

**ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА,
ПРОИЗВОДСТВО ТОВАРНЫХ
НЕФТЕГАЗОПРОДУКТОВ.
Лабораторный практикум**

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Кафедра газохимии

Карпов А.Б., Козлов А.М., Кондратенко А.Д.

**ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА,
ПРОИЗВОДСТВО ТОВАРНЫХ
НЕФТЕГАЗОПРОДУКТОВ.
Лабораторный практикум**

учебное пособие

Рекомендовано кафедрой газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлениям 38.03.01 «Экономика» и 38.03.02 «Менеджмент»

Москва, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
2019

УДК 665.6
ББК 35.50
К26

Карпов, А.Б. Переработка нефти и газа, производство товарных нефтегазопродуктов. Лабораторный практикум [Электронный ресурс]: учебное пособие / А.Б. Карпов, А.М. Козлов, А.Д. Кондратенко. – М.: РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2019. – 2,43 Мб – Электрон.дан. - 1 электрон.опт.диск (CD-ROM); 12 см. – Систем.требования: компьютер IBM-PC совместимый; монитор, видеокарта, поддерживающ. разреш.1024x768; привод CD-ROM; программа для чтения pdf-файлов. – Загл.с этикетки диска.

В пособии рассмотрен порядок выполнения лабораторных работ по курсу «Переработка нефти и газа, производство товарных нефтегазопродуктов».

Пособие адресовано студентам высших учебных заведений нефтегазовой отрасли.

Минимальные системные требования:

Тип компьютера, процессор, частота: IBM-PC совместимый

Видеосистема: монитор, видеокарта, поддерживающая разрешение 1024x768

Дополнительное оборудование: привод CD-ROM

Дополнительное программное обеспечение: программа для чтения pdf-файлов.

© РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
2019

© А.Б. Карпов, А.М. Козлов, А.Д., Кондратенко,
2019

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ.....	4
ВВЕДЕНИЕ	5
Лабораторная работа №1 ОЧИСТКА ГАЗА ОТ КИСЛЫХ ПРИМЕСЕЙ АБСОРБЦИЕЙ АЛКАНОЛАМИНАМИ	6
Лабораторная работа №2 ОСУШКА ГАЗА	17
Лабораторная работа №3 ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	28
Лабораторная работа №4 АТМОСФЕРНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ.....	39

ВВЕДЕНИЕ

Целью дисциплины «Переработка нефти и газа, производство товарных нефтегазопродуктов» является освоение студентами основных принципов переработки нефти и газа, ознакомление с основными процессами подготовки и переработки нефтяного сырья с получением товарных топлив, нефтепродуктов специального назначения, а также сырья для нефтехимического синтеза и формирование у студентов знаний о состоянии и перспективах развития газовой промышленности мира, характеристиках природных углеводородных газов и газоконденсатов, о процессах подготовки их для дальнейшей переработки, о физических и физико-химических методах переработки газов и газоконденсатов. Изучение дисциплины позволит овладеть необходимыми знаниями и умениями применять их для решения практических задач при выборе и оценке оптимальной схемы переработки нефти и газа, анализе технико-экономических показателей деятельности предприятий нефтегазового комплекса, ознакомлении с экологическими проблемами.

Изучение дисциплины даст возможность определить приоритеты, цели, задачи и необходимые средства для реализации крупных бизнес-проектов в сфере переработки и использования нефти, природного газа и газоконденсатов.

Настоящее учебное пособие содержит описание правил проведения лабораторных работ.

В настоящих лабораторных работах не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с их выполнением. Обучающиеся должны пройти инструктаж по технике безопасности в соответствии с необходимыми требованиями до начала занятий. Выполнение лабораторных работ может быть связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. Пользователь настоящего сборника несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.



Лабораторная работа №1
ОЧИСТКА ГАЗА ОТ КИСЛЫХ ПРИМЕСЕЙ
АБСОРБЦИЕЙ АЛКАНОЛАМИНАМИ

Ископаемые углеводороды представляют собой смеси большого количества различных веществ, которые могут быть вовлечены и в более сложные химические превращения. И если задача нефтепереработки по большому счету – разделение нефтяного сырья на компоненты для их более эффективного сжигания, то задача нефтехимии – создание из этих компонентов синтетических материалов с заданными свойствами.

Сырьевой базой нефтехимической промышленности являются ископаемые углеводороды: нефть, растворенный в ней газ (он также носит название «попутный нефтяной газ»), природный газ и газовый конденсат. Эти ископаемые привычны нам как участники простейшей химической реакции – горения. Природный газ мы сжигаем в конфорках бытовых плит. Тот же самый газ горит на электростанциях, вырабатывая тепло и электроэнергию. Продукты переработки нефти используются в автомобильных двигателях внутреннего сгорания – бензиновых и дизельных, в реактивных двигателях самолетов и энергетических установках судов и кораблей. Попутный газ растворен в нефти, когда она находится в недрах, и выделяется при ее добыче.

Газовые и газоконденсатные месторождения поставляют для нефтехимии ценное сырье.

В природном газе помимо метана, который является основным компонентом (обычно 82 – 98%), содержится также и некоторое количество других углеводородов.

Природный газ не так богат фракциями C_{2+} , как попутный газ нефтяных месторождений, но объемы добычи природного газа выше, а это означает его высокую важность для нефтехимии. Например, содержание этана в природном газе колеблется от 4 до 8 %, пропана – до 3 %, бутана – до 2,5 %.

Поскольку газ, полученный из скважины, содержит множество примесей, его сначала отправляют на подготовку. Недалеко от некоторых месторождений строятся установки комплексной подготовки газа (УКПГ), в некоторых случаях газ из скважин сразу попадает на газоперерабатывающий завод (ГПЗ).

Обычно в природном газе помимо метана содержатся разнообразные примеси, которые необходимо отделить или в некоторых случаях специально выделить. Это азот, углекислый газ, сероводород, гелий, пары воды.

Поэтому в первую очередь газ на ГПЗ проходит специальную обработку – очистку и осушку. Здесь же газ компримируют до

давления, необходимого для транспортировки и переработки. На отбензинивающих установках газ разделяют на нестабильный газовый бензин и отбензиненный газ – продукт, который впоследствии и закачивают в магистральные газопроводы. Этот же уже очищенный газ идет на газохимических заводы, где из него производят метанол и аммиак.

В первой лабораторной работе рассмотрим один из первых процессов осуществляемом на ГПЗ – очистку газа от кислых примесей.

К числу кислых примесей - наиболее распространенным «загрязнителям» углеводородного сырья, относятся токсичные и коррозионно-агрессивные серосодержащие соединения, в первую очередь сероводород, и диоксид углерода, снижающий теплоту сгорания углеводородного газа.

Удаление соединений сероводорода и углекислого газа водными растворами аминов – наиболее «популярный» метод с более чем пятидесятилетней историей.

Наиболее известными этаноламинами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 , являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

При взаимодействии с кислыми компонентами газа этаноламины образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышении температуры и снижении давления.

При температурах 20-40°C и повышенном давлении равновесие реакций сдвинуто вправо (т.е. идет поглощение кислых газов), а при температуре 105-130°C и давлении, близком к атмосферному, происходит регенерация поглотителя и выделение кислых газов.

Абсорбционная технология (аминовая очистка) применима в широком диапазоне концентраций серосодержащих соединений и CO_2 . Для сокращения эксплуатационных затрат технология может комбинироваться с мембранной и адсорбционной очисткой.

На промышленной установке поступающий на очистку газ проходит восходящим потоком через абсорбер навстречу потоку раствора амина. Насыщенный кислыми газами раствор, выходящий с низа абсорбера, подогревается в теплообменнике и подается в десорбер. Затем, после отделения кислых примесей, регенерированный раствор дополнительно охлаждается водой или воздухом и подается на верх абсорбера; этим завершается цикл.

Для упрощения – на лабораторной установке (рисунок 1) имеется только модель абсорбера и регенерацию аминного раствора во время лабораторной работы не проводят. В качестве сырья используется модельный газ, который имитирует газ, поступающий на ГПЗ. В условиях лаборатории он готовится путем дозированной подачи CO_2 в поток природного газа.

Целью работы является определение степени извлечения кислых примесей из природного газа с использованием алканоломинов при определенной температуре и составление материального баланса процесса.



Порядок проведения эксперимента

Открывают вентиль (1) на баллоне с углекислым газом и с помощью редуктора (2) устанавливают давление и подают CO_2 на установку.

Открывают вентиль природного газа (3) на задней стенке вытяжного шкафа и подают газ на установку.

С помощью реометров (4) и (5) устанавливают расход природного газа и CO_2 – для этого доводят уровни жидкости до меток открывая краны соответствующих газов (6) и (7). В процессе выполнения работы, расходы необходимо корректировать и поддерживать на заданном уровне.

Включают термостат (8) и устанавливают регулятор нагрева на необходимую температуру, вращая ручку на задающем термометре. Вода с заданной температурой циркулирует между термостатом и внешней рубашкой абсорбера (9), тем самым поддерживая стабильные условия для эксперимента.

Включают насос (10) для подачи раствора амина в абсорбер. Для этого выставляют кнопками «больше» / «меньше» необходимое количество делений на панели индикации в зависимости от заданного расхода и нажимают кнопку «Старт» (рисунок 2).

