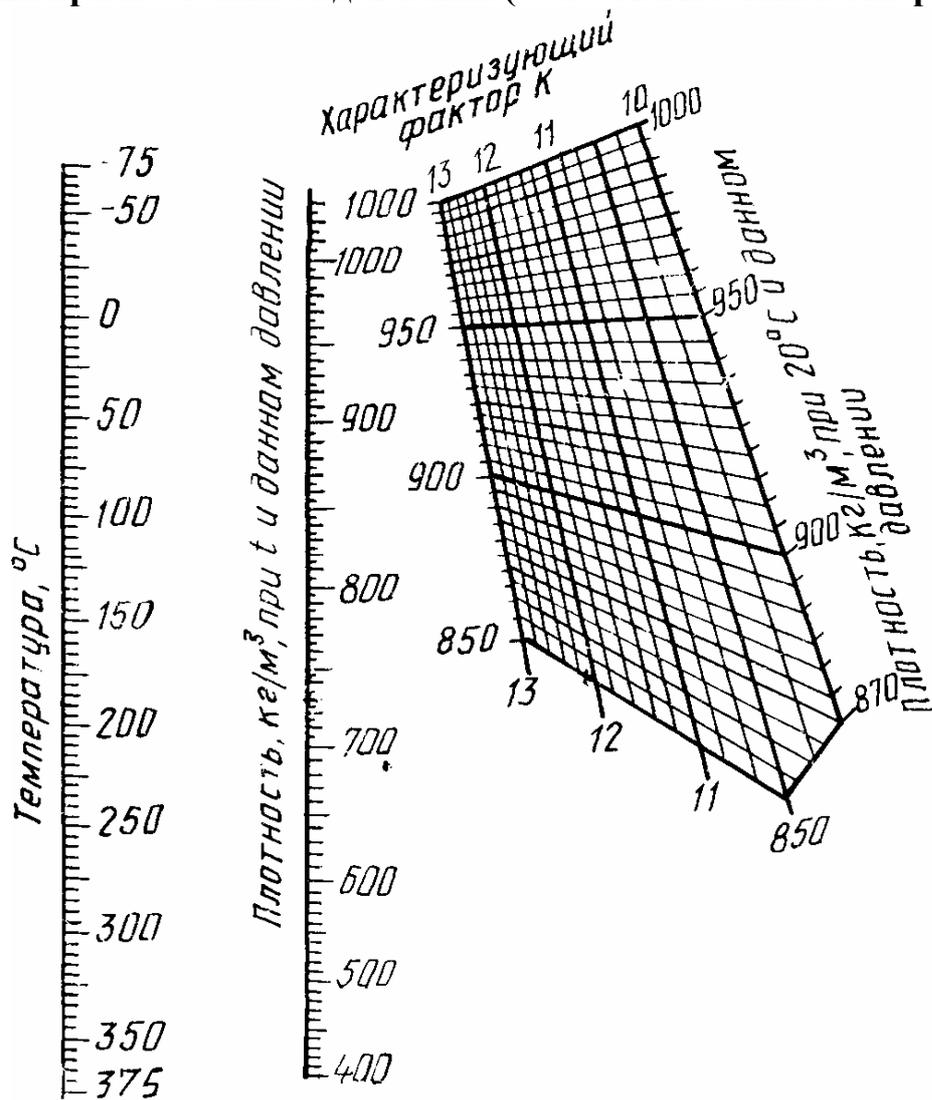
### 1. Средняя температурная поправка относительной плотности

$\rho_4^{20}$	$\alpha$	$5\alpha$	$\rho_4^{20}$	$\alpha$	$5\alpha$
0,7000-0,7099	0,000897	0,00448	0,8500-0,8599	0,000699	0,00349
0,7100-0,7199	0,000884	0,00442	0,8600-0,8699	0,000686	0,00343
0,7200-0,7299	0,000870	0,00435	0,8700-0,8799	0,000673	0,00336
0,7300-0,7399	0,000857	0,00428	0,8800-0,8899	0,000660	0,00330
0,7400-0,7499	0,000844	0,00422	0,8900-0,8999	0,000647	0,00323
0,7500-0,7599	0,000831	0,00415	0,9000-0,9099	0,000633	0,00316
0,7600-0,7699	0,000818	0,00410	0,9100-0,9199	0,000620	0,00310
0,7700-0,7799	0,000805	0,00402	0,9200-0,9299	0,000607	0,00303
0,7800-0,7899	0,000792	0,00396	0,9300-0,9399	0,000594	0,00297
0,7900-0,7999	0,000778	0,00386	0,9400-0,9499	0,000581	0,00290
0,8000-0,8099	0,000765	0,00382	0,9500-0,9599	0,000267	0,00283
0,8100-0,8199	0,000752	0,00376	0,9600-0,9699	0,000554	0,00277
0,8200-0,8299	0,000738	0,00369	0,9700-0,9799	0,000541	0,00270
0,8300-0,8399	0,000725	0,00362	0,9800-0,9899	0,000522	0,00261
0,8400-0,8499	0,000712	0,00356	0,9900-1,0000	0,000515	0,00257

### 2. Зависимость плотность – температура для жидких нефтяных фракций при постоянном давлении (область низких температур)



