

Н. В. Лежнева, В. И. Елизаров, В. В. Гетман

**МОДЕЛИРОВАНИЕ НА СЧЕМСАД УЗЛА РЕКТИФИКАЦИИ БЕНЗОЛА И СМОЛООТДЕЛЕНИЯ
С ЦЕЛЮ УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫРАБОТКИ БЕНЗОЛА И СНИЖЕНИЯ ЭНЕРГОЗАТРАТ***Ключевые слова: бензол, моделирование, ректификационная колонна.*

Проведено моделирование процесса разделения многокомпонентной смеси циклических ароматических углеводородов в колонне предварительной ректификации на базе программной системы ChemCad, исследовано влияние на качество продуктов разделения режимных и конструктивных параметров процесса, а также проведен гидравлический расчет колонны. На основе моделирования выявлена возможность сокращения тепловой нагрузки кипятильника колонны путем снижения давления в колонне, а также выработаны рекомендации по повышению качества разделения.

Keywords: benzene, modeling, rectification column.

Modeling of process of division of a multicomponent mix of cyclic aromatic hydrocarbons in a column of preliminary rectification on the basis of program system ChemCad is carried out, investigated influences on quality of products of division of regime and design data of process, and also hydraulic calculation of a column is carried out. On the basis of modeling possibility of reduction of thermal loading of a boiler of a column by a pressure decrease way in a column is revealed, and also recommendations about division improvement of quality are developed.

Бензол – один из самых распространенных нефтехимических продуктов и самое распространенное ароматическое соединение. Он применяется в производстве лекарств, синтетических каучуков, пластмасс, красителей, синтетических волокон, как компонент моторного топлива для повышения октанового числа, в качестве растворителя и экстрагента в производстве лаков, красок и поверхностно-активных веществ. Мировой спрос на него растет и опережает строительство новых производственных мощностей. Ситуация на российском рынке бензола характеризуется дефицитом этого продукта, т.к. рост его производства в России 7.5- 8%, а рост производства продуктов его переработки 10- 25% [1]. В России бензол производится на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности (нефтяной бензол), а также металлургической и коксохимической промышленности (каменноугольный бензол). Всего потенциалом для выработки бензола в России располагают около тридцати предприятий, двадцать из которых относятся к нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленностям. Лидером в производстве нефтяного бензола в России является ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Технологическая схема производства бензола на ОАО «Нижнекамскнефтехим» включает узел ректификации бензола и смолоотделения, в состав которого входит колонна предварительной ректификации М-ДА-102, предназначенная для разделения циклических ароматических углеводородов (кубовой жидкости стабилизатора М-ДА-101) на полициклические и моноциклические ароматические углеводороды (бензольная фракция). Дистиллят М-ДА-102 (бензольная фракция), пройдя через абсорберы с отбеливающей глиной М-ДА-102 А, В, в которых происходит осветление бензольной фракции (очистка от непредельных углеводородов и унесенной смолы), поступает в колонну отгона бензола М-ДА-103. Кубовый продукт колонны

предварительной ректификации М-ДА-102 – полициклические ароматические углеводороды (дифенил, нафталин и др.) подается в колонну смолоотделения М-ДА-104. Реальный состав питания колонны предварительной ректификации М-ДА-102 существенно отличается от проектного (содержание тяжелых компонентов составляет: 7.82 % мас. проектное и 0.19 – 2.14% фактическое). Отклонение состава питания от проектного приводит к значительным потерям моноциклических ароматических углеводородов с кубовой жидкостью этой колонны (потери моноароматики составляют: 1.04 % мас. проектные и 14.84 – 26.04 % мас. фактические). Кубовый остаток колонны М-ДА-102 с высоким содержанием моноароматики, попадая в М-ДА-104, существенно усложняет ее работу: легкая моноароматика отбирается преимущественно верхом колонны, препятствуя нормальному выделению дифенилов. Отгонка дифенилов с дистиллятом колонны смолоотделения М-ДА-104 является целевым назначением этой колонны; неудовлетворительное извлечение дифенилов в М-ДА-104 приводит к их потерям с кубовым потоком тяжелой смолы. Таким образом, потери дифенила с кубовой жидкостью колонны смолоотделения М-ДА-104 существенно снижают выработку продуктового бензола.

