

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А. Кустовська
« ____ » _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Каталітичний риформінг бензину в реакторі з нерухомим шаром
алюмоплатинового каталізатора»**

Виконавець: студент 501Бз групи Атанасов Олександр Васильович

Керівник: професор, д.х.н. Білокопитов Ю.В. _____

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

Київ 2021

1. Календарний план-графік

№ пор.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Ознайомитися з науково-технічною літературою щодо каталітичного риформінгу	04.01-11.01	
2.	Вибрати оптимальний каталізатор та технологічну схему	12.01-19.01	
3.	Провести термодинамічний розрахунок реакцій риформінгу	20.01-27.01	
4.	Розрахувати матеріальний баланс процесу каталітичного риформінгу	28.01-04.02	
5.	Розрахувати і вибрати реактор	05.02-12.02	
6.	Написати дипломну роботу і доповідь для її захисту	13.02-20.02	

2. Дата видачі завдання: „4”січня 2021 р.

Керівник дипломної роботи (проекту) _____ д.х.н., проф. Білокопитов Ю.В.

(підпис керівника) (П. І. Б.)

Завдання прийняв до виконання _____ Атанасов О.В.

(підпис випускника) (П. І. Б.)

РЕФЕРАТ

Диплом за темою «Каталітичний риформінг бензину в реакторі з нерухомим шаром алюмоплатинового каталізатора» складається з сторінок 77 ст., 12 рис., 1 схем, 24 табл. та 31 джерел.

Об'єкт дослідження – каталітичний риформінг бензинової фракції з метою переробки 200000 т сировини на рік.

Мета роботи – розрахувати процес гетерогенно–каталітичного риформінгу, вибрати каталізатор та підібрати реактор.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- літературний та патентний пошук щодо каталітичного риформінгу;
- вибір з відомих в літературі каталізатора;
- підбір технологічної схеми щодо каталітичного риформінгу сировини.;
- проведення розрахунку матеріального балансу виробництва;
- розрахунок та підбір реактора.

У роботі здійснено термодинамічний аналіз реакцій риформінгу, та розраховано процес риформінгу бензинової фракції та реактор з нерухомим шаром каталізатора..

Розглянуто хімізм та теоретичні основи риформінгу і обґрунтовано технологічні параметри процесу.

Результати роботи рекомендується використовувати при проектуванні установок каталітичного риформінгу.

РИФОРМІНГ, БІФУНКЦІОНАЛЬНІ КАТАЛІЗАТОРИ, ВУГЛЕВОДНІ, РЕКТИФІКАЦІЯ, КАТАЛІТИЧНИЙ РЕАКТОР

ЗМІСТ

Вступ	6
1.Обґрунтування та вибір способу і технологічної схеми виробництва	12
2.Хімічні основи процесу каталітичного риформінгу	
2.1 Реакції нафтових вуглеводнів	18
2.2.Реакції парафінових вуглеводнів	23
2.3. Температурний режим процесу	28
2.4. Розподіл об'єму каталізатора за реакторами	29
2.5. Склад і характеристики каталізаторів риформінгу	30
3.Розрахунок технологічної схеми процесу риформінгу та вибір реактора	35
3.1.Опис технологічної схеми виробництва	35
3.2. Технологічні розрахунки	37
3. 2.1. Вихідні дані і визначення	
3.2.2. Розрахунок складу живлення реактора і кількості кожного компонента в циркулюючому газі	38
3.2.3 Розрахунок кількості каталізатора	48
3.2.4. Розрахунок першого реактора	49
3.2.4.1.Матеріальний баланс першого реактора.	
3.2.4.2.Константа швидкості реакції перетворення нафтових вуглеводнів в парафінові	51
3.2.4.3.Константа швидкості реакції гідрокрекінгу нафтових вуглеводнів	53
3.2.4.4.Матеріальний баланс реакцій в реакторі	55
3.2.4.5.Матеріальний баланс реактора	59
3.2.4.6.Тепловий баланс першого реактора	
3.2.5. Розрахунок другого та третього реакторів	75
Висновки	77
Список бібліографічних посилань використаних джерел	78

ВСТУП

Актуальність. Дедалі більше споживання автомобільних бензинів разом з постійним посиленням вимог до їх якості обумовлює необхідність вдосконалення і збільшення потужностей технологічних процесів отримання основних компонентів сучасних автобензинів. Український ринок бензину відрізняється від світового більш повільним зростанням внутрішнього попиту і низькими вимогами до якості бензину. Для українських бензинів характерне відносно високий вміст прямогонного бензину і риформату, низький вміст бензинів каталітичного крекінгу, ізомеризату і алкілату. Також в вітчизняних бензинах невисока частка оксигенатів і миючих, протизносних і антикорозійних присадок. Основні компоненти якісного високооктанового бензину - це бензин каталітичного крекінгу і алкілат. Однак, в зв'язку з економічними кризами 1990-х рр., в Україні не було побудовано достатнього числа установок каталітичного крекінгу і алкілування, що і викликало відставання якості вітчизняних бензинів від зарубіжних.

Отже, у вітчизняній нафтової промисловості необхідно провести комплекс заходів, спрямованих на задоволення стрімко зростаючих потреб ринку в якісному автомобільному бензині. Так, слід збільшити будівництво установок каталітичного крекінгу, алкілування та ізомеризації для виробництва якісних високооктанових компонентів бензинів. Необхідна модернізація застарілого обладнання нафтопереробних підприємств може бути прискорена за рахунок значного зниження або скасування митних зборів на ввезення обладнання. Крім того, необхідно підвищувати вимоги до вироблених в Україні палив шляхом введення нових вітчизняних стандартів на нафтопродукти (Євро-5), що буде стимулювати виробників до отримання високоякісних автомобільних бензинів. Важливим напрямком удосконалення бензинового виробництва України є модернізація та розширення виробництва високоефективних вітчизняних присадок і добавок до бензинів.

Також не варто залишати без уваги модернізацію, як згадувалося вище, виробництва основного високооктанового компонента українських автобензинів - процесу каталітичного риформінгу. Незважаючи на введення у виробництво нових потужностей процесів каталітичного крекінгу, ізомеризації і алкілування, каталітичний риформінг ще довгий час буде займати домінуюче становище в структурі українських НПЗ. У зв'язку з цим необхідно проводити оптимізацію промислової технології даного процесу шляхом проектування і впровадження вітчизняних комплексів, які працюють під зниженим тиском водню, що, в свою чергу, збільшить вихід і якість риформату. Виробництво нових високоефективних і високостабільних каталізаторів риформінгу також є важливим етапом розвитку і вдосконалення процесу. Крім того, необхідно розвивати економічно вигідні і порівняно ефективні методи розрахунку і проектування промислових процесів нафтопереробки, в т. ч. каталітичного риформінгу, включаючи математичне моделювання з використанням серйозного потенціалу сучасної комп'ютерної техніки.

Одним з великотоннажних процесів сучасної нафтопереробної промисловості є каталітичний риформінг. Шість найбільш розвинених країн мають потужність каталітичного риформінгу близько 300 млн. т/рік за сировиною.

Загальна продуктивність близько 900 НПЗ у світі складає більше 4200 млн. тонн нафти на рік. Найбільше чітко простежується конкуренція між лініями розвитку нафтопереробки Північної Америки (США- 149 НПЗ) і Європи (ЄС -135 НПЗ).[1].

В країнах Європи виробництво бензину здійснюється на 135 НПЗ, продуктивність яких становить – 852 млн. тонн нафти в рік, що складає близько 20% світової нафтопереробки.

Протягом останніх років компонентний склад європейського бензину містив у собі: бензин каталітичного крекінгу – 30%, бензин каталітичного риформінгу – 50%, продукти: алкілування - 5%, ізомеризації – 8%. Найбільш

оптимальний компонентний склад бензинів серед європейських НПЗ є у Німеччині: бензин каталітичного крекінгу та риформат - 73.4%, ізомеризат - 16.2%, алкілат -5.1% та добавки - 53%.

В США виробляють щорічно 872 млн тонну бензину на 149 НПЗ, що дорівнює 20,5 % світової нафтопереробки. Компонентний склад американського бензину є таким: бензин каталітичного крекінгу -34%, бензин риформінгу - 28%, алкілат - 12%, ізомеризат - 4%, добавки - 15%, інші -7%.

У США один з головних моторних палив є бензин –який одержують із сирової нафти.. Бензин становить приблизно 46 % усього нафтового споживання, 62 % всієї енергії, яку використовують для транспорту, і 17 % повного американського споживання енергії. З кожних 100 барелів нафти виробляються приблизно 49 барелів бензину.

Споживання бензину у світі (млн. тонн).

№	Країни та континенти	Відсоток до світового споживання	Млн. тонн
1	США	39.6	385.9
2	Азія й Океанія	21.6	210.8
3	Західна Європа	11.5	112.5
4	Центральна й Південна Америка	6.0	58.2
5	Північна Америка	5.4	52.8
6	Східна Європа та країни СНД	5.4	52.8
7	Близький Схід	7.0	67.9
8	Африка	3.5	34.2
9	Усього споживання у світі	100.0	975.1

Сьогодні обов'язковою ланкою майже кожного нафтопереробного заводу є установки каталітичного риформінгу. Каталітичний риформінг бензинів є найважливішим процесом сучасної нафтопереробки і нафтохімії. Він служить для одночасного отримання високооктанового базового компонента автомобільних бензинів, ароматичних вуглеводнів- сировини для нафтохімічного синтезу - і воденьвмісного газу - технічного водню, що використовується в гідрогенізаційних процесах нафтопереробки.

Вимоги якості до бензинів за європейськими стандартами

Показники	Значення показників		
	2000+	2005+	2010+
Густина кг/дм ³	720-780	720-780	720-780
Тиск насиченої пари	64-66	60	60
Википання min % об.			
до 100 °С	48-52	46	46
до 150 °С	75	75	92
Вміст, не більше			
Сірки ppm	150	50	30
Ароматики % об.	42	35	25
Бензолу % об.	1,0	1,0	0,8
Олефінів % об.	18,0	15,0	5,0
Оксигенатів % мас	2,8	2,7	2,7
Концентрація свинцю, г/дм ³	відсутність		
Концентрація марганцю, г/дм ³	відсутність		
Індукційний період окиснювання, хв, не менш	360	480	480

На Кременчуцькому НПЗ відбулася модернізації, що сприяло переходу на випуск дизпалива та бензину, які відповідають стандартам Євро-4 і Євро-5; збільшенню глибини переробки нафтової сировини; ефективному використанню наявної виробничої бази та підвищенню рівня промислової безпеки [2].

Сьогодні НПЗ переробляє близько 12 млн тонн нафтової сировини в рік.

Потужності нафтопереробки та інфраструктура в регіонах світу.

Показники	США	Західна Європа	Росія
Об'єм переробки нафти, млн. тонн у рік	713	648	180
Процеси, %			
1. Первинна переробка	100,0	100,0	100,0
2. Вакуумна дистиляція	43,6	36,1	29,5
3. Загальна потужність гідроочищення	60,3	47,5	25,0
4. Термічний крекінг + вісбрекінг	1,7	10,7	3,5
5. Каталітичний крекінг	34,2	13,9	7,5
6. Каталітичний риформінг	23,6	15,5	8,8
7. Коксування	10,1	2,1	1,8
8. Гідрокрекінг	8,1	3,2	0,6
9. Ізомеризація	2,2	0,5	0,1
10. Алкілування	5,6	0,8	0,1
11. МТБЕ + ТАМЕ	1,3	0,9	0,12
12. Глибина переробки, %	92,0	86,0	62

Як відзначив головний інженер Кременчуцького НПЗ В.Берляев[2] в результаті модернізації побудовано дві установки риформінгу, які дозволяють маневрувати по завантаженню сировиною і робити ремонти, не зупиняючи весь технологічний процес. Після реконструкції установок

риформінгу октанове число стабільного риформату зросло: за моторним методом - від 84.7 до 88, за дослідницьким - від 94 до 98 і , що дуже важливо, вміст сірки зменшився з 10 мг/кг до 0.5 мг/кг.

Сьогодні бензинів в Україні не вистачає, а тому будівництво установок каталітичного риформінгу є актуальним.

Об'єкт дослідження –каталітичний риформінг бензинової фракції з метою переробки 200000 т сировини на рік.

Метою роботи було розрахувати процес гетерогенно–каталітичного риформінгу, вибрати каталізатор та підібрати реактор.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

- літературний та патентний пошук щодо каталітичного риформінгу;
- вибір з відомих в літературі каталізатора;
- підбір технологічної схеми щодо каталітичного риформінгу сировини.;
- проведення розрахунку матеріального балансу виробництва;
- розрахунок та підбір реактора.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані в даній роботі результати можуть стати основою при проектуванні установок каталітичного риформінгу.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

1. ОБГРУНТУВАННЯ ТА ВИБІР СПОСОБУ І ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ВИРОБНИЦТВА.

Автомобільний транспорт є основним джерелом забруднення навколишнього середовища токсичними продуктами згоряння палив. В Україні, як і в більшості розвинених країн, посилюються вимоги до автомобільних бензинів за змістом сірки (не більше 0,05, а в подальшому 0,015-0,001% мас.), Бензолу (не більше 5 і далі 1% об.), ароматичних вуглеводнів (не більше 45, а в перспективі 42 -30% об.) і олефінових вуглеводнів (не більше 20 і 18- 14% об. відповідно), базовим компонентом яких є каталізатор риформінгу. Через все зростаюче споживання високооктанових неетилованих бензинів та індивідуальних ароматичних вуглеводнів потрібне збільшення обсягу виробництва високоякісного риформату, що, в свою чергу, пов'язано з удосконаленням самого процесу. На установках каталітичного риформінгу переробляють різні прямогонні бензинові фракції з отриманням цільових продуктів: високооктановий компонент бензину, бензол, толуол, ксилоли та воденьвмісний газ. З часу пуску першої промислової установки гідроформінгу в 1940 р по теперішній час процес зазнав значного вдосконалення і модернізацію як в технології, так і в використовуваних каталізаторах: пройшов шлях розвитку від стаціонарного до рухомого шару каталізатора, від монометалічного до бі- і поліметалічних каталізаторів, що сприяло поліпшенню економічних показників.

Сьогодні в світі освоєно понад 10 видів різних технологій, у яких використовуються понад 100 типів бі- і поліметалічних каталізаторів. Таким чином, каталітичний риформінг, постійно вдосконалюючись, пройшов кілька етапів розвитку, які пов'язані як зі зміною складу і властивостей каталізатора, так і зі зміною технології процесу. Розвиток автомобільного транспорту призвів до значного впливу викидів двигунів внутрішнього згоряння на

екологічну обстановку в міських зонах. У складі відпрацьованих газів, що становлять 50% від загального забруднення атмосфери, присутні оксиди сірки, азоту, ароматичні вуглеводні, технічний вуглець і інші інгредієнти, що представляють значну небезпеку для здоров'я населення і навколишнього середовища. Зниження токсичності відпрацьованих газів автомобілів здійснюють різними шляхами: вдосконаленням конструкцій і робочого процесу двигунів, обладнанням автомобілів системами уловлювання і нейтралізації шкідливих викидів, а також поліпшенням екологічних властивостей застосовуваних бензинів. У 1980-х рр. в США, Канаді і Японії були прийняті законодавчі акти, що забороняють виробництво етилованого бензину. Сьогодні в цих країнах, а також в Бразилії і Колумбії застосовують тільки неетильовані бензини. У 1993 р. Австрія стала першою в Європі країною, що повністю заборонила використання етилованого бензину. Сьогодні застосування етилованого бензину заборонено. Ароматичні вуглеводні, особливо важкі, підвищують схильність автомобільних бензинів до утворення в камері згоряння двигуна вуглецевих відкладень, які збільшують вміст у відпрацьованих газах вуглеводнів і NO_x [1]. Ароматичні вуглеводні сприяють також утворенню в відпрацьованих газах канцерогенного бензопірену, зниження частки якого в бензині з 45 до 20% об. сприяє зменшенню токсичних продуктів у відпрацьованих газах на 28% [3]. Бензол є природним компонентом сирової нафти і продуктом процесу каталітичного риформінгу, самий легкозакипаючий з ароматичних сполук і токсичний - викликає лейкемію у людини. У зарубіжних дослідженнях відзначається лінійний зв'язок між вмістом бензолу в бензині і його концентрацією в усіх видах викидів незгорілих вуглеводнів: відпрацьованих газах, випарах з паливної системи і при заправці автомобіля паливом [4]. На кожен відсоток збільшення бензолу в паливі вміст його в відпрацьованих газах збільшується на 0,7-0,8%; більше 75% бензолу міститься в повітрі, що надходить в нього з відпрацьованих газів автомобілів [5.], тому обмеження вмісту бензолу в бензині - це прямий спосіб обмежити його надходження в

атмосферу. Олефінові вуглеводні в складі автомобільних бензинів можуть призводити до утворення відкладень смол у впускній системі двигунів. Крім того, випаровування олефінів, які є хімічно активними сполуками, в атмосферу сприяють утворенню озону, а в продуктах згоряння присутні токсичні дієни, тому вміст олефінів в бензинах вищих категорій лімітується. Таким чином, при застосуванні каталітичного риформінгу для облагородження бензинових фракцій з ароматичними вуглеводнями можуть в тій чи іншій мірі відбуватися наступні цільові реакції:

- 1) дегідрування циклогексану і його гомологів в ароматичні вуглеводні;
- 2) ізомеризація гомологів циклопентану в циклогексанові вуглеводні з подальшою їх ароматизацією;
- 3) дегідроциклізація парафінових в ароматичні вуглеводні. В процесі паралельно відбуваються і небажані реакції гідрокрекінгу з утворенням низькомолекулярних вуглеводнів, а також ущільнення з утворенням коксу, що відкладається на поверхні каталізатора.

Спочатку експлуатації процес гідроформінгу широко використовувався для виробництва толуолу, який служив основним компонентом для отримання вибухової речовини - тринітротолуолу. У перші повоєнні роки установки гідроформінгу були переорієнтовані на виробництво високооктанових бензинів, оскільки потреба в толуолі різко знизилася. Починаючи з 1950-х рр. всі установки гідроформінгу були реконструйовані під процес на платиновому каталізаторі або для гідроочищення, тобто для попереднього знесірчення сировини, що надходить на каталітичний риформінг.

Перевагою процесу була відсутність необхідності попередньої гідроочищення сировини і низька вартість каталізатора, недоліком процесу був низький вихід каталізату, високий вихід коксу і, як наслідок, короткий цикл роботи каталізатора в реакторах.