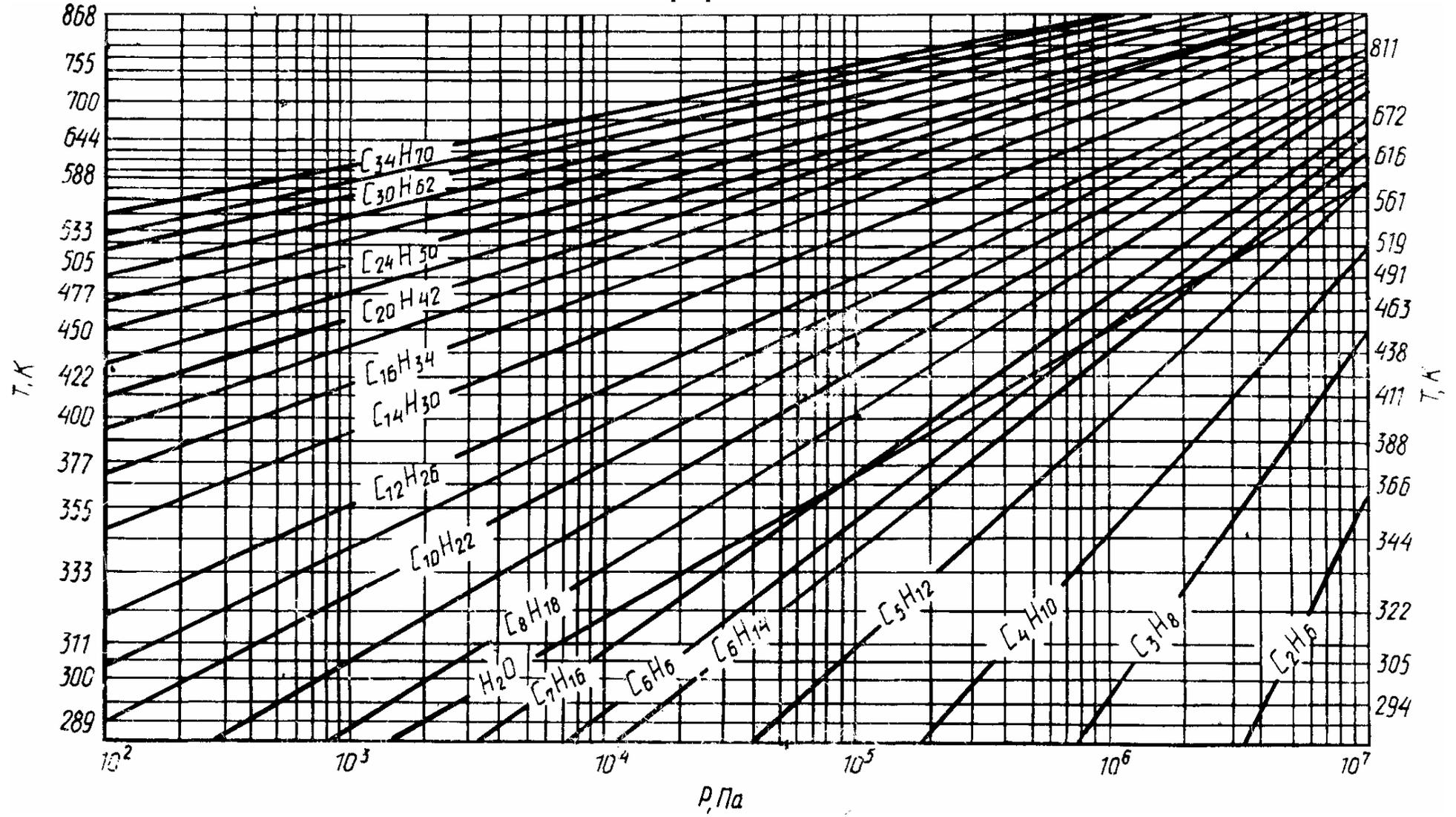
**3. Зависимость плотность – температура для жидких нефтяных фракций при постоянном давлении (область высоких температур)**



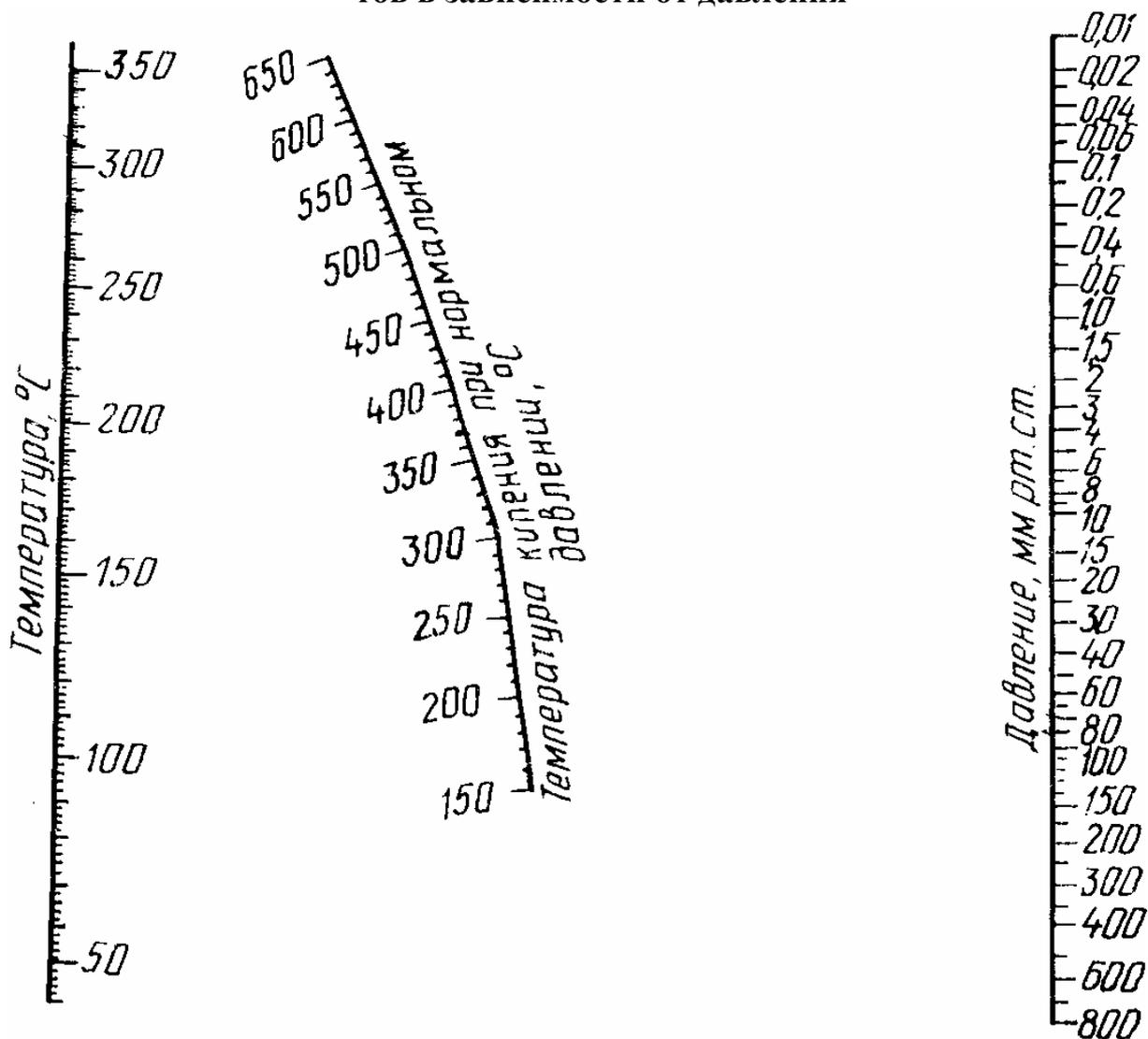
**4. Значение температурной функции  $f(T)$  для расчета давления насыщенных паров по формуле (1.5)**