Для решения данной проблемы эффективны методы математического моделирования. Моделирование процесса разделения многокомпонентной смеси циклических ароматических углеводородов в колонне предварительной ректификации, а также исследование влияния на качество продуктов разделения режимных и конструктивных параметров процесса проведено на базе программной системы ChemCad. В качестве теоретической основы математического описания используются законы сохранения и условия термодинамического равновесия [2].

Для расчета термодинамических свойств многокомпонентной смеси в модели использовано уравнение состояния Пенга-Робинсона [3]:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)},$$

где $b = \sum_i x_i b_i$, $b_i = 0.0778 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$,

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \left(\frac{b}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}},$$

$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2 \alpha_i(T)}{P_{c_i}},$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + d_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2,$$

$$d_i = 0.374464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2,$$

P - давление в системе, x_i - мольная доля компонента в жидкости, V - мольный объем жидкости, T - абсолютная температура, T_c - критическая температура, P_c - критическое давление, ω - фактор ацентричности, m_{ij} - эмпирическая поправка, R - универсальная газовая постоянная.

Существующие параметры
ректификационной установки
М-ДА-102
следующие:

расход питания 17000 – 23000 кг/час,
расход кубовой жидкости 1000 – 2300 кг/час,
расход флегмы 1200 – 2500 кг/час,
расход дистиллята 16000 – 2100 кг/час,
давление верха 760 мм.рт.ст.,
температура верха 79 – 82 °С,
температура куба 200 – 220 °С,
давление греющего пара 3 МПа,
диаметр колонны 2 м,
тип тарелки клапанная,
количество тарелок 22 шт.,
номер тарелки питания (считая снизу) 12 (8, 4),
расстояние между тарелками 0.45 м,
высота цилиндрической части 13.8 м,
число потоков 2,
диаметр кипятильника/ конденсатора 0.95/ 1.2 м,
поверхность теплообмена кипятильника/
конденсатора 160 / 207.9 м²,
общее число труб 25х2.5 мм кипятильника/
конденсатора 1364/ 442 шт.

На основе созданной в Chemcad стационарной модели процесса ректификации многокомпонентной смеси ароматических углеводородов проведено моделирование колонны М-ДА-102 при следующих значениях режимных и конструктивных параметров: давление верха 760 мм.рт.ст., температура верха колонны 80 °С, расход питания 17000 кг/час, расход флегмы 1200 кг/час, расход дистиллята 16000 кг/час, число теоретических тарелок 12,

номер теоретической тарелки питания 6.

Полученные составы продуктов разделения, а также сравнение расчетных и экспериментальных данных по продуктам разделения приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Фактический состав питания и расчетные составы продуктов разделения М-ДА-102

Компонент	Фактич. состав питания, кг/час	Расчетный состав, кг/час	
		кубового продукта	дистиллята
Полиароматика	24.7	24.7	-
Дифенил	754.6	754.6	-
Моноароматика	11.1	11.1	-
Нафталин	61.2	61.1999	-
Ксилол	8.7	7.7	1.04
Этилбензол	78.2	63.29	14.91
Толуол	220.4	65.58	154.82
Бензол	15841.1	11.88	15829.22

Таблица 2 - Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Компонент	Дистиллят, % мас.		Кубовая жидкость, % мас.	
	расчет	лаб. анализ	расчет	лаб. анализ
Полиароматика	-	-	2.47	2.47
Дифенил	-	-	75.46	75.46
Моноароматика	-	-	1.11	1.11
Нафталин	-	-	6.12	6.12
Ксилол	0.0065	0.01	0.77	0.71
Этилбензол	0.0932	0.05	6.33	7.02
Толуол	0.968	0.99	6.56	6.2
Бензол	98.93	98.95	1.118	0.91