Амин подается в верхнюю часть абсорбера и проходя навстречу потоку газа, поглощает кислые примеси. Насыщенный раствор накапливается в нижней части абсорбера и для предотвращения перекрытия входа газа, его необходимо периодически сливать.

Засекают время проведения эксперимента.

Взвешивают пустую колбу для использованного раствора амина.

Очищенный газ выходит из верха абсорбера и попадает в барботер (11), который необходим для визуального контроля прохождения газа.

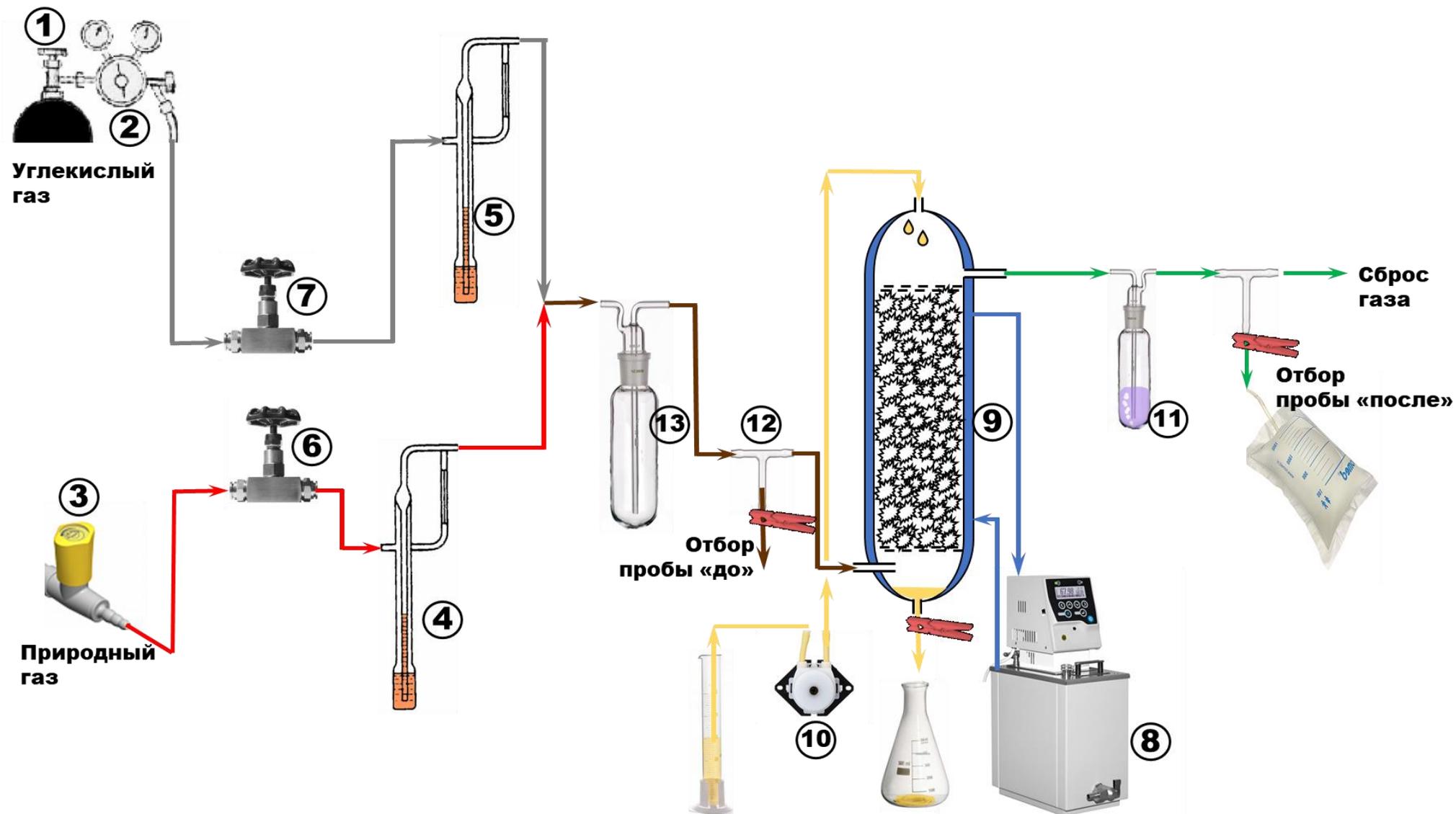


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки очистки газа от кислых примесей алканолaminaми

1 – Вентиль баллона углекислого газа, 2 – редуктор, 3 – вентиль, 4,5 – реометры, 6,7 – краны тонкой регулировки, 8 – термостат, 9 – абсорбер, 10 – насос, 11 – барботер, 12 – тройник, 13 - смеситель

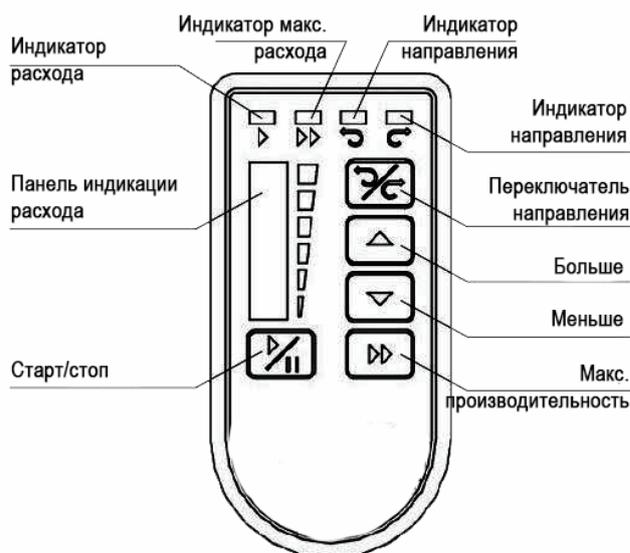


Рисунок 2 – Пульт управления насосом

Через 5-7 минут после начала эксперимента отбирают пробу сырьевого модельного газа. Для этого подсоединяют резиновую камеру к тройнику (12) после смесителя (13) и перекрывают линию к абсорберу. Газ начнет набираться в камеру. После наполнения,

камеру необходимо продуть, выпустив газ, и повторно наполнить.

Пробу газа подписывают, указывая наименование лабораторной работы, группу и фамилии студентов, выполняющих работу, дату и делают пометку «Газ до очистки».

Через 5-7 минут после отбора сырьевой пробы отбирают пробу очищенного газа. Для этого подсоединяют резиновую камеру к выходу с барботёра. Газ начнет набираться в камеру. После наполнения, камеру необходимо продуть, выпустив газ, и повторно наполнить.

Пробу газа подписывают аналогично первой пробе.

Затем выключают термостат, насос, сливают насыщенный раствор амина, перекрывают подачу газов, останавливают секундомер.

Определяют массу использованного амина, для этого взвешивают пустую колбу и колбу с амином.

В процессе выполнения работы заполняют таблицу 1 с исходными данными:

Таблица 1 – Шаблон таблицы исходных данных

Параметр	Обозначение	Значение
Температура в абсорбере, °С	t	
Используемый раствор алканоламина		
Расход природного газа, мл/мин	f	
Расход углекислого газа, мл/мин	g	
Расход модельного (сырьевого) газа, мл/мин	f+g	
Расход раствора амина, мл/час	r	
Время проведения эксперимента, мин	τ	
Масса пустой колбы, г	m	
Масса колбы с использованным амином, г	M	
Масса использованного амина, г	M-m	



Порядок выполнения расчетов

После получения результатов анализа составов проб газа составляют материальный баланс процесса по форме, приведенной в таблице 2.

Таблица 2 – Форма материального баланса

Приход			Расход		
Поток	m, мг	% _{масс}	Поток	m, мг	% _{масс}
Сырьевой газ, в т.ч.			Очищенный природный газ, в т.ч.		
метан			метан		
...			...		
углекислый газ			углекислый газ		
Свежий алканоламин			Насыщенный алканоламин, в т.ч.		
			углекислый газ		
			Потери		
ИТОГО		100	ИТОГО		100

Для этого, рассчитывают массу поданного на очистку сырьевого модельного газа («Газ до очистки»):

1. Определяют объем газа, поданного на установку V за время опыта τ :

$$V = (f + g) \cdot \tau \quad (1)$$

где $f+g$ – расход модельного (сырьевого) газа, мл/мин;

2. Для газовой смеси определяют объем каждого составляющего ее компонента V_i по формуле (2):

$$V_i = \frac{V \cdot x_i}{100\%} \quad (2)$$

где V – общий объем газа, мл;

x_i - объемная доля i -го компонента (из хроматограммы), % об.

3. Определяют массу каждого компонента смеси m_i по формуле (3):

$$m_i = V_i \cdot \rho_i \quad (3)$$

где ρ_i – плотность i -го компонента, г/л (из таблицы 3).

