

5. При увеличении теплоизоляционного слоя из шлака, можно сократить мощность тепловых потерь тепла через потолок и сократить примерно на 10,7кВт (0,009Гкал/час), а тепловые потери через них уменьшаться примерно на 8,3%.

Литературы:

- 1 Фокин В.М. Основы энергосбережения и энергоаудита. Учебное пособие. М. – 2006.
- 2 Степанов В.С., Степанова Т.Б. Потенциал и резервы энергосбережения в промышленности. Новосибирск: Наука. Сиб. отдел.,– 1990. – 248 с.
- 3 Башмаков И.А. Барьеры на пути повышения энергоэффективности. //Научно-технический журнал: Энергоэффективность. – № 2, – 2011.

Сатыбалдин А.Ж., Айтпаева З.К., Сатыбалдин Н.Ж., Мадиханова А., Смагулова Д.
Карагандинский государственный университет г. Караганда Satybaldin.1975@mail.ru

Кинетика процесса активации органической массы высокомолекулярного углеводородного соединения с помощью короткоимпульсного разряда

Тяжелые нефти и нефтебитумы отличаются от обычных нефтей повышенным содержанием металлов (ванадия, никеля, железа, молибдена, меди, натрия), серы, азота и асфальтенов[1].

Исследование кинетики процесса пиролиза и деструкции гидрогенизации высоковязкой нефти с целью увеличения выхода светлых фракций необходимо при моделировании и определении оптимальных технологических параметров процесса обработки. Одним из важнейших этапов подготовки процесса к реализации является разработка надежных методов технологического расчета реактора, для осуществления которого необходимы данные о значениях констант скоростей основных реакций, энергии активации и других параметров, определяющих макрокинетику процесса. Как следует из многочисленных публикаций, большинство исследователей в основном ограничиваются первым уровнем, т. е. установлением параметров формальной кинетики, в ряде случаев вводя в уравнения некоторые эмпирические поправки, учитывающие влияние побочных эффектов — парциального давления сероводорода, водорода, массовой линейной скорости подачи сырья, внутри диффузионных ограничений и пр. [2].

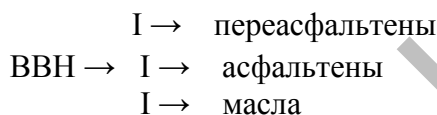
Учитывая, что исходное сырье (тяжелая нефть, нефтяной остаток, нефтебитум) представляет собой сложную систему как в химическом, так и в физическом отношении, а все основные и побочные реакции протекают на поверхности полидисперсных катализаторов в условиях нарастающей дезактивации, исследование проблем кинетики процессов в гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья (ТУС) строится на двух уровнях теоретических представлений. Известно, что реакция на высоковязкой нефти, гидрогенизации серосодержащих соединений с близкой реакционной способностью протекает по механизму реакции первого порядка в ограниченном интервале степеней превращения [3]. В связи с тем, что нефтяные остатки включают широкий спектр компонентов с различной реакционной способностью, при анализе экспериментальных данных по удалению серы наблюдается увеличение кажущегося порядка реакции. На первом уровне не учитывается гетерогенность протекания процесса, т.е. используются формальные подходы гомогенного катализа. На втором уровне используются макрокинетические методы гетерогенного катализа с учетом закономерности процессов, протекающих на зерне или в порах катализатора [4].

Выявление кинетических закономерностей имеет существенное значение при разработке научных основ процесса и вопросов его направленного осуществления.

Проведено математическое моделирование кинетики высоковязкой нефти в изотермических условиях. Авторы [5] предлагают схему превращения органической массы тяжелого углеводородного сырья (ОМТУС) при гидрогенизации с учетом обратных процессов:



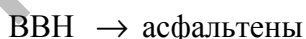
Изучению превращения высоковязкой нефти при малых временах контакта посвящены работы [6,7]. В работе [8] была исследована кинетика углеводородных соединений при температуре 400 – 450 °С, давлении 13,8 МПа, времени контакта 8 мин. Для кинетических расчетов была предложена следующая схема, учитывающая параллельные консекитивные превращения:



Результаты экспериментов, полученные при малом времени контакта, заметно отличаются от данных, полученных ранее, при длительных опытах. Характер изменения концентрации переасфальтенов позволяет считать, что образование этого компонента имеет порядок выше первого.