Температура, °С	$f(T)$						
-40	12,122	100	5,595	240	3,144	380	1,952
-30	11,363	110	5,343	250	3,031	390	1,891
-20	10,699	120	5,107	260	2,924	400	1,832
-10	10,031	130	4,885	270	2,821	410	1,776
0	9,448	140	4,677	280	2,724	420	1,721
10	8,914	150	4,480	290	2,630	430	1,668
20	8,421	160	4,297	300	2,542	440	1,618
30	7,967	170	4,124	310	2,456	450	1,569
40	7,548	180	3,959	320	2,375	460	1,521
50	7,160	190	3,804	330	2,297	470	1,476
60	6,800	200	3,658	340	2,222	480	1,432
70	6,660	210	3,519	350	2,150	490	1,339
80	5,155	220	3,387	360	2,082	500	1,348
90	5,866	230	3,263	370	2,005	-	-

### 5. График Кокса



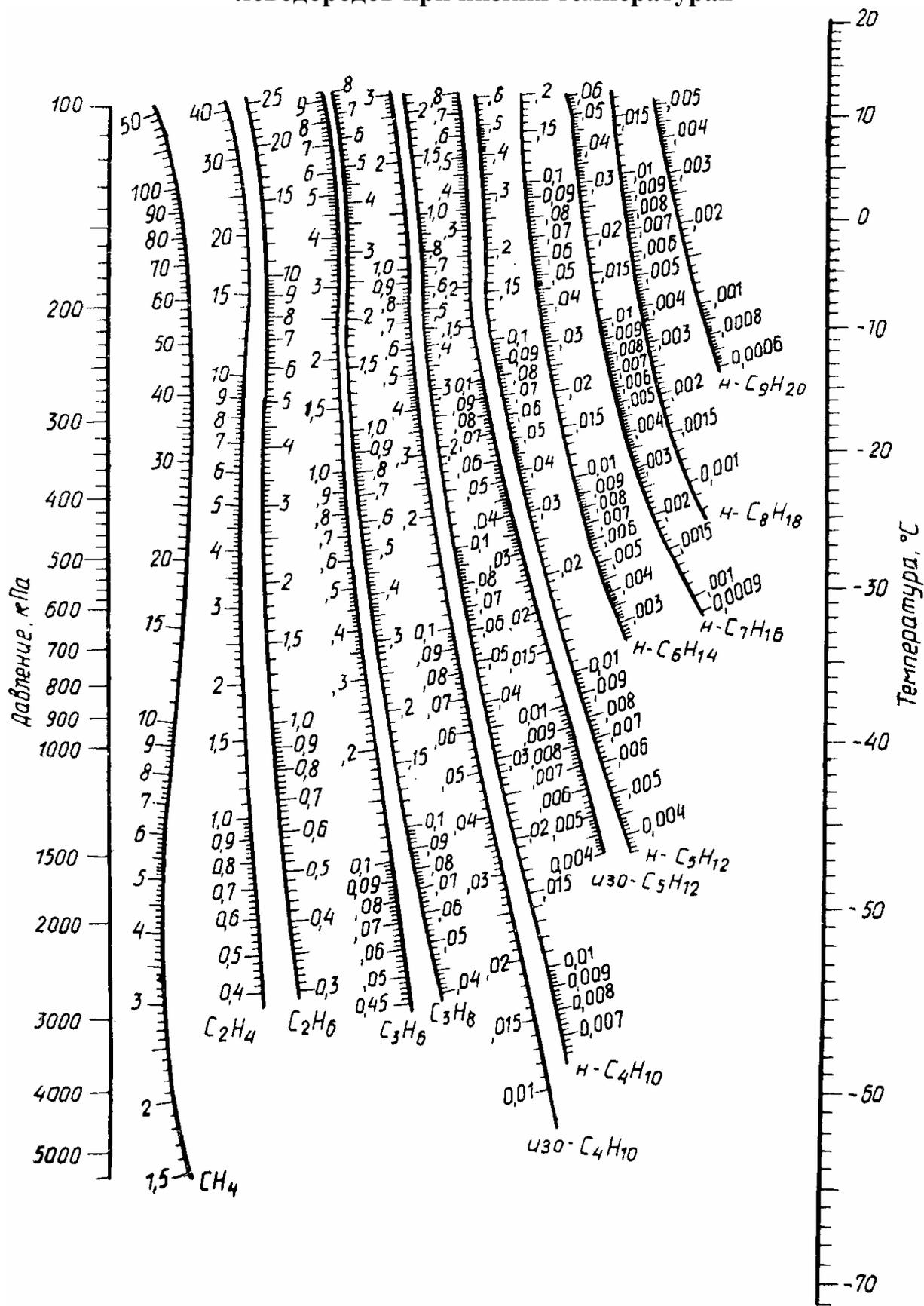
**6. Номограмма для определения температуры кипения нефтепродуктов в зависимости от давления**