Таблица 3 – Плотности газов при стандартных условиях

Наименование газа	Химическая формула	ρ , кг/м ³	Наименование газа	Химическая формула	ρ , кг/м ³
Метан	CH ₄	0,6682	Сероводород	H ₂ S	1,4311
Этан	C ₂ H ₆	1,2601	Гелий	He	0,16631
Пропан	C ₃ H ₈	1,8641	Водород	H ₂	0,08375
н-Бутан	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	2,4956	Моноксид углерода	CO	1,1649
и-Бутан	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	2,488	Азот	N ₂	1,16490
Ацетилен	C ₂ H ₂	1,090	Кислород	O ₂	1,33116
Этилен	C ₂ H ₄	1,1733	Диоксид углерода	CO ₂	1,8393
Пропилен	C ₃ H ₆	1,776			

Результаты переносят в таблицу 4. Например:

$$V = (120 + 7) \cdot 36 = 4\,572 \text{ мл}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{4572 \cdot 8,1}{100\%} = 370,3 \text{ мл}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 370,3 \cdot 1,8393 = 681,2 \text{ мг}$$

Таблица 4 – Пример определения массы газа

Компонент	Объемная доля, x_i , % об.	Объем, V_i , мл	Плотность, ρ_i , г/л	Масса, m_i , мг
Метан	91,0	4160,5	0,6682	2780,1
Этан	0,9	41,2	1,2601	51,9
Диоксид углерода	8,1	370,3	1,8393	681,2
Всего	100,0	4572,0		3513,1

Далее рассчитывают степень извлечения CO₂ в %, учитывая соотношение содержания CO₂ в газе после абсорбции $x_{\text{CO}_2}^{\text{после}}$ к содержанию CO₂ до абсорбции $x_{\text{CO}_2}^{\text{до}}$:

$$X = \frac{x_{\text{CO}_2}^{\text{до}} - x_{\text{CO}_2}^{\text{после}}}{x_{\text{CO}_2}^{\text{до}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Например, по результатам анализа содержание углекислого газа после очистки составляет 1,6 % об., тогда степень извлечения:

$$X = \frac{0,081 - 0,016}{0,081} \cdot 100\% = 80,2\%$$

Затем определяют массу извлеченного углекислого газа $m_{\text{CO}_2}^{\text{извл}}$ по формуле (5):

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{извл}} = \frac{X \cdot m_{\text{CO}_2}^{\text{до}}}{100\%} \quad (5)$$

где $m_{\text{CO}_2}^{\text{до}}$ – масса углекислого газа в сырьевом газе, определенная по формуле (3), мг;

Для данного примера, она составит:

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{извл}} = \frac{80,2 \cdot 681,2}{100} = 546,3 \text{ мг}$$

Массу углекислого газа в очищенном природном газе $m_{\text{CO}_2}^{\text{после}}$ определяют как разницу масс углекислого газа в сырьевом газе $m_{\text{CO}_2}^{\text{до}}$ и извлеченного углекислого газа $m_{\text{CO}_2}^{\text{извл}}$:

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{после}} = m_{\text{CO}_2}^{\text{до}} - m_{\text{CO}_2}^{\text{извл}} \quad (6)$$

Для рассматриваемого примера, масса углекислого газа в очищенном природном газе составит:

$$m_{\text{CO}_2}^{\text{после}} = 681,2 - 546,3 = 134,9 \text{ мг}$$

Условно принимая, что потерь газа нет и другие компоненты газа не поглощаются амином, их массы на входе и на выходе из абсорбера в материальном балансе приравниваются.

Массу израсходованного раствора амина m_{amina} определяют по формуле (7):

$$m_{\text{amina}} = \frac{r \cdot \tau}{60} \cdot d \quad (7)$$

где r – расход раствора амина, мл/час;
 τ – время проведения эксперимента, мин;
 60 – перевод часов в минуты, мин/час;
 d – плотность раствора алканоламина, г/мл (из таблицы 5).

Таблица 5 – Плотности растворов алканоламинов

Алканоламин	Обозначение	Раствор	Плотность, d , г/мл
Диизопропаноламин	ДИПА	40%	1,019
Моноэтаноламин	МЭА	30%	1,028
Диэтаноламин	ДЭА	25%	1,033
Метилдиэтаноламин	МДЭА	50%	1,064
Триэтаноламин	ТЭА	40%	1,125

В рассматриваемом примере, расход моноэтаноламина составлял 30 мл/ч, при этом его масса составила:

$$m_{\text{МЭА}} = \frac{30 \cdot 36}{60} \cdot 1,028 = 18,5 \text{ г}$$

Массу насыщенного раствора алканоламина определяют по таблице 1.

В результате вычислений заполняется таблица материального баланса (см. форму в таблице 2):

Таблица 5 – Пример материального баланса

Приход			Расход		
Поток	m , мг	% _{масс}	Поток	m , мг	% _{масс}
Сырьевой газ, в т.ч.	3 513,1	16,0	Очищенный природный газ, в т.ч.	2 966,9	13,5
<i>Метан</i>	<i>2 780,1</i>	<i>12,6</i>	<i>Метан</i>	<i>2 780,1</i>	<i>12,6</i>
<i>Этан</i>	<i>51,9</i>	<i>0,2</i>	<i>Этан</i>	<i>51,9</i>	<i>0,2</i>
<i>Диоксид углерода</i>	<i>681,2</i>	<i>3,1</i>	<i>Диоксид углерода</i>	<i>134,9</i>	<i>0,6</i>
Свежий раствор МЭА	18 504	84,0	Насыщенный раствор МЭА, в т.ч.	18 700	84,9
			<i>Диоксид углерода</i>	<i>546,3</i>	<i>2,5</i>
			Потери	350,2	1,6
ИТОГО	22 017,1	100	ИТОГО	22 017,1	100



В конце работы делается вывод, в котором отражается определенная степень извлечения кислых примесей из природного газа с использованием алканоламина при заданной температуре.



Рекомендуемая литература:

1. Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л. Газохимия. — М. ИЦ РГУ нефти и газа, 2013. — 406 с.
2. Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Ф.Г. Практикум по газохимии — М. ИЦ РГУ нефти и газа, 2015. — 138 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 50-2017 «Переработка природного и попутного газа». URL: <https://www.gost.ru/documentManager/rest/file/load/1520860549947>. Дата обращения - 31.01.2019.
4. ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия»
5. СТО Газпром 089-2010 «Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам»



Вопросы для самопроверки:

1. Что такое степень извлечения, как рассчитывается?
2. Как зависит степень извлечения от температуры?
3. Как и при каких условиях проводится регенерация абсорбента?
4. Какие абсорбенты применяются для очистки газа от кислых примесей?
5. Какие кислые примеси могут присутствовать в природном газе и почему их необходимо удалять?
6. Как рассчитывался материальный баланс процесса?
7. Как в промышленности происходит процесс очистки газа от кислых примесей?
8. Какие еще существуют методы очистки газа от кислых примесей, кроме рассмотренного в данной работе?



Лабораторная работа №2

ОСУШКА ГАЗА

После извлечения из недр земли или моря газ нужно доставить потребителям. Самым распространенным способом доставки газа потребителям является транспортировка по трубам.

Но перед пуском газа по трубам его необходимо подготовить. Дело в том, что вместе с природным газом из скважины выходят различные примеси, которые могут испортить оборудование. Газ очищают от них несколько раз: непосредственно при выходе из скважины, в наземных сепараторах, а затем еще при транспортировке и на компрессорных станциях.

Газ нужно осушить, поскольку содержащаяся в нем влага также портит оборудование и может создать в трубе пробки – так называемые кристаллогидраты, которые внешне похожи на мокрый спрессованный снег.

Вода, в тех или иных количествах, присутствует в любом газе. Большинство сырых газов, не прошедших газоподготовку являются влагонасыщенными – т.е. содержат максимум воды при каких-то фиксированных давлениях и температуре. При этом речь идет не о воде в свободной форме, которая может каплями лететь с газом и удаляется с помощью сепараторов, а о парах воды, для удаления которой требуются другие технологии и соответствующее оборудование.

Нежелательна влага в газе, если последующая его переработка ведется при низких температурах, при этом точка его росы должна быть ниже температур технологической переработки газа. Влага также может отравлять ряд катализаторов, используемых при дальнейшей переработке газа.

Наиболее важные методы осушки газа основаны на абсорбции или адсорбции влаги, а также на ее конденсации при охлаждении газа. Для проводимого осушительного процесса характерен такой показатель, как точка росы.

Наличие влаги в углеводородных газах характеризуется рядом параметров.

Влагоемкость (влагосодержание) газа – это количество паров воды (в г/м^3) в состоянии их насыщения при данных температуре и давлении.

Абсолютная влажность газа – это фактическое содержание паров воды (в г/м^3 газа).

Относительная влажность – это отношение массы водяного пара, фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного

пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре, т.е. это отношение абсолютной влажности к влагосодержанию. Относительную влажность также выражают отношением парциального давления водяных паров в газе к давлению насыщенного пара при той же температуре.

Осушка газа – это процесс удаления из него влаги, т.е. снижение абсолютной и относительной влажности. Обычно глубина осушки (остаточное содержание влаги) регламентируется точкой росы.

Точка росы – это температура при данном давлении, при которой пары воды приходят в состояние насыщения, т.е. это наивысшая температура, при которой при данном давлении и составе газа могут конденсироваться капли влаги. Чем глубже осушка, тем ниже точка росы, которая обычно составляет, в зависимости от последующего назначения газа, от -20 до -70 °С.

Депрессия точки росы – это разность точек росы влажного и осушенного газа.

Степень осушки газа (депрессия точки росы) задается в зависимости от того, куда предполагается направлять газ – потребителю или на дальнейшую переработку.