На основании полученных данных по изучению кинетики при коротком времени воздействия авторы [9] пришли к выводу, что стабилизация фрагментов высоковязкого углеводородного вещества в первую очередь протекает в результате диспропорционирования.

В процессе каталитической гидрогенизации высоковязкой нефти образуются твердые продукты, и ряд авторов стали вводить понятие максимальной степени конверсии ОМТУС. Ряд исследователей учитывали неполное превращение высоковязкой нефти, вводя обратные реакции:



Все реакции имеют первый порядок. Проведенные по этой схеме расчеты привели, на первый взгляд, к несколько противоречивому факту как большая величина обратных реакций. По-видимому, авторы считают, что в условиях дефицитности водорода, необходимого для стабилизации тяжелых углеводородных фрагментов, в качестве такого выступают масла. В соответствии с этим можно объяснить и тот факт, что скорость прямых и обратных реакций превращения тяжелой нефти в переасфальтены выше скоростей остальных реакций.

Таким образом, анализ литературных данных по кинетике гидрогенизации высоковязкой нефти показал, что превращения ОМТУС находятся в сложной взаимосвязи с многочисленными факторами. От относительно простых последовательных и параллельных кинетических схем исследователи переходят к более сложным, включающим обратимые превращения в последовательных и параллельных схемах, чтобы объяснить механизм превращения ОМТУС в жидкие продукты. Кинетическое описание гидрокрекинга фракции жидкофазной гидрогенизации с температурой кипения до 180 -360 °С может быть представлено следующим образом:

Сырьё → бензин → газ.

Схема для второго сырья (фракция с температурой кипения 360-520 °С) усложняется тем, что наряду с бензином образуется компонент дизельного топлива (ДТ):

Сырьё → ДТ → бензин → газ.

Тяжелые нефтяные остатки (ТНО), высоковязкие нефти (ВВН), нефтебитумы (НБ), как уже выше отмечалось, включают широкий спектр компонентов с различной реакционной способностью. Анализ литературных данных показывает всю сложность изучения кинетики ТНО, ВВН, НБ, определяющую различием в скоростях превращения серосодержащих соединений. В работе [10] предложен обзор кинетических моделей гидрогенизации тяжелых нефтей к нефтяным остаткам-:

ТНО → легкая нефть → газы продукты с последующим превращением
Кокс ← асфальтены → масла → крекинг-продукты

Величины констант скоростей варьируются от 0,02 до 159 мин⁻¹ при температуре от 648 до 693 К, кажущаяся энергия активации измеряется от 85 до 200 кДж/моль. Авторы полагают, что величину энергии активации 168 кДж/моль можно отнести к реакции преобразования асфальтенов в кокс, а 201 кДж/моль к реакции крекинга. Высокие значения энергии активации были получены для реакции преобразования асфальтенов в масла и масел в асфальтены: 224 ± 15 и 284 ± 28 кДж/моль соответственно.

Приведенные кинетические модели в обзоре показывают всю сложность протекающих процессов (реакции конденсации, поликонденсации, крекинга).

Таким образом, анализ литературных источников по кинетике гидрогенизации тяжелых нефтяных остатков и высоковязких нефтей показывает, что для их промышленной реализации требуется экспериментальное определение кинетических параметров для каждого вида сырья.

Глубокое изучение механизма превращений органической массы высоковязкой нефти является необходимым условием для разработки новых высокоэффективных процессов гидрогенизации, выяснения оптимальных технико-экономических условий проведения процессов в зависимости от состава исходного сырья, создания новых видов оборудования и выбора конструктивных материалов.

Изучение кинетики и термодинамики процессов переработки высоковязкой нефти осложняется взаимозависимостью самых разнообразных факторов, в том числе различиями составов и свойств используемого исходного сырья.