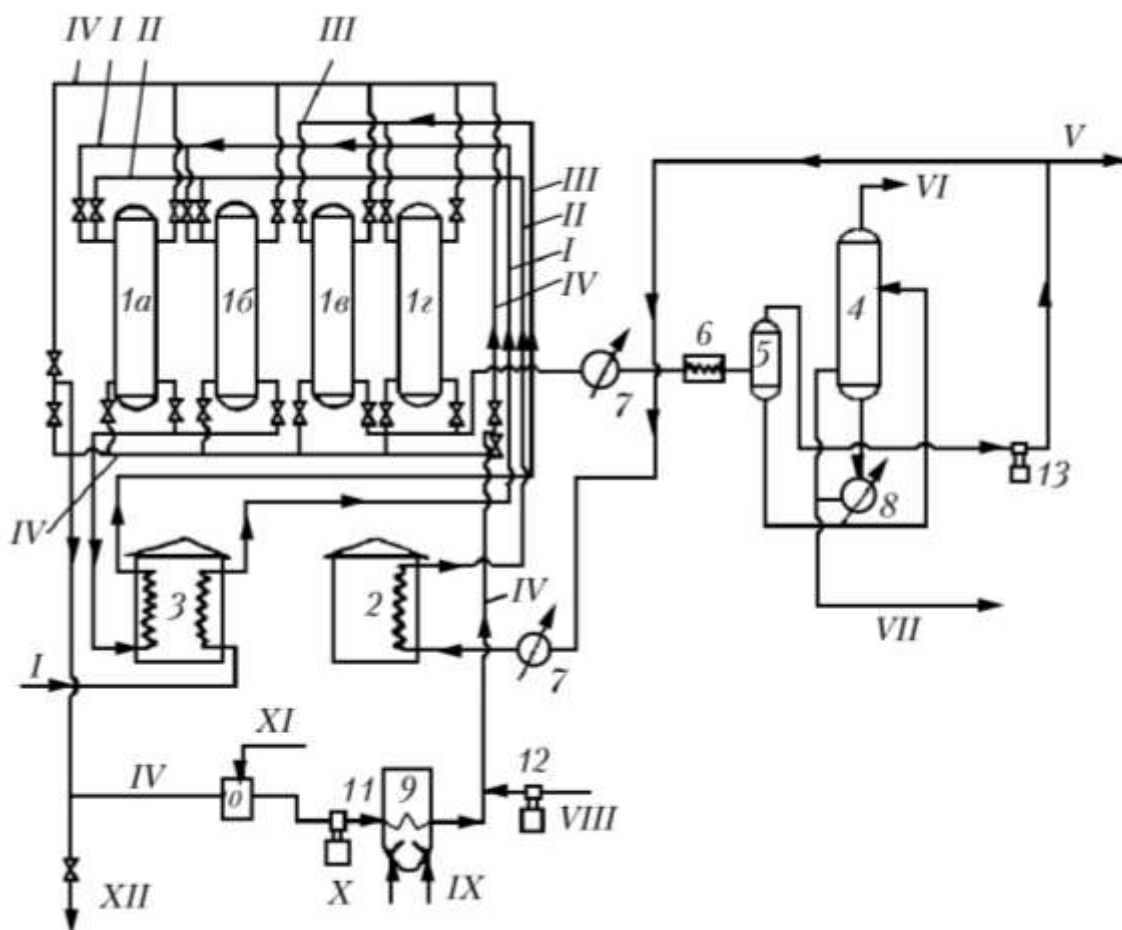


Рис. 1.1 - Принципова технологічна схема установки гідроформінгу: 1а, 1б - реактори першого ступеня; 1в, 1г - реактори другого ступеня; 2 - піч для циркулюючого газу; 3 - піч для нагрівання сировини і продуктів реакції після першого ступеня реакторів; 4 - стабілізаційна колона; 5 - газосепаратор високого тиску; 6 - кінцевий холодильник; 7 - теплообмінник; 8 - кип'ятильник; 9 - піч для отримання і нагрівання інертного газу; 10 - холодильник для циркулюючого інертного газу; 11 - компресор для циркуляції інертного газу; 12 - повітряний компресор; 13 - компресор для циркуляції воденьвмісного. Лінії: I - сировина; II - циркулюючий газ; III - продукти реакції I ступеня; IV - циркулюючий інертний газ; V - надлишок воденьвмісного. газу; VI - газ стабілізації; VII - стабільний дистилат; VIII - повітря на регенерацію; IX - паливо; X - повітря; XI - вода; XII - газ регенерації

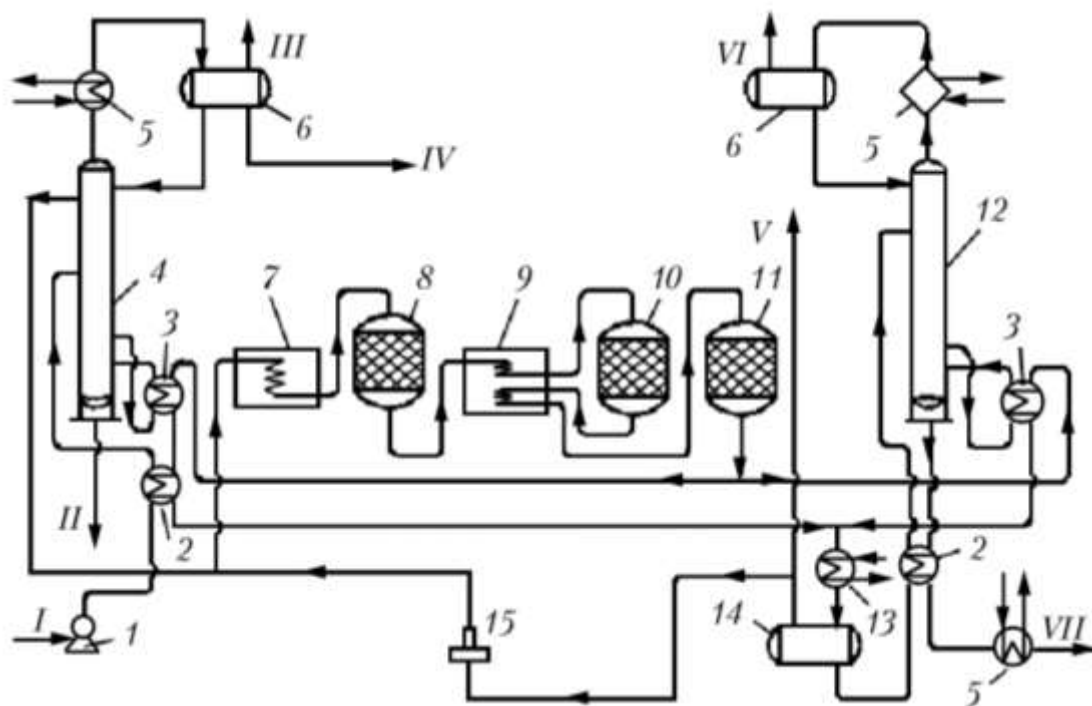


Рис. 1.2 - Принципова технологічна схема установки платформінгу: 1 - сировинної насос; 2 - теплообмінники; 3 - рібойлери; 4 - колона для попередньої ректифікації сировини; 5 - холодильники; 6 - ємності для зрошення; 7 - піч для нагрівання сировини і циркулюючого газу; 8 - реактор I ступеня; 9 - піч для міжреакторного нагріву реагуючої суміші; 10 - реактор II ступеня; 1 + 1 - реактор III ступеня; 12 - стабілізаційна колона; 13 - кінцевий холодильник; 14 - газосепаратор високого тиску; 15 - компресор для циркуляції воденьвмісний газ. Лінії: I - сировина; II - фракції, киплячі вище 190 оС; III - газ; IV - фракція, що кипить до 80 оС; V - надлишок водородсодержащего газу; VI - газ стабілізації; VII - стабільний бензин

Фірма UOP розробила установки риформінгу з регенеративною технологією другого покоління, що працюють при більш низькому тиску на високоактивному каталізаторі зі знизеним вмістом платини. У результаті знизення тиску на установках другого покоління істотно зросла селективність процесу, у тому числі завдяки знизенню швидкості реакцій dealкілування важкої ароматики (C₉ і вище), кінцевим продуктом яких в

основному є бензол. Внаслідок цього вихід риформату і коштовних з погляду формування бензинового фонду його складових толуолу та ксилолу збільшується відповідно до 25 та 30% при одночасному зниженні частки бензолу. Вміст бензолу в риформаті скорочується в порівнянні з риформатом, який одержують на установках першого покоління на 4,9% об., а в порівнянні з риформатом напіврегенеративних установок на 19,5% об. Це, у свою чергу, дає можливість зменшити частку бензолу в бензині, що дуже важливо в умовах жорсткого обмеження вмісту цієї екологічно шкідливої сполуки в складі моторних палив. На рис.1.1 представлена спрощена технологічна схема такого процесу.

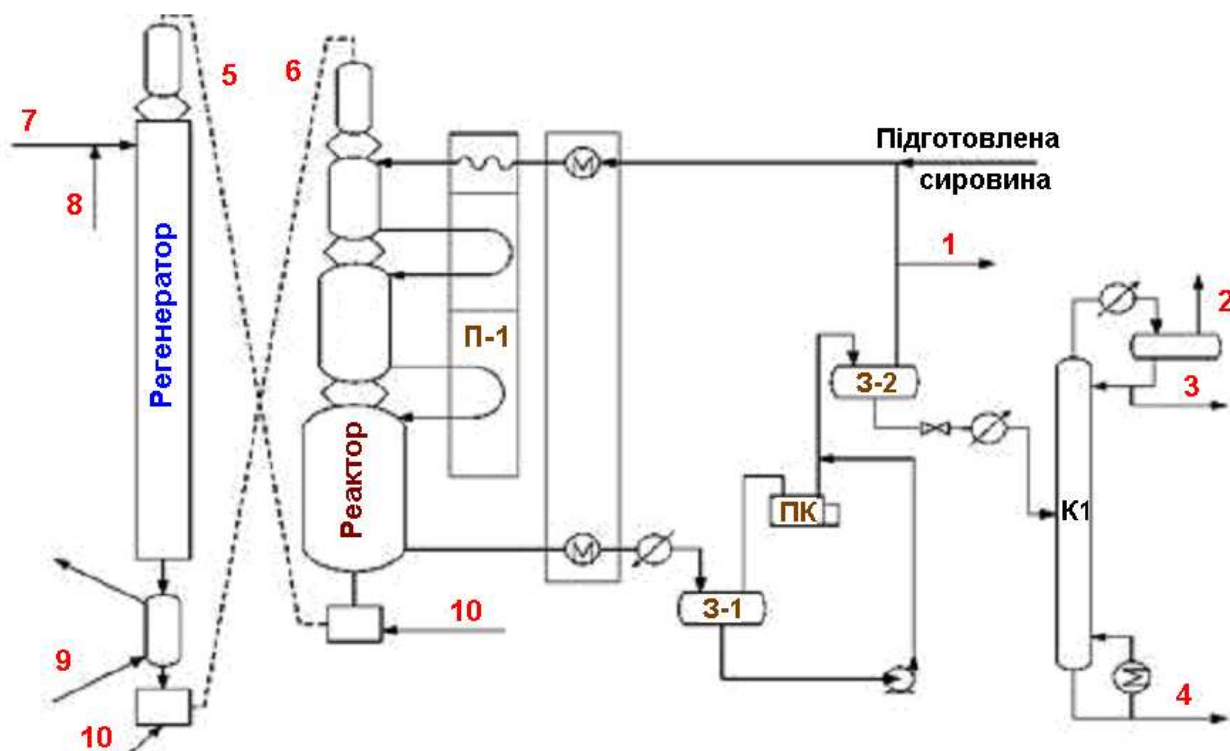


Рис.1.3. Принципова технологічна схема установки каталітичного риформінгу з рухомих шаром каталізатора (з безперервною регенерацією каталізатора)

Реконструкція установок риформінгу і будівництво нових установок з безперервною регенерацією вимагає великих капіталовкладень, тому багато яких НПЗ віддають перевагу частковій реконструкції установок

напіврегенеративного типу в більш сучасні і потужні шляхом підключення до наявних реакторів з нерухомим шаром каталізатора реактора з безперервною регенерацією циркулюючого каталізатора.

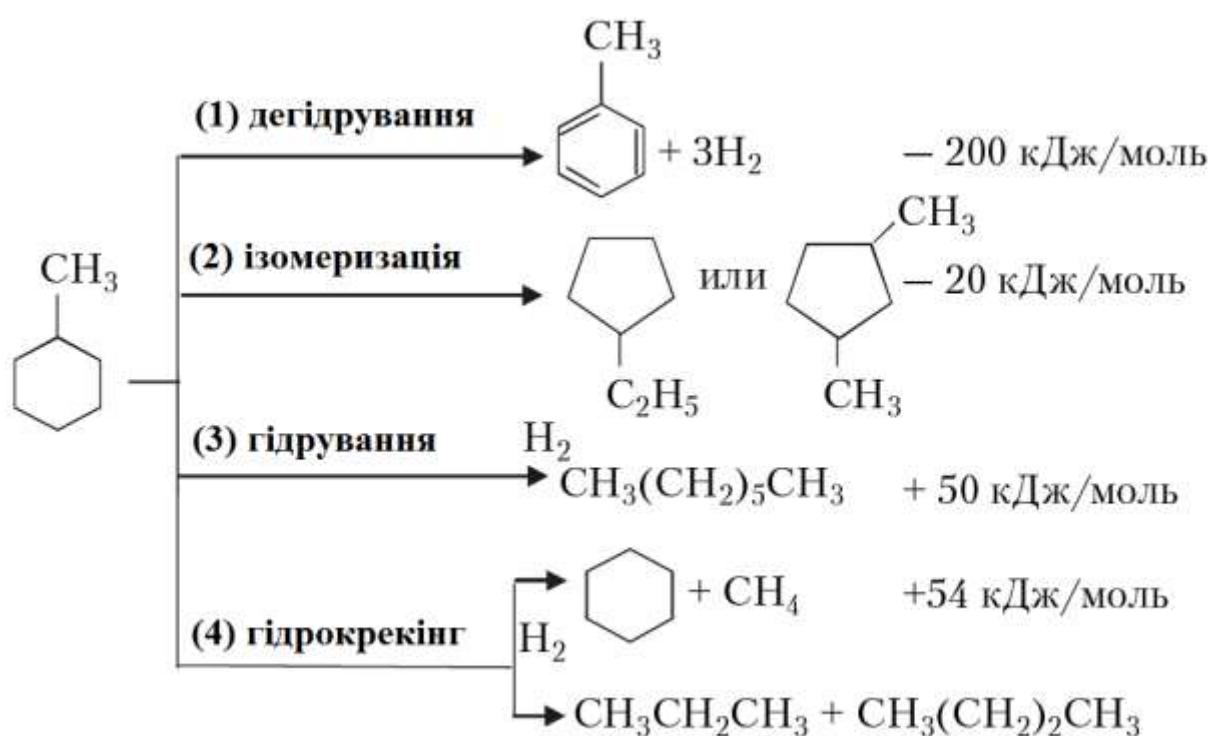
Висновки.

Отже, розглянувши технології процесу каталітичного риформінгу, які проводяться у світі різними фірмами можна зробити висновок, що найбільш ефективною є технологія фірми Axens з напіврегенеративним режимом.

2. ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО РИФОРМІНГУ

2.1 Реакції нафтових вуглеводнів

Нафтові вуглеводні в умовах каталітичного риформінгу піддаються дегідруванню, ізомеризації, гідруванню, гідрокрекінгу. Реакції при риформінгу, наприклад, метилциклогексану можуть бути описані наступною схемою[8]:

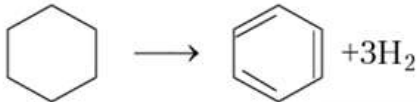
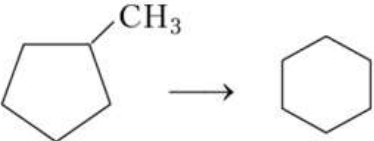
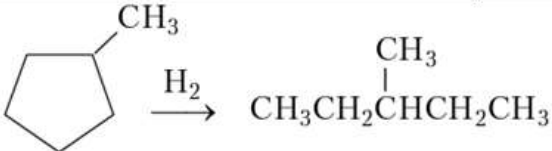


Найбільше значення з них мають реакції дегідрування. Дегідрування нафтенів з утворенням ароматичних вуглеводнів і водню відіграє дуже важливу роль в нафтопереробці. Як видно з таблиці 1.1 [9], в умовах каталітичного риформінгу найбільш легко і швидко відбувається реакція дегідрування шестичленних сполук. Ці реакції ендотермічні приблизно на 22 1 кДж / моль. З підвищенням температури і зниженням тиску рівноважний вихід ароматичних вуглеводнів збільшується. Дегідруванню піддають тільки

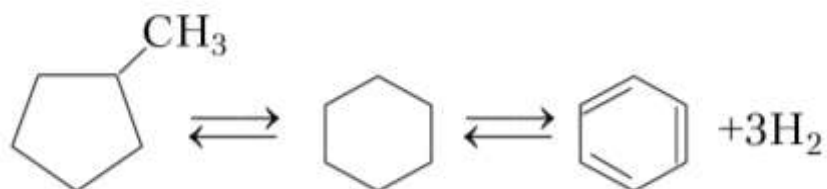
ті шестичленні вуглеводні, які можуть перетворюватися при цьому в ароматичні вуглеводні - циклогексан, метилциклогексан і ін.

Таблиця 2.1

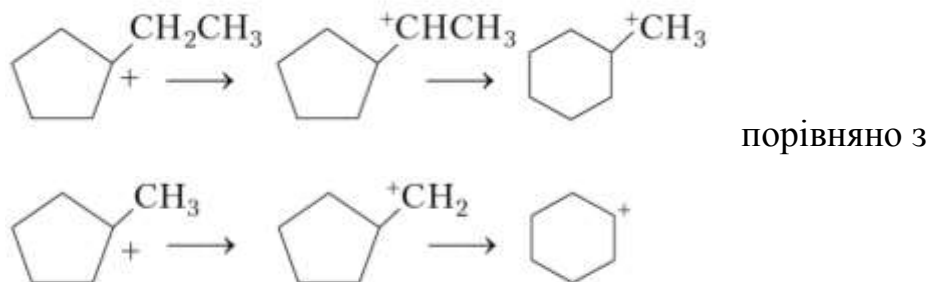
Відносні швидкості і теплові ефекти реакцій каталітичного риформінгу

Тип реакції	Відносна швидкість		ΔH_f , кДж/моль
	C ₆	C ₇	
	100	120	-221
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	10	13	+4,6
	10	13	+15,6
	5	3	+43,9
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2} 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	3	4	+56,4
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2$	1	4	-260

Безпосередньо дегідування п'ятичленних нафтенів до ароматичних вуглеводнів термодинамічно неможливе але, так як при будь-якій температурі вільна енергія відповідного ароматичного вуглеводню більше, ніж п'ятичленного нафтенівого [10]. Ароматизації алкілциклопентанів передуює ізомеризація в циклогексан. Термодинамічно малоймовірна реакція дегідроізомеризації - ізомеризація п'ятичленних нафтенів в шестичленні з подальшим їх гідруванням до ароматичних вуглеводнів.

