

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 промышленности. 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]: где 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 25x2.5 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 параметрах: 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
Полиаро-матика	24.7	24.7	-	-
Дифенил	754.6	754.6	-	-
Моно-ароматика	11.1	11.1	-	-
Нафталин	61.2	61.1999	-	-
Ксилол	8.7	7.7	1.04	-
Этилбен-зол	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	Полиаро-матика
-	-	-	-	-	2.47

2.47 Дифенил - - 75.46 75.46 Моноаро-матика - - 1.11 1.11 Нафталин - - 6.12 6.12
Ксилол 0.0065 0.01 0.77 0.71 Этилбен-зол 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 67.41кг/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 работе 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 сверха 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 несущественно: 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 формуле [4]: где S – площадь поперечного сечения колонны, определяемая по уравнению: где ρ – плотность паровой фазы, G – массовый расход пара, ω – рабочая скорость

пара. Рабочую скорость пара принимаем на 25% меньше скорости захлебывания. Скорость пара при захлебывании для насадочной колонны рассчитывалась по уравнениям [5]: , где L – массовый расход жидкости, ρ – плотность жидкой фазы, μ – вязкость жидкой фазы, V – свободный объем насадки, a – 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., С8-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.