На основе работ [11] при изучении кинетики гидрогенизации твердого и тяжелого углеводородного сырья было установлено, что наблюдается первый порядок реакции по исходному реагенту и нами принято, что кинетика термолиза ВВН с помощью коротко импульсных разрядов по концентрации исходной нефти подчиняется первому порядку.

Исследования кинетических закономерностей деструктивной гидрогенизации высоковязкой нефти имеет существенное значение при разработке научных основ термолиза ВВН с помощью коротко импульсных разрядов и ее осуществления.

Анализ данных по кинетике каталитического термолиза высоковязкой нефти с помощью направленного коротко импульсного удара. Учитывая литературные данные по кинетике гидрогенизации тяжелых нефтяных остатков и предложена следующая схема кинетики каталитической гидрогенизации ВВН, которая представлена на рисунке 1.

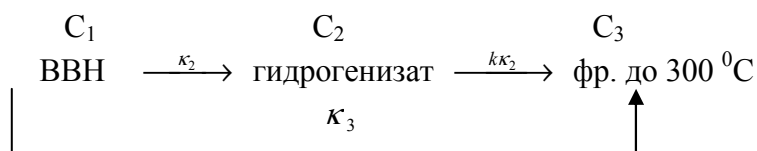


Рисунок 1 - Кинетическая схема каталитической гидрогенизации высоковязкой нефти

Скорость изменения каталитической обработки высоковязкой нефти с помощью коротко импульсных разрядов можно представить системой дифференциальных уравнений, решение которой позволяет рассчитать значение наблюдаемых констант скоростей $k_i \cdot (k_1 - k_3)$.

$$\begin{aligned}
 \frac{d[c_1]}{d\tau} &= -(k_1 + k_3) \cdot c_1, \\
 \frac{d[c_2]}{d\tau} &= k_1 c_1 - k_2 c_2, \\
 \frac{d[c_3]}{d\tau} &= k_2 c_2 + k_3 c_1,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где

$[C_i]$ – массовая доля продуктов в момент времени τ ,

$[C_1]$ – доля высоковязкой нефти,

$[C_2]$ – доля гидрогенизата,

$[C_3]$ – доля выхода фракций до 300 °C,

k_1 – константа скорости реакции превращения в гидрогенизат, мин⁻¹,

k_2 – конст. скорости реакции превращения гидрогенизата во фракцию до 300 °C, мин⁻¹,

k_3 – константа скорости реакции превращения ВВН во фракцию до 300 °C, мин⁻¹

где $[C_i] = 1$,

k_i – суммарная константа скорости мин⁻¹.

Расчет системы уравнений (1) проводили на компьютере с использованием специальной программы «Поиск». Разработанная программа позволяет рассчитывать кинетические зависимости при заданных начальных условиях и проводить автоматизированный подбор методом градиента оптимальных значений констант скоростей $k_1 - k_3$. Оптимизация констант скоростей осуществлялась из условия минимума квадратов отклонении между экспериментальными и расчетными значениями массовых долей продуктов гидрогенизации высоковязкой нефти. Расчетные константы скоростей термоллиза высоковязкой нефти, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Константы скорости термоллиза ВВН

Константа скорости мин ⁻¹	Стадия процесса
$k_1 = 0.52411$	высоковязкая нефть → гидрогенизат
$k_2 = 0.08132$	гидрогенизат → фр. до 300 °C
$k_3 = 0.23585$	высоковязкая нефть → фр. до 300 °C

В качестве критерия относительности расчета принята сумма квадратов минимизации отклонении. В результате расчета системы дифференциального уравнения (1) получено удовлетворительное соответствие между экспериментальными данными и расчетными значениям, представленными на рисунке 2.