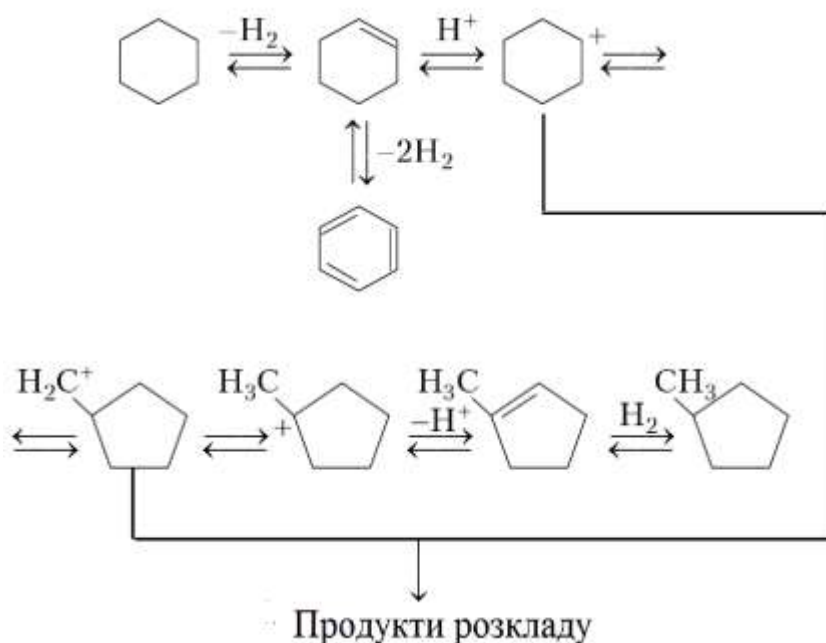


Розрахунки по цій реакції показують, що рівноважна концентрація метилциклопентану при 500 °С дорівнює 95%, а циклогексану - тільки 5% [9]. Однак оскільки циклогексан з великою швидкістю відразу перетворюється в бензол, то рівновага реакції ізомеризації навіть при несприятливій температурі зміщується вправо. Етициклопентан перетворюється в ароматичний вуглеводень легше, ніж метилциклопентан [8]. Це пояснюється меншою ендотермічністю ізомеризації.



(В першому випадку третинний карбкатион ізомеризується у вторинний, а в другому - в первинний). Рівновага реакцій ізомеризації циклогексанів в циклопентан, ендотермічна приблизно на 21 кДж / моль, з підвищенням температури зсувається в бік утворення циклопентану. Важливо відзначити, що зі збільшенням тиску при тій же температурі різко знижуються глибина перетворення циклогексану і вихід бензолу на перетворений циклогексан, вихід же метилциклопентану зростає. Пояснюється це тим, що реакція дегідрування циклогексану відбувається зі значно більшою швидкістю, ніж ізомеризації. Підвищення тиску обмежує термодинамічно можливий вихід бензолу, і загальне перетворення в цьому випадку визначається швидкістю ізомеризації. Вихід бензолу при риформінгу циклогексану визначається не

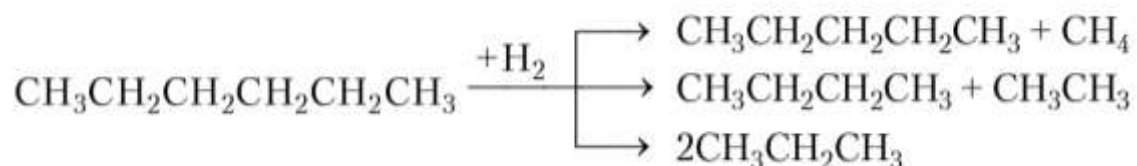
кінетичними, а термодинамічними факторами [11]. Гідрогеноліз циклопарафінів до відповідних парафінів лінійної будови екзотермічен. З підвищенням температури рівновага зсувається в бік утворення циклопарафінів. Підвищення тиску і концентрації водню збільшує термодинамічно можливу глибину гідрогенолізу. Механізм реакцій циклогексану при риформінгу може бути наближено описаний схемою [11]:



Паралельно відбуваються реакції дегідрування, ізомеризації і крекінгу з наступним гідруванням ненасичених вуглеводнів. Реакції гідрування-дегідрування проходять на окисно-відновних активних центрах каталізатора, а карбонійонні - на кислотних. Циклопарафіни з числом вуглецевих атомів в молекулі більше 10 дають в умовах риформінгу значні кількості нафталенів та інших конденсованих ароматичних вуглеводнів.

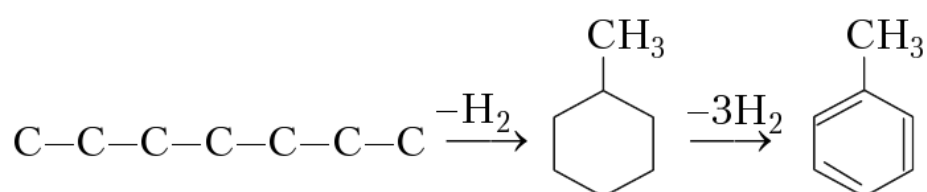
2.2. Реакції парафінових вуглеводнів

Парафінові вуглеводні при риформінгу піддаються ізомеризації, Дегідруванню до олефінів, дегідроциклізації і гідрокрекінгу. Гідрокрекінг дає нижчі парафіни [13]:

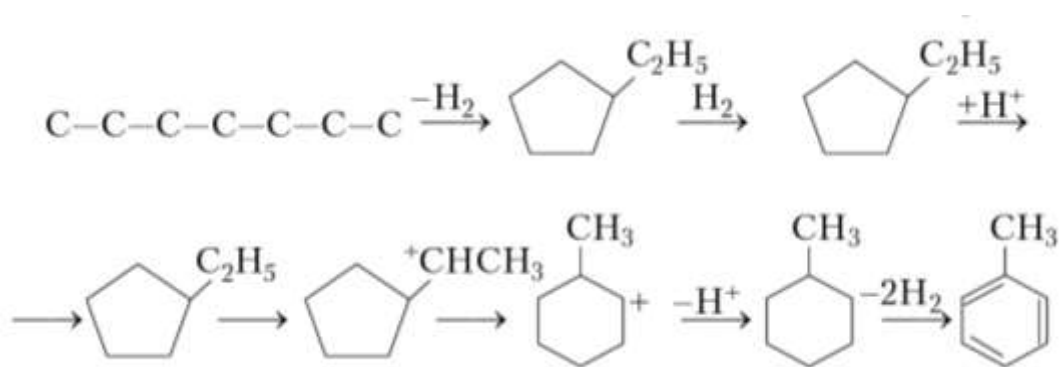


Перш за все, мабуть, відбувається крекінг на кислотних центрах каталізатора, а потім при гідруванні утворюються алкени на окисно-відновних центрах металу. Сумарний тепловий ефект реакції позитивний. Ізомеризація алканів відбувається за карбокатионним механізмом. В умовах процесу риформінгу ізомеризація алканів приводить до утворення розгалужених вуглеводнів, що мають більш високі октанові числа, ніж нормальні вуглеводні. Застосований сьогодні температурний режим при каталітичному риформінгу не сприяє отриманню високооктанового компонента внаслідок перебігу реакцій ізомеризації, оскільки в таких умовах ізомеризації частково піддаються лише вуглеводні C₄ і C₅. Ізомеризація н-алканів C₇-C₈ теоретично повинна забезпечити підвищення октанового числа продукту, але практично при існуючих умовах ця реакція не відбувається. Замість неї зазначені вуглеводні входять у реакції гідрокрекінгу, тому при риформінгу парафінів з підвищенням температури при інших рівних умовах збільшується вихід продуктів гідрокрекінгу і знижується вихід ізомерів вихідного парафіну. Зі збільшенням тиску підвищується вихід продуктів гідрокрекінгу і ізомеризації. При каталітичному риформінгу відбуваються також реакції дегідрування парафінових вуглеводнів до олефінових, що незначно підвищує октанове число риформату, в той же час знижує його стабільність при зберіганні. При температурі, необхідній для перебігу дегідрування парафінів, одночасно йде і циклізація цих вуглеводнів, тому

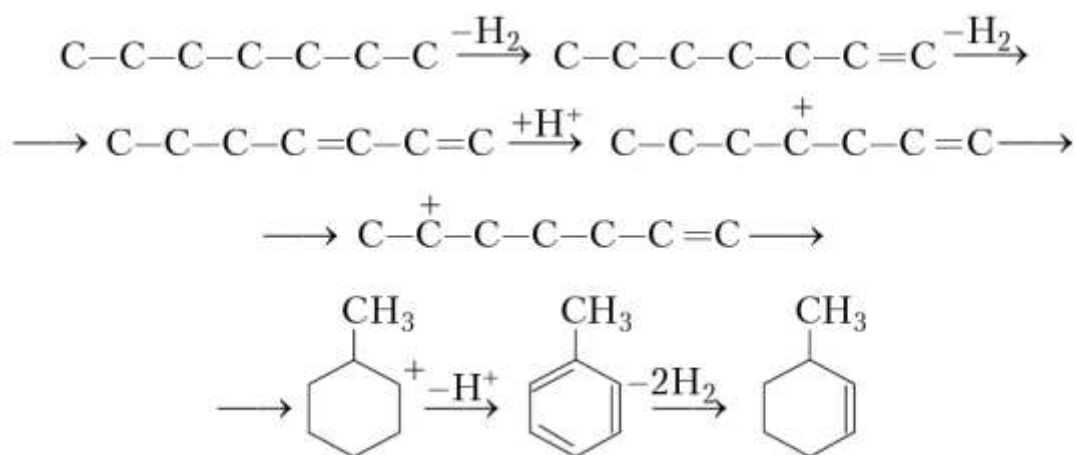
при дегідуванні частина їх спочатку утворює нафтеніві вуглеводні, які потім перетворюються в ароматичні. Дегідроциклізація парафінів з утворенням ароматичних вуглеводнів стала однією з найважливіших реакцій каталітичного риформінгу. Її здійснення поряд з іншими реакціями дозволило перетворювати значну кількість низькооктанових бензинів в ароматичні вуглеводні. Дегідроциклізація парафінів проходить значно важче, ніж ароматизація циклопарафінів. Як видно з таблиці 1.1, найбільш повільною з реакцій ароматизації є дегідроциклізація парафінів, швидкість якої на два порядки нижче і лімітується найбільш повільною стадією циклізації. Ця реакція проходить з поглинанням 260 кДж / моль тепла. З підвищенням температури константа рівноваги при дегідроциклізації збільшується в більшому ступені, ніж при дегідуванні нафтенів, оскільки Тепловий першої реакції приблизно на 39 кДж / моль більше. З підвищенням тиску термодинамічно можливий вихід ароматичних вуглеводнів при дегідроциклізації парафінів знижується в більшому ступені, ніж при дегідуванні циклогексанів. Механізм ароматизації парафінів значно менш ясний, ніж механізм ароматизації циклопарафінів, при цьому можливі наступні шляхи ароматизації [11]: 1 Циклізація у відповідний циклогексан на металевому активному центрі з подальшим дегідуванням:



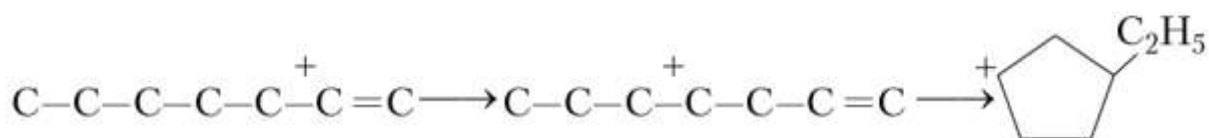
2. Циклізація у відповідний циклопентан на металевому активному центрі з подальшим перетворенням алкілциклопентану на металевих і кислотних центрах:



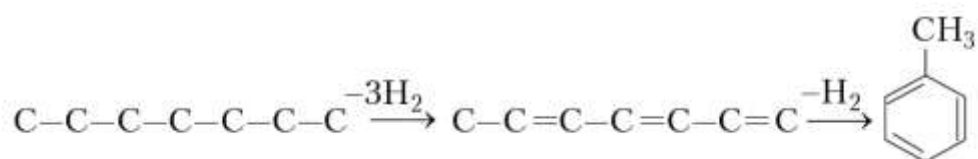
3. Дегідування, утворення алкенільних карбонійонів, циклізація його і подальше дегідування циклоолефіну:



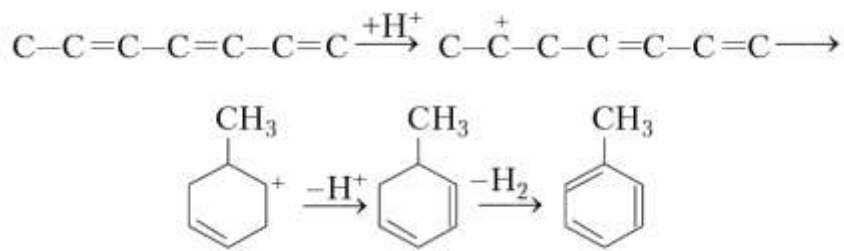
або



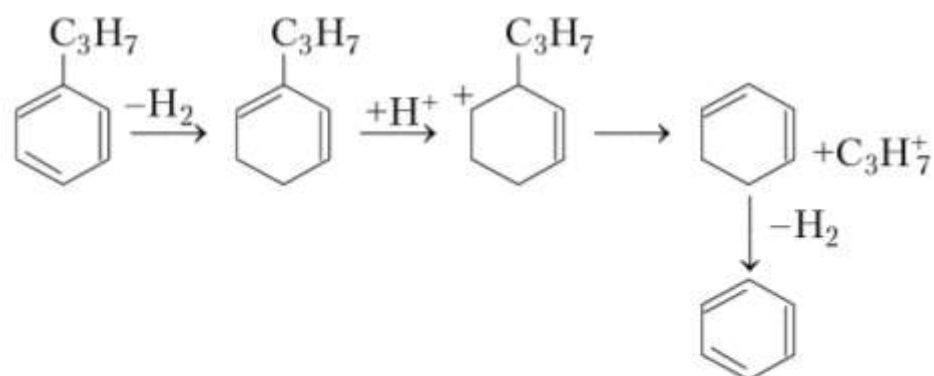
4 Дегідування до трієна з подальшою циклізацією на металевому або кислотному центрі:



або



Ароматичні вуглеводні утворюються не тільки з нормальних парафінових вуглеводнів, а й з парафінових вуглеводнів ізобудови, причому також із сполук з числом вуглецевих атомів в основному ланцюзі менш шести (наприклад, з 2,2,4-триметилпентану). Для пояснення механізму такої реакції було висловлено припущення, що спочатку утворюється п'ятичленний нафтеневий вуглеводень, який потім ізомеризується в шестичленний і дегідрується в ароматичний. При збільшенні молекулярної маси парафінових вуглеводнів реакція дегідроциклізації відбувається легше. Парафінові вуглеводні з числом вуглецевих атомів більше 10 дають при риформінгу значні виходи нафталіну. Ароматичні вуглеводні утворюються не тільки з нормальних парафінових вуглеводнів, а й з парафінових вуглеводнів ізобудови, причому також із сполук з числом вуглецевих атомів в основному ланцюзі менш шести (наприклад, з 2,2,4-триметилпентану). Ксилоли піддаються головним чином ізомеризації, яка, мабуть, відбувається по карбокатион механізму і дає рівноважну суміш о-, м- і п-ізомерів, а також етилбензолу. Деалкилювання метилбензол на кислотних активних центрах ускладнено внаслідок великої ендотермічності, мабуть, відбувається на активних центрах гідрування-дегідрування. Алкілбензоли, що містять в алкільного ланцюга три атома вуглецю і більш, можуть піддаватися деалкілюванню і на кислотних активних центрах [11]:



Таким чином, основною реакцією, що відбувається найбільш повно і вибірково при каталітичному риформінгу, є дегідргенізація шестичленних нафтенів. Другою важливою реакцією ароматизації є дегідроциклізація парафінових вуглеводнів. При підвищенні температури і зниженні тиску збільшується термодинамічно можлива глибина дегідрування і дегідроциклізації, проте висока температура промислового процесу каталітичного риформінгу (480-540 ° С) викликає неминучі в цих умовах реакції крекінгу. Утворені осколки молекул можуть насичуватися воднем, що виділяється в результаті основних реакцій дегідрування, або вступати в реакції ущільнення. Зміна реакцій ущільнення, які швидко дезактивують каталізатор, можливо за умови високого парціального тиску водню, що утворюється при основних реакціях. Застосування циркуляції водню під тиском на пропромислових установках каталітичного риформінгу дозволило значно збільшити тривалість безперервної роботи каталізатора, а також підвищити пропускну здатність установок. Однак на основні реакції дегідрування підвищений тиск впливає гальмуючим чином, оскільки зрушує рівновагу в бік збільшення концентрації вихідного продукту. Як видно, співвідношення між реакціями встановлюється в залежності від термодинамічних і кінетичних факторів, тому співвідношення виходів

ароматичних вуглеводнів, продуктів ізомеризації і розпаду залежить від властивостей каталізатора та умов проведення реакції.

2.3. Температурний режим процесу

Основні реакції риформінгу (дегідрогенізація і дегідроциклізація) є високотемпературними і ендотермічними, тому для забезпечення заданої якості риформату температура промислового процесу риформінгу підтримується на рівні не менше 470 °С [10]. За даними експлуатації промислових установок риформінгу, для яких використовується різна сировина, каталізатори і режими роботи, ефективна енергія активації реакції ароматизації становить 22 -38 ккал / моль (для сировини з високим вмістом циклопарафінів ефективна енергія активації реакції ароматизації нижче), а газоутворення - на 1 5 ккал / моль вище. Значне підвищення температури процесу збільшує вихід газоподібних продуктів гідрокрекінгу в дещо більшою мірою, ніж вихід ароматичних вуглеводнів, і сприяє утворенню коксу на поверхні каталізатора. У зв'язку з цим в процесі риформінгу температура вище 540 °С не рекомендується і не застосовується [13]. Зазвичай початкова температура на вході в реактор установки лежить в межах 480-500 ° С і лише при роботі в жорстких умовах становить 510 °С. У міру закоксування і втрати активності каталізатора температуру на вході в реактори поступово підвищують, підтримуючи стабільну якість каталізату, причому середнє значення швидкості підйому температури за міжрегенераційний цикл становить 0,5-2,0 °С в місяць. Максимальна температура нагріву сировини на вході в останній реактор установок становить 535 °С. З підвищенням температури в процесі каталітичного риформінгу за інших рівних умов зменшуються вихід стабільного каталізату і вміст водню в циркулюючому воденьвмісному газі, підвищуються вміст ароматичних вуглеводнів в каталізаті і його октанове число, а також відкладення коксу на каталізаторі. Крім того, зростає вихід легших

вуглеводнів - пропану, бутану і ізобутану. На більшості установок каталітичного риформінгу підтримується практично однакова температура входу газо-сировинної суміші в реактори за допомогою проміжного підігріву. Однак в ряді патентів ароматизацію парафінових вуглеводнів в останньому реакторі рекомендується проводити при температурі входу сировини в реактор на 30-40 °С вище, ніж дегідрування нафтенів. На думку авторів [12, 13], найбільш ефективний режим зі зростанням температури по реакторів. Низькі температура і кратність циркуляції воденьвмісного газу в головних реакторах сприяють зменшенню ролі побічних реакцій гідрокрекінгу алканів і нафтенів і підвищенню селективності їх ароматизації.