Если газ направляют потребителю, то выбор точки росы осушенного газа осуществляют исходя из того, чтобы точка росы газа по влаге была на несколько градусов ниже минимальной температуры, до которой газ может охлаждаться в процессе транспортировки, во избежание конденсации влаги и образования жидкостных пробок в трубопроводе.

Если же газ предполагается направлять на дальнейшую переработку, например, на разделение методом низкотемпературной конденсации или ректификации, то точка росы осушенного газа задается исходя из предполагаемой рабочей температуры последующих стадий переработки.

Воду из газа, как и любой другой компонент, можно удалять физическим методом (адсорбцией, абсорбцией, мембранами, конденсацией (холодом)), химическими методами (CaCl_2 и пр.) и их бесконечными гибридами.

Коммерческое применение нашли следующие способы, расположенные в данном списке в порядке убывания популярности:

- ✓ Абсорбция – Гликолевая осушка

- ✓ Адсорбция – Цеолиты, силикагели или активированный алюминий
- ✓ Конденсация – Охлаждение с впрыском ингибиторов гидратообразования (гликолей или метанола)
- ✓ Мембраны – На основе эластомеров или стеклообразных полимеров.
- ✓ Химический метод – Гигроскопичные соли обычно хлориды металлов (CaCl_2 и пр.)

подавляющее количество установок в мире основаны на первых двух способах.

Гликолевая осушка - самый распространённый способ, используемый для умеренной осушки газа, достаточной для транспортировки по трубопроводам, в том числе и магистральным, и использовании такого газа в качестве топливного. Типовые установки гликолевой осушки газа позволяют достигать температуру точки росы (ТТР) по воде в диапазоне $-10^\circ \dots -20^\circ \text{C}$.

Адсорбционные установки осушки газа, в основном, применяются для глубокой осушки газа (ТТР по воде $-40^\circ \dots -100^\circ \text{C}$) в составе криогенных установок. Одним из свойств адсорбционных установок является принципиальная возможность одновременного удаления и воды и целого ряда примесей (углеводородов, кислых газов и пр.). Однако, использование адсорбционных установок для многокомпонентной очистки газа целесообразно только при низких «следовых» концентрациях удаляемых компонентов.

Конденсация, мембраны и прочие способы могут также осушать газ и удалять примеси, однако в отличие от адсорбционной осушки газа они применяются для удаления основной массы нежелательных компонентов. Можно сказать, что адсорбционная установка является инструментом «тонкой» очистки газа, а конденсация и мембраны – «грубой».

Конденсация используется при необходимости достижения удаления углеводородов и воды (ТТР по воде/углеводородам $0 \dots -20^\circ \text{C}$); в этом же диапазоне находят свое применение и мембраны, которые также могут обеспечить удаление некоторого количества кислых газов.

Целью данной лабораторной работы является изучение различных способов осушки газа (адсорбционный или мембранный), определение основных параметров, характеризующих глубину осушки, расчет и составление материального баланса процесса.

Изучение процесса в данной работе проходит с применением воздуха, как более безопасного газа для условий лабораторных испытаний, однако все определяемые параметры и закономерности аналогичны как для воздуха, так и для природного и других углеводородных газов.

Технологическая схема установки осушки приведена на рисунке 3. Воздух нагнетается компрессором (1), поступает в блок подготовки воздуха (2) и, проходя через фильтр (4), направляется в блок увлажнения (5) (при необходимости).

Далее происходит измерение влажности воздуха до осушки датчиком (В1). Затем увлажненный воздух проходит через одну из систем осушки, которая состоит из трех осушителей различной конструкции: кассетного адсорбционного осушителя промышленного образца (6), лабораторного осушителя на синтетических цеолитах (7) и мембранного осушителя промышленного образца (8).

Далее происходит измерение влажности воздуха после осушки датчиком (В3) и измеряется расход датчиком (В2).



Порядок проведения эксперимента

1. Для начала работы необходимо включить блок питания лабораторного стенда. Он размещается в нижней части одного из мобильных оснований, и включается в работу клавишей, расположенной на лицевой панели блока.
2. Для обработки результатов экспериментов, снятия характеристик и визуализации лабораторной работы включить компьютер.
3. Все краны перед должны находится в положении “ЗАКРЫТО” (ручка крана – перпендикулярно трубопроводу), в том числе и кран V1.
4. Включить компрессор (1) подняв красный рычаг на корпусе компрессора вверх.
5. Запустить программное обеспечение. После загрузки компьютера необходимо, с помощью ярлыков на рабочем столе запустить программы «EzDDE» и «Осушка газа» (рисунок 4).

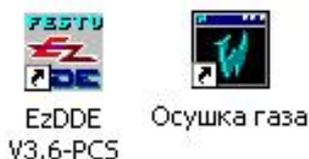


Рисунок 4 – Запуск программного обеспечения

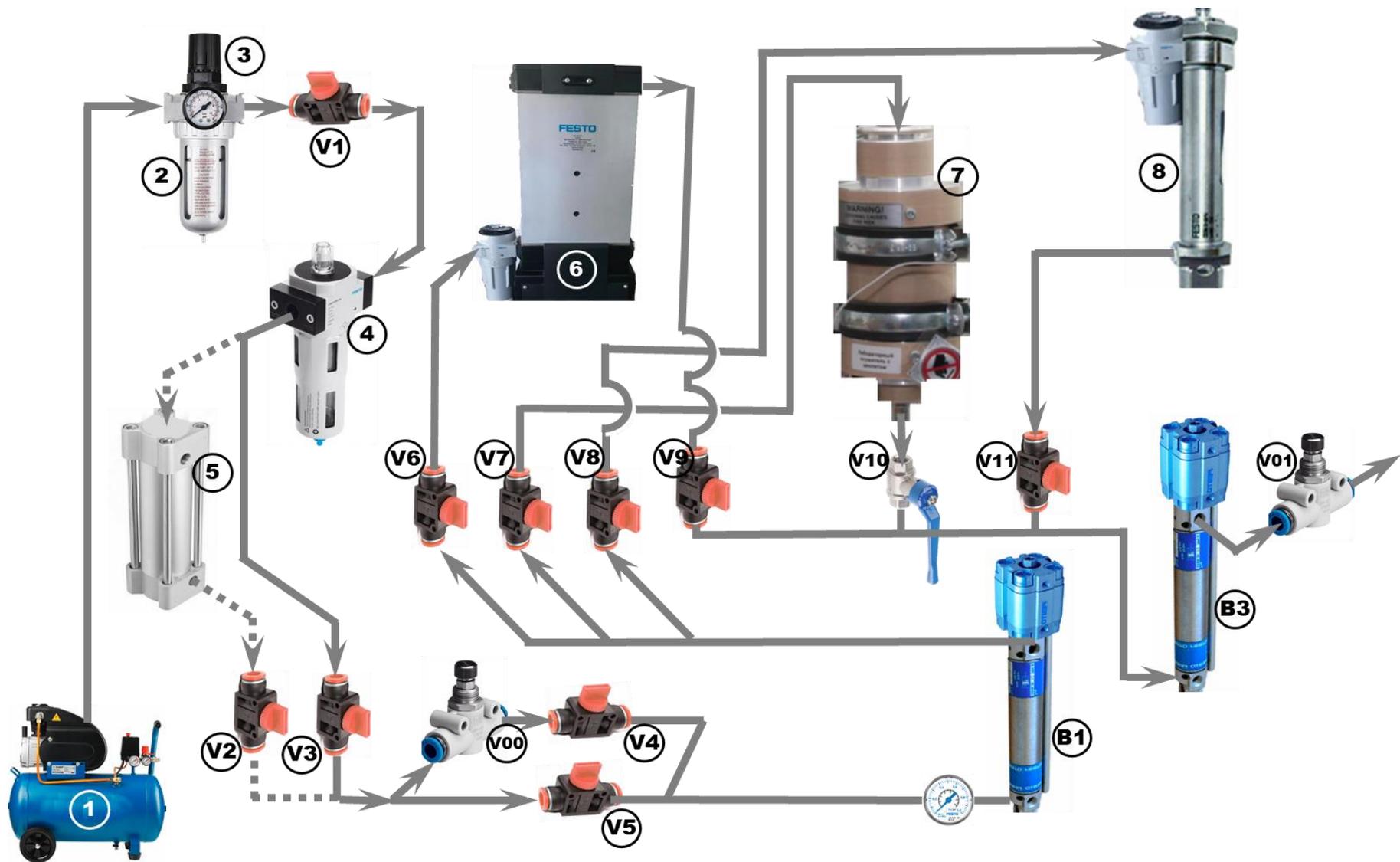


Рисунок 3 – Схема лабораторного стенда установка осушки газа

1 – компрессор; 2 – блок подготовки воздуха; 3 – регулятор давления; 4 – фильтр; 5 – блок увлажнения воздуха; 6 – промышленный адсорбционный осушитель; 7 – лабораторный осушитель с цеолитом; 8 – промышленный мембранный осушитель; V00, V01 – дроссели; V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, V8, V9, V10, V11 – краны; B1, B2 – измеритель влажности воздуха

Далее на все запросы необходимо ответить «ОК» - «Пропустить» - «ОК» - «Да» - «ОК», после чего откроется главное окно (рисунок 5).

