

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель программы
аспирантуры
доцент К.Г. Карапетян

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре	
Область науки:	2. Технические науки
Группа научных специальностей:	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
Научная специальность:	2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
Отрасли науки:	Технические Химические
Форма освоения программы аспирантуры:	Очная
Срок освоения программы аспирантуры:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Кондрашева Н.К.

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» и предназначены для проведения практических занятий с обучающимися по направлению «Химическая технология». Цели методических указаний заключаются в закреплении теоретических основ курса и формировании у обучающихся навыков научно-исследовательской деятельности.

В методических указаниях приведены теоретические сведения и практические указания, необходимые для выполнения практических работ. Основная и дополнительная литература, рекомендованная для изучения дисциплины, представлена в рабочей программе по дисциплине.

В методические указания входят также контрольные вопросы по рассматриваемым темам. Они отражают процесс реальных современных химических производств, и для их решения требуются знания химизма процессов, основных законов химии и важнейших технологических операций. В каждом разделе освещены вопросы, отражающие специфику конкретного производства, и указаны формулы, помогающие вести расчеты.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ»

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи раздела:

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Общие сведения об углеводородном сырье, процессах его переработки, получения топлива и высокоэнергетических веществ. Предприятия по переработки жидких и твердых энергоносителей в России и мире.

Практические занятия.

Программой не предусмотрены.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-14].

Тема 2. Термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья

Цели и задачи занятия.

Работа установки замедленного коксования тяжелого остаточного или высокоароматизированногодистиллятного нефтяного сырья.

Методические указания.

Коксование – процесс переработки жидкого или твёрдого топлива нагреванием без доступа кислорода. При разложении топлива образуется твёрдый продукт – нефтяной или каменноугольный кокс и летучие продукты.

Типы коксования по аппаратурному оформлению:

- замедленное коксование в необогреваемых камерах (для получения малозольного кокса);
- в обогреваемых кубах (для получения электродного и специальных видов кокса)
- коксование в «кипящем слое» порошкообразного кокса (так называемый «термоконтактный крекинг»).

Наиболее часто в современной нефтепереработке и нефтехимии применяется технология замедленного коксования. Процесс замедленного коксования представляет собой процесс термического крекинга для переработки тяжелых

фракций нефти в более легкие газообразные и жидкие продукты и твердый (сырой) кокс.

Сырье коксования может представлять собой смесь одного или нескольких видов сырья, таких как вакуумные остатки, атмосферные остатки или смолы. Эта смесь поступает на установку через резервуарный парк или напрямую с других технологических установок.

Установка замедленного коксования предназначена для производства следующей продукции: отходящие газы коксования, пропан-пропилен, бутан-бутилен, нефтяной кокс, легкий газойль коксования (ЛГК), тяжелый газойль коксования (ТГК), топливный кокс.

Нефтяной кокс привлекает внимание специалистов как перспективное технологическое топливо в производстве вяжущих материалов — цемента, извести и гипса. Кокс широко используется в качестве исходного сырья в производстве электродов для дуговых электропечей. Его применение в указанном качестве и в других производствах ограничивается содержанием серы. Нефтяной кокс используется в качестве топлива, при сжигании которого на ТЭЦ вырабатывается электроэнергия.

Технологическая схема. Установка состоит из следующих секций (рис.1): буферная емкость сырья и предварительный подогрев сырья, коксование секция первичного фракционирования секция разделения газов секция аминовой очистки пропарка/продувка коксовой камеры раскоксовывание система выгрузки кокса.

Блок предварительного подогрева. Свежее сырье совместно с рециркулирующими дистиллятами направляется через линию теплообменника предварительного нагрева подачи, чтобы максимизировать рекуперацию тепла из потоков циркулирующих орошений (ЦО) и продуктовых газойлей. Через цепь теплообменников предварительного нагрева сырье обычно нагревается до 280-300 °С. Точная температура на выходе из теплообменника оценивается с помощью пинч-анализа для оптимального проектирования схемы теплообмена. Предварительно нагретый вакуумный остаток направляется в нижнюю часть фракционирующей колонны, которая выполняет роль буферной емкости и обеспечивает равномерную подачу для печных насосов.