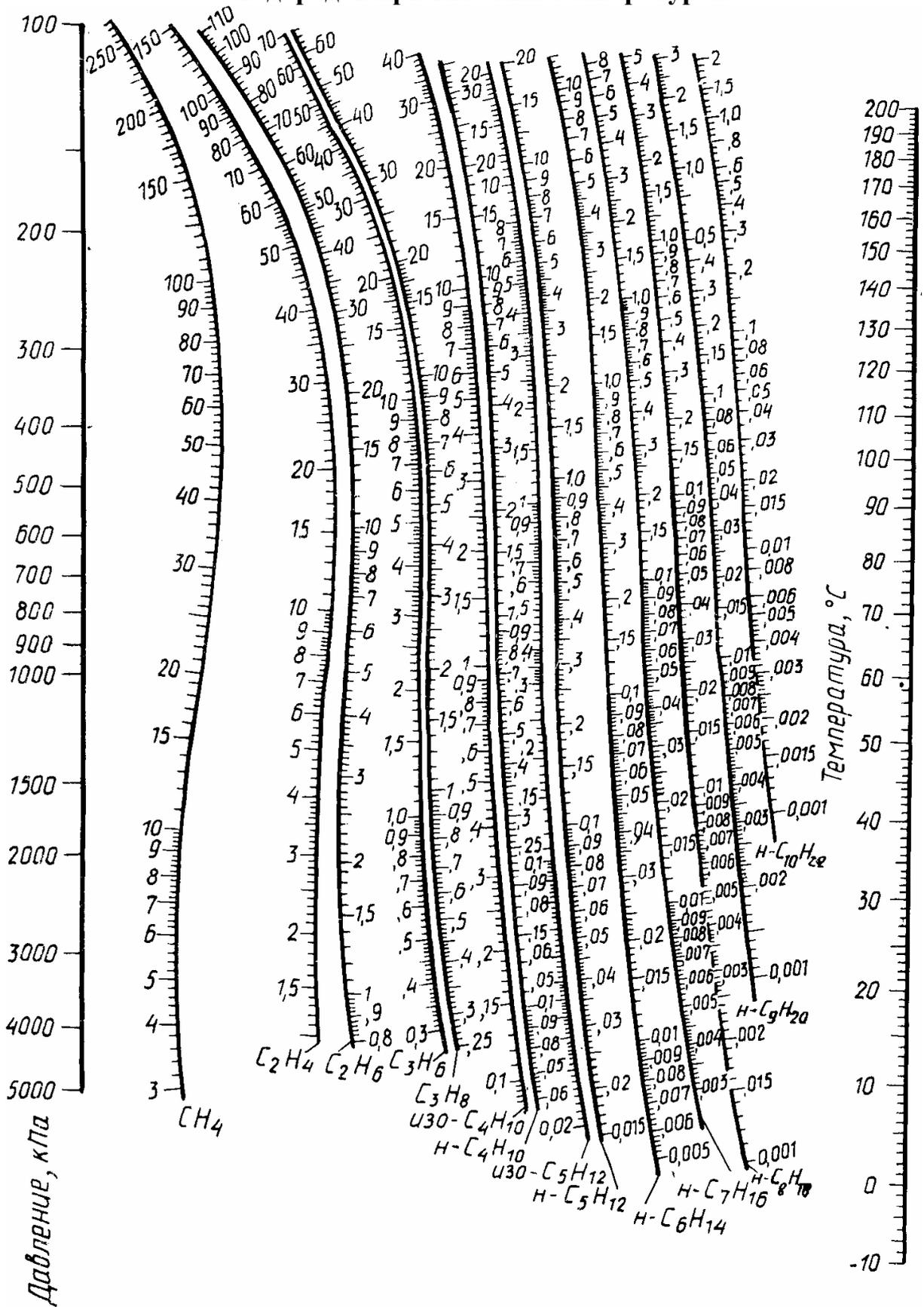
**7. Таблица перевода значений кинематической вязкости (мм<sup>2</sup>/с) в условную (°ВУ)**

мм <sup>2</sup> /с	°ВУ								
1	1,00	16	2,48	31	4,33	46	6,28	61	8,26
2	1,10	17	2,60	32	4,46	47	6,42	62	8,40
3	1,20	18	2,72	33	4,59	48	6,55	63	8,53
4	1,29	19	2,83	34	4,72	49	6,68	64	8,66
5	1,39	20	2,95	35	4,85	50	6,81	65	8,80
6	1,48	21	3,07	36	4,98	51	6,94	66	8,93
7	1,57	22	3,19	37	5,11	52	7,07	67	9,06
8	1,67	23	3,31	38	5,24	53	7,20	68	9,20
9	1,76	24	3,43	39	5,37	54	7,33	69	9,34
10	1,86	25	3,56	40	5,50	55	7,47	70	9,48
11	1,96	26	3,68	41	5,63	56	7,60	71	9,61
12	2,05	27	3,81	42	5,76	57	7,73	72	9,75
13	2,15	28	3,95	43	5,89	58	7,86	73	9,88
14	2,26	29	4,07	44	6,02	59	8,00	74	10,01
15	2,37	30	4,20	45	6,16	60	8,13	75	10,15

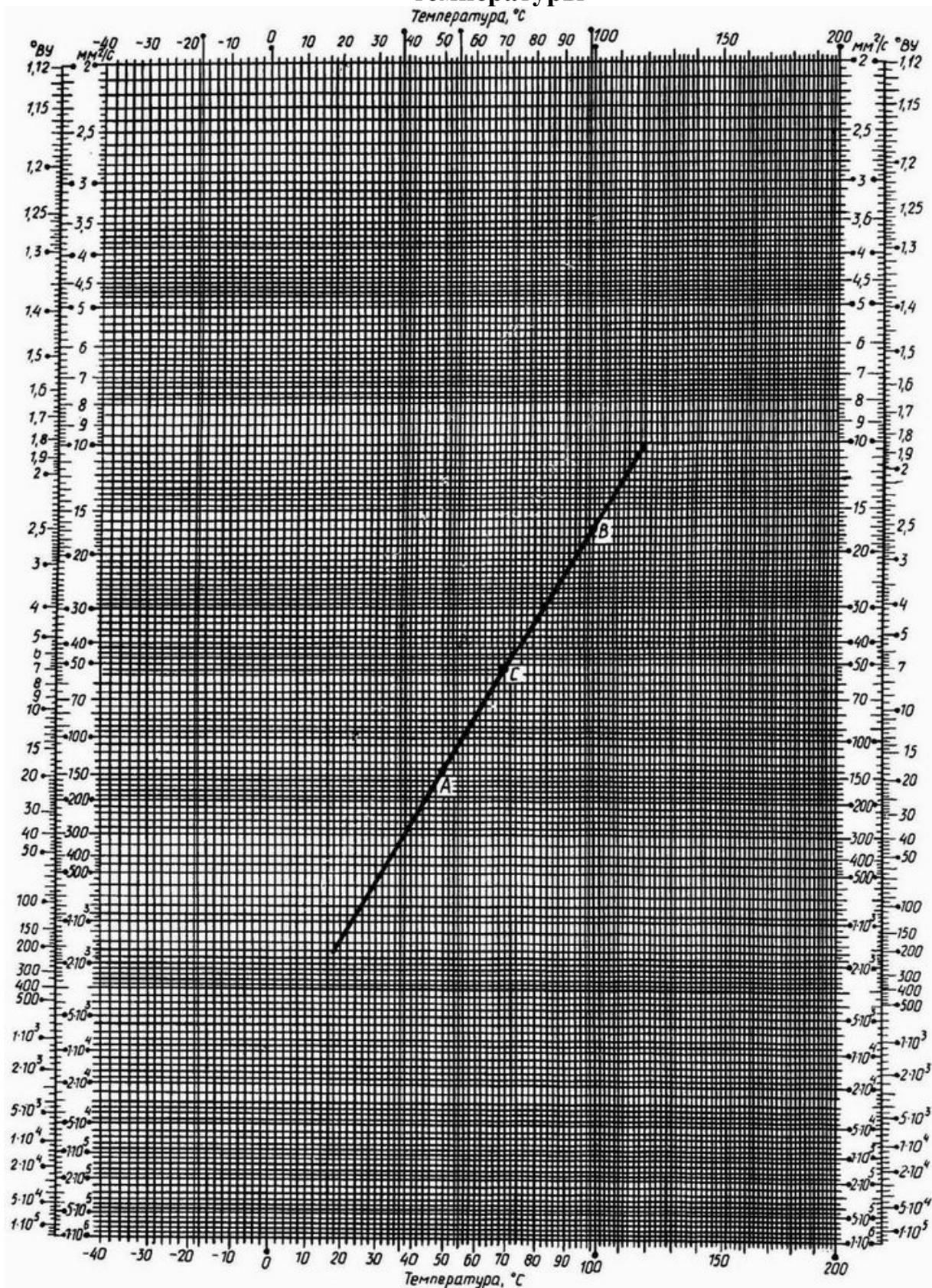
### 8. Номограмма для определения константы фазового равновесия углеводородов при низких температурах