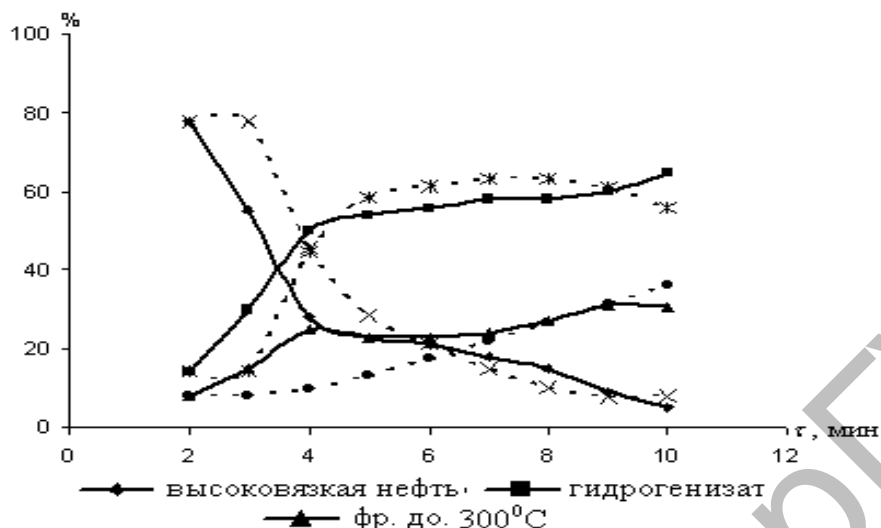


Рисунок 2 - Кинетические кривые термолитиза высоковязкой нефти

Анализ кинетических кривых (рисунок 2) показывает, что с увеличением продолжительности увеличивается выход легкой и средней фракций.

Рассчитанные константы скорости в таблице 1 показывают, что можно судить о вкладе каждой константы k_1 скорости на выход легкой и средней фракций. На основе приведенных данных величин констант скоростей в таблице 1 основными стадиями термолитиза ВВН с помощью коротко импульсных разрядов является стадия превращения ВВН в гидрогенизат. Наиболее вероятной стадией, лимитирующей скорость процесса термолитиза ВВН с помощью коротко импульсных разрядов, является стадия превращения гидрогенизата во фракцию до 300 °С.

Литературы

- 1 Гагарин С.Г., Юлин М.К. Переработка угля в жидкое и газообразное топливо// Сб. тр. ИГИ. – М., 1981.- С. 13-18.
- 2 Kopsel A. Kinetics and Mechanism of Solution of High Volatile Coal // Chem. Techn.-1983.- №33. - P. 301.
- 3 Teager R. Coal Liquefaction Rate Constant Measurement // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.-1980.- Vol. 19, №2. - P. 142.
- 4 Shah Y. Kinetics of Catalytic Liquefaction of Big Hom Coal in a Segmented Bed Reactor //Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.-1978.-Vol.17, №3. - P. 281.
- 5 Mohan G. Silla H. Kinetics of Donor Solvent Liquefaction of bituminous Coals in Non-Isothermal Expperiments.// Ind. Eng.Chem.Process Des. Dev. - 1978. - № 230. - P. 349-358.
- 6 Moschopedis S. E. Hawkins R. W. Effect of Process Parameters on the Liquefaction of Coal Using Heavy oils Bitumen // Fuel Proces. Technology.-1982. - №5. - P. 213-228.
- 7 Гюльмалиев А.М., Абакумова Л.Г. Кинетические модели термической и гидрогенизационной переработки углей //Химия твердого топлива.-1996.- №2.- С. 77.
- 8 Гагарин С.Г., Кудрявцева Т.А. Зависимость эффективной константы скорости гидрогенизации угля от состава пастообразователя // Химия твердого топлива. - 1995. - №2. - С. 36.
- 9 Малолетнев А.С., Кудрявцева Т.А. Зависимость эффективной константы скорости гидрогенизации угля от типа каталитической системы // Химия твердого топлива. - 1995. С. 44.
- 10 Кричко А.А., Малолетнев А.С. Гидрогенизация дистиллятных продуктов, полученных из угля // Fuel. - 1990. - Vol. 69, №3. - P. 344-348.
- 11 Waller S. Analysis and Scale-Up Consideration of Bituminous Coal Liquefaction Rate Process // Ind. Eng. Chem. -1951. - №43.- P. 1575.