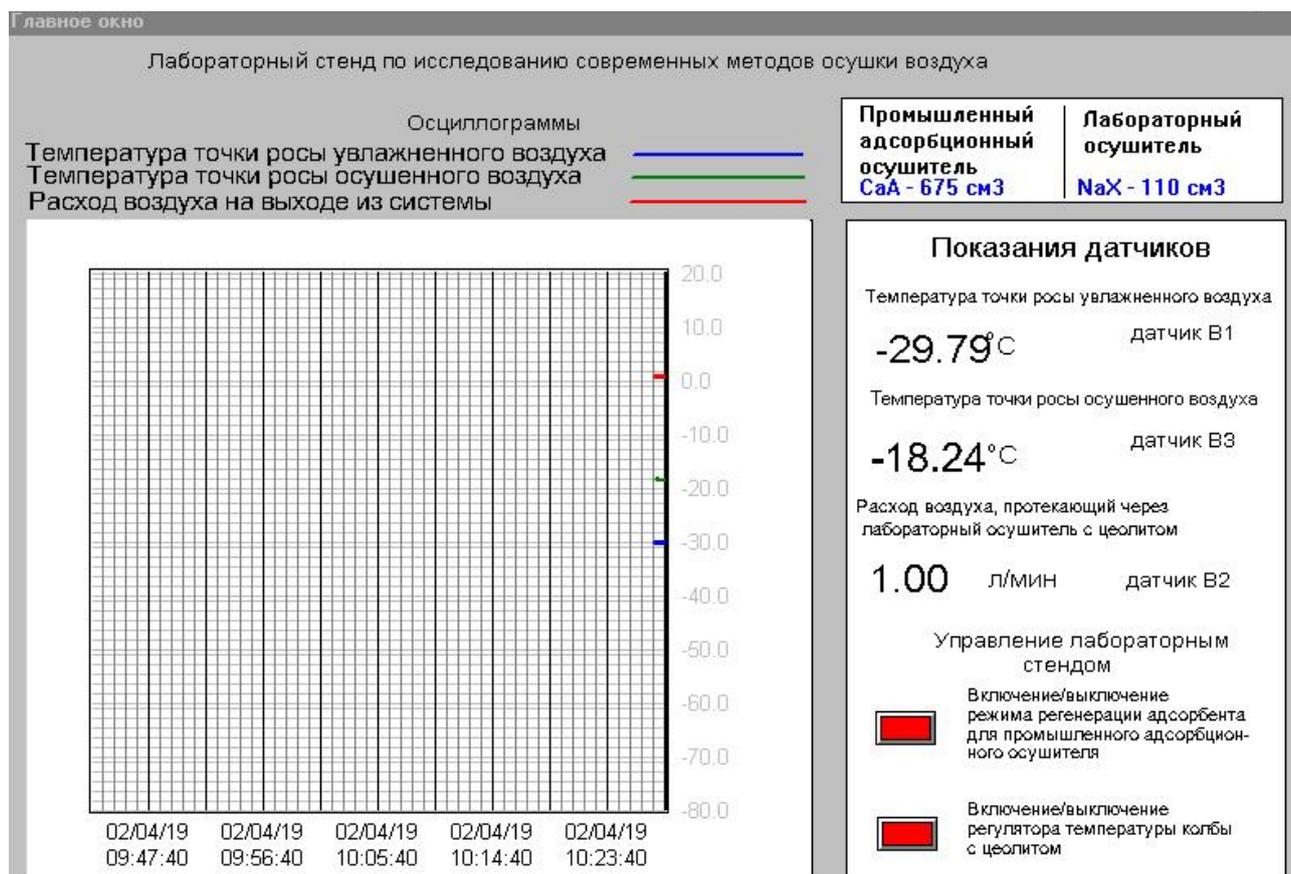


Рисунок 5 – Главное окно программы

6. Настроить регулятор блока подготовки воздуха (2) на заданное давление (поворотом ручки (3)).

7. Привести все отсечные краны в соответствие с нижеследующей матрицей состояния (таблица 6) в зависимости от заданного варианта осушителя:

Таблица 6 – Матрица отсечных кранов

Осушитель	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	V9	V10	V11
кассетный адсорбционный осушитель промышленного образца	✗	✓	✗	✓	✓	✗	✗	✓	✗	✗
лабораторный осушитель на синтетических цеолитах	✗	✓	✗	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗
мембранный осушитель промышленного образца	✗	✓	✗	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✓

8. Плавно открыть кран V1.

9. Постепенно увеличивая степень открытия дросселя V01 добиться заданного расхода воздуха. Во время выполнения работы расход газа может изменяться, поэтому его следует постоянно контролировать и корректировать.

В процессе проведения лабораторной работы определяют значение точки росы, через определенные промежутки времени (каждые 5 мин), при постоянном расходе и давлении подаваемого на осушку воздуха.

Результаты заносят в таблицу 7:

Таблица 7 – Шаблон таблицы исходных данных

Р, атм.							Среднее значение
Время от начала опыта, мин	5	10	...				-
Расход, л/мин							
Температура точки росы осушенного воздуха, °С							
Температура точки росы влажного воздуха, °С							
Депрессия точки росы, °С							



Порядок выполнения расчетов

Для заданных параметров процесса и типа осушителя определяются средние значения температуры точки росы влажного и осушенного газа.

Далее по таблице 8 пересчитывают определенные значения во влагосодержание в $г/м^3$ для влажного S и осушенного s газа соответственно.

Например, за 45 минут проведения эксперимента при давлении 3 атм. и расходе 5 л/мин. среднее значение точки росы влажного газа составило $-3\text{ }^{\circ}C$, а среднее значение точки росы осушенного газа составило $-28\text{ }^{\circ}C$. Тогда по таблице 8 в исходном газе содержалось $0,9065\text{ }г/м^3$ влаги, а в осушенном - $0,1135\text{ }г/м^3$.

Далее составляют материальный баланс процесса осушки по форме, приведенной в таблице 9.

Таблица 8 – Влагосодержание в зависимости от температуры точки росы, в г/м³

Точка росы, °С	Давление, атм.				Точка росы, °С	Давление, атм.			
	1	2	3	4		1	2	3	4
10	4,5422	3,0281	2,2711	1,8169	-21	0,4257	0,2838	0,2128	0,1703
5	3,2272	2,1514	1,6136	1,2909	-22	0,3900	0,2600	0,1950	0,1560
4	3,0089	2,0059	1,5044	1,2035	-23	0,3571	0,2381	0,1786	0,1428
3	2,8038	1,8692	1,4019	1,1215	-24	0,3267	0,2178	0,1634	0,1307
2	2,6111	1,7407	1,3056	1,0444	-25	0,2987	0,1991	0,1493	0,1195
1	2,4303	1,6202	1,2151	0,9721	-26	0,2728	0,1819	0,1364	0,1091
0	2,2606	1,5071	1,1303	0,9042	-27	0,2490	0,1660	0,1245	0,0996
-1	2,1016	1,4010	1,0508	0,8406	-28	0,2271	0,1514	0,1135	0,0908
-2	1,9525	1,3017	0,9763	0,7810	-29	0,2069	0,1379	0,1034	0,0827
-3	1,8129	1,2086	0,9065	0,7252	-30	0,1883	0,1255	0,0942	0,0753
-4	1,6822	1,1215	0,8411	0,6729	-31	0,1713	0,1142	0,0857	0,0685
-5	1,5600	1,0400	0,7800	0,6240	-32	0,1557	0,1038	0,0778	0,0623
-6	1,4458	0,9638	0,7229	0,5783	-33	0,1413	0,0942	0,0707	0,0565
-7	1,3390	0,8926	0,6695	0,5356	-34	0,1282	0,0855	0,0641	0,0513
-8	1,2393	0,8262	0,6197	0,4957	-35	0,1162	0,0774	0,0581	0,0465
-9	1,1463	0,7642	0,5732	0,4585	-36	0,1052	0,0701	0,0526	0,0421
-10	1,0596	0,7064	0,5298	0,4238	-37	0,0952	0,0634	0,0476	0,0381
-11	0,9787	0,6525	0,4894	0,3915	-38	0,0860	0,0573	0,0430	0,0344
-12	0,9034	0,6023	0,4517	0,3614	-39	0,0776	0,0517	0,0388	0,0310
-13	0,8334	0,5556	0,4167	0,3333	-40	0,0700	0,0467	0,0350	0,0280
-14	0,7682	0,5121	0,3841	0,3073	-41	0,0631	0,0420	0,0315	0,0252
-15	0,7076	0,4717	0,3538	0,2830	-42	0,0568	0,0378	0,0284	0,0227
-16	0,6513	0,4342	0,3257	0,2605	-43	0,0511	0,0340	0,0255	0,0204
-17	0,5991	0,3994	0,2996	0,2396	-44	0,0459	0,0306	0,0229	0,0183
-18	0,5507	0,3671	0,2753	0,2203	-45	0,0412	0,0274	0,0206	0,0165
-19	0,5057	0,3371	0,2529	0,2023	-46	0,0369	0,0246	0,0184	0,0147
-20	0,4642	0,3094	0,2321	0,1857	-47	0,0330	0,0220	0,0165	0,0132

Таблица 9 – Форма материального баланса

Приход			Расход		
Поток	т, г	%масс	Поток	т, г	%масс
Влажный газ			Сухой газ		
			Вода		
ИТОГО		100	ИТОГО		100

Для этого рассчитывают количество воды $m_{\text{ВОДЫ}}$, выделенной при осушке пропущенного объема газа по формуле 8:

$$m_{\text{ВОДЫ}} = \frac{r \cdot \tau}{1000} \cdot (S - s) \quad (8)$$

где r – расход газа, л/мин;
 τ – время проведения эксперимента, мин;
 $1\ 000$ – перевод литров в кубометры, л/м³;
 S – влагосодержание влажного газа, г/ м³;
 s – влагосодержание осушенного газа, г/ м³.