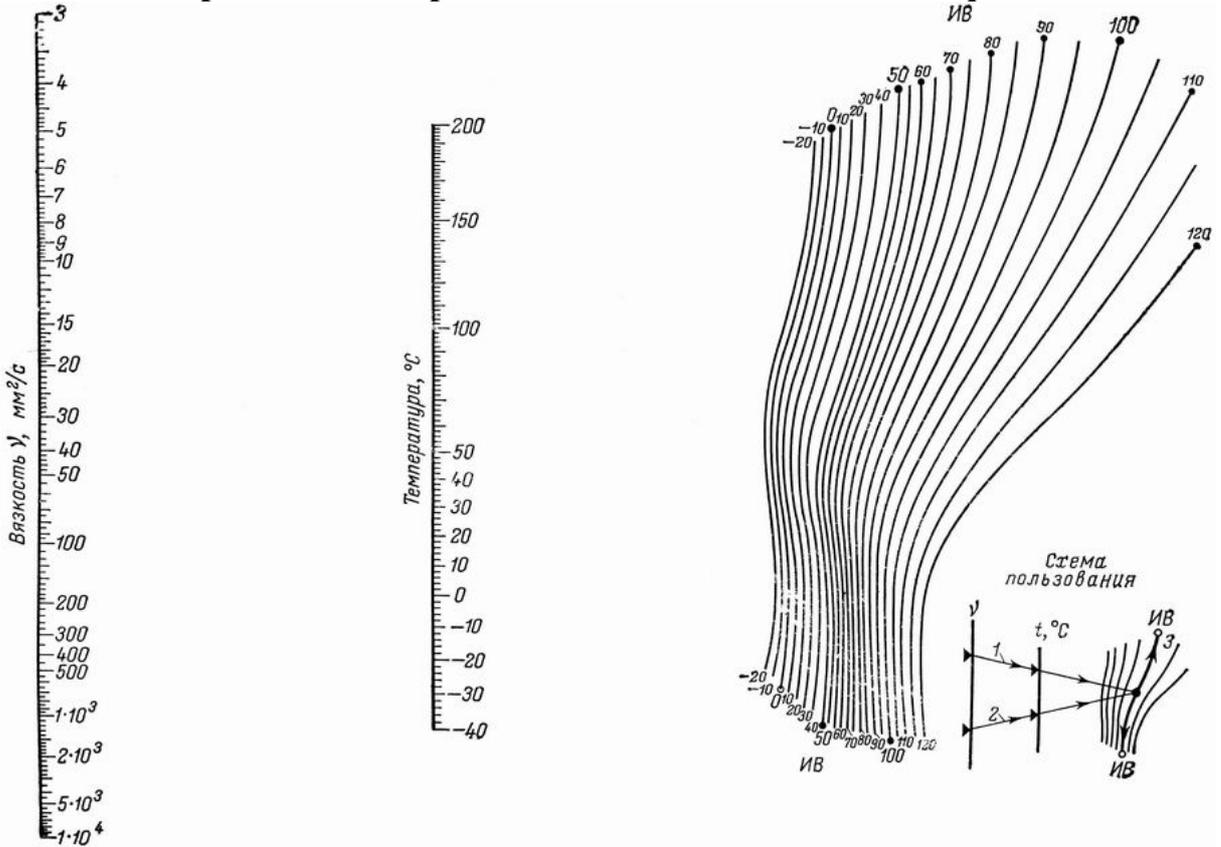
### 9. Номограмма для определения констант фазового равновесия углеводородов при высоких температурах