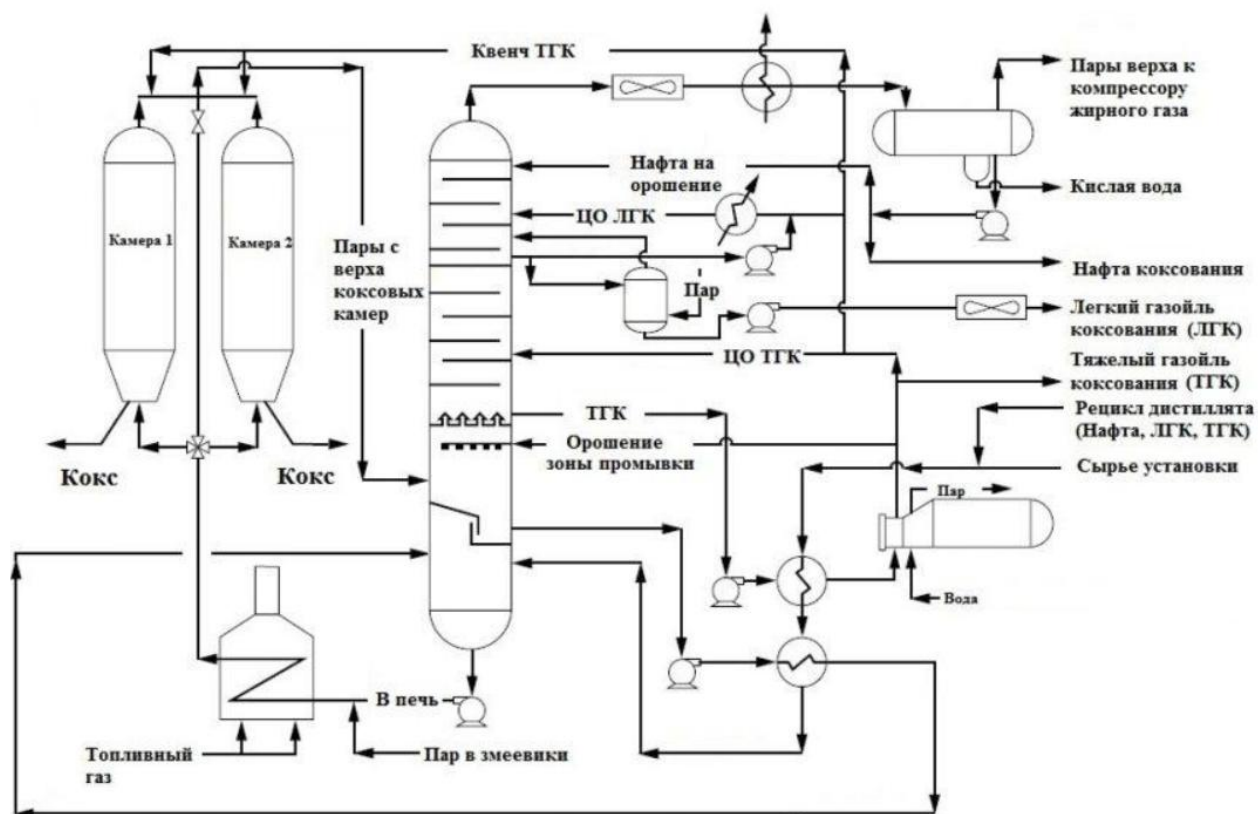


Рисунок 1 – Схема установки замедленного коксования

Печь. Печь коксования работает на топливном газе. Каждая печь оборудована независимой системой подогрева воздуха (включающей в себя вытяжной вентилятор, нагнетательные вентиляторы, подогреватель пара и подогреватель воздуха) и дымовой трубой, установленной в верхней части каждой печи.

Поток рециркуляции дистиллята способствует испарению в процессе коксования. В печи повышенное испарение также увеличивает скорость в трубах, что, в свою очередь, уменьшает общее время пребывания сырья внутри печи. Цель состоит в том, чтобы уменьшить общее время в печи выше этой температуры, чтобы ограничить отложения кокса внутри труб, тем самым увеличивая длину межремонтного пробега. Сырье выходит из печи с приблизительно температурой 500 °С и давлением 3,5 кг/см² (изб.)

Коксовые камеры. Нагретое в печи сырье поступает в коксовые камеры, где происходит его крекинг с образованием кокса и продуктов крекинга. В результате протекания реакций крекинга, циклизации, ароматизации, дегидрирования, поликонденсации и уплотнения образуется сплошной слой кокса. Заполнение каждой коксовой камеры коксом до безопасного эксплуатационного уровня производится в

течение 18 часов.

Продукты крекинга выходят из верхней части коксовых камер в виде потока пара с приблизительной температурой 449 °С и давлением 1,05 кг/см² (изб.). Рабочее давление в коксовой камере поддерживается как можно более низким для снижения количества образующегося кокса и увеличения выхода дистиллята. Горячий поток паров из коксовой камеры немедленно охлаждается до температуры 429 °С или менее при теплообмене с ТГК для прекращения реакций крекинга и полимеризации, вследствие чего коксообразование в линии паров с верха коксовой камеры к фракционирующей колонне установки коксования сводится к минимуму.

Фракционирование. Во фракционирующей колонне установки коксования происходит разделение потока паров из коксовой камеры на: жирный газ коксования, нефть коксования, легкий газойль коксования, тяжелый газойль коксования, внутренний рецикловый продукт. Колонна разделена на две основные секции тарелкой для отвода ТГК. В верхней части установлены ректификационные тарелки клапанного типа; в нижней части размещены два уровня распылительных распределителей для повышения качества ТГК. Охлажденные пары из коксовой камеры поступают вверх через распределительное устройство паров и через зону распыления, при этом пары охлаждаются при соприкосновении со стекающим вниз жидким ТГК, который распыляется в верхней части зоны распыления.

Тяжелая рецикловая жидкость образуется в нижней части распылительной камеры. После охлаждения этот поток используется в качестве орошения для поддержания температур в кубе колонны ниже температур начала коксования. Пары из верхней части фракционирующей колонны установки коксования охлаждаются и конденсируются в воздушном конденсаторе и концевом холодильнике верхнего продукта фракционирующей колонны. Часть жидких углеводородов из приемника подается на верхнюю тарелку в качестве флегмы. Сконденсированная кислая вода перекачивается насосом на границу технологической установки.

Блок разделения газов. Несконденсированные пары из приемника верхнего продукта направляются на прием газового компрессора и далее на блок разделения. Секция разделения паров предназначена для разделения паров и жидких верхних продуктов, поступающих из фракционирующей колонны, на осушенный газ коксования, пропан-пропилен, бутан-бутилен и нефть коксования. После

компримирования жирного газа он вместе с нестабильной нефтью поступает на блок абсорбции, где из него удаляются легкие углеводороды C_1-C_2 . Смесь нефти и СУГ поступает на блок стабилизации, где из нефти выделяются углеводороды C_3-C_4 .

Аминовая очистка. Углеводороды C_1-C_2 и C_3-C_4 отдельными потоками отправляются на блок аминовой очистки, где из них в результате процесса абсорбции с помощью МДЭА удаляется H_2S . Очищенный топливный газ C_1-C_2 частично отправляется в топливную сеть предприятия, а также используется в качестве топлива для печи коксования. Очищенный СУГ C_3-C_4 направляется на дальнейшее фракционирование на пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции.