Как видно из таблицы 2, по тяжелым компонентам результаты расчета на Chemcad совпадают с результатами лабораторного анализа, проведенного лабораторией по контролю производства этилена; по ксилолу, толуолу и бензолу расчетные значения состава кубовой жидкости выше лабораторных на 0.06 %мас., 0.36 % мас. и 0.208 % мас. соответственно, а по этилбензолу расчетное значение ниже лабораторного на 0.69 % мас.

Результаты расчета показывают, что средняя эффективность ступеней разделения в М-ДА-102 составляет 0.55.

В результате моделирования процесса ректификации в М-ДА-10 проведено прогнозирование разделительной способности колонны и рассмотрено влияние расхода флегмы и парового потока, давления верха колонны, перепада

давления в колонне, КПД ступеней разделения, числа теоретических тарелок, номера тарелки питания на качество разделения.

Увеличение расхода флегмы с 500 кг/час до 8000 кг/час (рис. 1) приводит к уменьшению содержания бензола и толуола в кубовой жидкости с 14.5 кг/час и 67.41 кг/час до 3.66 кг/час и 58.9 кг/час соответственно, но увеличению содержания этилбензола и ксилола в кубовом продукте с 59.34 кг/час и 7.18 кг/час до 77.17 кг/час и 8.67 кг/час соответственно.

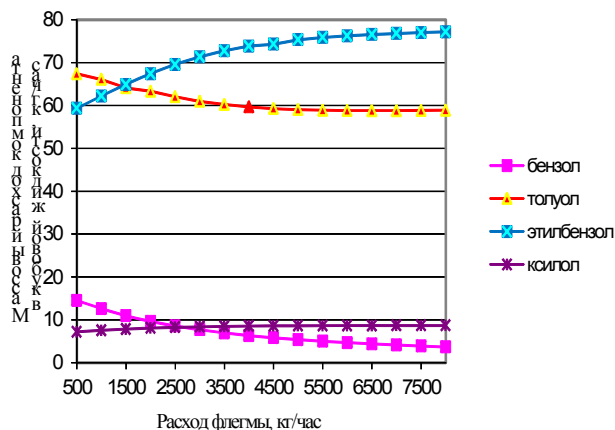


Рис. 1 - Зависимость массового расхода бензола, толуола, этилбензола и ксилола в кубовой жидкости от расхода флегмы

На основе моделирования на Chemcad установлено, что снижение давления верха колонны (рис. 2) с 760 мм.рт.ст. до 100 мм.рт.ст. приводит к снижению содержания бензола в кубовой жидкости М-ДА-102 с 11.88 кг/час до 2.72 кг/час, при этом содержание толуола, этилбензола и ксилола в кубовой жидкости увеличится с 65.58 кг/час, 63.29 кг/час и 7.66 кг/час до 70.32 кг/час, 67.2 кг/час и 8.15 кг/час соответственно. При этом температура верха колонны М-ДА-102 составит 25 °С, а температура куба - 125 °С. За счет снижения температуры куба колонны возможно использование греющего пара более низкого давления или сокращение расхода пара. При существующем режиме работы ректификационной установки М-ДА-102 тепловая нагрузка кипятильника составляет 4575 МДж/час, а при давлении верха колонны 100 мм.рт.ст. - 3508 МДж/час. Снижение тепловой нагрузки ребойлера колонны предварительной ректификации М-ДА-102 составит 1067 МДж/час. При стоимости 1 Гкал 69.7 руб. (без учета НДС) экономия тепла в год в стоимостном выражении составит более 2.48 млн.рублей.