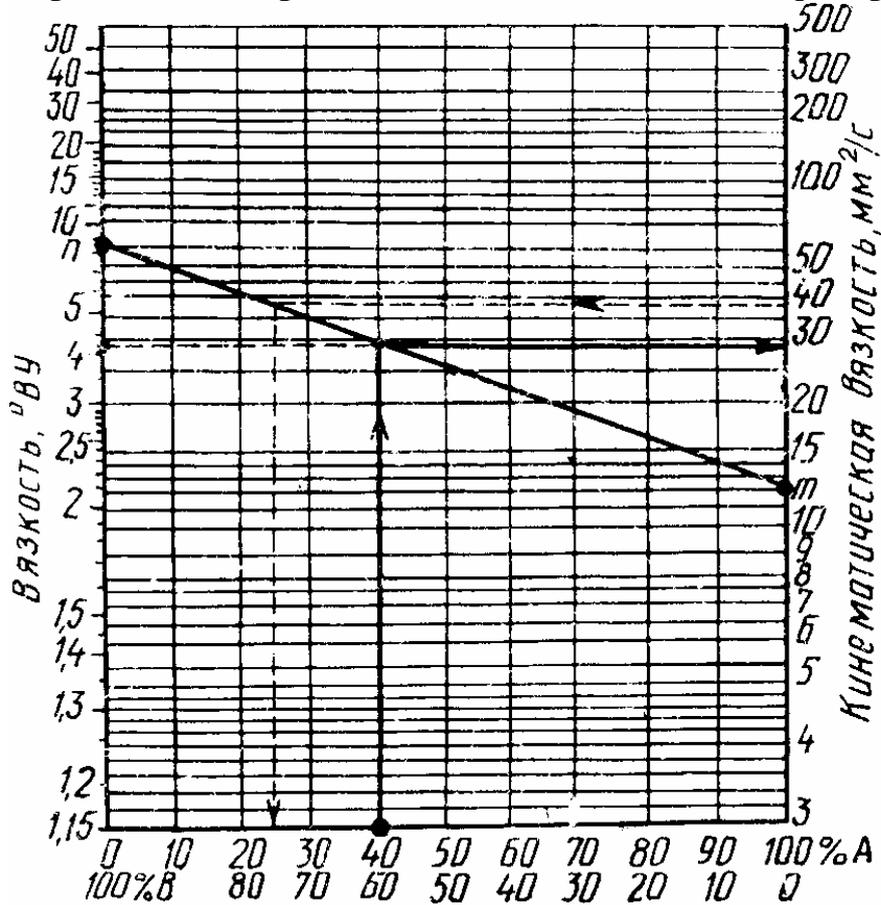
### 10. Номограмма для определения вязкости масел в зависимости от температуры



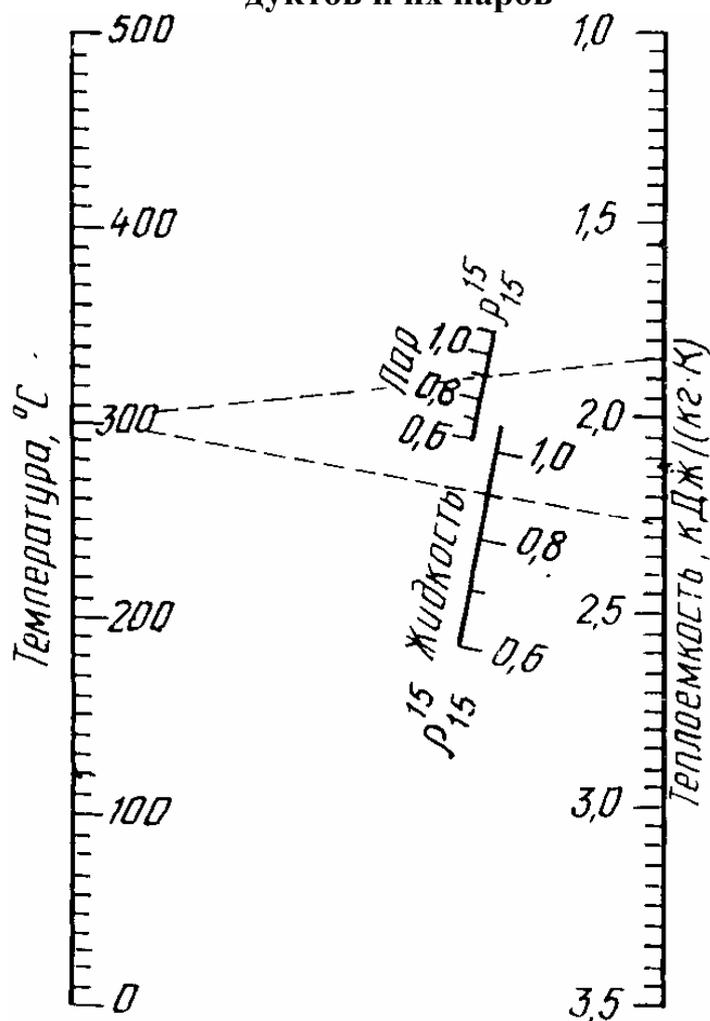
### 11. Номограмма для определения индекса вязкости нефтяных масел



### 12. Номограмма для определения вязкости смесей нефтепродуктов



13. Номограмма для определения теплоемкости жидких нефтепродуктов и их паров



14. Значение коэффициента  $a$  для расчета энтальпии жидких нефтепродуктов по формуле (1.16)

$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{кДж/кг}$
0	0,00	170	336,07	340	770,28
10	17,05	180	358,91	350	798,86
20	34,44	190	382,08	360	827,81
30	52,16	200	405,59	370	857,06
40	70,26	210	429,43	380	886,68
50	88,66	220	453,60	390	916,39
60	107,38	230	478,12	400	946,94
70	126,78	240	503,00	410	977,56
80	145,93	250	528,19	420	1008,53
90	165,71	260	553,75	430	1039,83
100	185,82	270	579,60	440	1071,50
110	206,27	280	605,83	450	1103,47
120	227,05	290	632,39	460	1135,82
130	248,17	300	659,29	470	1164,48
140	269,66	310	686,53	480	1201,48
150	291,45	320	714,10	490	1234,83
160	313,62	330	742,00	500	1268,52

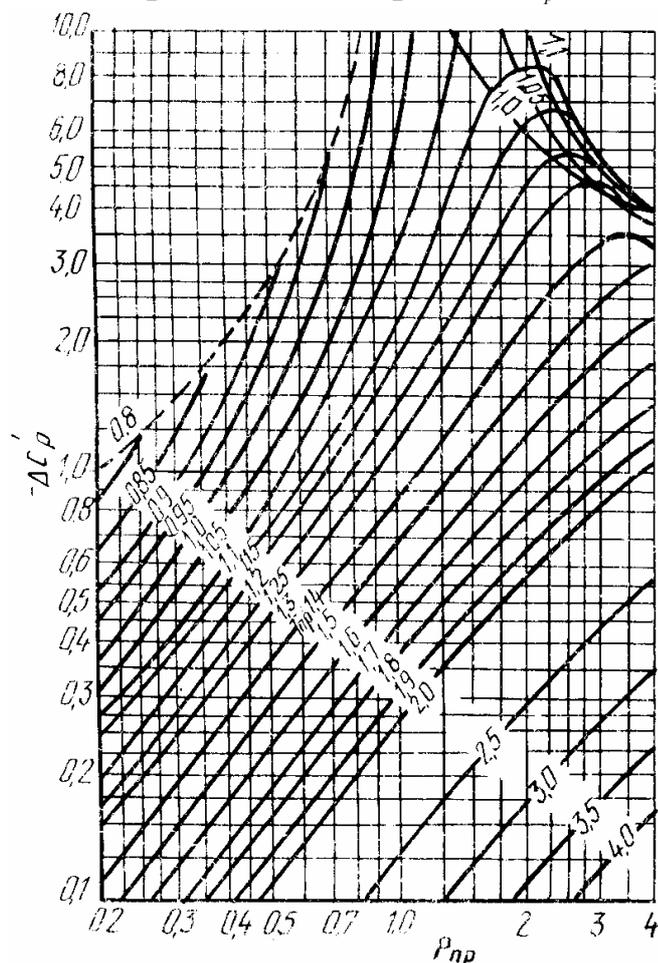
### 15. Физико-химическая характеристика газов