Зниження температури в головних реакторах дозволяє також зменшити відношення циркулюючий воденьвмісний газ: сировина без скорочення тривалості роботи установки між регенерації каталізатора. Підтримувана в останніх реакторах більш висока температура сприяє, на думку авторів [14], підвищення селективності дегідроциклізації алканів. Однак через високу температуру в останніх реакторах знижується термін служби каталізатора, для збереження його активності необхідно тримати порівняно високу кратність подачі воденьвмісного газу. Таким чином, оптимальну температуру каталітичного риформінгу слід підбирати з урахуванням інших параметрів процесу, звертаючи увагу, перш за все, на якість сировини, каталізатора і цільових продуктів.

2.4. Розподіл об'єму каталізатора за реакторами

У першому по ходу руху сировини реакторі в основному відбувається ендотермічна реакція ароматизації, що перебігає з найбільшою швидкістю, а роль реакцій гідрокрекінгу невелика. В останньому ж реакторі частка реакцій ароматизації невелика і в основному відбуваються екзотермічні реакції гідрокрекінгу. У зв'язку з цим при однаковому завантаженні каталізатора щодо реакторів перепад температури між входом в реактор і виходом з нього

найбільший в першому по ходу сировини реакторі і найменший - в останньому. Високий температурний перепад в головних реакторах риформінгу можна знизити, якщо обмежити глибину реакцій ароматизації, що відбуваються в них. Цього можна досягти при заданому температурному режимі тільки зменшенням часу контакту сировини з каталізатором, тобто зниженням об'єму завантаження каталізатора в них. У зв'язку з цим на промислових установках риформінгу головний реактор містить найменший об'єм каталізатора, а хвостовий - найбільший. Для трьохреакторного блоку розподіл об'єму каталізатора становить від 1: 2: 4 до 1: 3: 7 (в залежності від хімічного складу сировини і цільового призначення процесу), а для чотириреакторного - воно може бути, наприклад, 1: 1, 5: 2, 5: 5 [11]. На підставі даних щодо зміни хімічного складу і температури по висоті шару каталізатора в реакторі автори в роботі [15] зробили висновок про те, що кількість каталізатора в перших реакторах повинно бути таким, щоб температура знижувалася до значення, при якому припиняються реакції дегідрування нафтонових вуглеводнів. Кількість каталізатора в останньому реакторі має бути таким, при якому встановлювалося б необхідне співвідношення між концентрацією ароматичних вуглеводнів в каталізаті і продуктивністю установки. Четвертий реактор найбільш вигідно застосовувати на високопродуктивних установках, оскільки в цьому випадку в останній реактор доводиться завантажувати велику кількість каталізатора.

2.5. Склад і характеристики каталізаторів риформінгу

Каталізатори риформінгу зазвичай складаються з платини і металевих промоторів, нанесених на хлоровану основу - оксид алюмінію. Такі каталізатори мають дві функції: кислотну і гідруютьчу-дегідруючу. Кислотну функцію має носій каталізатора - оксид алюмінію. Кислотними властивостями каталізатора визначається його крекуюча і ізомеризуюча активність. Платиновий компонент каталізатора прискорює реакції

гідрування і дегідрування і, отже, сприяє утворенню ароматичних вуглеводнів і безперервному гідруванню проміжних продуктів, що сприяють коксоутворенню. Властивості каталізаторів риформінгу визначаються структурою і хімічною природою носія, розподілом металевих компонентів, типом металевого промотора і їх взаємодією між собою. Галоген є необхідною складовою частиною каталізаторів риформінгу, який вводиться з метою посилення та регулювання кислотної функції носія. Як кислотного промотора в бі- і поліметалічних каталізаторах широко використовується хлор, який стабілізує високу ступінь диспергування платини за рахунок утворення комплексів з платиною і оксидом алюмінію. Перевагою хлорованих каталізаторів є можливість регулювання вмісту хлору в каталізаторах, а отже, і рівня їх кислотності, безпосередньо в умовах експлуатації. До основних експлуатаційних характеристик каталізаторів риформінгу слід віднести активність, селективність і стабільність. Активність каталізатора визначає необхідну глибину перетворення сировини при заданих об'ємних швидкостях пропускання його через каталізатор. Вимоги максимальної селективності стосовно каталізатору риформінгу зводяться до забезпечення найбільших виходів рідких продуктів і водню. Це означає, що з максимальною глибиною повинні проходити реакції ароматизації і мінімальною повинна бути активність каталізатора в реакціях гідрокрекінгу і гідрогенолізу. Стабільність каталізатора характеризується здатністю зберігати первинну активність і селективність в часі. Не менш значущою експлуатаційною характеристикою каталізаторів є і механічна міцність, яка виражається стійкістю до роздавлювання і стирання. Важливим показником також є хороша придатність до регенерації каталізатора, тобто здатність каталізатора відновлювати свої первинні властивості після проведення окисної регенерації.

2.6. Термодинамічний аналіз реакцій риформінгу гептану та гексану

У таблиці 2.2 показаної термодинамічні дані для декількох реакцій, що відбуваються при 500°, звичайна температура для процесу риформінгу лігроїну, і розраховано K_p [16].

На рис. 2.1 показані зміни стандартної вільної енергії в реакціях із вуглеводнями із шістьма атомами вуглецю залежно від температури.

Таблиця 2.2

Термодинамічні дані для деяких реакцій, що відбуваються при риформінгу бензино-лігроїнової фракції при 500°C [16]

Реакція		K_p	ΔH_g (кал/моль)
A	Метилциклопентан \leftrightarrow Циклогексан	$8,6 \cdot 10^{-2}$	-3800
B	Н-Гексан \leftrightarrow Циклогексан + H_2	$1,3 \cdot 10^{-1}$	10800
C	Н-Гексан \leftrightarrow 1-Гексен + H_2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	31000
D	н-Гексан \rightarrow 1-бутен + етан;	$1,36 \cdot 10^2$	18650
E	Циклогексан \leftrightarrow Бензол + $3H_2$	$6,0 \cdot 10^5$	52800
F	Н-Гексан \leftrightarrow 2-Метилпентан	1,1	-1400
G	Метилциклогексан \leftrightarrow Толуол + $3H_2$	$2,0 \cdot 10^6$	51500
H	Н-Гексан \leftrightarrow Бензол + $4H_2$	$7,8 \cdot 10^4$	63600
I	Метилциклопентан \leftrightarrow Бензол + $3H_2$	$5,2 \cdot 10^4$	49000
J	Н-Гептан + $H_2 \leftrightarrow$ Бутан + пропан	$3,1 \cdot 10^3$	-12300
K	Н-Гептан + $H_2 \leftrightarrow$ н-гексан + метан	$1,2 \cdot 10^4$	-14800

Розглядаючи дані представлені на рис.2.1 і в таблиці 2.2, можна зробити наступні висновки:

Реакція *A* є ізомеризацією, у якої низька можливість до перебігу, тому що ΔG° є позитивним, і в K_p має мале значення, 8.6×10^{-2} .

Оскільки реакція є екзотермічною, зменшується можливість до перебігу зі зростанням температури, але нахил зміни K_p є малими через низьке значення ΔH_R . Інші реакції ізомеризацій вуглеводнів поведуться подібним чином, як ізомеризація н-гексану, показана як реакція *F*.

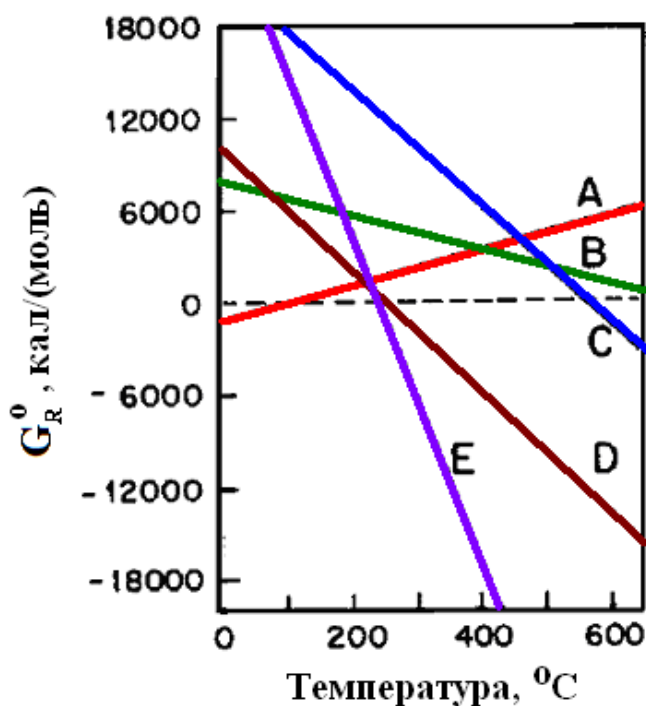


Рис. 2.1 Зміна стандартної вільної енергії (G_R^0) для декількох реакцій вуглеводнів с шістьома атомами вуглецю залежно від температури.:

A- метициклопентан \rightarrow циклогексан; B - н-гексан \rightarrow циклогексан + H_2 ;

C- н-гексан \rightarrow н-гексен + H_2 ; D - н-гексан \rightarrow 1-бутен + етан;

E - , циклогексан \rightarrow бензол + $3H_2$.

У більшості парафінових ізомеризацій є значення K_p близьке 1, означаючи подібну кількість *n*- і ізопарафінів у рівновазі, і малу екзотермічність. Оскільки число молів не змінюється, загальний тиск не має ніякого впливу на рівноважний склад.

Реакція **B** є дегідроциклізацією з низькою можливістю до перебігу ($\Delta G^\circ = 0$, $K_p(500^\circ) = 1.3 \times 10^{-1}$), и реакція є ендотермічною; одержаний циклогексан легко дегідрується в бензол за реакцією **E** ($K_p = 6 \times 10^5$), і в рівновазі сприяє збільшенню температури (ендотермічна реакція).

Рівновазі не сприяє збільшення водню і загального тиску. Збільшення молекулярної маси алкілциклогексану збільшує свою можливість до перебігу при дегідруванні в ароматичну сполуку, як може бути замічено при порівнянні реакцій **E** і **G**.

Реакції **B**, **E** і **H** показують, що, хоча при дегідроциклізації *n*-гексану в циклогексан є низька можливість до перебігу, більша можливість до перебігу дегідрогенізації циклогексану в бензол робить дегідроциклізацію *n*-гексану в бензол дуже здійсненою.

Реакція **I** - це дегідроізомеризація алкілциклопентану. Кільце з п'ятьома вуглецьми ізомеризується в кільце із шістьома вуглецьми (реакція **A**), що потім дегідрується в ароматичне кільце (реакція **E**).

Через низьку можливість до перебігу виконання реакції **A**, дегідроізомеризація метилциклопентану (**I**) менш здійсненна, ніж дегідрогенізація циклогексану.

Реакція **C** є дегідрогенізацією парафіну, з низької термодинамічною можливістю до перебігу, що збільшується зі збільшенням температури, тому що реакція є ендотермічною.

Як показано на рис. 2.1 для етану, при певній температурі є інверсія парафінової рівноваги гідрування-дегідрогенізації. У випадку *n*-гексану дегідрогенізація сприятлива при температурах вище 560° , тоді як при більш низьких температурах гідрування 1-гексену більш здійсненне.

Оскільки число молів збільшується з утворенням водню, перетворення *n*-гексану в рівновазі зменшується зі збільшенням загального і тиску водню.

Реакція *J* є крекінгом парафіну з одержання олефіну і парафіну; ця реакція є ендотермічною і має велику можливість до перебігу при високих температурах. Якщо утворений олефін гідрувати, то одержують тільки парафіни при гідрокрекінгу. Гідрування олефіну має велику можливість до перебігу і є екзотермічною реакцією; із цієї причини, гідрокрекінг є дуже здійсненним і екзотермічним, як показано для *n*-гептану в реакції *J*. Гідрогеноліз (руйнування С-С з одержанням метану) термодинамічно поводитьсья подібно гідрокрекінгу

Значення вільної енергії Гіббса для утворення відповідних сполук при різних температурах взято з [16]

Висновки

Отже, виходячи з цих даних мною вибрано промотований ренієм алюмоплатиновий каталізатор.

Основні параметри процесу:

температура в зонах реакції, °С	470 - 530
тиск на виході з останнього реактора при формінгу, Мпа (надлишковий). -	1, 9-2,0
об'ємна швидкість подачі сировини, год ⁻¹	1,1 ÷ 1,5
кратність циркуляції ВСТ, м ³ /м ³ сировини	900 ÷ 1300
мольне співвідношення водень/вуглеводень	не менш 4

3. РОЗРАХУНОК ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПРОЦЕСУ РИФОРМІНГУ ТА ВИБІР РЕАКТОРА

3.1. Опис технологічної схеми виробництва

Типова установка каталітичного риформінгу складається з наступних блоків [1-9, 11]: попередня гідроочищення сировини, реакторний блок риформінгу, сепарація парогазової фази від рідкої, стабілізація бензину (рис.3.1. Сировина проходить попереднє гідроочищення, і потім направляється в секцію риформінгу, де змішується з циркулюючим воденьвмісним газом (ВВГ). Потім, пройшовши підігрів в секції печі, направляється в реактор першої ступені Р-1. Число реакторів складає 3, яким відповідає число секцій багатоканальної печі для міжступінчатого підігріву реакційної суміші. На виході з останнього реактора суміш охолоджується, після чого проводиться сепарація ВВГ. Потік ВВГ розділяється: велика частина надходить на прийом компресора, а надлишок ВВГ, що утворюється в процесі, виводиться з блоку риформінгу на блок попереднього гідроочищення бензину.

Схема установки каталітичного риформінгу полурегенеративного типу. Нестабільний каталізатор, виведений з сепаратора надходить в стабілізаційну колону. Головна фракція стабілізації після конденсації і охолодження направляється в приймач для флегми, звідки частково використовується для зрошення колони, а надлишок виводиться з установки. Стабільний каталізатор (рифформат) далі надходить в товарний парк як компонент для приготування бензинів.

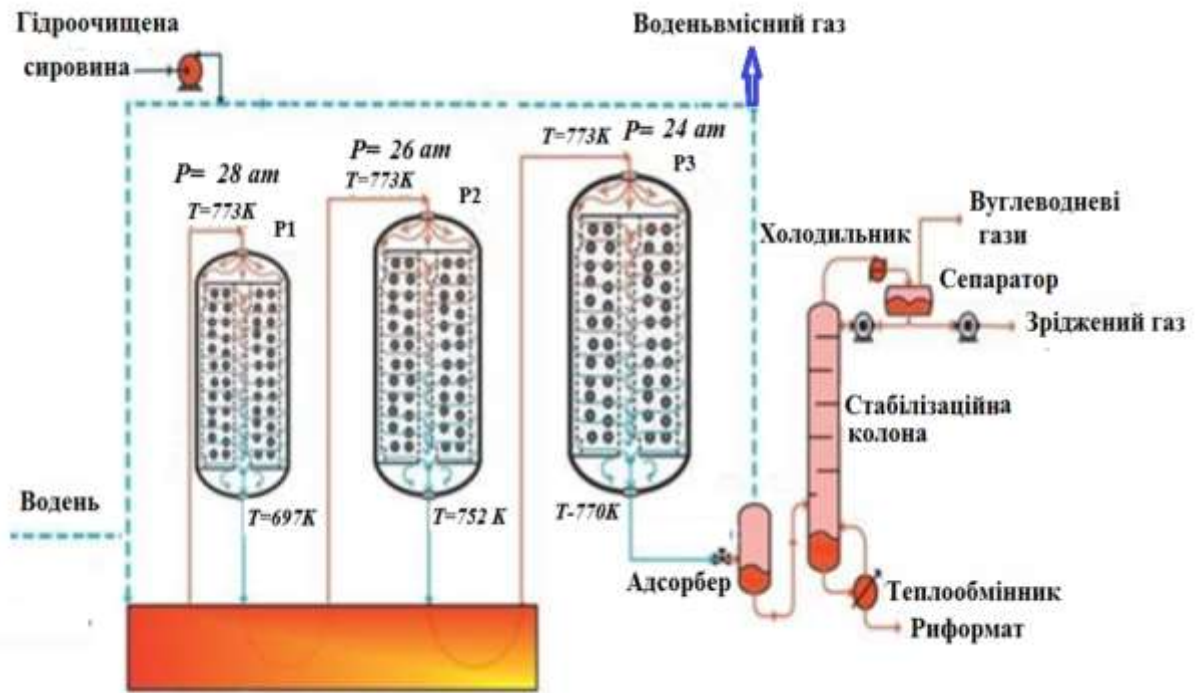


Рис.3.1. Технологічна схема установки риформінгу.

Реакційна секція установки риформінгу на платиновому каталізаторі (платформінга) працює наступним чином . Сировина разом з воденьвмісним циркулюючим газом, що попередньо нагріта в теплообмінниках і печі), поступає в перший реактор (6) P1, де температура знижується внаслідок поглинання тепла, в процесі реакції. У другому змійовику печі газосировинний потік, що виходить з цього реактора, нагрівають і направляють послідовно у другий реактор P2, в третій змійовик печі і в третій реактор P3. З останнього реактора продукти реакції подають через теплообмінники і конденсаційно-холодильне обладнання в газовий сепаратор, звідки частина газів повертають в систему для підтримки циркуляції, надлишок) скидають у газовідвідну мережу, а рідкі продукти направляють на установку стабілізації .

3.2. Технологічні розрахунки

3.2.1. Вихідні дані і визначення

Розрахувати реакційний блок установки каталітичного риформінгу бензину (склад якого наведено в табл. 3. 1) над нерухомим шаром алюмоплатинового каталізатора.

Продуктивність реакційного блоку по сировині 200000 т в рік.

Риформинг бензинових фракцій проводять в інтервалі температур 740-810 К [17] У міру відпрацювання каталізатора температуру підвищують до 800-810 К. Прийємо в розрахунку температуру подачі сировини і циркулюючого газу в перший реактор $T_{\text{вихід1}} = 773 \text{ К}$.