Пропарка/продувка коксовой камеры. Коксование представляет собой полунепрерывный процесс с 18-часовым циклом коксования в коксовых камерах при эксплуатации. Каждая камера должна быть включена в процесс в течение 18 часов для заполнения и исключена из процесса на 18 часов для декоксования. Таким образом, суммарная продолжительность цикла между последовательными подачами нефтепродуктов в камеру составляет 36 часов.

По завершении цикла заполнения одной камеры поток из печи коксования переводится в другую (пустую) камеру посредством входного клапана переключения. Затем в нижнюю часть заполненной коксом камеры в течение 30 минут подается пар, а летучие легкие углеводороды отводятся во фракционирующую колонну установки коксования. На протяжении следующих 60 минут расход пара увеличивается, а полученные пары (в основном водяной пар) направляются в нижнюю часть колонны продувки.

Раскоксовывание. Кокс удаляется из коксовых камер путем гидравлического декоксования за два этапа. Сначала в слое кокса проделывают отверстие диаметром около 915 мм. На втором этапе кокс разрезается на слои по мере опускания инструмента оператором. Гидравлические режущие инструменты монтируются на конце полой ударной штанги, которая подвешена на поворотном соединении. Ударная штанга вращается посредством электродвигателя. Лебедка на площадке поднимает и опускает ударную штангу в пределах конструкции вышки, построенной над коксовыми камерами. Вода для резки подается насосом для резки кокса под давлением приблизительно 270 кг/см^2 (изб.). Чтобы избежать частых пусков и остановов насоса, применяется специальный гидравлический

байпасный регулирующий клапан. После удаления кокса обеспечивается повторная установка крышки на неработающую камеру, продувка паром для удаления воздуха и опрессовка паром. После этого в сборник подаются пары из работающей коксовой камеры, которая заполняется в данный момент. Парожидкостная смесь, образовавшаяся в результате конденсации пара в неработающем сборнике, поступает в колонну продувки. После достаточного прогрева коксовой камеры она готова к работе в целях ее заполнения.

Система выгрузки кокса. Система выгрузки кокса (СВК) предназначена для переработки кокса, образовавшегося в установке замедленного коксования (УЗК) и является надежной и безопасной системой с отсутствием выбросов. СВК способна дробить кокс и затем направлять его в виде суспензии (смеси частиц раздробленного кокса с водой) из коксовых камер в бункер обезвоживания и затем на участок хранения. Система обеспечивает высокоэффективное отделение кокса от воды и производит чистую воду для повторного использования в процессе декоксования. СВК состоит из следующих технологических стадий:

- охлаждение сточной воды из коксовых камер;
- дробление кокса и транспортировка суспензии;
- обезвоживание выгрузка сухого кокса.

Достоинства и недостатки. Недостатки: высокая вероятность коксования змеевиков печи и куба фракционирующей колонны; сложность очистки сточных вод после гидравлической резки кокса водой; возможные проблемы при выгрузке и транспортировке кокса, связанные с большим количеством движущихся механизмов; несоответствие кокса заявленным требованиям при смене качества нефтяного сырья, неверного выполнения технологических стадий; контакт персонала с сыпучими/пыльными материалами, выбросы в атмосферу. Достоинства: низкие капиталовложения по сравнению с величиной достижения глубины переработки (90-95%) и выхода светлых нефтепродуктов (70-75%); широкая степень изучения и внедрения процесса коксования в мировой нефтепереработке; относительная простота технологического процесса; отсутствие катализатора для проведения процесса.

Наиболее крупными установками замедленного коксования на НПЗ России по данным на 2017 год являются установки на «Газпромнефть-ОНПЗ» (Омск) и ПАО

«ТАНЕКО» (Нижекамск). В период 2017-2020 были запущены УЗК на «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез», Антипинском НПЗ, Уфимском НПЗ.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте виды сырья, пригодного для переработки на установке замедленного коксования.
2. Из каких блоков (секций) состоит установка?
3. Каково функциональное предназначение блока фракционирования?
4. Какие реакции протекают в ходе замедленного коксования?
5. Для каких операций предназначена аминовая (аминная) очистка?
6. Каким образом осуществляется раскоксовывание?

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-14].

Тема 3. Каталитические процессы переработки углеводородного сырья

Цель и задачи занятия.

Описание карбоний-ионного механизма и химизма процесса каталитического крекинга на примере н-октана.

Методические рекомендации.

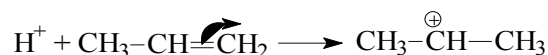
Каталитические реакции делят на кислотно-основные (ионные) и окислительно-восстановительные.

Кислотно-основными являются каталитические реакции, связанные с присоединением или отщеплением иона водорода H^+ , а также с донорно-акцепторным взаимодействием. Это реакции каталитического крекинга, полимеризации, изомеризации и другие.

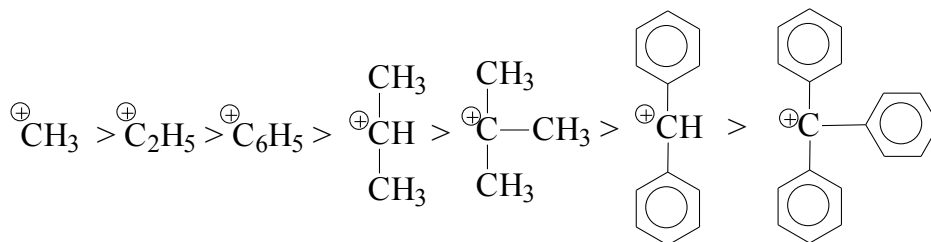
Окислительно-восстановительные каталитические реакции связаны с переходом электронов, они протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. Это реакции окисления, гидрирования и др.

Рассмотрим протекание кислотно-катализируемых реакций. При действии кислот происходит взаимодействие их с углеводородами, прежде всего, ненасыщенными.