Поднятие тарелки питания (рис. 3) с шестой теоретической (одиннадцатая реальная, считая сверху колонны) до первой теоретической (четвертая реальная) приводит к снижению содержания бензола в кубовой жидкости М-ДА-102 с 11.88 кг/час до 1.09 кг/час, т.е. в 11 раз, а также этилбензола и ксилола с 63.29 кг/час и 7.66 кг/час до 59.32 кг/час и 7.11 кг/час соответственно; но при

этом содержание толуола в кубовом продукте увеличивается с 65.58 кг/час до 84.65 кг/час.

Увеличение числа тарелок в отпарной секции колонны с 6 до 10 теоретических приводит к сокращению потерь бензола с кубовой жидкостью М-ДА-102 с 11.88 кг/час до 0.697 кг/час; увеличение числа тарелок в укрепляющей секции колонны приводит к ухудшению качества разделения исходной смеси циклических ароматических углеводородов.

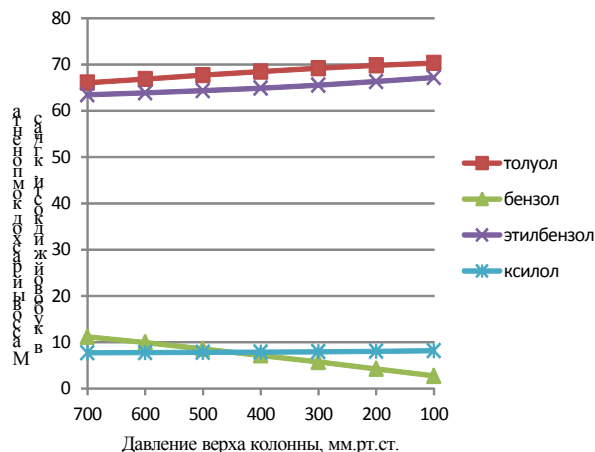


Рис. 2 - Зависимость массового расхода бензола, толуола, этилбензола и ксилола в кубовой жидкости от давления верха колонны

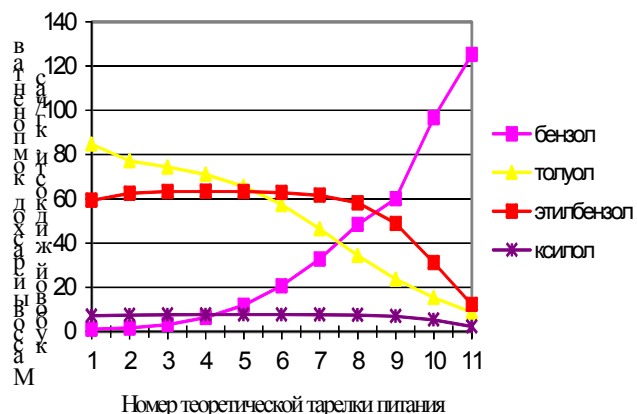


Рис. 3 - Зависимость массового расхода бензола, толуола, этилбензола и ксилола в кубовой жидкости от номера теоретической тарелки питания

Снижение перепада давления в колонне с 100 мм.рт. ст. до 30 мм. рт. ст. приводит к снижению содержания бензола в кубовой жидкости М-ДА-102 с 11.888 кг/час до 11.14 кг/час, однако при этом содержание толуола, этилбензола и ксилола в кубовой жидкости увеличивается с 65.58 кг/час, 63.29 кг/час и 7.66 кг/час до 65.91 кг/час, 63.65 кг/час и 7.7 кг/час соответственно.

Результаты гидравлического расчета клапанных тарелок колонны предварительной ректификации М-ДА-102, выполненного в ChemCad при существующих конструктивных и режимных параметрах свидетельствуют о том, что максимальное орошение тарелок в верхней и

нижней частях колонны М-ДА-102 при ее фактическом диаметре, равном 2 метра, невысокое и составляет приблизительно 32 %.