У промислових реакторах об'ємна швидкість подачі сировини дорівнює $1 \div 3 \text{ ч}^{-1}$ [18-22]

У розрахунку використовуємо числове значення об'ємної швидкості подачі сировини $v_0 = 2,0 \text{ год}^{-1}$.

Циркуляцію воденьвмісного газу підтримують в інтервалі $900 \div 1850 \text{ м}^3$ (при нормальних умовах) на 1 м^3 сировини [23]

Таблиця 3.1

Вихідні дані по сировині	
Показник	Значення
Відносна густина, г/см ³	0,725
Фракційний склад, %:	
н.к.	358
10	367
50	401
90	441
к.к	453
Вуглеводневий склад, % мас .:	

ароматичні	11
нафтові	47
парафінові	42

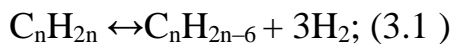
Прийmemo в розрахунку кратність циркуляції газу за даними виробництва $n^r = 1200 \text{ м}^3 / \text{м}^3$. [18].

Вміст водню в воденьвмісному газі досягає $85 \div 93 \text{ об'ємн.}\%$ [24]

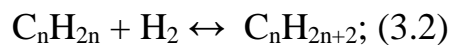
3.2.2. Розрахунок складу живлення реактора і кількості кожного компонента в циркулюючому газі

Над платиновим каталізатором при риформінгу відбуваються наступні реакції:

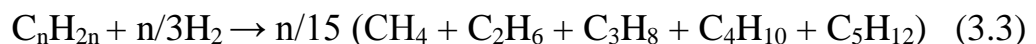
- перетворення нафтових вуглеводнів в ароматичні:



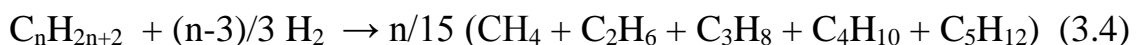
- перетворення нафтових вуглеводнів в парафінові:



- гідрокрекінг нафтових вуглеводнів:



- гідрокрекінг парафінових вуглеводнів:



де n - вуглецеве число (число вуглецевих атомів в молекулі вуглеводню).

Для зазначених реакцій можна записати чотири диференціальних рівнянь, що описують зменшення кількості вуглеводнів в результаті хімічних перетворень:

$$-dN_H/dv_R = k_1 p_H - (k_1/k_{p1}) p_A p^3_{H_2}; \quad (3.5)$$

$$-dN_H/dv_R = k_2 p_H p_{H_2} - (k_2/k_{p2}) p_{II}; \quad (3.6)$$

$$-dN_H/dv_R = k_3 p_H / \pi; \quad (3.7)$$

$$-dN_{II}/dv_R = k_4 p_{II} / \pi; \quad (3.8)$$

де N_H , N_{II} - частка нафтових і парафінових вуглеводнів в живленні, підданих хімічному перетворенню, кмоль / кмоль;

v_R - величина, зворотна об'ємній швидкості живлення, кг каталізатора / (кмоль / год) сировини;

k_1 - константа швидкості реакції, яка визначається з графіка (рис. 3.2) [25], кмоль / (год • Па • кг каталізатора);

p_H , p_A , p_{II} , p_{H_2} - парціальний тиск нафтових, ароматичних, парафінових вуглеводнів і водню, Па;

k_{p1} - константа хімічної рівноваги, Па³;

k_2 - константа швидкості реакції, яка визначається з графіка (рис. 3.3) [25], кмоль / (год • Па² • кг каталізатора);

k_{p2} - константа хімічної рівноваги, Па⁻¹;

k_3 , k_4 - константи швидкості реакції, які визначаються з графіка (рис. 3.4) [25], кмоль / (год • кг каталізатора).

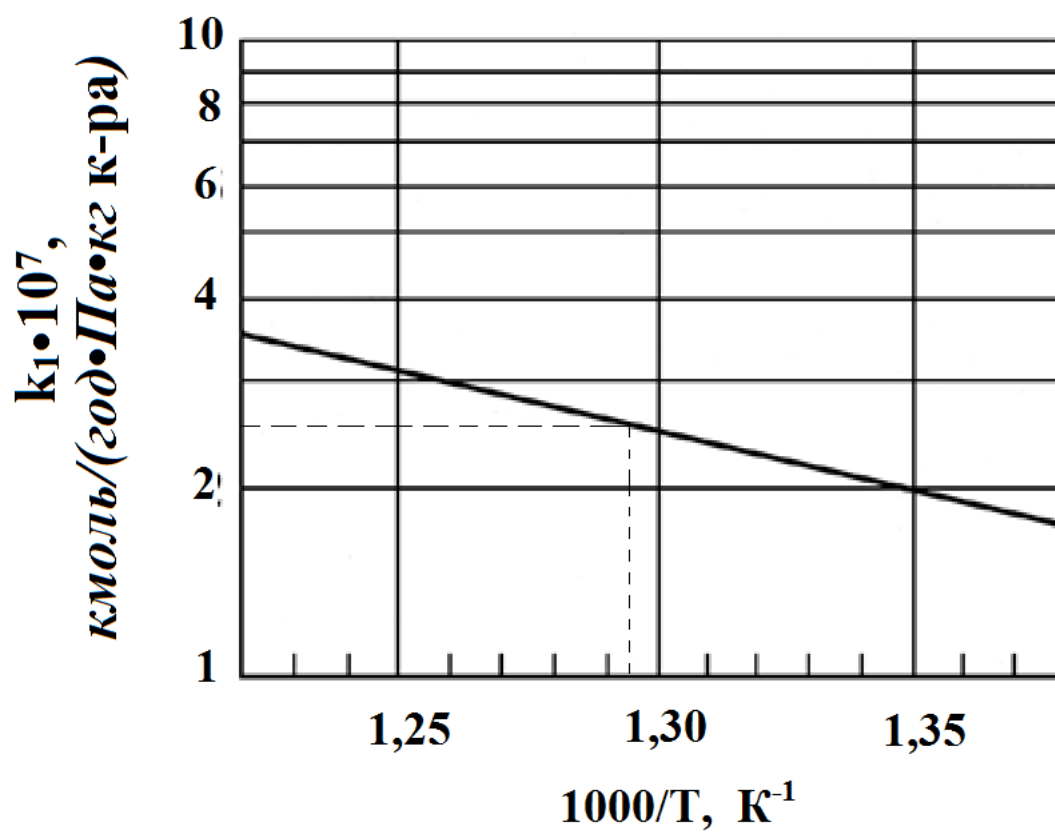


Рис. 3.2. Графік для визначення константи k_1

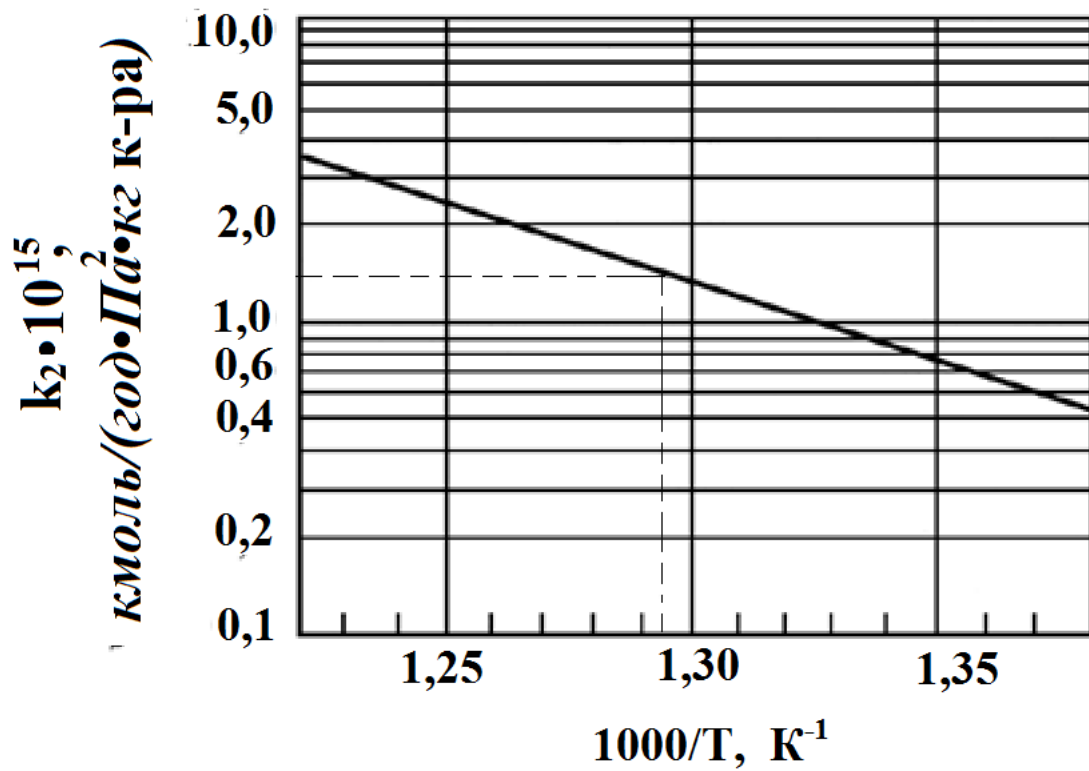


Рис. 3.3 . Графік для визначення константи k_2

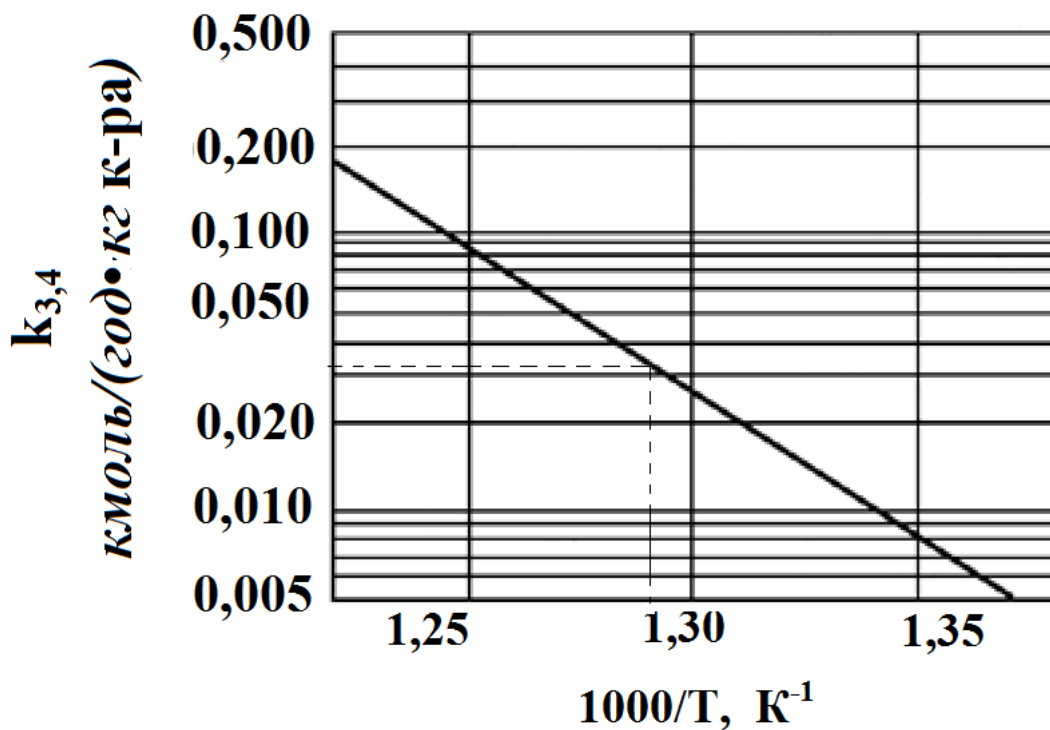


Рис. 3.4. Графік для визначення констант k_3 і k_4

Константи хімічної рівноваги розраховуються за рівняннями:

$$k_{p1} = 9,81^3 \times 10^{12} e^{46,15 - 25600/T} \quad (3.9)$$

$$k_{p2} = 9,81^{-1} \times 10^{12} e^{4450/T - 7,12} \quad (3.10)$$

де T - температура в реакторі, К.

Для зменшення коксових відкладень риформінг здійснюють при надлишку водню. З цією метою в блоці циркулює воденьвмісний газ.

Основні реакції риформінгу (1) і (3), (4) супроводжуються значним збільшенням об'єму, тому процес відбувається під підвищеним тиском в інтервалі $(2 \div 4) \times 10^6 \text{ Па}$ ([27])

Прийmemo тиск на початку процесу (в першому реакторі блоку) $p_H = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$ (28 ат).

Склад циркулюючого газу наведено в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Склад циркулюючого газу [27]

Компонент	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Вміст, % об.	86	4	5	3	1	1

У рівняннях (3.5) - (3.8) зменшення кількості вуглеводнів в живленні в результаті хімічних перетворень виражено в мольних частках, а склад живлення задано в масових частках. Для перерахунку складу живлення скористаємося формулою

$$M_C y_i = M_i y'_i, \quad (3.11)$$

де M_C - середня молекулярна маса сировини; M_i - середня молекулярна маса i -го компонента (фракції) сировини; y_i - вміст i -го компонента в живленні в масових частках; y'_i - те ж в мольних частках.

Середню молекулярну масу сировини розрахуємо за формулою

$$M_C = 0,4 \cdot T_{50} - 45, \quad (3.12)$$

де T_{50} - температура википання 50% бензину, К. При температурі $T_{50} = 401\text{K}$ (див. таблицю 3. 1), середня молекулярна маса сировини дорівнює:

$$M_C = 0,4 \cdot T_{50} - 45 = 0,4 \cdot 401 - 45 = 115,4 \quad (3.13)$$

Середні молекулярні маси ароматичних, нафтоених і парафінових вуглеводнів живлення можна розрахувати, виходячи з умови, що число атомів n вуглецю в них буде одне і те ж. Формули для розрахунку молекулярних мас вуглеводнів живлення дані в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Молекулярна маса вуглеводнів живлення реактора

Вуглеводні (компоненти)	Формула вуглеводню	Формула для розрахунку молекулярної маси за вуглецевим числом
Ароматичні	C_nH_{2n-6}	$M_A = 12n + 1 \cdot (2n - 6) = 14n - 6$
Нафтоєні	C_nH_{2n}	$M_H = 12n + 1 \cdot 2n = 14n$
Парафінові	C_nH_{2n+2}	$M_{II} = 12n + 1 \cdot (2n + 2) = 14n + 2$

Для того щоб розрахувати вуглецеве число n використовуємо формулу

$$M_C = 1/(y_A/M_A + y_H/M_H + y_{II}/M_{II}), \quad (3.14)$$

де y_A , y_H , y_{II} - вміст ароматичних, нафтоених і парафінових вуглеводнів в живленні (див. таблицю 3.1), мас. частки; M_A , M_H , M_{II} - середні молекулярні маси вуглеводнів (див. Таблицю 3.3).

Формулу для підрахунку величини M_C (див. рівн. 3.13) запишемо так:

$$M_C = 1/[y_A/(14n - 6) + y_H/14n + y_{II}/(14n + 2)]. \quad (3.15)$$

Після перетворень отримаємо кубічне рівняння:

$$n^3 - \frac{1}{14}(M_C + 4) \times n^2 - \frac{1}{98}\{6 + (y_A - 2y_H - 3y_{II}) \times M_C\} \times n + \frac{3}{686}y_H M_C = 0 \quad (3.16)$$

Після підстановки значень y_A , y_H , y_{II} і $M_C=115$, (див. табл.3.1) виходить рівняння:

$$n^3 - \frac{1}{14}(115,4 + 4) \times n^2 - \frac{1}{98}\{6 + (0,11 - 2 \times 0,47 - 3 \times 0,42) \times 115,4\} \times n + \frac{3}{686} \times 0,47 \times 115,4 = 0 \quad (3.17)$$

$$n^3 - 8,529n^2 + 2,340n + 0,237 = 0. \quad (3.18)$$

Рішення цього рівняння (3.18) дає величину $n = 8,24$.

Числові значення молекулярних мас вуглеводнів (табл.3.3):

$$M_A = 14n - 6 = 14 \cdot 8,24 - 6 = 109,4; \quad (3.19)$$

$$M_H = 14n = 14 \cdot 8,24 = 115,4; \quad (3.20)$$

$$M_{II} = 14n + 2 = 14 \cdot 8,24 + 2 = 117,4. \quad (3.21)$$

Перерахунок складу сировини зроблено в таблиці 3.4 при $M_C=115,4$

Таблиця 3.4

Склад сировини першого реактора

Компонент	Молекулярна маса M_i	Вміст в сировині	
		y_i , мас. частки (табл.3.1)	$y'_i = y_i M_C / M_i$ мол. частки
$C_n H_{2n-6}$	109,4	0,11	0,117
$C_n H_{2n}$	115,4	0,47	0,470
$C_n H_{2n+2}$	117,4	0,42	0,413
Сумма	—	1,00	1,000

Оскільки парціальний тиск кожного з компонентів в сировині не дуже високого тиску і значного розведення воднем розрахуємо за формулою

$$p_i = \pi y'_i,$$

де π - загальний тиск в апараті, Па; y'_i — вміст i -го компонента в суміші газів, мол. частки. Кількість сировини (в кмоль) дорівнює

$$n_{C1} = G_C / M_C, \quad (3.22)$$

де $G_C = 200000 \text{ т / рік}$ - кількість сировини, т / рік .

Розрахуємо величину G_C :

$$G_C = (0,2 \cdot 10^9) / (300 \cdot 24) = 27777,7 \text{ кг/год}. \quad (3.23)$$

Підставивши числове значення величини G_C в формулу (22),

отримаємо:

$$n_{C1} = 27777,7 / 115,4 = 240,7 \text{ кмоль/ч}. \quad (3.24)$$

Розрахункові дані щодо кількості і складу сировини наведено в таблиці 3.5.

Кількість воденьвмісного газу:

$$G^{\Gamma} = n^{\Gamma} G_C / \rho_C, \quad (3.25)$$

де $n^{\Gamma} = 1200 \text{ м}^3 / \text{м}^3$ - кратність циркуляції газу, $\text{м}^3 / \text{м}^3$; ρ_C - густина сировини в рідкій сировині (за нормальних умов), $\text{кг} / \text{м}^3$.