1. Инициирование

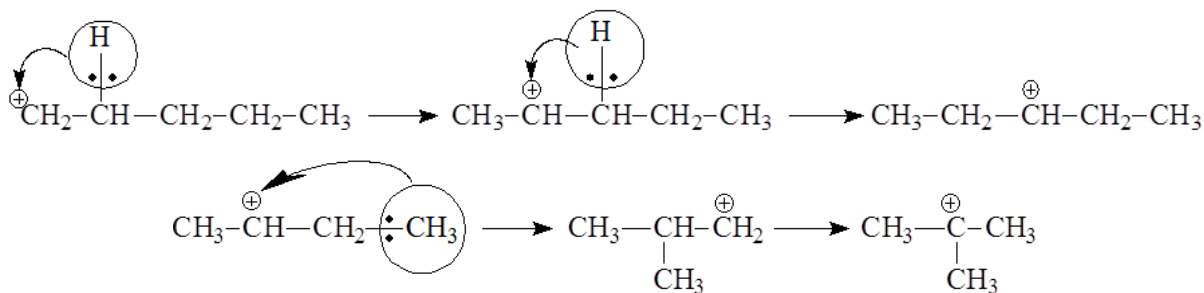


Образуется карб-катион (карбений-, карбоний-) – положительно заряженная активная промежуточная частица. По стабильности карб-катионы различного строения можно расположить в ряд:

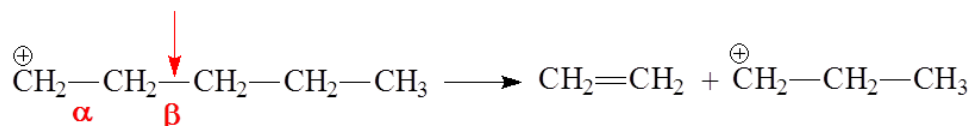


Реакции, характерные для карбокатионов, можно классифицировать следующим образом:

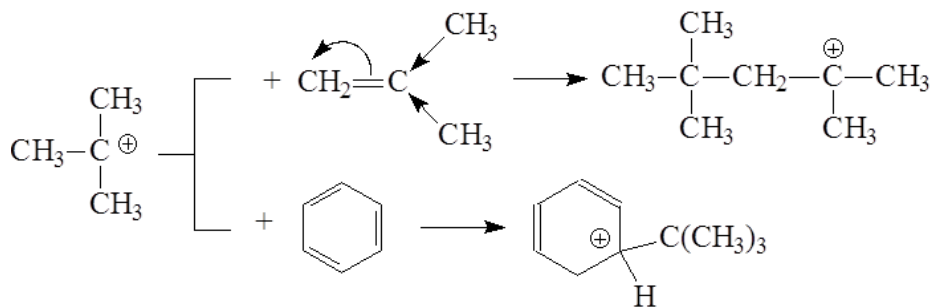
а) Изомеризация. Сопровождается переносом ионов H^- или CH_3^- :



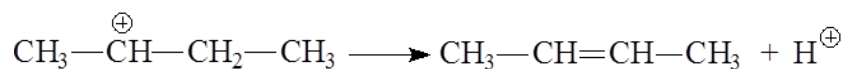
б) Распад. Происходит по наиболее слабой β -связи.



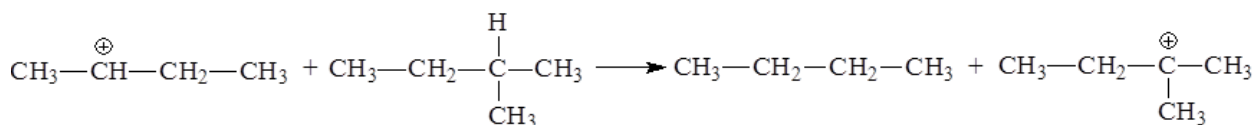
в) Присоединение карбокатионов к алкенам или аренам.



г) Передача протона.



д) Отрыв гидрид-иона от углеводорода.

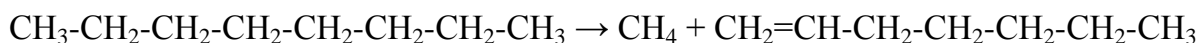


Процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый в

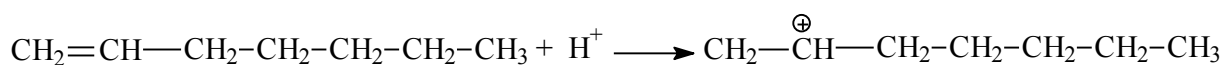
присутствии катализатора – каталитический крекинг. Протекает по цепному катионному механизму. Каталитический крекинг (КК) является одним из распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Рассмотрим механизм каталитического крекинга н-октана.

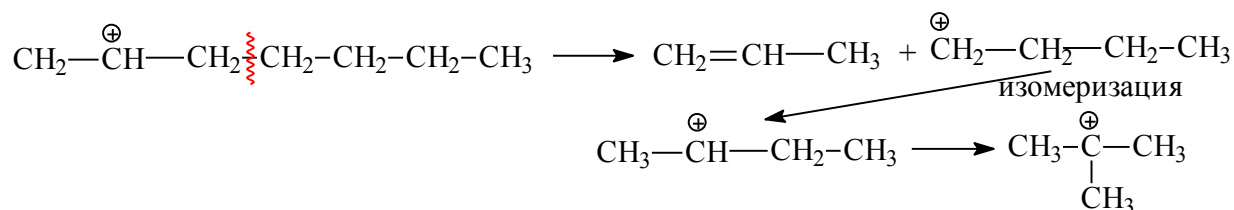
При термическом крекинге октана происходит распад на алкан и алкен:



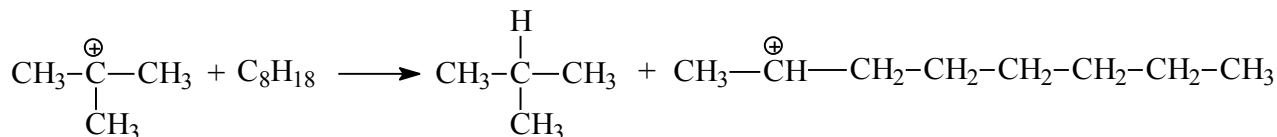
Протонирование гептена приводит к образованию карб-катиона:



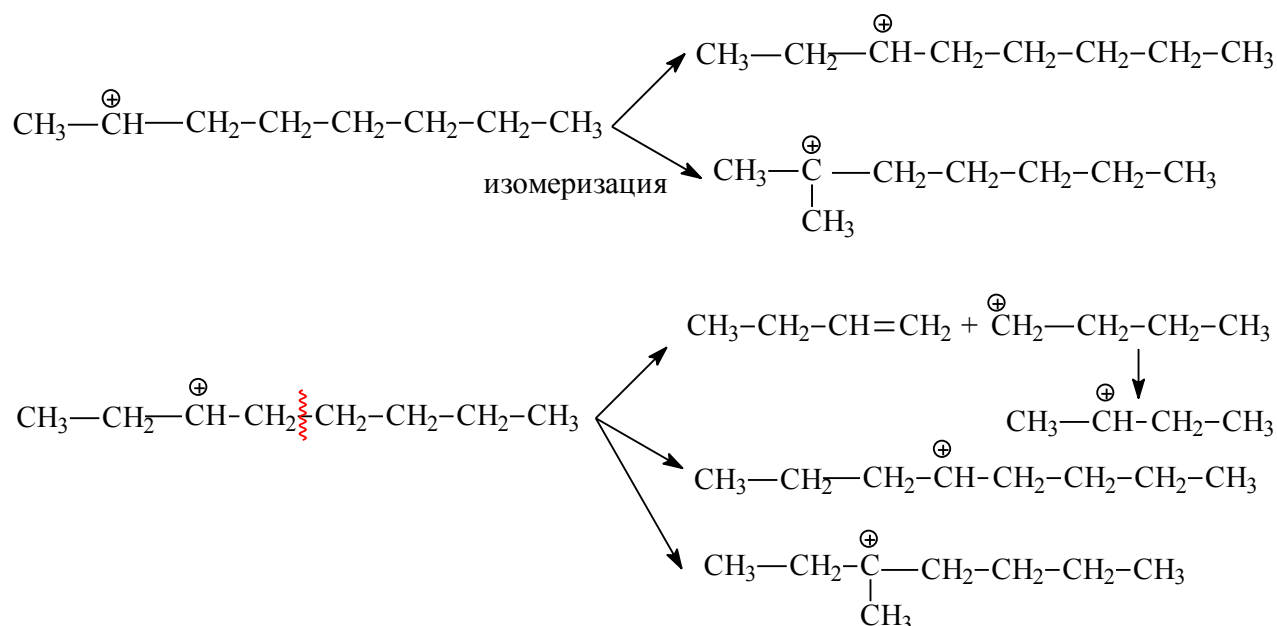
Карб-катион претерпевает β-распад и затем - изомеризацию:

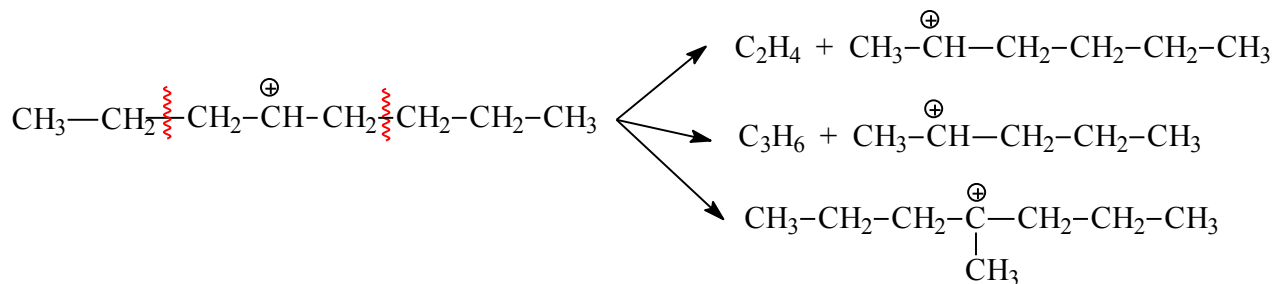
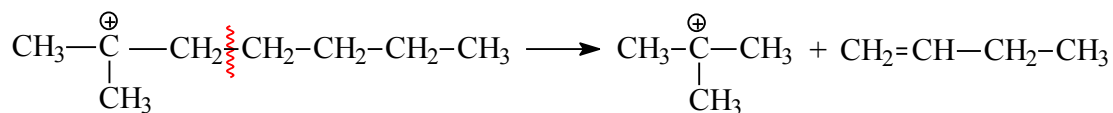


Далее происходит взаимодействие с октаном:



Образующийся катион претерпевает изомеризацию и β-распад:





Аналогичные превращения характерны для других карбокатионов.

Ион карбония, содержащий четыре и более углеродных атома, способен перегруппировываться. До или после перегруппировки он при взаимодействии с молекулой н-октана может дать октилкарбонийон и парафин. Весьма важно было бы установить, что такая реакция обмена происходит в действительности. Если такая реакция не имеет места, то каждая молекула парафина должна расщепиться под термическим воздействием раньше, чем наступит каталитический крекинг полученных олефинов. Если же обмен происходит, то уже при незначительном термическом крекинге можно иметь олефины в количестве, достаточном для превращения большого количества парафинов. Согласно более ранним работам по крекингу н-октана, каталитическая реакция примерно на 70% протекает по схеме C₃-C₅. При термическом крекинге реакция протекает по этой схеме только на 15%. Такой процесс, при котором происходило бы термическое расщепление молекулы н-октана с последующим каталитическим крекингом продуктов, причем получалось бы 70% C₃ и C₅, является невозможным. Таким образом, главная часть реакции протекает за счет активирования всей молекулы октана, дающей ион карбония, и каталитического крекинга её.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте способность химических связей в молекулах алканов к распаду.
2. По какому механизму протекает каталитический крекинг октана и других алканов?
3. Опишите стадию инициирования в процессе каталитического крекинга октана.
4. Какие реакции претерпевают карбокатионы в процессе каталитического крекинга?
5. Каковы основные различия в составе продуктов термического и каталитического крекинга октана?