Газ	Плотность при нормальных условиях (101,3 кПа, 273 К)			Температура кипения при 101,3 кПа		Критическая температура		Критическое давление, МПа	Критическая плотность, кг/м <sup>3</sup>	Динамическая вязкость при нормальных условиях $\mu_0 \cdot 10^6$ , Па·с	Теплоемкость при нормальных условиях		
	в жидком состоянии, кг/л	в газообразном состоянии, кг/м <sup>3</sup>	по воздуху	°С	К	°С	К				$\frac{kJ}{kg \cdot K}$	$\frac{kJ}{m^3 \cdot K}$	$\frac{kJ}{kmol \cdot K}$
Метан	0,3042	0,7168	0,5544	-161,8	111,4	-82,7	190,5	4,70	162	10,27	2,18	1,56	34,97
Этилен	0,3961	1,2605	0,9750	-103,7	169,5	9,5	282,7	5,12	220	9,41	1,47	1,85	41,24
Этан	0,3722	1,3560	1,0489	-88,7	184,5	32,3	305,5	4,89	212	8,66	1,67	2,26	50,21
Пропилен	0,5455	1,9149	1,4812	-47,7	225,5	91,9	365,1	4,66	233	7,84	1,46	2,80	61,43
Пропан	0,5011	2,0037	1,5499	-42,1	231,1	96,8	370,0	4,32	225	7,50	1,57	3,15	69,23
изо-Бутилен	0,6180	2,5022	1,9355	-6,9	266,3	144,7	417,9	4,02	234	7,32	1,54	3,85	86,40
изо-Бутан	0,5810	2,6751	2,0770	-11,7	261,5	135,0	408,2	3,69	221	6,89	1,55	4,16	90,09
н-Бутан	0,6010	2,7023	2,0903	-0,5	272,7	152,0	425,2	3,85	228	6,82	1,57	4,24	91,25
изо-Пентан	0,6392	3,4302	2,6533	27,9	301,1	187,8	461,0	3,38	234	6,38	1,53	5,25	110,38
н-Пентан	0,6455	3,4570	2,6740	36,1	309,3	196,6	469,8	3,42	232	6,23	1,56	5,39	112,55
Водород	-	0,0899	0,0695	-252,8	20,4	-240,2	33,2	1,33	31,6	8,40	14,21	1,28	28,64
Азот	-	1,2505	0,9673	-195,8	77,4	-146,9	126,3	3,44	304	16,63	1,04	1,30	29,14
Кислород	-	1,4290	1,1053	-183,0	90,2	-118,4	154,8	5,16	406	19,29	0,92	1,31	29,44
Воздух (сухой)	-	1,2928	1,0000	-193,0	80,2	-140,7	132,5	3,76	322	17,10	1,006	1,30	29,13
Оксид углерода	-	1,2500	0,9669	-191,5	81,7	-140,0	133,2	3,54	301	16,60	1,04	1,30	28,56
Диоксид углерода	-	1,9769	1,5292	-78,5	194,7	31,0	304,2	7,48	468	13,65	0,82	1,62	36,09
Диоксид серы	-	2,9266	2,2638	-10,0	263,2	157,5	430,7	7,98	525	11,60	0,61	1,78	39,08
Сероводород	-	1,5384	1,9000	46,0	319,2	100,4	373,6	8,70	348	12,50	1,03	1,58	35,10
Водяной пар	-	0,7680	0,5941	100,0	373,2	374,2	647,4	22,50	307	8,24	2,01	1,54	36,18