Проведенный гидравлический расчет показывает, что при указанных нагрузках колонны предварительной ректификации М-ДА-102 значение ее диаметра, равное 2 м., велико. Для устойчивой работы клапанных тарелок колонны М-ДА-102 при существующих расходах питания и флегмы диаметр колонны должен быть 1.4 – 1.6 м.

Результаты моделирования свидетельствуют о том, что при существующих параметрах колонны КПД тарелок составляет 55 %. Увеличение КПД тарелки с 55 % до 70 % приводит к уменьшению содержания бензола в кубовой жидкости почти вдвое, т.е. с 11.88 кг/час до 6.48 кг/час, но увеличению содержания толуола в кубовом продукте с 65.58 кг/час до 70.93 кг/час, при этом содержание этилбензола и ксилола изменяется незначительно: с 63.29 кг/час и 7.66 кг/час до 63.31 кг/час и 7.06 кг/час соответственно. Для увеличения КПД тарелки предлагается реконструкция тарельчатой колонны М-ДА-102 на насадочный вариант, т.е. замена клапанных тарелок на высокоэффективную насадку. Насадочный вариант колонны М-ДА-102 представлен на рисунке 4. В насадочной колонне насадка укладывается в два слоя высотой 3 и 4 метра соответственно. Для обеспечения колонной требуемой эффективности разделения по бензолу высота насадочной части должна быть 7 м (14 теоретических тарелок, ВЭТС составляет 0.5 м). Для создания в насадочной колонне пленочного турбулентного режима взаимодействия пара и жидкости в колонне необходимо расположить внутреннюю обечайку. Диаметр внутренней обечайки определялся по

$$\text{формуле [4]: } D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}},$$

где S – площадь поперечного сечения колонны,

$$\text{определяемая по уравнению: } S = \frac{G}{3600 \omega \rho_{\text{п}}}, \text{ где}$$

$\rho_{\text{п}}$ - плотность паровой фазы, G – массовый расход пара, ω - рабочая скорость пара. Рабочую скорость пара принимаем на 25% меньше скорости захлебывания ω_0 : $\omega = 0.75 \omega_0$. Скорость пара при захлебывании для насадочной колонны рассчитывалась по уравнениям [5]:

$$x = 2 + \lg \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}}},$$

$$y + 0.1922x^2 + 0.2041x + 0.5584 = 0,$$

$$y = \lg \left(\frac{\omega_0^2}{g \varepsilon^3} \frac{a}{\rho_{\text{ж}}} \frac{\rho_{\text{п}}}{\mu_{\text{ж}}} 0.2 \right),$$

где L – массовый расход жидкости, $\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкой фазы, $\mu_{\text{ж}}$ - вязкость жидкой фазы, ε -

свободный объем насадки, а – удельная поверхность насадки, g- ускорение свободного падения.

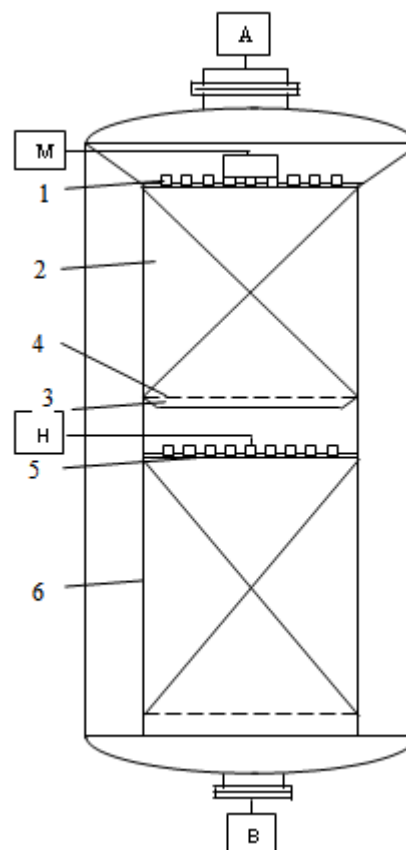


Рис. 4 - Вариант реконструкции тарельчатой колонны М-ДА-102: 1 – распределительная тарелка, 2 – слой насадки, 3 – перераспределитель жидкости, 4 – опорная решетка, 5- тарелка питания, 6 – обечайка, А- выход паров, М- вход флегмы, Н- вход питания, В- выход кубовой жидкости