Таблиця 3.5

Кількість вуглеводневої сировини

Компонент	Мольна частка y'_i	Кількість $n_{C_{1i}} = n_C y'_{C_{1i}}$ кмоль / год
$C_n H_{2n-6}$	0,117	$240,7 \cdot 0,117 = 28,2$
$C_n H_{2n}$	0,470	$240,7 \cdot 0,470 = 113,1$
$C_n H_{2n+2}$	0,413	$240,7 \cdot 0,413 = 99,4$
Сума	1,000	240,7

Густина сировини складає:

$$\rho_C = \rho_{277}^{293} 1000 = 0,7525 \cdot 1000 = 752,5 \text{ кг} / \text{м}^3. \quad (3.26)$$

Підставивши в формулу (25) числові значення величин, знайдемо:

$$G^{\Gamma} = 1200 \cdot 27777,7 / 752,5 = 44296,7 \text{ нм}^3 / \text{год} \quad (3.27)$$

Підставивши в формулу (25) числові значення величин, знайдемо:

$$n^{\Gamma} = G^{\Gamma} / 22,4 = 44296,7 / 22,4 = 1977 \text{ кмоль} / \text{год} * \quad (3.28)$$

Дані щодо визначення складу циркулюючого газу наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6

Кількість компонентів циркулюючого газу

Компо- нент	Молеку- лярна маса , M_i	Вміст y'_i (див. табл. 3.2), <i>мол.</i> <i>частки</i>	$M_i y'_i$	Кількість $n_{\Gamma i} = n'_{\Gamma} y'_i$ <i>кмоль/год</i>
H ₂	2	0,86	1,72	1977•0,86=1700,2
CH ₄	16	0,04	0,64	1977•0,04=79,1
C ₂ H ₆	30	0,05	1,50	1977•0,05=98,8
C ₃ H ₈	44	0,03	1,32	1977•0,03=59,3
C ₄ H ₁₀	58	0,01	0,58	1977•0,01=19,8
C ₅ H ₁₂	72	0,01	0,72	1977•0,01=19,8
Сума	-	1,00	$M_{\Gamma} = 6,48 \approx 6,5$	1977

Загальна кількість парафінових вуглеводнів в циркулюючому газі (таблиця 3.6) дорівнює:

$$1977 - 1700,2 = 276,8 \text{ кмоль/год} \quad (3.29)$$

Дані розрахунку щодо визначення складу суміші сировини і водню та парціального тиску її компонентів приведено в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Парціальний тиск компонентів суміші сировини

Компонент	Кількість n_{zi} , <i>кмоль / год</i> (табл.3.5, 3.6, рівн.3.29)	Вміст $y'_{zi} = \frac{n_{zi}}{\sum n_{zi}}$, <i>мол. частки</i>	Парціальний тиск $p_i = p_1 y'_{zi} = 2,8 \times 10^6 y'_{zi}$ Па
C _n H _{2n-6}	28,2	0,0127	35,56 • 10 ³
C _n H _{2n}	113,1	0,051 0	142,80 • 10 ³
C _n H _{2n+2}	99,4	0,0448	125,44 • 10 ³
H ₂	1700,2	0,7667	2146,76 • 10 ³
C _n H _{2n+2} *	276,8	0,1248	349,44 • 10 ³
Сума	2217,7	1,0000	2800,00 • 10 ³

* Тут і далі зірочкою позначені парафінові вуглеводні циркулюючого водень-вмісного газу.

3.2.3 Розрахунок кількості каталізатора

Кількість каталізатора, яка необхідна для проведення реакції:

$$v_k = G_C / (\rho_C v_0) = 27777,7 / (752,5 \cdot 2) = 18,46 \text{ м}^3. \quad (3.30)$$

Згідно з даними [25] числове значення об'ємної швидкості подачі сировини $v_0 = 2 \text{ год}^{-1}$.

Насипна маса алюмоплатинового каталізатора дорівнює:

$$\rho_k = 550 - 650 \text{ кг} / \text{м}^3.$$

Прийнявши насипну масу каталізатора $\rho_k = 620 \text{ кг} / \text{м}^3$, знайдемо загальну кількість каталізатора:

$$G_k = v_k \rho_k = 18,46 \cdot 620 = 11445,2 \text{ кг} \quad (3.31)$$

Риформинг бензинових фракцій здійснюють в блоці з трьох або чотирьох послідовно з'єднаних реакторів. Прийmemo число реакторів $n_p = 3$. Каталізатор між реакторами розподіляють у співвідношенні 1: 2: 4. Загальна кількість каталізатора спочатку розподілимо між трьома реакторами в зазначеному відношенні (таблиця 3.8). Подальшим розрахунком уточнимо розподіл каталізатора між реакторами.

Таблиця 3.8

Кількість каталізатора в кожному реакторі

Номер реактора	Кількість каталізатора	
	$v_{ki}, \text{ м}^3$	$G_{ki}, \text{ кг}$ (див. рівн.31)
1	$(18,46/7) \cdot 1 = 2,64$	$(11445,2 / 7) \cdot 1 = 1635,1$
2	$(18,46/7) \cdot 2 = 5,27$	$(11445,2 / 7) \cdot 2 = 3270,15$
3	$(18,46/7) \cdot 4 = 10,55$	$(11445,2 / 7) \cdot 4 = 6540,1$
Сума	18,46	11445,2

3.2.4. Розрахунок першого реактора

3.2.4.1. Матеріальний баланс першого реактора.

Константа швидкості реакції ароматизації.

Знаючи температуру подачі сировини в перший реактор $T_{\text{вхїд1}} = 773 \text{ К}$, з графіка (див. Рисунок 3. 2) [25] при $1000 / T_{\text{вхїд1}} = 1000/773 = 1,294$ отримаємо $k_1 = 261,7 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{Па} \cdot \text{кг} \text{ каталізатора})$.

Константа хімічної рівноваги реакції ароматизації. При температурі $T_{\text{вхїд.1}} = 773 \text{ К}$ за рівнянням (3.9) знайдемо:

$$k_{p1} = 9,81^3 \times 10^{12} e^{46,15 - 25600/773} = 4,31 \times 10^{20} \text{ Па}^3 \quad (3.32)$$

Зменшення кількості нафтових вуглеводнів в результаті реакції ароматизації. Підставивши числові значення знайдених величин в рівняння (3.5),

$$-dN_{\text{H}}/dv_{\text{R}} = k_1 p_{\text{H}} - (k_1/k_{p1}) p_{\text{A}} p_{\text{H}_2}^3 \quad (3.5)$$

визначимо відносне зменшення кількості нафтових вуглеводнів в реакторі в результаті першої реакції [$k_1 = 261,7 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{Па} \cdot \text{кг} \text{ каталізатора})$; $k_{p1} = 4,31 \times 10^{20} \text{ Па}^3$ (див. рівн. 32); $p_{\text{A}} = 35,56 \cdot 10^3$; $p_{\text{H}_2} = 2146,76 \cdot 10^3$ (табл.3.7)]:

$$\begin{aligned} -\frac{dN_{\text{H}}}{dv_{\text{R}}} &= k_1 p_{\text{H}} - \frac{k_1}{k_{p1} p_{\text{A}} p_{\text{H}_2}^3} = \\ &= 261,7 \times 10^{-9} \times 142,8 \times 10^3 - \frac{261,7 \times 10^{-9}}{4,31 \times 10^{20}} \times 35,56 \times \end{aligned}$$

$$\times 10^3 (2146,76 \times 10^3)^3 = 0,0372 \frac{\text{кмоль}}{\text{год} \times \text{кг каталізатора}} \quad (3.33)$$

Після розділення змінних та інтегрування маємо:

$$- N_{H11} = 0,0372 v_{R1}, \quad (3.34)$$

де N_{H11} — частка нафтових вуглеводнів, підданих ароматизації в першому реакторі R1 в результаті першої реакції, за рівнянням (3.1)

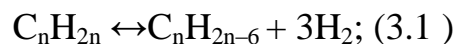


Знак мінус в лівій частині отриманого рівняння вказує на зменшення кількості нафтових вуглеводнів в результаті реакції їх ароматизації, знак плюс в правій частині - на переважання прямої реакції. Якби в правій частині рівняння було отримано знак мінус, то переважала б зворотна реакція.

Величина v_{R1} для першого реактора (табл.3.8):

$$v_{R1} = G_{K1}/n_{C1} = 1635,1/240,7 \text{ кмоль/год} = 6,79 \text{ кг каталізатора / (кмоль / год)} \\ \text{сировини}, \quad (3.35)$$

де $n_{C1} = n_C = 240,7 \text{ кмоль / год}$ (див. рівн. 3.24) - кількість сировини, що подається в перший реактор, кмоль / год . Знайдемо частку нафтових вуглеводнів, підданих ароматизації в першому реакторі, за рівнянням(1) (див.рівн. 3.35 і 3.34)



$$- N_{H11} = 0,0372 \cdot 6,79 = 0,2526. \quad (3.36)$$

Обчислимо кількість нафтових вуглеводнів, яка залишилася після реакції ароматизації (див.таб.3.4.; рівн. 3.24 і 3.36)

$$n_{H11} = (y_{CH1} - N_{H11})n_{C1} = (0,470 - 0,2526) \cdot 240,7 = 52,33 \text{ кмоль/год} \quad (3.37)$$

де y_{CH1} - молярна частка нафтових вуглеводнів в сировину (див. таблицю 3.5). Кількість нафтових вуглеводнів, яка перетворилося в ароматичні вуглеводні, так само (табл.3.5, рівн. 3.37):

$$n_{HA1} = n_{CH1} - n_{H11} = 113,1 - 52,33 = 60,77 \quad (3.38)$$

де n_{CH1} - кількість нафтових вуглеводнів в сировину (див. таблицю 3.5).

3.2.4.2. Константа швидкості реакції перетворення нафтових вуглеводнів в парафінові

При температурі сировини $T_{\text{вихд.1}} = 773 \text{ К}$ і $1\ 000 / T_{\text{вихд.1}} = 1,294$ з графіка (див. рис. 3. 2) [55] знайдемо: $k_2 = 1,455 \cdot 10^{-15} \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{Па}^2 \cdot \text{кг}$ каталізатора).

Константа хімічної рівноваги реакції перетворення нафтових вуглеводнів в парафінові. При температурі $T_{\text{вх.1}} = 773 \text{ К}$ за рівнянням (3.10) маємо:

$$k_{p2} = 98,1^{-1} \times 10^{-3} e^{\frac{4450}{773} - 7,12} = 0,00261 \times 10^{-3} \text{ Па}^{-1} \quad (3.39)$$

Величина $k_{p2} < 1$ вказує на переважання зворотної реакції - перетворення парафінових вуглеводнів в нафтові.

Збільшення кількості нафтових вуглеводнів в результаті реакції (3.2) перетворення парафінових вуглеводнів в нафтові.

Підставивши числові значення величин в рівняння (3.6) обчислимо відносне збільшення кількості нафтових вуглеводнів в першому реакторі в результаті другої реакції (див.табл. 3.7; рівн. 3.39):

$$-\frac{dN_{H12}}{dv_{R1}} = k_2 p_{H1} p_{H2} - (k_2/k_{p2}) p_{II} = 1,455 \times 10^{-15} \times 142,8 \times 10^3 \times 2146,76 \times 10^3 - \frac{1,455 \times 10^{-15}}{0,00261 \times 10^{-3}} \times 125,44 \times 10^{-3} = 0,3761 \times 10^{-3} \text{ кмоль}/(\text{год} \times \text{кг каталізатора}) \quad (3.40)$$

Поділяючи змінні та інтегруючи, отримаємо частку парафінових вуглеводнів, що піддано перетворенню в результаті другої реакції (див. рівн. 3.35; 3.40):

$$v_{R1} = 6,79 \text{ кг каталізатора} / (\text{кмоль} / \text{год}) \text{ сировини}, \quad (3.35)$$

$$N_{H12} = 0,3761 \cdot 10^{-3} \cdot 6,79 = 0,0026. \quad (3.41)$$

Кількість нафтових вуглеводнів після проведення першої і другої реакцій (див. рівн. 3.36; рівн. 3.41; табл.3.4.):

$$n_{H12} = (u_{CH1} - N_{H11} + N_{H12}) \cdot n_{C1} = (0,470 - 0,2526 + 0,0026) \cdot 240,7 \text{ кмоль}/\text{год} = 52,95 \text{ кмоль}/\text{год}. \quad (3.42)$$

Кількість парафінових вуглеводнів, перетворених на нафтові (див. рівн. 3.37):

$$n_{H11} = n_{H12} - n_{H11} = 52,95 - 52,33 = 0,62 \text{ кмоль}/\text{год} \quad (3.43).$$

3.2.4.3. Константа швидкості реакції гідрокрекінгу нафтових вуглеводнів

При $T_{\text{вихід1}} = 773 \text{ K}$ і $1000 / T_{\text{вихід1}} = 1,294$ з графіка (див. рис. 3.4) [26] знайдемо $k_3 = 0,033 \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{кг каталізатора})$. Зменшення кількості нафтових вуглеводнів в результаті реакції гідрокрекінгу (3.3).



Тиск на початку процесу (в першому реакторі блоку) прийнято $\pi = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$, тобто 28 ат .

Підставивши числові значення величин:

$[k_3 = 0,033 \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{кг каталізатора})]$; $\pi = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$ і $p_H = 142,8 \cdot 10^3$; (див. табл. 3.7)] в рівняння (3.7),

$$-dN_H / dv_R = k_3 p_H / \pi; \quad (3.7)$$

визначимо відносне зменшення кількості нафтових вуглеводнів в першому реакторі в результаті третьої реакції:

$$-dN_{H13} / dv_{R1} = 0,033 \cdot 142,8 \cdot 10^3 / (2,8 \cdot 10^6) = 0,0017 \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{кг каталізатора}). \quad (3.44)$$

Поділяючи змінні та інтегруючи, отримаємо частку нафтових вуглеводнів, підданих гідрокрекінгу (див. рівн. 3.35):

$$-N_{H13} = 0,0017 v_{R1} = 0,0017 \cdot 6,79 = 0,0115. \quad (3.45)$$

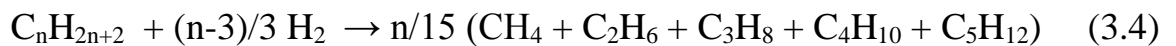
Кількість нафтових вуглеводнів, яке залишилося після проведення перших трьох реакцій:

$$n_{H13} = (y'_{CH1} - N_{H11} + N_{H12} - N_{H13}) \cdot n_{C1} = (0,470 - 0,2526 + 0,0026 - 0,0115) \cdot 240,7 = 50,18 \text{ кмоль/год} \quad (3.46)$$

Кількість нафтових вуглеводнів, яке піддано гідрокрекінгу (див. рівн. 3.42; 3.46),:

$$n_{HГ1} = n_{H12} - n_{H13} = 52,95 - 50,18 = 2,77 \text{ кмоль/год} \quad (3.47)$$

Зменшення кількості парафінових вуглеводнів в результаті реакції гідрокрекінгу (3.4).



За рівняння (3.8) обчислимо відносне зменшення кількості парафінових вуглеводнів в першому реакторі в результаті четвертої реакції { $k_3 = 0,033 \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{кг каталізатора})$ [рис.3.4]; $p_{П} = 125,44 \cdot 10^3 \text{ табл.6.7}$; $\pi = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$ –задано. }

$$-dN_{П14}/dv_{R1} = k_4 p_{П}/\pi = 0,033 \cdot 125,44 \cdot 10^3 / (2,8 \cdot 10^6) = 0,0015 \text{ кмоль}/(\text{год} \cdot \text{кг каталізатора}). \quad (3.48)$$

При цьому слід мати на увазі, що константи швидкостей реакцій гідрокрекінгу нафтових і парафінових вуглеводнів рівні $k_3 = k_4 = 0,033 \text{ кмоль} / (\text{год} \cdot \text{кг каталізатора})$ (рис.3.4). Частка парафінових вуглеводнів, підданих гідрокрекінгу (див. Рівн. 3.35 і 3.48):

$$-N_{П14} = 0,0015 v_{R1} = 0,0015 \cdot 6,79 = 0,0102. \quad (3.49)$$

Кількість парафінових вуглеводнів живлення, яке залишилося після реакції перетворення нафтових і реакції гідрокрекінгу (табл. 3.4; рівн. 3.41; 3.49 і 3.24):

$$n_{\text{П14}} = (y'_{\text{СП1}} - N_{\text{Н12}} - N_{\text{П14}}) \cdot n_{\text{С1}} = (0,413 - 0,0026 - 0,0102) \cdot 240,7 = 96,3 \text{ кмоль/год} \quad (3.50)$$

де $y'_{\text{СП1}}$ - молярна частка парафінових вуглеводнів в сировині реактора (див. табл. 3.4).

Кількість парафінових вуглеводнів, яке піддалося гідрокрекінгу і перетворилося в газ, дорівнює:

$$n_{\text{П14}} = N_{\text{П14}} n_{\text{С1}} = 0,0102 \cdot 240,7 = 2,46 \text{ кмоль/год} \quad (3.51)$$

3.2.4.4. Матеріальний баланс реакцій в реакторі

На основі розрахованої кількості прореагованої сировини і стехіометричних рівнянь (3.1) - (3.4) в таблиці 6.9 зроблений розрахунок матеріального балансу реакцій.

Таблиця 3.9.

Розрахунок матеріального балансу реакцій

Кількість компонентів, що вступають в реакцію, кмоль / год	Кількість продуктів реакції, кмоль / год
60,77 C_nH_{2n} (див. рівн 3..38)	60,77 $C_nH_{2n-6} + 60,77 \cdot 3H_2$
0,62 C_nH_{2n+2} (див. рівн. 3.43)	0,62 $C_nH_{2n} + 0,62 H_2$
2,77 $C_nH_{2n} + 2,77 (n/3)H_2$ (див.рівн. 3.47)	2,77 (n/15) ($CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$)
2,46 $C_nH_{2n+2} + 2,46 \cdot [(n-3)/3]H_2$	2,46 (n/15) ($CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$)

З таблиці 3.9 випливає, що в результаті гідрокрекінгу виходить вуглеводневий газ, який збагатить циркулює. Кількість вуглеводневого газу, що утворився в реакторі, при $n = 8,24$ (див. рівн. 3.18) становить:

$$(2,77 + 2,46)(8,24/15) (\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{12}) = 2,87 (\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{12}) \quad (3.52)$$

Склад газу, що залишає реактор.

Склад газу, що залишає реактор (див.табл. 3.10), розрахуємо на основі даних таблиць 3.3, 3.5, 3.6 і 3.9. Цей розрахунок необхідний для складання матеріального балансу реактора.

3.2.4.5.Матеріальний баланс реактора

Матеріальний баланс реактора складається для визначення виходу продуктів риформінгу.