В рассмотренном примере, количество воды составит

$$m_{\text{воды}} = \frac{5 \cdot 45}{1000} \cdot (0,9065 - 0,1135) = 0,1784 \text{ г}$$

Затем по формуле 9 определяют массу пропущенного воздуха, принимая его плотность $d = 1,161$ г/л:

$$m_{\text{воздуха}} = r \cdot \tau \cdot d \quad (9)$$

где d – плотность газа, г/л.

Для рассмотренного выше случая масса пропущенного воздуха составит:

$$m_{\text{воздуха}} = 5 \cdot 45 \cdot 1,161 = 261,225 \text{ г}$$

Условно принимая, что потерь газа нет, по разности определяют массу полученного осушенного газа $M_{\text{осуш.}}$:

$$M_{\text{осуш.}} = m_{\text{воздуха}} - m_{\text{воды}} \quad (10)$$

Таким образом, материальный баланс для примера будет иметь вид:

Таблица 10 – Пример материального баланса

Приход			Расход		
Поток	т, г	%масс	Поток	т, мг	%масс
Влажный газ	261,225	100,00	Сухой газ	261,047	99,93
			Вода	0,178	0,07
ИТОГО	261,225	100,00	ИТОГО	261,225	100,00



В конце работы делается вывод, в котором отражаются определенные температуры точки росы, депрессия точки росы и влагосодержание газа для заданных параметров и метода осушки.



Рекомендуемая литература:

1. Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л. Газохимия. — М. ИЦ РГУ нефти и газа, 2013. — 406 с.
2. Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Ф.Г. Практикум по газохимии — М. ИЦ РГУ нефти и газа, 2015. — 138 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 50-2017 «Переработка природного и попутного газа». URL: <https://www.gost.ru/documentManager/rest/file/load/1520860549947>. Дата обращения - 31.01.2019.
4. ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия»
5. СТО Газпром 089-2010 «Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам»



Вопросы для самопроверки:

1. Принцип действия адсорбента при осушке газов.
2. Как зависит глубина осушки от давления?
3. Как зависит депрессия точки росы от расхода газа?
4. Что такое влагоемкость/абсолютная/относительная влажность газа и в чем измеряется?
5. Почему нормируется точка росы по воде для магистрального природного газа?
6. Почему газ для СПГ-заводов требует глубокой осушки?
7. Как и при каких условиях проводится регенерация адсорбента?
8. Какие наиболее распространенные методы осушки газа применяются в промышленности?
9. Как рассчитывалось влагосодержание и материальный баланс?

A photograph of a large industrial refinery or chemical plant. The image shows a complex network of metal structures, including distillation columns, storage tanks, and a dense system of pipes and walkways. The sky is blue with scattered white clouds. A green semi-transparent banner is overlaid at the bottom of the image, containing white text.

Лабораторная работа №3
ТЕРМИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Нефтехимическая промышленность потребляет четыре основных вида сырья: прямогонный бензин (нафту), ШФЛУ и сжиженные газы, а также этан. Напомним, прямогонный бензин производится на нефтеперерабатывающих заводах из нефти, либо на газоперерабатывающих из газового конденсата, ШФЛУ – на газоперерабатывающих заводах из попутного нефтяного газа и заводах стабилизации конденсата, сжиженные газы – на газофракционирующих предприятиях, этан – при переработке природного газа. Пока главным сырьем мировой нефтехимии, и российской в том числе, является нефть.

Пиролиз – основной процесс для получения низших (и самых важных) олефинов – этилена и пропилена – и сопутствующих им продуктов. И, если пропилен может производиться в процессе дегидрирования пропана и на НПЗ в процессе каталитического крекинга, то 100 % этилена в мире получается именно в процессе пиролиза.

Этилен – «самый главный олефин» и самый тоннажный в мире нефтехимический продукт. Также в результате этого процесса в мире получается большая часть бутадиена – основного сырья для производства синтетических каучуков, а также существенная доля бензола, толуола, ксилолов – важных полупродуктов для дальнейшей переработки.

Пиролиз протекает при температурах 700 – 900 °С и давлении, близком к атмосферному. Реакция в промышленности идет в трубчатых печах, состоящих из двух отсеков.

В первом сырье смешивается с паром и нагревается до температуры порядка 600 °С, после чего подается в трубы-змеевики, помещенные в топочную камеру, где сгорающее топливо создает уже нужную температуру.

Время прохождения паро-сырьевой смеси через змеевики очень мало и составляет несколько десятых долей секунды.

В целом в процессе пиролиза реализуются десятки типов химических превращений, идущих параллельно или последовательно, однако в итоге состав реакционной смеси приходит к равновесному состоянию.

Выход важнейших продуктов, а также расход сырья на их получение сильно варьируются, в зависимости от типа сырья и режима проведения процесса.

После выхода из печи газообразная смесь продуктов пиролиза проходит ряд технологических узлов (для отделения воды, пара, первичного разделения, сероочистки, осушки, компримирования и т.д.) и попадает в отделение фракционирования, то есть разделения смеси на индивидуальные компоненты. После этого полученные олефины готовы для участия в дальнейших превращениях.

Целью данной работы является проведение процесса пиролиза при заданных условиях (температура, соотношение H_2O : сырье, время контакта), составление материального баланса.

Пиролиз углеводородного сырья проводят на лабораторной установке с трубчатым реактором при атмосферном давлении. Обогрев трубки реактора, в отличие от промышленности осуществляется не за счет сгорания газов, а с помощью электрических нагревателей в цилиндрических печах.

Схема установки пиролиза углеводородного сырья представлена на рисунке 6.

Нафта из мерного цилиндра (1) и вода из мерного цилиндра (2) подается насосами дозаторами (3) и (4) в печь-испаритель (5). Здесь происходит испарение сырья и генерация пара-разбавителя, которые далее на выходе из испарителя смешиваются и подаются в трубчатый реактор, который расположен в печи (6). В реакторе протекает процесс пиролиза и образующийся пирогаз на выходе из реактора охлаждается в водяном холодильнике (7), при этом конденсируется смола, которая накапливается в приемнике (8). Газ пиролиза из верхней части приемника поступает в еще один водяной холодильник (9), где окончательно остывает и после ловушки-каплеуловителя направляется на счетчик (10).

Перед выполнением лабораторной работы рассчитываются объемные скорости подачи сырья и бензина в зависимости от заданных условий (объем реактора, время контакта, температура процесса, соотношение сырье:вода, физико-химические характеристики сырья).

Рассчитывают суммарный объем паров сырья и воды после испарения в зоне реакции Q_n по формуле (11):

$$Q_n = \frac{V_p}{\tau} \quad (11)$$

где V_p – объем зоны реакции, мл;
 τ - условное время контакта, с.

Общее количество бензина и водяного пара, подаваемое в реактор за 1 час, N_{Σ} (моль/час) по формуле 12:

$$N_{\Sigma} = \frac{Q_n \cdot 273 \cdot 3600}{22.4 \cdot (273 + t) \cdot 1000} \quad (12)$$

где t – заданная температура процесса, °С;

273 – перевод температуры в абсолютное значение, К;

3600 – коэффициент перевода секунд в часы, с/час;

22,4 – молярный объём идеального газа, л/моль;

1000 – коэффициент для перевода миллилитров в литры, мл/л.

Далее рассчитывают в г/час массовые скорости подачи воды $m_{\text{в}}^{\text{расч}}$ и сырья $m_{\text{б}}^{\text{расч}}$ по формулам (13) и (14) соответственно:

$$m_{\text{в}}^{\text{расч}} = \frac{N_{\Sigma}}{\frac{x_{\text{б}}/x_{\text{в}}}{M_{\text{б}}} + \frac{1}{M_{\text{в}}}} \quad (13)$$

$$m_{\text{б}}^{\text{расч}} = \frac{N_{\Sigma}}{\frac{x_{\text{в}}/x_{\text{б}}}{M_{\text{в}}} + \frac{1}{M_{\text{б}}}} \quad (14)$$

где, N_{Σ} – общее количество бензина и водяного пара, моль/час;

$x_{\text{в}}/x_{\text{б}}$ – заданное массовое соотношение сырье/вода, г/г;

$M_{\text{в}}$ – молярная масса воды, г/моль;

$M_{\text{б}}$ – молярная масса бензина, г/моль.

Далее пересчитывают массовые расходы в объёмные в мл/час по формуле (15):

$$V_j^{\text{расч}} = \frac{m_j^{\text{расч}}}{\rho_j} \cdot 1000 \quad (15)$$

где, $m_j^{\text{расч}}$ – массовые скорости подачи воды или сырья, г/час;

ρ_j – плотность воды или сырья, г/л;

1000 – коэффициент для перевода литров в миллилитры, мл/л.



