

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Ф. НАГИЕВ

**К ТЕОРИИ РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ**

*(Представлено академиком С. С. Наметкиным 15 V 1950)*

Значительные перспективы применения рециркуляции в химической технологии, в частности, в переработке нефти, обусловлены: 1) невозможностью без применения рециркуляции достичь проведения реакции до полного превращения реагирующих веществ, так как многие реакции, имеющие промышленное значение, доходят до своего равновесия, не достигая глубокого превращения сырья, или сопровождаются побочными превращениями; 2) протеканием реакции в желаемом направлении при значительном избытке одного или нескольких компонентов сырья.

К первому случаю относится переработка нефтепродуктов на установках крекинга, где, во избежание увеличения выходов побочных продуктов реакций, полное превращение сырья достигается применением рециркуляции. Рециркулятом при крекинге технического сырья, как известно, является продукт, по пределам кипения идентичный с исходным сырьем. Примером второго случая является производство моторных топлив, где широко используется ряд химических методов синтеза, в том числе реакции алкилирования, проводимые при большом избытке одного из компонентов сырья. Например, избытки изобутана при получении изооктана из смеси изобутана и изобутилена или неогексана из этилена и изобутана, а также избыток бензола при получении изопропилбензола из смеси бензола с пропиленом.

Определение производительности установок, в которых осуществляется один процесс, а в рециркуляции участвует часть нереагировавшего сырья, разрешено давно (<sup>1,2</sup>) с помощью величины коэффициента рециркуляции  $K_R$ , обозначающего отношение производительности реакционного аппарата, выраженной в качестве смеси свежего сырья и циркулирующего вещества, к свежей загрузке системы.

В работах (<sup>1,2</sup>) выведена формула для определения загрузки установки, работающей на однокомпонентном сырье с рециркуляцией. Эта формула действительна для системы, осуществляющей лишь один процесс, а не объединяющей в единый комплекс ряд процессов, проводимых в разных секциях комбинированной установки, связанных между собой тем, что часть или все продукты реакции одного процесса являются сырьем для другого процесса. Следует отметить, что хотя указанная формула и применяется для крекинга нефтепродуктов, однако при этом крекинг-сырье принимается за продукт, состоящий из одного компонента.

Загрузка  $g_n$  установки, выполняющей один процесс и перерабатывающей сырье, принимаемое за один компонент, определяется по формуле:

$$g_n = \frac{1}{1 - \alpha} g_1, \quad (1)$$

откуда коэффициент рециркуляции  $K_R$  будет:

$$K_R = \frac{1}{1-\alpha}, \quad (2)$$

где  $g_1$  — свежая загрузка,  $\alpha$  — доля непрореагировавшего вещества.

Позднее, в 1946 г., мною было выведено выражение коэффициента рециркуляции, относящееся к превращению сырья, состоящего из смеси многих компонентов в одной реакционной системе<sup>(3)</sup>. Разработанный метод позволял также рассчитать рециркуляцию всех или некоторых составных компонентов исходного сырья и продуктов реакции в отдельности без ограничений в соотношениях между компонентами.

Полученное нами выражение коэффициента рециркуляции имеет вид:

$$K_R = 1 / \left( 1 - \sum_{i=1}^{i=n} \alpha_i \right), \quad (3)$$

где  $\alpha_i$  — доля рециркулирующего  $i$ -го компонента (относительно загрузки реактора, или, другими словами, весовая доля  $i$ -го компонента в продуктах, выходящих из реактора). Выражение коэффициента рециркуляции для однокомпонентной и однореакторной\* системы (2) является частным случаем (3), когда  $k = 1$  и  $i = 1$ .

Выводы работы<sup>(3)</sup> имеют большое значение для выявления эксплуатационных показателей и технологического расчета установок, осуществляющих различные синтезы из индивидуальных углеводородов.

Балансовые вопросы, в частности, определение числа потоков отдельных узлов и всей установки в целом для ряда взаимно связанных процессов, ранее известными методами<sup>(1,2)</sup> и методом, предложенным нами в<sup>(3)</sup>, не могли быть разрешены. К этим установкам относятся так называемые комбинированные установки по крекингу, сочетающие в себе легкий крекинг, глубокий крекинг, вторичную переработку бензина, установки по химической переработке крекинговых и природных газов, включающих процессы алкилирования, полимеризации, изомеризации, дегидрогенизации и др. Во всех этих процессах часть продуктов реакции одной системы служит сырьем для других процессов, каждый или часть которых проводится с рециркуляцией.

До настоящего времени оставался неразрешенным в самой общей форме вопрос об определении числа потоков и составлении материального баланса комбинированной установки, состоящей из  $m$  процессов с рециркуляцией, связанных между собой так, что часть или все продукты реакции одного процесса являются сырьем для другого. В моей работе<sup>(4)</sup> на частном примере трехпечной термической крекинг-установки была дана общая методика для определения мощности отдельных узлов каждого реакционного аппарата, а также методика составления материального баланса процесса. В настоящей статье мы даем общее решение задачи определения мощности установок комбинированного и некомбинированного типа и составления материального баланса.

Полная форма комбинирования многих процессов, протекающих с рециркуляцией, представлена на рис. 1, изображающем комбинирование 1, 2, 3...,  $m$  процессов, протекающих в отдельных секциях единой установки, каждая из которых имеет самостоятельное свежее питание и вырабатывает сырье для переработки во всех секциях системы без исключения.

\* Под однокомпонентной и однореакторной системой подразумевается реакционная система, в которой осуществляется процесс одним видом сырья.