Таким образом, сокращение потерь бензола с кубовой жидкостью ректификационной установки М-ДА-102 с 11.88 кг/час до 5 кг/час при расходе кубового продукта 1 т/час составит около 60 т/год. Годовой экономический эффект от увеличения выработки бензола на 60 т/год за счет условно постоянных расходов при стоимости бензола 5500 руб за тонну составит 330000 руб.

Выполненный на основе моделирования на Chemcad анализ работы ректификационной установки М-ДА-102 показывает, что

- при существующем составе питания, режимных и конструктивных параметрах М-ДА-102 снизить потери бензола с кубовой жидкостью до 0.25 % мас., толуола до 0.35 % мас., C₈-ароматики до 0.26 % мас. невозможно, поскольку количество отбираемого кубового остатка превышает количество тяжелых компонентов (полициклических ароматических углеводородов) в питании;
- для снижения потерь моноциклических ароматических углеводородов до проектного уровня и устойчивой работы клапанных тарелок ректификационной колонны М-ДА-102

необходимо привести в соответствие с проектом состав питания и режимные параметры (увеличить нагрузки по питанию и флегме);

- для снижения потерь моноароматики (бензола, толуола, этилбензола и ксилола) с кубовой жидкостью М-ДА-102 в существующих условиях работы необходимо стабилизировать расход кубового продукта в зависимости от количества тяжелых компонентов в питании. Количество отбираемого кубового продукта – тяжелых компонентов не должно превышать их количества в питании колонны М-ДА-102. С этой целью предлагается 2 варианта стабилизации:
1. Лабораторный хроматографический анализ питания колонны М-ДА-102 1-2 раза в смену. Определение количества тяжелых (полициклических ароматических углеводородов) и легких (моноциклических ароматических углеводородов) компонентов, установка соответствующих заданий регуляторам расхода кубового продукта или дистиллята.

2. Внедрение системы автоматической стабилизации расходов кубового остатка или дистиллята в зависимости от состава питания.

Литература

1. Обзор российского и мирового рынка бензола [Электронный ресурс]: [http:// www. rccsgroup.ru](http://www.rccsgroup.ru) (доступ бесплатный)
2. *Ахмадеева Л.Ф.* Описание модели тепло-массообменного устройства вихревого типа в моделирующем пакете Chemcad 5.2 // Вестник Казан. технол. ун-та / Л.Ф. Ахмадеева, Л.Н. Москалев, Э.В. Осипов, И.И. Поникаров. – 2012. - №11. - с. 158- 161.
3. *Mukhopadhyay M.* // Ind. Eng. Chem. Res. / M. Mukhopadhyay, Radhuran Rao G.V. -1993. – No 32. – p. 922.
4. *Галеев, Э.Р.* Исследование фазового равновесия системы пропан-метанол по данным промышленной эксплуатации газофракционирующей установки // Вестник Казан. технол. ун-та / Э.Р. Галеев, В.В. Елизаров, Р.В. Аширов, В.С. Станкевич. – 2011. - №3. - с. 136- 142.
5. *Рамм, В.М.* Абсорбция газов / В. М. Рамм. –М.: Химия, 1976. – 656 с.

© **Н. В. Лежнева** – канд. техн. наук, доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств КНИТУ, nlegneva@list.ru; **В. И. Елизаров** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. автоматизации технологических процессов и производств КНИТУ, nchti@nchti.ru; **В. В. Гетман** – канд. техн. наук, доц. каф. автоматизации технологических процессов и производств КНИТУ, lera151@yandex.ru.