Таблиця 3.10

Склад газу, що залишає реактор

Компонент	Прихід, кмоль / год	Витрата, кмоль / год
$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$	28,2	$28,2 + 60,77 = 88,97$ (див. рівн.33.8)
C_nH_{2n}	113,1	$113,1 - 60,77 + 0,62 - 2,77 = 50,18$ [див.рівн. 3.38; 3.43; 3.47)]
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	99,4	$99,4 - 0,62 - 2,46 = 96,32$ [див.рівн. 3.43; 3.51]
Сумма	240,7	235,47

Циркулюючий газ		
H ₂	1700,2	1700,2 + 60,77•3 + 0,62 - 2,77•(8,24/3) - 2,46• (8,24 - 3)/3 = 1871,22 [див.рівн. 3.38, 3.43, 3.51]
CH ₄	79,1	79,1 + 2,87 = 81,97
C ₂ H ₆	98,8	98,8 + 2,87 = 101,67
C ₃ H ₈	59,3	59,3 + 2,87 = 62,17
C ₄ H ₁₀	19,8	19,8 + 2,87 = 22,67
C ₅ H ₁₂	19,8	19,8 + 2,87 = 22,67
Сума	1977	2162,37
Всього	2217,7	2397,84

Середня молекулярна маса воденьвмісного газу на виході з реактора розрахована в таблиці 3.11. Середні молекулярні маси вуглеводнів C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n} і C_nH_{2n+2}, які покидають реактор, не будуть дорівнювати відповідним числовим значенням величин на вході в реактор.

Таблиця 3.11

Кількість компонентів циркулюючого газу

Ком- понент	Молекулярна маса M _i	Кількість n _i , кмоль / год	Вміст y'Г1i = $\frac{n_i}{\sum n_i}$ мол. частки	M _i y'Г1i
H ₂	2	1871,22	0,8653	1,73
CH ₄	16	81,97	0,0379	0,61
C ₂ H ₆	30	101,67	0,0470	1,41
C ₃ H ₈	44	62,17	0,0288	1,27
C ₄ H ₁₀	58	22,67	0,0105	0,61
C ₅ H ₁₂	72	22,67	0,0105	0,76
Сума	—	2162,37	1,0000	6,39

Розрахуємо нові числові значення середніх молекулярних мас зазначених вуглеводнів. Кількість збагаченого циркулюючого газу на виході з реактора (таблиця 3.12):

$$2162,37 \cdot 6,39 = 13817,54 \text{ кг.} \quad (3.53)$$

Матеріальний баланс першого реактора

Компонент	Кількість n_i , кмоль / год [Таб.3.5, 3.6; рівн. 3.29]	Вміст $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ мол. частки	Середня молекулярна маса M_i	Кількість $G_i = n_i \times M_i$ кг/год
Прихід				
C_nH_{2n-6}	28,2	0,0127	109,4	3085,08
C_nH_{2n}	113,1	0,0510	115,4	13051,74
C_nH_{2n+2}	99,4	0,0448	117,4	11669,56
H_2	1700,2	0,7667		12850,5
$C_nH_{2n+2}^*$	276,8	0,1248	6,500	
Сума	2217,7	1,0000	—	40656,88
Витрата				
C_nH_{2n-6}	88,97	0,0371	106,1	9439,72
C_nH_{2n}	50,18	0,0209	112,1	5625,18
C_nH_{2n+2}	96,32	0,0402	114,1	10990,11
H_2	1871,22	0,7803	6,39	13817,54
$C_nH_{2n+2}^*$	291,15	0,1215		
Сума	2397,84	1,0000	—	40656,88

З матеріального балансу реактора виходить, що кількість вуглеводнів, які покидають реактор, дорівнює різниці між кількістю всього газового потоку і кількістю збагаченого воденьвмісного газу:

$$39872,55 - 13817,54 = 26055,01 \text{ кг/год.} \quad (3.54)$$

Напишемо рівняння матеріального балансу для вуглеводнів, які покидають реактор (таб. 3.10):

$$26055,01 = 88,97 C_n H_{2n-6} + 50,18 C_n H_{2n} + 96,32 C_n H_{2n+2}. \quad (3.55)$$

З урахуванням даних таблиці 6.16 це рівняння набуває вигляду:

$$26055,01 = 88,97 \cdot (14n - 6) + 50,18 \cdot 14n + 96,32 \cdot (14n + 2). \quad (3.56)$$

Після обчислення знайдемо, що вуглецеве число $n = 8,01$. Числові значення молекулярних мас вуглеводнів, які покидають реактор:

$$M_A = 14n - 6 = 14 \cdot 8,01 - 6 = 106,1; \quad (3.57)$$

$$M_H = 14n = 14 \cdot 8,01 = 112,1; \quad (3.58)$$

$$M_{II} = 14n + 2 = 14 \cdot 8,01 + 2 = 114,1. \quad (3.59)$$

3.2.4.6. Тепловий баланс першого реактора

Основні реакції (3.1), (3.2) риформінгу відбуваються з поглинанням тепла.



Перепад температури в реакторах залежить від групового вуглеводневого складу сировини і від температури реакції. У першому реакторі перепад температури може досягати 35-80 К, у другому - 8-40 К і в третьому – 0 - 17 К. Рівняння теплового балансу реактора в загальному вигляді:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4. \quad (3.60)$$

Ліва частина рівняння враховує прихід тепла з сировиною і циркулюючим газом (в кВт). Права частина рівняння враховує витрату тепла (в кВт):

Q_2 - на реакції риформінгу;

Q_3 - з продуктами реакцій і циркулюючим газом;

Q_4 - втрати в навколишнє середовище.

Розрахуємо ентальпію газового потоку на вході в апарат. Дані для ентальпії при температурі $T_{\text{вхід1}} = 773 \text{ K}$ для водню, метану, етану, пропану, бутану і пентану взято з довідкової літератури [28,29]

Для ароматичних C_nH_{2n-6} , нафтових C_nH_{2n} і парафінових C_nH_{2n+2} вуглеводнів сировини числові значення ентальпії визначаються по таблиці (додаток 3) [25]

При цьому виникає необхідність розрахунку відносної густини вуглеводнів при температурі 288 К за відомою величиною їх молекулярної маси. За формулою Крега [29] розрахуємо відносну густину вуглеводнів при температурі 288 К, вирішивши її щодо густини:

$$M = \frac{44,29\rho_{288}^{288}}{1,03\rho_{288}^{288}} \quad (3.61)$$

Знайдені значення відносної густини вуглеводнів дано в таблиці 3.13.

Таблиця 3.13

Відносна густина вуглеводнів

Вуглеводні	Відносна густина ρ_{288}^{288}	
	на вході в реактор	на виході з реактора
Ароматичні	0,733	0,727
Нафтові	0,744	0,738
Парафінові	0,748	0,742

Розрахунок ентальпії живильної суміші наведено в таблиці 3.14. Тепловий ефект реакції розрахувати, користуючись законом Гесса, не можна через незнання детального хімічного складу сировини і продуктів реакції. Тому скористаємося формулою [49, С. 90]:

$$q_p = -335b, \quad (3.62)$$

де b - вихід водню в розрахунку на початкову сировину, % мас. З матеріального балансу реактора (див. Таблицю 3. 12) випливає, що в результаті риформінгу отримано водень у кількості:

$$G_{H_2} = 1871,22 - 1700,2 = 171,02 \text{ кмоль/год} \quad (63)$$

або

$$G_{H_2} = 171,02 \text{ кмоль/год} \quad M_{H_2} = 171,02 \cdot 2 = 342,04 \text{ кг/год} \quad (64)$$

Тоді (див. рівн. 3.23)

$$b = \frac{342,04 \times 100}{27777,7} = 1,231 \% \text{ мас} \quad (3.65)$$

а тепловий ефект реакції (див. рівн. 3.62)

$$q_p = -335 \cdot 1,231 = -412,5 \text{ кДж/кг}. \quad (3.66)$$

Таблиця 3.14

Розрахунок ентальпії живильної суміші

Компонент	Молекулярна маса, M_i	Кількість n_i , кмоль/год	Вміст $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ мол. частки	$M_i \times y'_{Г1i}$	Вміст $y_i = \frac{M_i \times y'_i}{M_{ст}}$	Ентальпія, кДж/кг	
						$q_{ГГ_i}$	$q_{ГГ_i} \times y_i$
H ₂	2	1700,2	0,7666	1,53	0,0836	7166	599,1

CH ₄	16	79,1	0,0357	0,57	0,0311	2016	62,7
C ₂ H ₆	30	98,8	0,0445	1,33	0,0726	1848	134,2
C ₃ H ₈	44	59,3	0,0267	1,17	0,0639	1739	111,1
C ₄ H ₁₀	58	19,8	0,0089	0,52	0,0284	1663	47,2
C ₅ H ₁₂	72	19,8	0,0089	0,64	0,0349	1580	55,1
C _n H _{2n-6}	109,4	28,2	0,0128	1,40	0,0765	1599	122,3
C _n H _{2n}	115,4	113,1	0,0511	5,89	0,3217	1593	512,5
C _n H _{2n+2}		99,4	0,0448	5,26	0,2873	1590	456,8
Сума	—	2217,7	1,0000	$M_{CT} = 18,31$	1,0000	—	2101

Тепловий баланс реактора з урахуванням прийнятої величини тепловтрат в навколишнє середовище в кількості

$$Q_4 = 0,01 Q_1 = 0,01 \cdot 23,7 \cdot 10^3 = 0,237 \cdot 10^3 \text{ кВт} \quad (3.67)$$

наведено в таблиці 3.15. Величина Q_3 визначається за формулою

$$Q_3 = 40656,88 q_{\text{ТВЫХ.1}}^{\Gamma} \quad (3.68)$$

З теплового балансу реактора маємо (див.табл. 3.15):

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4 = 23,7 \cdot 10^3 - 3,17 \cdot 10^3 - 0,237 \cdot 10^3 = 20,293 \cdot 10^3 \text{ кВт} \quad (3.69)$$

Тепловий баланс першого реактора

Потоки	Температура, K	Кількість, кг / год	Ентальпія, кДж/кг	Кількість тепла, кВт
Прихід				
Q1	T _{вихід.1} = 773	40656,88	2101	23,7•10 ³
Сума	—	40656,88	—	23,7•10 ³
Витрата				
Q ₂	—	—	—	3,17•10 ³
Q ₃	T _{вихід.1}	40656,88	q ^{ГТ} _{вихід1}	Q ₃
Q ₄	—	—	—	0,237•10 ³
Сума	—	40656,88	—	116,7•10 ³

* З розрахунку на 27777,7 кг / год сировини реактора.

Тоді

$$q_{T_{\text{вих.1}}}^{\Gamma} = \frac{20,293 \times 10^3 \times 3600}{40656,88} = 1816,9 \text{ кДж/кг} \quad (3.70)$$

Для визначення числового значення температури T_{вихід1} потоку, що залишає реактор, необхідно розрахувати склад суміші на виході з реактора і побудувати допоміжний графік залежності $q_{T_{\text{вих.1}}}^{\Gamma} = f(T_{\text{вих.1}})$. Склад газу, що залишає реактор, розрахований на основі даних таблиці 3.10 і представлений в таблиці 3.16.

Таблиця 3.16

Кількість компонентів суміші продуктів

Компонент	Молекулярна маса M _i	Кількість n _i , кмоль	Вміст $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ мол. частки	M _i × y' _i	Вміст $y_i = \frac{M_i \times y'_i}{M_{\text{ст}}}$ мас. частки
H ₂	<u>2</u>	1871,22	0,7804	1,56	0,0940
CH ₄	<u>16</u>	81,97	0,0342	0,54	0,0329

C ₂ H ₆	<u>30</u>	101,67	0,0424	1,27	0,0766
C ₃ H ₈	<u>44</u>	62,17	0,0259	1,14	0,0685
C ₄ H ₁₀	<u>58</u>	22,67	0,0094	0,55	0,0328
C ₅ H ₁₂	<u>72</u>	22,67	0,0094	0,68	0,0408
C _n H _{2n-6}	<u>106,1</u>	88,97	0,0371	3,94	0,2371
C _n H _{2n}	<u>112,1</u>	50,18	0,0209	2,34	0,1411
C _n H _{2n+2}	<u>114,1</u>	96,32	0,0402	4,59	0,2763
Сумма	<u>=</u>	2397,84		16,6	1,0000

Для побудови допоміжного графіка залежності $q_{T_{\text{вих.1}}}^{\Gamma} = f(T_{\text{вих.1}})$ задамося двома орієнтовними числовими значеннями температури: 698 і 723 К. Розраховані значення ентальпії при цих температурах наведені в таблиці 3. 17. Приклад допоміжного графіка $q_{T_{\text{вих.1}}}^{\Gamma} = f(T_{\text{вих.1}})$, який повинен бути побудований за даними таблиці 3. 17, представлений на рис. 3.5. З побудованого на основі розрахункових даних допоміжного графіка знаходимо, що ентальпії $q_{T_{\text{вих.1}}}^{\Gamma} = 1816,9$ кДж/кг (див.рівн. 3.70) відповідає температура $T_{\text{вих.1}} = 696,7$ К. Перепад температури в першому реакторі: $\Delta T_1 = T_{\text{вих.1}} - T_{\text{вих.1}} = 773 - 697 = 76$ К.

Основні розміри реактора. Діаметр реактора розрахуємо так, щоб перепад тиску $\Delta p_{\text{сл.1}}$ в шарі каталізатора не перевищував допустимого значення $[\Delta p_{\text{сл.1}}]$.

Таблиця 3.17

Ентальпія вуглеводнів при різній температурі

Компонент	Вміст y_i , мас. частки	698 К		723 К	
		$q_{T_i}^{\Gamma}$	$q_{T_i y_i}^{\Gamma}$	$q_{T_i}^{\Gamma}$	$q_{T_i y_i}^{\Gamma}$
H ₂	0,0940	6072	570,8	6437	605,1
CH ₄	0,0329	1722	56,7	1865	61,4

C ₂ H ₆	0,0766	1575	120,6	1667	127,7
C ₃ H ₈	0,0685	1487	101,9	1562	107,0
C ₄ H ₁₀	0,0328	1399	45,8	1516	49,7
C ₅ H ₁₂	0,0408	1340	54,7	1407	57,4
C _n H _{2n-6}	0,2371	1352	320,6	1438	340,9
C _n H _{2n}	0,1411	1346	190,0	1431	201,9
C _n H _{2n+2}	0,2763	1343	371,1	1429	394,8
Сумма	1,0000	—	1831,5	—	1946,6

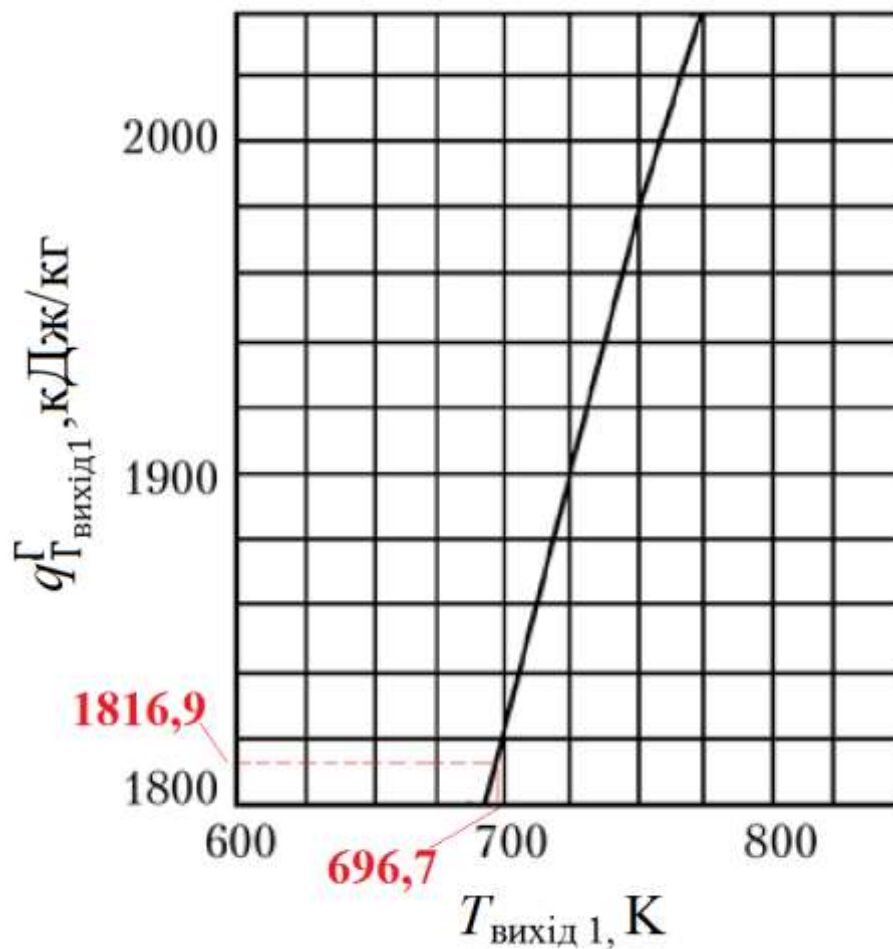


Рис. 3.5. Графік залежності $q_{T_{\text{вихід1}}}^{\Gamma} = f(T_{\text{вихід1}})$

На укрупнених установках застосовують реактори з радіальним введенням сировини. Схема до розрахунку розмірів реактора з радіальним

введенням дана на рис.3.6. Апарат є посудина з внутрішнім перфорованим стаканом 6, куди завантажують каталізатор 5. Газосировинна суміш надходить через введення 2 - в кільцевий зазор між футеровкою 3 і стаканом 6, проходить в радіальному напрямку через шар каталізатора і виводиться через перфоровану трубку 8.