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-14].

Тема 4. Гидрокаталитические процессы переработки углеводородного сырья

Цель и задачи занятия.

Провести расчет необходимого количества водорода на протекания реакций удаления гетероатомных соединений в процессе гидроочистки дизельных топлив.

Методические указания.

Теоретические основы

Цели процессов гидрооблагораживания различны. Моторные топлива подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшая их эксплуатационные характеристики. В частности, гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, снизить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду.

Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями.

В результате гидрообессеривания вакуумных газойлей — сырья каталитического крекинга — повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Нефтяные масла подвергают неглубокому гидрообессериванию с целью осветления и снижения их коксуемости, кислотности и эмульгируемости.

С заменой сольвентной очистки высоковязкого масляного сырья, например деасфальтизата, на гидрокрекинг появилась возможность производить масла с высоким индексом вязкости (> 105).

Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.

Соединения серы в условиях гидрокрекинга и гидроочистки превращаются, прежде всего, в сероводород – самое термодинамически устойчивое соединение серы.

Примеры:



расчете принимаем, что вся остаточная сера (0,2% масс. на сырье) в гидрогенизател-тиофеновая, а остальные сероорганические соединения разлагаются полностью. При этом получаем

$$G_1=0,1\cdot 0,062+1,0\cdot 0,125+0,2\cdot 0,0938+(0,7-0,2)\cdot 0,25=0,275.$$

Имеют место потери водорода за счет диффузии водорода через стенки аппарата и утечки через неплотности, так называемые механические потери. По практическим данным, эти потери составляют около 1 % от общего объема циркулирующего газа. Механические потери G_2 (масс.) на сырье равны

$$G_2=M\cdot 10,0\cdot \kappa_{H_2}\cdot 100/(\rho\cdot 22,4),$$

где κ -кратность циркуляции водородсодержащего газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$, ρ -плотность сырья, $\text{кг}/\text{м}^3$.

$$\text{Таким образом, } G_2=400\cdot 0,01\cdot 2\cdot 100/(850\cdot 22,4)=0,042\% \text{ (масс.)}.$$

Контрольные вопросы

1. Какое соединение серы является наиболее термодинамически устойчивым?
2. Для какого соединения серы процесс гидрогенолиза протекает в одну стадию?
3. Какие соединения серы гидрогенизируются наиболее продолжительное время?
4. Влияет ли кратность циркуляции ВСГ на эффективность гидрогенолиза серосодержащих соединений?

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-14].

Тема 5. Физико-химические процессы разделения углеводородного сырья (абсорбция, адсорбция, ректификация)

Практические занятия.

Расчет количества углеводородного растворителя на процесс деасфальтизации нефтяных остатков.

Методические указания

Теоретические основы

Экстракция – процесс извлечения растворённого вещества из раствора с помощью другого растворителя, не смешивающегося с исходным раствором, но растворяющего растворённое вещество.

В ходе экстракции образуется двухфазная система. Часть растворённого вещества переходит в новый растворитель, а концентрация исходного раствора

понижается. Один из слоёв отделяют, а к исходному раствору снова добавляют растворитель, смесь перемешивают и отстаивают. В результате можно практически извлечь растворённое вещество. Меняя состав и/или температуру раствора, можно извлекать из него различные вещества.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель: сырьё (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

Критическая температура растворения (КТР). При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырьё. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них — дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с растворёнными компонентами, а другая — дисперсная фаза — нерастворённые компоненты с растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья.

Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя. Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстрактивных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа) и путем фильтрации.

Растворяющая способность и избирательность растворителя — два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов.

Растворяющая способность — показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяющей способности растворителей до сих пор нет.

Избирательность (селективность) характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структуры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Расчёт

Исходные данные для расчета:

Производительность колонны по гудрону составляет 63 750кг/ч.

Соотношение пропана к гудрону 3:1

Состав конечных продуктов: деасфальтизат – 340%, масс.; асфальт – 60%, масс.

В свою очередь каждый из продуктов процесса делится на составные части. Деасфальтизат состоит на 54,4% из деасфальтизата и на 28,5% из пропана, асфальт состоит на 45,6% из асфальта и на 14,4% из пропана

Расчет прихода:

Кратность пропана к гудрону составляет 3:1, массу гудрона принимаем за 100%, тогда масса пропана составляет 300%(100*3 = 300%).

Для того чтоб рассчитать массу каждого компонента в кг/ч, принимаем массу раствора сырья (гудрона и пропана) за 100%, следовательно массу гудрона составляет 25% раствора, а масса пропана 75% раствора. Исходя из данных для расчета производительность колонны по гудрону равна 56250кг/ч, следовательно, масса пропана в кг/ч будет в 3 раза больше (соотношение пропан: гудрон = 3:1);

$M_{\text{пропана}} = 63\ 750 * 3 = 191250 \text{кг/ч.}$

Контрольные вопросы

1. В чём заключается процесс экстракции?
2. Какие виды экстракции имеются?
3. Что означает ККМ и какие процессы она описывает?
4. Что характеризует растворяющая способность растворителя?
5. Как оценивают избирательность растворителя в процессах разделения?

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-14].

Тема 6. Процессы производства жидких синтетических продуктов из нетрадиционного углеводородного сырья

Практические занятия.

Расчет количества реагентов, необходимых для осуществления процесса газификации угля.