Согласно динамике потоков и их взаимному комбинированию, будем иметь следующее значение загрузок для каждого процесса в отдельности:

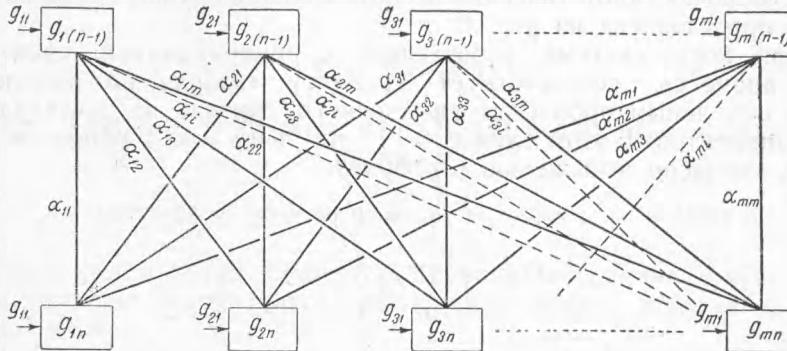


Рис. 1.  $g_{1n}, g_{2n}, \dots, g_{mn}$  — загрузки 1, 2, ...,  $m$ -го процессов единой комбинированной установки. Индекс  $n$  или  $n-1$  при  $g$  показывает, какому циклу работы соответствует загрузка;  $\alpha_{1i}, \alpha_{2i}, \dots, \alpha_{mi}$  — доли продуктов реакции от 1, 2, ...,  $m$ -го процессов, перерабатывающихся в реакционной аппаратуре  $i$ -го процесса комбинированной установки,  $i = 1, 2, \dots, m$ .

Установившийся режим работы всей системы, очевидно, наступает при бесконечном числе циклов, а поэтому для установившего состояния при  $n \rightarrow \infty$  система (4) будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned}
 (1 - \alpha_{11})g_{1n} - \alpha_{21}g_{2n} - \dots - \alpha_{m1}g_{mn} &= g_{11}, \\
 -\alpha_{12}g_{1n} + (1 - \alpha_{22})g_{2n} - \dots - \alpha_{m2}g_{mn} &= g_{21}, \\
 \dots & \\
 -\alpha_{1m}g_{1n} - \alpha_{2m}g_{2n} - \dots + (1 - \alpha_{mm})g_{mn} &= g_{m1}
 \end{aligned} \tag{5}$$

Система (5) является основной и фундаментальной для определения числа потоков и составления материального баланса при любой сложности комбинирования ряда процессов в единый комплекс неразрывно связанных между собой различных процессов.

Решение системы (2) вполне определено: оно позволяет рассчитать загрузку при установленном режиме работы реакционного аппарата каждого процесса или каждой секции единой комбинированной установки в отдельности.

Загрузка  $i$ -й секции  $m$ -секционной комбинированной установки будет:

Обозначая определитель системы через  $D$ , а определитель в числителе выражения (6) через  $D_i$ , имеем:

$$g_{in} = \frac{D_i}{D}. \quad (7)$$

Выражение (7) дает общее решение задачи количественной оценки рециркуляционных процессов, в частности, определения мощности отдельных потоков и материального баланса для всех возможных случаев, включая гипотетический всеобъемлющий случай, схема потоков которой представлена на рис. 1.

Случай, когда система, работающая с рециркуляцией, состоит из одного процесса, соответствует крекингу газойля по однопечной схеме и отдельным процессам химического синтеза из индивидуальных компонентов. В этом случае  $i = 1$ ,  $m = 1$  и  $n = \infty$  и общая загрузка системы, согласно выражению (6), будет:

$$\bar{g}_{1n} = \begin{vmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & 1 \\ \hline 1 - \alpha_{11} & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix},$$

откуда

$$g_{1n} = \frac{1}{1 - \alpha_{11}} g_{11}, \quad K_R = \frac{1}{1 - \alpha_{11}}. \quad (8)$$

Формула (8) тождественна с общепринятой формулой коэффициента рециркуляции <sup>(1,2)</sup> и является наимостейшим частным случаем применения формулы (7).

Система (5) и формула (7) являются фундаментальными выражениями, охватывающими предельно общие случаи рециркуляции. Поэтому эти выражения могут иметь весьма обширную область приложения: какие бы случаи химических процессов, проводимых с рециркуляцией, мы себе ни представляли, они будут частными случаями выражения (7).

Но все теоретически возможные разновидности этих случаев могут быть разбиты на две группы: к случаям, где неизвестными являются только все или часть величин  $g_{in}$  и к случаям, где неизвестными являются все  $g_{in}$  и  $\alpha_{ii}$  или только некоторые из них. Обе эти группы случаев вполне определенно решаются с помощью выражения (4), только во втором случае необходимо применить вспомогательные выражения, определяющие значения неизвестных  $\alpha_{ii}$  через начальные условия и соответствующее  $g_{in}$ . В силу этого решение задачи второй группы случаев удобно производить при помощи системы выражений (2) и соответствующих вспомогательных уравнений для неизвестных  $\alpha_{ii}$ .

Поступило  
22 III 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Н. Обрядчиков, Физико-химические основы расчета крекинг-аппаратуры, 1934. <sup>2</sup> М. Ф. Нагиев, Азербайджанск. нефт. хоз., № 10—11, 60 (1939). <sup>3</sup> М. Ф. Нагиев, Доклады АН Азерб. ССР, 2, 3, 89 (1946). <sup>4</sup> М. Ф. Нагиев, Азербайджанск. нефт. хоз., № 12, 33 (1939).