Порядок проведения эксперимента

1. Для начала работы необходимо подключить установку к электропитанию.
2. Открыть кран подачи охлаждающей воды в холодильник на передней панели вытяжного шкафа.
3. В цилиндры (1) и (2) налить сырьевой прямогонный бензин и воду.
4. Включить насос подачи воды (4). Для этого выставляют кнопками «больше» / «меньше» необходимое количество делений на панели индикации в зависимости от заданного расхода и нажимают кнопку «Старт» (рисунок 2).
5. Включают обогрев испарителя и печи реактора и устанавливают заданную температуру.
6. Через 5-7 минут включают насос подачи сырья (3). Для этого выставляют кнопками «больше» / «меньше» необходимое количество делений на панели индикации в зависимости от заданного расхода и нажимают кнопку «Старт» (рисунок 2).
7. После установления заданной температуры в реакторе, сливают в слив из приемника (8) собравшиеся там жидкие продукты, записывают уровни жидкостей в цилиндрах (1) и (2), начальные показания счетчика (10) и засекают время проведения эксперимента.
8. Взвешивают пустую колбу (11) для отбора жидких продуктов пиролиза.
9. За 5-7 минут до окончания времени эксперимента к выходу из счетчика (10) подсоединяют пробоотборную камеру и отбирают пробу пирогаза на анализ. Пробу газа подписывают, указывая наименование лабораторной работы, дату, группу и фамилии студентов, выполняющих работу.
10. После окончания эксперимента, записывают уровни жидкостей в цилиндрах (1) и (2), конечные показания счетчика (10) и сливают в колбу (11) из приемника (8) собравшиеся там жидкие продукты пиролиза.
11. Отключают насос подачи сырья (3) и через 5-7 минут включают подачу воздуха для выжигания кокса для регенерации установки. Затем отключают обогрев и после охлаждения установки отключают ее и закрывают воду.
12. Взвешивают колбу (11) с жидкими продуктами и пустой стаканчик для воды.

13. Далее жидкие продукты пиролиза переносят в делительную воронку, после расслаивания воды и смолы пиролиза, воду сливают в предварительно взвешенный стаканчик.

14. Взвешивают стаканчик с водой и по разности определяют массу воды. Массу смолы определяют по разности всех жидких продуктов и воды.

Все результаты заносят в таблицу 11:

Таблица 11 – Шаблон таблицы исходных данных

Параметр	Обозначение	Значение
Температура процесса, °С	t	
Уровень прямогонного бензина в мерном цилиндре до начала эксперимента, мл	H _б	
Уровень воды в мерном цилиндре до начала эксперимента, мл	H _в	
Показания счетчика до начала эксперимента, м ³	V _{до}	
Уровень прямогонного бензина в мерном цилиндре после эксперимента, мл	h _б	
Уровень воды в мерном цилиндре после эксперимента, мл	h _в	
Показания счетчика после эксперимента, м ³	V _{после}	
Объем израсходованного прямогонного бензина, мл	H _б - h _б	
Объем израсходованной воды, мл	H _в - h _в	
Полученный объем пирогаза, л	V _{после} - V _{до}	
Масса пустой колбы, г	m	
Масса колбы с жидкими продуктами, г	M	
Масса жидких продуктов, г	M-m	
Масса пустого стаканчика, г	g	
Масса стаканчика с подсмольной водой, г	G	
Масса подсмольной воды, г	G-g	
Масса смолы, г	(M-m) - (G-g)	



Порядок выполнения расчетов

После получения результатов анализа состава пробы пирогаза составляют материальный баланс процесса по форме, приведенной в таблице 12.

Для этого, рассчитывают массы поданного прямогонного бензина m_b и воды m_e по формулам (16) и (17):

$$m_b = \frac{(H_b - h_b)}{1000} \cdot \rho_b \quad (16)$$

где $H_b - h_b$ – объем израсходованного прямогонного бензина, мл;

ρ_b – заданная плотность прямогонного бензина, г/л;

1 000 – перевод миллилитров в литры, мл/л;

Таблица 12 – Форма материального баланса

Приход			Расход		
Поток	m, г	%масс	Поток	m, г	%масс
Прямогонный бензин			Пирогаз, в т.ч.		
Вода			метан		
			...		
			этилен		
			пропилен		
			...		
			Смола пиролиза		
			Вода		
			Потери+кокс		
ИТОГО		100	ИТОГО		100

$$m_B = \frac{(H_B - h_B)}{1000} \cdot \rho_B \quad (17)$$

где $H_B - h_B$ – объем израсходованной воды, мл;

ρ_B – плотность воды, принимается равной 1 000 г/л;

1 000 – перевод миллилитров в литры, мл/л.

Например, до начала эксперимента в цилиндрах было по 40 мл прямогонного бензина и воды, а после окончания стало 20 и 25 соответственно. Тогда массы бензина и воды составят:

$$m_B = \frac{(40 - 20)}{1000} \cdot 710 = 14,2 \text{ г}$$

$$m_B = \frac{(40 - 25)}{1000} \cdot 1000 = 15 \text{ г}$$

Затем, рассчитывают массу полученного пирогаза:

1. Для газовой смеси определяют объем каждого составляющего ее компонента V_i по формуле (18):

$$V_i = \frac{(V_{до} - V_{после}) \cdot x_i}{100\%} \quad (18)$$

где $(V_{до} - V_{после})$ – общий объем газа, л;

x_i – объемная доля i -го компонента (из хроматограммы), % об.

2. Определяют массу каждого компонента смеси m_i по формуле (19):

$$m_i = V_i \cdot \rho_i \quad (19)$$

где ρ_i – плотность i -го компонента, г/л (из таблицы 13).

Таблица 13 – Плотности газов при стандартных условиях

Наименование газа	Химическая формула	ρ , кг/м ³	Наименование газа	Химическая формула	ρ , кг/м ³
Метан	CH ₄	0,6682	Водород	H ₂	0,08375
Этан	C ₂ H ₆	1,2601	Моноксид углерода	CO	1,1649
Этилен	C ₂ H ₄	1,1733	Азот	N ₂	1,16490
Пропан	C ₃ H ₈	1,8641	Кислород	O ₂	1,33116
Пропилен	C ₃ H ₆	1,776	Диоксид углерода	CO ₂	1,8393
Бутаны	C ₄ H ₁₀	2,4910			
Бутены	C ₄ H ₈	2,5036			

Результаты переносят в таблицу 14. Например, для объема пирогаза 12,5 л, при содержании в нем 29% этилена:

$$V_{C_2H_4} = \frac{12,5 \cdot 29}{100\%} = 3,6 \text{ л}$$

$$m_{C_2H_4} = 3,6 \cdot 1,1733 = 4,26 \text{ г}$$

Таблица 14 – Пример определения массы пирогаза

Компонент	Объемная доля, x_i , % об.	Объем, V_i , мл	Плотность, ρ_i , г/л	Масса, m_i , мг
Метан	32,2	4,0	0,6682	2,69
Этан	6,2	0,8	1,2601	0,98
Этилен	29,0	3,6	1,1733	4,26
Пропан	4,4	0,6	1,8641	1,03
Пропилен	11,3	1,4	1,7760	2,50
Водород	16,9	2,1	0,08375	0,18
Всего	100,0	12,5		11,64

Далее по разности статей прихода и расхода определяют кокс и потери и рассчитывают массовые проценты. Таким образом, материальный баланс рассматриваемого выше примера будет иметь следующий вид (см. таблицу 15).

Таблица 15 – Пример материального баланса

Приход			Расход		
Поток	м, г	% _{масс}	Поток	м, г	% _{масс}
Прямогонный бензин	14,20	48,6	Пирогаз, в т.ч.	11,64	39,9
Вода	15,00	51,4	<i>Метан</i>	2,69	9,2
			<i>Этан</i>	0,98	3,4
			<i>Этилен</i>	4,26	14,6
			<i>Пропан</i>	1,03	3,5
			<i>Пропилен</i>	2,50	8,6
			<i>Водород</i>	0,18	0,6
			Смола пиролиза	7,50	25,7
			Вода	9,10	31,2
			Потери+кокс	0,96	3,3
ИТОГО	29,20	100,0	ИТОГО	29,20	100,0



В конце работы делается вывод о выходе основных полученных продуктов для заданных условий и сырья процесса пиролиза.



Рекомендуемая литература:

1. Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л. Газохимия. — М. ИЦ РГУ нефти и газа, 2013. — 406 с.
2. Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Ф.Г. Практикум по газохимии — М. ИЦ РГУ нефти и газа, 2015. — 138 с.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 18-2016 «Производство основных органических химических веществ». URL: <https://www.gost.ru/documentManager/rest/file/load/1514720357021>. Дата обращения - 31.01.2019.
4. Костин А.А. Популярная нефтехимия. Увлекательный мир химических процессов. – М.: Ломоносовъ, 2013. — 176 с.
5. Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. – М.: Химия, 1987. – 240 с.



Вопросы для самопроверки:

1. Что можно использовать в качестве сырья процесса пиролиза кроме бензиновой фракции?
2. Какие основные продукты получают в процессе пиролиза? Где они находят применение?
3. Как в промышленности осуществляется процесс пиролиза?
4. При каких условиях осуществляется процесс пиролиза?