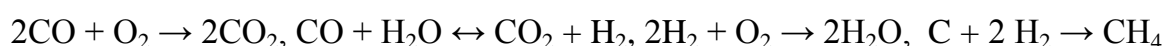
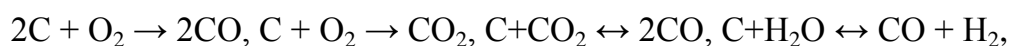
Методические указания

Теоретическое обоснование

Уголь - самый насыщенный углеродом вид ископаемого топлива. При сжигании угля на тепловых электростанциях (ТЭС) образуется в 2 раза больше CO_2 , чем в процессе сжигания природного газа. В связи с декарбонизацией мировой экономики предполагается отказаться от использования угля в качестве энергоресурса из-за превышения допустимого уровня выбросов в атмосферу твердых углеродных частиц, окислов азота. Газификация угля позволяет его использовать в переходный период декарбонизации и снижать выбросы в атмосферу.

Суть технологии подземной газификации угля состоит в бурении скважин до угольного пласта, после чего в пласте создается управляемый очаг горения. При этом используется метод дутья (воздухом или кислородом). Затем вышедший на поверхность газ очищается от серы и других примесей и может быть использован для котельных или парогазовых установок. Мировым лидером в области подземной газификации угля является Китай. В настоящее время в стране работают более 15 подобных станций. На территории СССР в 1950–1990-е годы существовало 10 промышленных станций; по сей день работает лишь Ангренская станция в Узбекистане, которая снабжает газом местную ТЭЦ. Все остальные закрылись по разным причинам. И теперь в РФ существуют лишь проекты по возрождению подземной газификации угля.

Газификация углерода описывается следующей кинетической схемой:



Большое число реакций является излишним для расчёта равновесного состава газа с точностью, достаточной для практических целей, можно ограничиться лишь следующими из них:



Рассмотрим условия равновесия основных реакций, определяющих состав газа при газификации на парокислородном дутье твёрдых топлив. Предполагается, что горючая часть топлива, при газификации, состоит только из С. Принимаем, что в состав генераторного газа входят следующие компоненты: CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O.

Для определения процентного содержания этих компонентов в газе составляем 5 уравнений:

$$P_{CO_2} + P_{CO} + P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{H_2} = P_{общ} \cdot (1)$$

Уравнение (1) составлено на основании того, что сумма парциальных давлений компонентов равна общему давлению, под которым находится образовавшийся газ.

Константы равновесия для этих реакций рассчитываются по следующим уравнениям:

$$K_1 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}; \quad (2)$$

$$K_2 = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}}; \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}; \quad (4)$$

$$\frac{P_{H_2O}}{2P_{O_2} + P_{H_2O}} = \frac{2P_{CH_4} + P_{H_2O} + P_{H_2}}{2P_{CO_2} + P_{H_2O} + P_{CO}}; \quad (5)$$

Уравнение (5) составлено, исходя из того, что отношения содержания водорода к кислороду в полученном газе и в исходной газифицируемой смеси, должны быть равны между собой.

Введем следующие обозначения:

$$P_{H_2} = x; \quad P_{CH_4} = t; \quad P_{H_2O} = y; \quad P_{CO} = z; \quad P_{CO_2} = u;$$

$$K_1 = B; \quad K_2 = A; \quad K_3 = C; \quad \frac{P_{H_2O}}{2P_{O_2} + P_{H_2O}} = D.$$

С учетом введенных обозначений уравнения (1-5) примут следующий вид:

$$u + z + t + y + x = P_{общ}; \quad B = \frac{z^2}{u}; \quad A = \frac{ux}{zy}; \quad C = \frac{t}{x^2}; \quad D = \frac{2t+y+x}{2u+y+z}.$$

После преобразований этих уравнений получим следующие два алгебраических уравнения второй степени с двумя неизвестными:

$$x + \frac{xz}{AB} + z + \frac{z^2}{B} + Cx^2 - P_{общ} = 0; \quad (6)$$

$$x + \frac{(1-D)}{AB}xz - Dz - \frac{2D}{B}z^2 + Cx^2 = 0 ; \quad (7)$$

Для определения величины D будем исходить из отношения водорода к кислороду в газифицируемой смеси. Принимаем, что водяной пар и кислород подаются под давлением $P_{\text{общ}}$, и отношение их давлений составляет, согласно литературным данным, 85:15, тогда:

$$\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{O}_2}} = \frac{85}{15} ; \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{85}{15} P_{\text{O}_2} .$$

Так как $P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2} = P_{\text{общ}}$ или $P_{\text{O}_2} + \frac{85}{15} P_{\text{O}_2} = P_{\text{общ}}$, то $P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{общ}} \cdot 15}{100} = 0,15 P_{\text{общ}}$, и $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 P_{\text{общ}}$.

$$\text{Тогда } D = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{2P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,85}{0,15 \times 2 + 0,85} = 0,739130.$$

В нашем случае величины K_1 , K_2 и K_3 находим из справочника:

$$K_1 = B = 39; \quad K_2 = A = 0,792000; \quad K_3 = C = 1,993758 \times 10^{-2} .$$

Подставляя значения A, B, C, D в уравнения (6, 7), получаем эти уравнения в окончательном для решения виде:

$$1) x + 3,2375 \times 10^{-2} \times xz + z + 2,564 \times 10^{-2} \times z^2 + 1,99 \times 10^{-2} \times x^2 - 1,9 = 0$$

$$2) x + 8,449883 \times 10^{-3} \times xz - 0,739 \times z - 3,7897 \times 10^{-2} \times z^2 + 1,99 \times 10^{-2} \times x^2 = 0$$