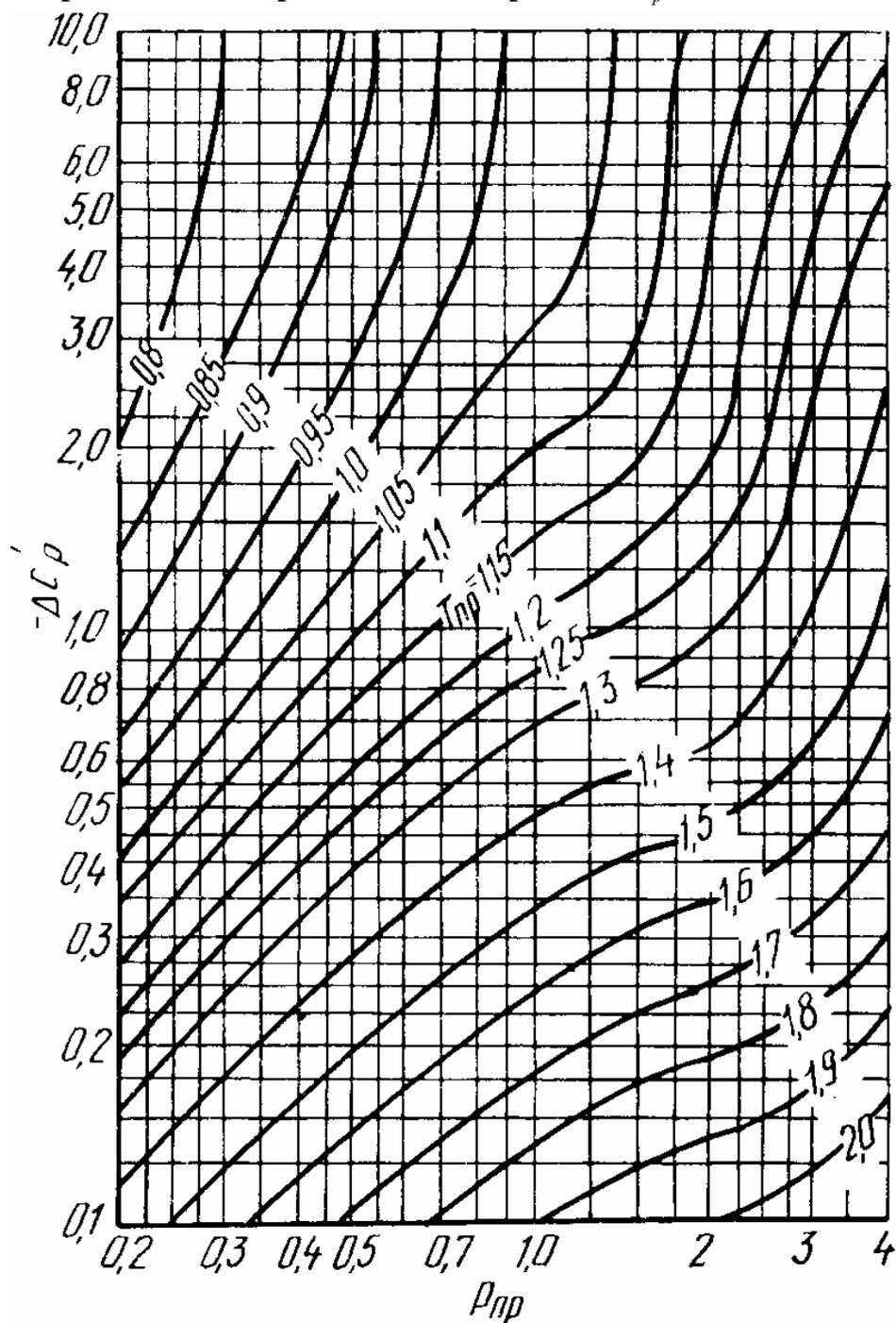
**16. Значение коэффициента  $b$  для расчета энтальпии паров нефтепродуктов по формуле (1.17)**

$t, ^\circ\text{C}$	$b, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$b, \text{кДж/кг}$	$t, ^\circ\text{C}$	$b, \text{кДж/кг}$
10	214,94	200	325,14	390	477,66
20	219,72	210	332,09	400	486,87
30	224,58	220	339,22	410	496,17
40	229,52	230	346,38	420	505,60
50	234,64	240	353,71	430	515,20
60	239,83	250	361,17	440	524,83
70	245,19	260	368,72	450	534,64
80	250,64	270	376,42	460	542,43
90	256,17	280	384,22	470	554,54
100	261,87	290	392,10	480	564,68
110	267,65	300	400,14	490	574,95
120	273,60	310	408,27	500	585,34
130	279,64	320	416,56	550	639,49
140	285,75	330	425,15	600	696,22
150	292,04	340	433,41	650	755,90
160	298,41	350	442,04	700	818,53
170	304,94	360	450,76	750	884,11
180	311,56	370	459,60	800	953,65
190	318,27	380	468,60	850	1024,13

**17. Номограмма для определения поправки  $\Delta c_p^0$  к теплоемкости газов**



18. Номограмма для определения поправки  $\Delta c_p'$  к теплоемкости газов



### 19. Параметры водяного пара

Давление, 10 <sup>5</sup> Па	Температура, °С	Энтальпия, кДж/кг		Удельная теплота испарения, кДж/кг
		жидкости	пара	
0,0,1	6,7	28,2	2514	2486
0,05	32,5	136,5	2562	2425
0,10	45,4	190,4	2585	2395
0,15	53,6	224,5	2599	2375
0,2	59,7	249,9	2610	2361
0,4	75,4	315,9	2638	2322
0,6	85,4	358,1	2652	2296
0,8	93,0	389,9	2666	2276
1,0	99,1	415,2	2676	2258
1,2	104,2	435,8	2684	2247
1,4	108,7	456,4	2691	2235
1,6	112,7	473,3	2697	2224
1,8	116,3	488,5	2703	2214
2,0	119,6	502,5	2708	2206
4,0	142,9	602,1	2740	2138
6,0	158,1	667,5	2758	2090
8,0	169,6	718,2	2770	2053
10,0	179,0	759,6	2779	2020
12,0	187,1	795,3	2786	1991
14,0	194,1	826,7	2791	1965
16,0	200,4	754,8	2795	1940
18,0	206,1	880,7	2798	1917
20,0	211,4	904,6	2801	1896

## 20. Параметры перегретого водяного пара

Давление, 10 <sup>5</sup> Па	Температу- ра, °С	Энтальпия, кДж/кг				Средняя теплоемкость, кДж/(кг·К)			
		при 100°С	при 200°С	при 300°С	при 400°С	при 100°С	при 200°С	при 300°С	при 400°С
0,1	45,4	2689,9	2881,4	3078,7	3282,4	1,919	1,915	1,973	2,036
0,3	68,7	2687,4	2880,6	3078,3	3282,2	1,962	1,931	1,978	2,036
0,5	80,9	2684,9	2879,3	3077,9	3282,0	2,015	1,944	1,986	2,040
0,7	89,4	2682,4	2878,5	3077,5	3281,6	2,032	1,961	1,990	2,041
0,9	96,2	2679,5	2877,2	3076,7	3281,2	2,090	1,978	1,994	2,045
1,0	99,1	—	2876,9	3076,6	3281,1	2,090	1,986	1,997	2,045
2,0	119,6	—	2871,8	3074,2	3279,5	—	2,024	2,024	2,053
3,0	132,9	—	2866,7	3071,2	3278,2	—	2,103	2,045	2,070
4,0	142,9	—	2862,6	3068,7	3276,5	—	2,149	2,061	2,078
5,0	151,1	—	2856,3	3066,2	3274,9	—	2,179	2,112	2,087
6,0	158,1	—	2851,7	3063,7	3273,2	—	2,233	2,120	2,095
7,0	164,2	—	2847,1	3060,7	3271,9	—	2,288	2,137	2,112
8,0	169,6	—	2841,6	3058,2	3270,2	—	2,346	2,166	2,120
9,0	174,5	—	2835,7	3055,7	3268,6	—	2,384	2,200	2,128
10,0	179,0	—	2830,0	3052,8	3266,9	—	2,422	2,229	2,141