5. Как и при каких условиях проводится регенерация печи пиролиза в промышленности и в лабораторных условиях?
6. Какой продукт исходя из составленного баланса для исследованного прямогонного бензина принесет наибольшую прибыль при реализации?
7. Как при составлении материального баланса определялись статьи прихода?
8. Чем можно объяснить статью «потери» в составленном материальном балансе?
9. Что такое жидкие продукты пиролиза? Где они используются?
10. Какие ценные дорогостоящие продукты выделяются из смолы пиролиза?



Лабораторная работа №4 АТМОСФЕРНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Фракционный состав нефти характеризует зависимость выхода фракций (% мас.) от температуры их кипения. По фракционному составу можно судить о содержании в нефти как светлых нефтепродуктов, выкипающих до 350 °С, так и темных.

Целью определения фракционного состава может быть:

1. Получение данных для построения кривых ИТК.
2. Определение потенциального содержания компонентов товарных нефтепродуктов.
3. Получение фракций для исследования их группового углеводородного состава.
4. Оценка эксплуатационных свойств топлив.

Определение фракционного состава нефти осуществляется в 2 этапа:

1. Перегонка при атмосферном давлении производится до температуры в жидкости не выше 350-360 °С, что позволяет получать как фракции, выкипающие до 180 °С), так и более высококипящие, являющиеся основой для производства дизельных топлив (180-350 °С).

2. Перегонка под вакуумом проводится при остаточном давлении 0.133-0.266 кПа (1-2 мм.рт.ст.).

Целью данной работы будет являться осуществление 1 этапа определения фракционного состава нефти или газового конденсата.

Перегонка бывает простая, с дефлегмацией и с ректификацией. Более четкое разделение нефти на фракции происходит при перегонке с ректификацией на аппарате АРН-2. В случае, когда количество перегоняемого продукта ограничено используют перегонку с дефлегмацией в колбе.

Лабораторная установка атмосферной перегонки нефти в колбе с дефлегматором представлена на рисунке 5 и состоит из круглодонной колбы 1 объемом 100 мл, в которую помещается навеска нефти, дефлегматора 2, обеспечивающего определенную четкость ректификации. Для определения температуры выкипающей фракции наверху дефлегматора устанавливается термометр 3. Колба нагревается на электроплитке. Получаемые пары нефтепродуктов конденсируются и охлаждаются в водяном холодильнике 4. После охлаждения нефтепродукты проходят насадку 5, через которую система соединена с атмосферой, и поступают в приемник 6. Этот приемник охлаждается в водно-ледяной бане.

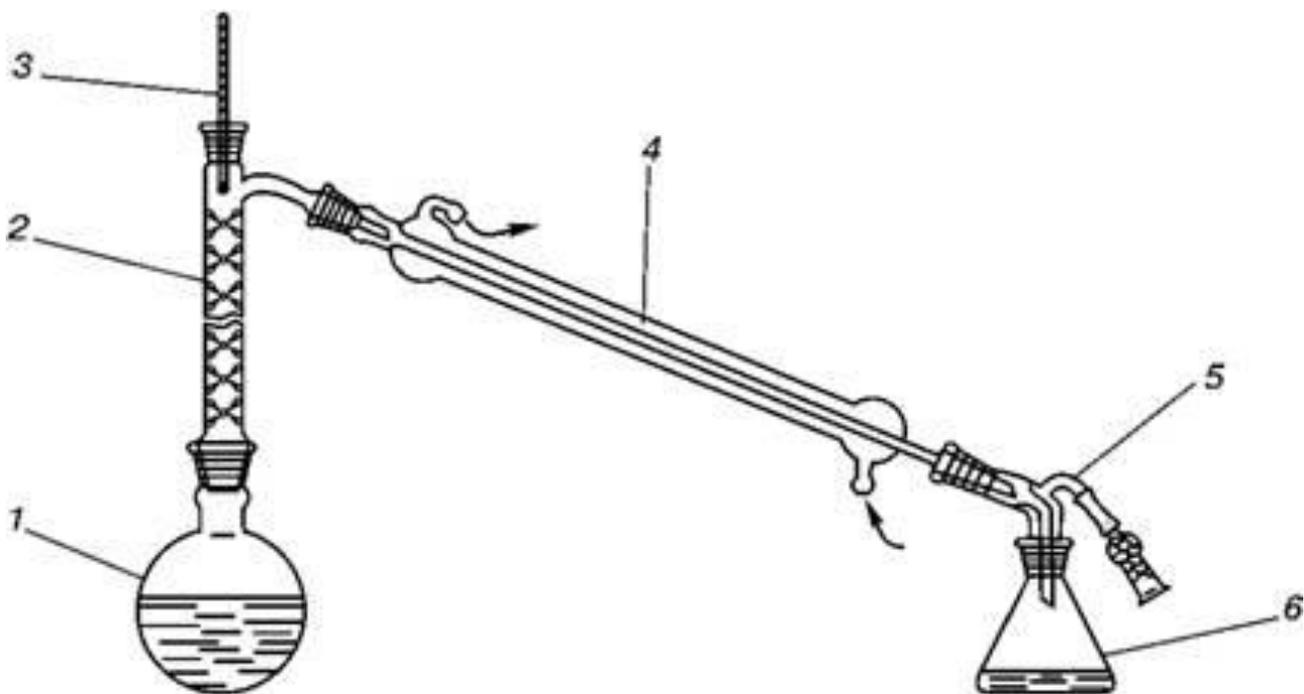


Рисунок 7 – Схема установки

Проведение испытания. В предварительно взвешенную колбу загружают около 60-70 мл нефти и снова взвешивают. Результаты взвешивания записывают по форме, приведенной ниже, определяя массу загрузки:

масса колбы с нефтью.....г
 масса колбы пустой.....г
 масса загрузки (нефти).....г

Проверяют установку согласно рисунку 5. При закреплении термометра 3 необходимо следить, чтобы верхний уровень ртутного резервуара находился на уровне нижней части отводной трубки. Колбу устанавливают в электроплитку и соединяют с холодильником. Включают подачу воды в холодильник и начинают нагрев колбы. Для уменьшения потерь тепла колбу накрывают сверху асбестом. Начало разгонки определяют по появлению в приемнике первой капли сконденсированного дистиллята. При этом записывают показания термометра - температуру начала кипения нефти.

Во время разгонки в заранее подготовленные взвешенные приемники последовательно отбирают заданные фракции и определяют их массы. Запись ведут по форме таблицы 4.

Таблица 15 – Шаблон таблицы исходных данных

№	Получаемые фракции	Масса приемника с фракцией, г	Масса пустого приемника, г	Масса фракции, г
1	н.к.= _____ °С – 62 °С			
2	62 – 85 °С			
3	85 – 120 °С			
4	120 – 140 °С			
5	140 – 180 °С			
6	Ост. выше 180 °С			

По достижении заданной температуры паров, соответствующей температуре конца кипения последней отбираемой фракции выключают электроплитку и снимают с колбы асбест. После охлаждения до комнатной температуры колбу с остатком взвешивают. Запись ведут по форме, представленной ниже, определяя массу остатка:

масса колбы с остатком.....Г

масса колбы пустой.....Г

масса остатка.....Г

По результатам разгонки составляют материальный баланс процесса по форме, представленной в таблице 5.

Таблица 16 – Форма материального баланса процесса атмосферной перегонки нефти

Наименование	Масса, г	% масс. на нефть
Взято:		
1. Нефть		100
ИТОГО		100
Получено:		
1. Фракция н.к. (____) – 62 °С		
2. Фракция 62 – 85 °С		
3. Фракция 85 – 120 °С		
4. Фракция 120 – 140 °С		
5. Фракция 140 – 180 °С		
6. Остаток выше 180 °С		
7. Потери		
ИТОГО		100

Потери при перегонке определяются как разность массы исходной грузки и суммарной массы полученных дистиллятов (не более 2-х %).



По работе делается вывод о содержании бензиновых фракций в предоставленном образце.



Рекомендуемая литература:

1. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. / Капустин В.М.; Под ред. О.Ф. Глаголевой. - М. : КолосС, 2012



Вопросы для самопроверки:

1. Определите, какое количество бензиновой фракции получилось при перегонке нефти?
2. Как определяется начало кипения?
3. Как определяется конец кипения нефти?
4. Что такое бензиновая фракция?
5. Что такое дизельная фракция?
6. Какие продукты получают при вакуумной перегонке?
7. Где используются продукты, получаемые при атмосферной и вакуумной перегонке нефти?

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**КАРПОВ АЛЕКСЕЙ БОРИСОВИЧ
КОЗЛОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ
КОНДРАТЕНКО АНДРЕЙ ДМИТРИЕВИЧ**

**ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА, ПРОИЗВОДСТВО ТОВАРНЫХ
НЕФТЕГАЗОПРОДУКТОВ.
Лабораторный практикум**

В авторской редакции

Сведения о программном обеспечении, которое использовано для создания электронного издания:

Microsoft Word - набор, вёрстка текста, генерация PDF
<https://www.microsoft.com/>

Техническая обработка и подготовка материалов выполнены авторами

Подписано к использованию: 02.09.2019;

Объём издания: 2,43 Мб; Тираж: 50 экз.;

Комплектация издания: 1 CD-ROM;

Запись на физический носитель: Белоусов А.В., belousov.a@gubkin.ru.
119991, Город Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1, РГУ
нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, учебно-методическое
управление (900)