В результате решения этих уравнений численным методом (Ньютона) с применением программ для ПЭВМ, получаем следующие значения неизвестных:

$$x = 0,7914285 ; y = 0,015 ; z = 1,041601 ; u = 0,04 ; t = 0,019.$$

По этим значениям рассчитываем величины парциальных давлений газов P_{CO_2} , P_{CO} , P_{CH_4} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, P_{H_2} , сумма которых должна быть равна величине $P_{\text{общ}}$, заданной в процессе.

$$P_{\text{общ}} = 0,7914285 + 1,041601 + 0,015 + 0,04 + 0,019 = 1,91703 \text{ МПа.}$$

Парциальное давление каждого компонента газовой смеси пропорционально доле этого газа в смеси. Поэтому по рассчитанным парциальным давлениям определяем содержание соответствующих газовых компонент:

$$\text{CO}_2 : \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,04}{1,91703} \times 100 = 2,0866\% ; \quad \text{H}_2 : \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,7914285}{1,91703} \times 100 = 41,284096\% ;$$

$$\text{CO} : \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{1,041601}{1,91703} \times 100 = 54,334100\% ; \quad \text{CH}_4 : \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,019}{1,91703} \times 100 = 0,99112\% ;$$

$$\text{H}_2\text{O} : \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{0,015}{1,91703} \times 100 = 0,782460\% .$$

Полученный состав соответствует газу на выходе генератора, в котором содержится значительное количество водяных паров. Так как генераторный газ подвергается осушению перед тем, как подается в газовую ступень ПГУ, производим расчет состава сухого газа, в котором содержание H_2O равно 0 %:

$$CO_2 : \frac{P_{CO_2}}{P_{общ}} = \frac{0,04}{1,90203} \times 100 = 2,10302 \% ; H_2 : \frac{P_{H_2}}{P_{общ}} = \frac{0,7914285}{1,90203} \times 100 = 41,60967 \% ;$$

$$CO : \frac{P_{CO}}{P_{общ}} = \frac{1,041601}{1,90203} \times 100 = 54,762596 \% ; CH_4 : \frac{P_{CH_4}}{P_{общ}} = \frac{0,019}{1,90203} \times 100 = 0,99893 \% .$$

В интервале 950-1000 °С равновесие практически полностью смещено вправо, а при 400-450 °С – влево. Реакции (2) и (3) экзотермичны, поэтому для них увеличение температуры приводит к уменьшению выхода продуктов. Изменение давления по-разному сказывается на протекании рассматриваемых реакций. Процесс (1) идёт с увеличением объёма, поэтому при повышении P равновесие должно сдвигаться в сторону исходного вещества (CO_2) и должно уменьшать содержание CO в конечном газе. Реакция (3), напротив идёт с уменьшением объёма, поэтому для неё увеличение P благоприятно, т. к. приводит к увеличению равновесного выхода метана. В реакции (2) объём реагирующих веществ не изменяется. Поэтому состав равновесной смеси не зависит от давления.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7];дополнительная: [8-14].

Контрольные вопросы

1. Какие основные тенденции наблюдаются в газификации твердых топлив?
2. Опишите механизм газификации угля.
3. Какие из реакций, протекающих при газификации, обратимы, а какие – нет?
4. Как влияют температура и давление на отдельные стадии процесса газификации?
5. Различается ли состав газа на выходе из генератора и на входе в ПГУ?

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

2. Харлампи, Х.Э. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учебник / Х.Э. Харлампи. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2013. — 448 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/37357>. — Загл. с экрана.

3. Кузнецова, И.М. Общая химическая технология. Основные концепции проектирования ХТС [Электронный ресурс] : учебник / И.М. Кузнецова, Х.Э. Харлампи, В.Г. Иванов, Э.В. Чиркунов ; под ред. Харлампи Х.Э.. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 384 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45973>. — Загл. с экрана.

4. Нефтепереработка: практический вводный курс [Электронный ресурс] : учебное пособие / Подвинцев И.Б., - 2-е изд., перераб. и доп. — Электрон.дан. — Долгопрудный: Интеллект, 2015. — 160 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=552767>. — Загл. с экрана.

5. Нестерова, Е.В. Общая химическая технология: Кинетика химических процессов. Химические реакторы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Нестерова. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург :СПбГЛТУ, 2013. — 92 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45521>. — Загл. с экрана.

6. Баранов, Д.А. Процессы и аппараты химической технологии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Д.А. Баранов. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 408 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/98234>. — Загл. с экрана.

7. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. — Электрон.дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 256 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/105993>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

8. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов [Электронный ресурс] : Монография / Соколов Л.И., - 2-е изд., испр. и доп. — Электрон.дан. — Вологда: Инфра-Инженерия, 2017. — 160 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/catalog/product/935872>. — Загл. с экрана.

9. Кемалов, А.Ф. Производство окисленных битумов [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Ф. Кемалов, Р.А. Кемалов, Т.Ф. Ганиева. — Электрон.дан. —

Казань : КНИТУ, 2009. — 96 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13322>. — Загл. с экрана.

10. Ганиева, Т.Ф. Высоковязкие нефти, природные битумы и битумоносные породы [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.Ф. Ганиева, В.К. Половняк. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2012. — 104 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73243>. — Загл. с экрана.

11. Гарифзянова, Г.Г. Производство синтез-газа и продуктов на его основе [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.Г. Гарифзянова. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2007. — 80 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13323>. — Загл. с экрана.

12. Солодова, Н.Л. Гидроочистка топлив [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2008. — 62 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13274>. — Загл. с экрана.

13. Солодова, Н.Л. Пиролиз углеводородного сырья [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.Л. Солодова, А.И. Абдуллин. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2007. — 239 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13311>. — Загл. с экрана.

14. Галимов, Р.А. Выделение парафиновых углеводородов из нефтяного сырья и их применение [Электронный ресурс] : учебное пособие / Р.А. Галимов, Р.А. Гайфуллин. — Электрон.дан. — Казань : КНИТУ, 2006. — 82 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13271>. — Загл. с экрана.