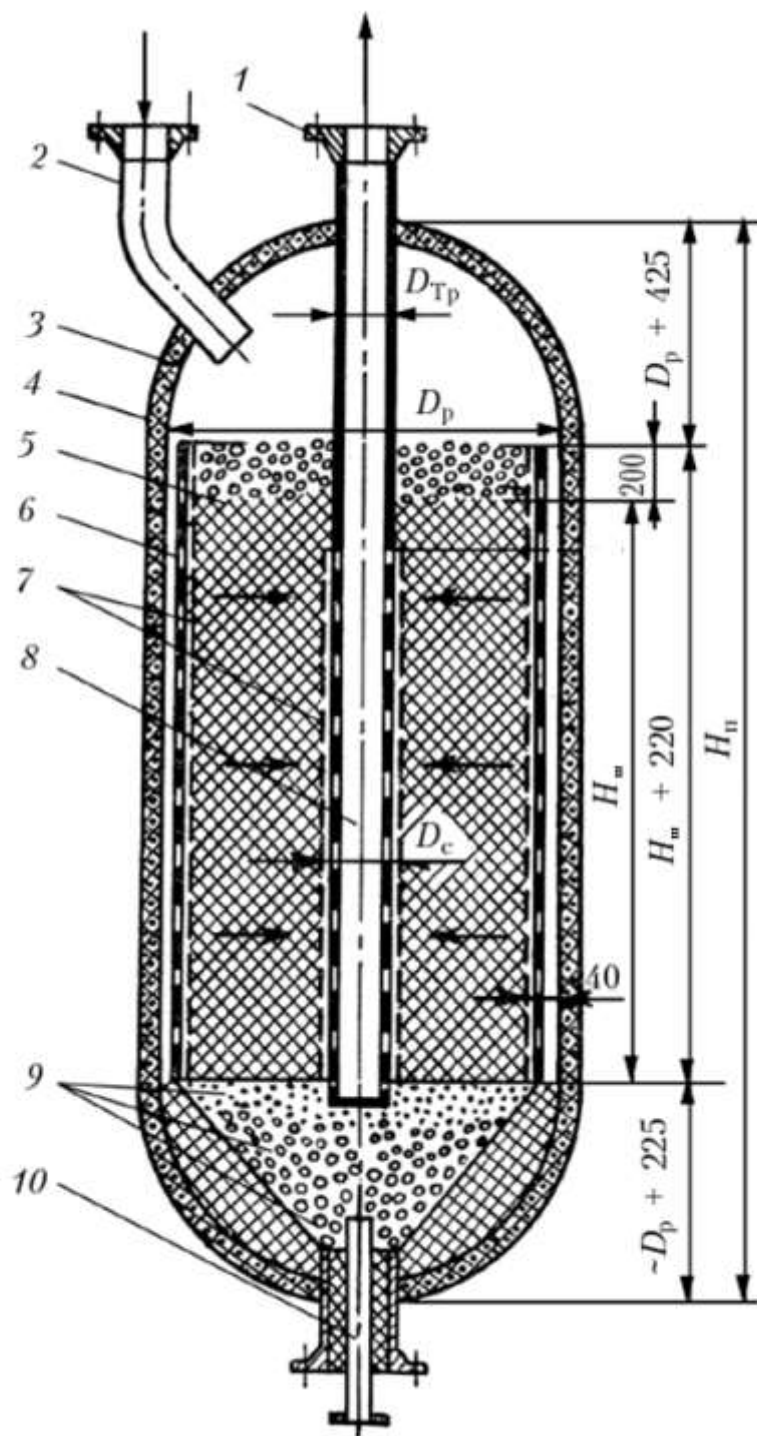


Рис.3.6 . Схема до розрахунку основних розмірів реактора: 1- штуцер для виходу продуктів реакції; 2 - штуцер для входу сировини; 3 – футеровка; 4- корпус; 5 каталізатор; 6 перфорований стакан з сіткою; 7 - сітка; 8 - перфорована труба; 9- кульки порцелянові; 10- штуцер для ежекції газів

Величину $[\Delta\pi_{ш.1}]$ для реактора приймемо за даними укрупненої установки (таблиця 3.18):

Таблиця 3.18

Гідравлічний опір реакторів

Установка	Гідравлічний опір реакторів, 10 ⁶ Па
Каталітичного риформінгу	0,435
Комбінована установка -секція риформінгу	0,52
Укрупнена установка - секція риформінгу	0,158

$$[\Delta\pi_{ш.1}] = 0,5 \cdot (0,158 \cdot 10^6) / n_p = 0,5 \cdot (0,158 \cdot 10^6) / 3 = 0,0263 \cdot 10^6 \text{ Па}, \quad (3.71)$$

де 0,5 - частка гідравлічного опору шару в загальному гідравлічному опорі реактора. Подальшим розрахунком прийняте значення має бути підтверджено. Для розрахунку величини $\Delta\pi_{ш.1}$ скористаємося формулою

$$\frac{\Delta\pi_{ш.1}}{H_1} = \frac{255 \times (1-\lambda)^{1,35} \omega^2 \rho_{сум}}{\lambda^{0,29} \times d_e} \times \left(\frac{v_{сум}}{d_e \times \omega} \right)^{0,35} \quad (3.72)$$

де $\frac{\Delta\pi_{ш.1}}{H_1}$ -втрати напору на 1 м висоти (товщини) шару каталізатора в реакторі,

Па / м;

λ - порозність шару;

ω - швидкість фільтрування, $м / с$;

$\rho_{сум}$ - густина газів, $кг / м^3$;

$\nu_{сум}$ - кінематична в'язкість, $м^2 / с$;

d_e - еквівалентний діаметр частинок каталізатора, $м$.

Порозність шару каталізатора при допущенні впорядкованого розташування частинок каталізатора:

$$\lambda = \frac{\vartheta_{кул}}{\vartheta_{куб}} \quad (3.73)$$

де $\vartheta_{кул}$ - об'єм кулі, еквівалентний об'єму частки каталізатора циліндричної форми, $м^3$; $\vartheta_{куб}$ - об'єм куба, описаного навколо кулі, $м^3$. Циліндричні частки алюмоплатинового каталізатора риформінгу мають діаметр 2 -3 мм і висоту 4-5 мм. Якщо прийняти діаметр циліндрика рівним $d = 0,003 м$ і висоту рівній $H = 0,005 м$, то

$$\vartheta_{кул} = \frac{\pi d^2}{4} \times H = \frac{3,14 \times 0,003^2}{4} \times 0,005 = 35,35 \times 10^{-9} м^3 \quad (3.74)$$

Сторона куба, описаного навколо кулі, дорівнює еквівалентному d_e діаметру цієї кулі

$$:d_e = \sqrt[3]{\frac{6\vartheta_{кул}}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6 \times 35,35 \times 10^{-9}}{3,14}} = 4,06 \times 10^{-3} м. \quad (3.75)$$

Числове значення порозности при $\vartheta_{куб} = d_e^3$:

$$\lambda = \frac{35,35 \times 10^{-9}}{(4,06 \times 10^{-3})^3} = 0,524. \quad (3.76)$$

Швидкість радіального фільтрування газової суміші в найбільш вузькому перерізі біля сітки труби

$$\omega = \frac{\vartheta_{\text{перер}}}{F_c} \quad (3.77)$$

де $\vartheta_{\text{перер}}$ - об'єм газів, що проходять через вільний перетин реактора, $\text{м}^3 / \text{с}$;
 F_c - площа сітки у труби (див. Рисунок 3.6), м^2 . Величину $v_{\text{сек}}$ знайдемо за формулою

$$\vartheta_{\text{перер}} = \frac{22,4 \times G \times T_{\text{сер.1}} \times 0,1 \times 10^6 Z}{3600 \times M_{\text{сер}} \times 273 \pi_{\text{сер.1}}} \quad (3.78)$$

де $G = 40656,88 \text{ кг} / \text{год}$ - кількість газової суміші в реакторі (див. Табл. 3. 12),
 $T_{\text{сер.1}}$ - середня температура в реакторі, К; $Z = 1$ - коефіцієнт стисливості газу, значно розведеного воднем; $M_{\text{сер}}$ - середня молекулярна маса газової суміші (див. таблицю 3.16); $\pi_{\text{сер.1}}$ - середній тиск в реакторі, Па. Середня температура в реакторі

$$T_{\text{сер.1}} = \frac{T_{\text{вхід.1}} + T_{\text{вихід.1}}}{2} = \frac{773 + 697}{2} = 735 \text{ К.} \quad (3.79)$$

Середній тиск в реакторі приймемо рівним:

$$\pi_{\text{сер.1}} = \frac{\pi_1 + \pi_2 - [\Delta\pi_{\text{ш1}}]}{2} = \frac{2,8 \times 10^6 + 2,8 \times 10^6 - 0,00263 \times 10^6}{2} = 2,79 \times 10^6 \text{ Па} \quad (3.80)$$

Тоді

$$\vartheta_{\text{перер}} = \frac{22,4 \times 40656,88 \times 735 \times 0,1 \times 10^6}{3600 \times 16,6 \times 273 \times 2,79 \times 10^6} = 1,47 \text{ м}^3 / \text{с} \quad (3.81)$$

площа сітки біля труби:

$$F_c = \pi D_c H_c, \quad (3.82)$$

де D_c - діаметр сітки у труби, м; H_c - висота сітки, м. Приймемо діаметр реактора $D_{\text{р1}} = 1,42 \text{ м}$ згідно ГОСТ9617-76 [30] ; діаметр сітки. $D_c = 0,4 \text{ м}$.

Висоту сітки обчислимо за формулою $H_{ш} = H_{ш.1} - 0,4$, де $H_{ш.1}$ - висота шару каталізатора в реакторі, м. Висота шару каталізатора в стакані:

$$H_{ш.1} = \frac{\vartheta_{k1}}{F\Pi} \quad (3.83)$$

де $\vartheta_{k1} = 2,64 \text{ м}^3$ - об'єм каталізатора (табл.3.8)

F - площа кільцевого перетину між стаканами, м^2 . Величину F знайдемо наступним чином:

$$F = \frac{\pi \times [(D_{p1} - 2\delta - 2 \times 0,02)^2 - D_c^2]}{4} = \frac{3,14 \times [(1,42 - 2 \times 0,04 - 2 \times 0,02)^2 - 0,4^2]}{4} = 1,20 \text{ м}^2 \quad (3.84)$$

Тоді

$$H_{ш.1} = 2,64 / 1,20 = 2,20 \text{ м} \quad (3.85)$$

$$H_c = 2,20 - 0,4 = 1,8 \text{ м} \quad (3.86)$$

а площа сітки біля труби:

$$F_c = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 2,20 = 3,454 \text{ м}^2 \quad (3.87)$$

Підставивши числові значення величин у формулу для розрахунку швидкості фільтрації, отримаємо:

$$\omega = 7,21 / 3,454 = 2,09 \text{ м/с} \quad (3.88)$$

Густина газової суміші на виході з реактора $\rho_{\text{сум}} = \sum \rho_i y_i'$, де ρ_i - густина компонентів газової суміші, $\text{кг} / \text{м}^3$; y_i' - вміст компонентів в газовій суміші

(див. таблицю 6.12), мол. частки (об'ємн. частки). Густина компонентів газової суміші при середній температурі $T_{\text{сер.1}} = 735 \text{ K}$ в реакторі:

$$\rho_i = \frac{M_i \times \pi_{\text{сер.1}} \times 273}{22,4 \times 0,1 \times 10^6 \times T_{\text{сер.1}}} \quad (3.89)$$

де M_i - середні молекулярні маси компонентів (див. таблицю 3.12).

Результати розрахунку густини дано в таблиці 3.19.

Таблиця 3.19

Розрахунок густини компонентів

Компонент	Вміст y'_i мол. частки	Густина $\rho_i, \text{кг/м}^3$	$\rho_i \times y'_i, \text{кг/м}^3$
$\text{C}_n \text{H}_{2n-6}$	0,0371	49,08	1,821
$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	0,0209	51,86	1,084
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	0,0402	52,79	2,122
H_2	0,9018	2,96	2,310
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}^*$			
Сума	1,0000	—	7,337

Кінетичну в'язкість газової суміші в нашому випадку обчислимо за формулою Манна

$$\nu_{\text{сум}} = \frac{1}{\frac{y'_1}{\nu_1} + \frac{y'_2}{\nu_2} + \dots + \frac{y'_n}{\nu_n}} \quad (3.90)$$

де $y'_1, y'_2 \dots y'_n$ — вміст компонентів в газовій суміші, що покидає реактор, мол. частки; $\nu_1, \nu_2 \dots \nu_n$ — кінематична в'язкість компонентів при середній температурі в реакторі, $\text{м}^2 / \text{с}$. Кінематична в'язкість водню, метану, етану, пропану, бутану і пентану при температурі $T_{\text{сер.1}} = 735 \text{ K}$ дана в таблиці 34

[31]. Кінематична в'язкість вуглеводнів C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n} і C_nH_{2n+2} при температурі $T = T_{\text{сер.1}}$ розраховується за формулою;

$$\nu_T = \frac{\mu_T}{\rho_T} \quad (3.91)$$

де μ_T - динамічна в'язкість, $\text{Па} \cdot \text{с}$, при середній температурі в реакторі; ρ_T - густина вуглеводнів (див. таблицю 33 [31]), $\text{кг} / \text{м}^3$, при середній температурі в реакторі. Динамічна в'язкість вуглеводнів:

$$\mu_T = \mu_{273} \times \frac{273+C}{T+C} \left(\frac{T}{273} \right)^{1,5} \quad (3.92)$$

де μ_{273} - динамічна в'язкість вуглеводню при температурі 273 К, $\text{Па} \cdot \text{с}$; $T = T_{\text{сер.1}}$ - температура (середня) в реакторі, К; $C = 1,22 T_{\text{кип}}$; $T_{\text{кип}}$ - температура кипіння вуглеводнів, К. Динамічна в'язкість μ_{273} вуглеводню за відомою величиною їх середньої молекулярної маси M_i можна визначити за рис. 3.7 [25], а температуру кипіння - за рис.3.8. [25. Без шкоди для точності розрахунку кінематичної в'язкості вуглеводнів C_nH_{2n-6} , C_nH_{2n} і C_nH_{2n+2} можна прийняти величини їх динамічної в'язкості при температурі $T = 735$ К однаковими і рівними $\mu_{735} = 15,84 \cdot 10^{-6} \approx 16 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

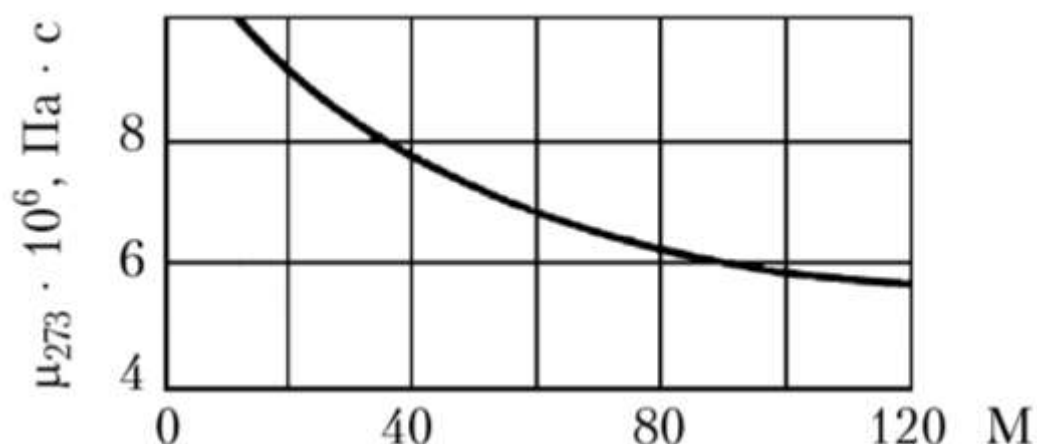


Рис.3.7. Залежність динамічної в'язкості парів вуглеводнів від молекулярної маси M при $T = 273$ К

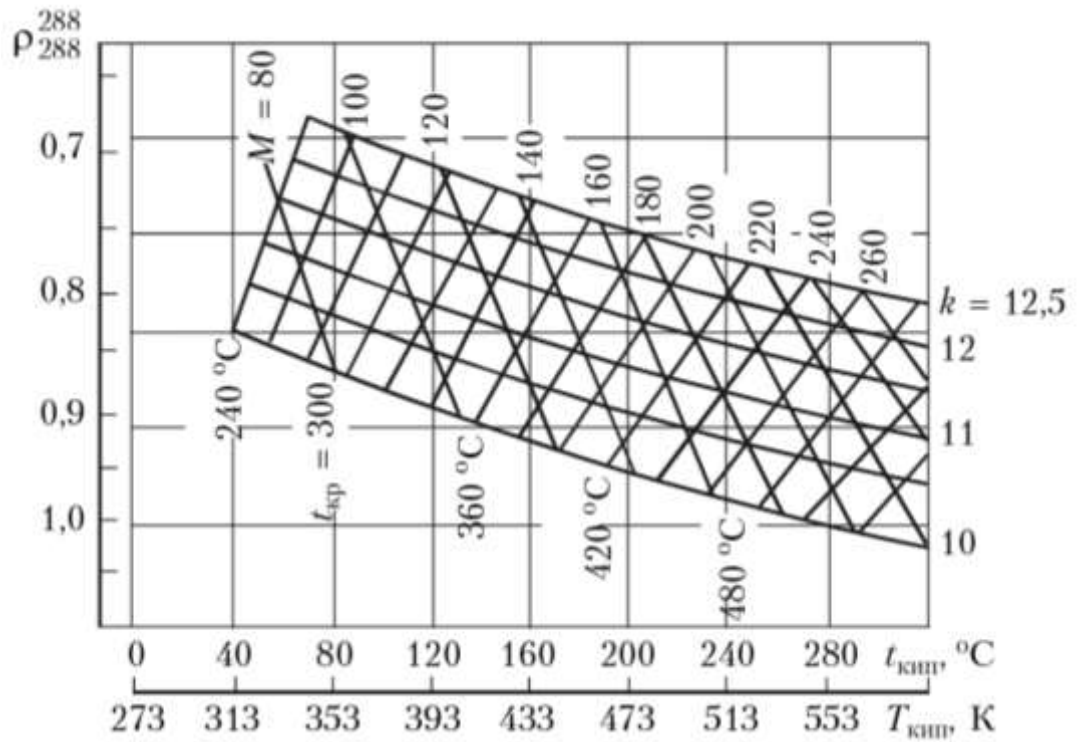


Рис.3.8 Номограма для визначення характеристик палива за двома заданими параметрами

Результати розрахунків кінематичної в'язкості вуглеводнів дано в таблиці 3.20.

Таблиця 3.20

Розрахунок кінематичної в'язкості вуглеводнів

Компонент	Мольна частка y'_i (див. табл. 3.16)	Кінематична в'язкість при температурі $T_{ср.1} = 735 \text{ K}$, $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\frac{y'_i}{\nu_i \times 10^6}$
H ₂	0,7803	496,925	0,001570
CH ₄	0,0342	83,365	0,000410
C ₂ H ₆	0,0424	42,890	0,000989
C ₃ H ₈	0,0259	26,055	0,000994

C ₄ H ₁₀	0,0094	18,708	0,000502
C ₅ H ₁₂	0,0094	14,065	0,000668
C _n H _{2n-6}	0,0371	0,326	0,113804
C _n H _{2n}	0,0209	0,309	0,067638
C _n H _{2n+2}	0,0402	0,303	0,132673
Сумма	1,0000	—	0,319248 • 10 ⁶

Відповідно до формули Манна і даними таблиці 3.20, кінематична в'язкість газової суміші

$$\nu_{\text{сум}} = \frac{1}{0,319248 \times 10^6} = 3,132 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} \quad (3.93)$$

Підставивши в формулу для розрахунку втрати напору числові значення величин, отримаємо:

$$\frac{\Delta p_{\text{сл.1}}}{H_1} = \frac{255 \times (1-\lambda)^{1,35} \omega^2 \rho_{\text{сум}}}{\lambda^{0,29} \times d_e} \times \left(\frac{\nu_{\text{сум}}}{d_e \times \omega} \right)^{0,35} = \frac{255 \times (1-0,524)^{1,35} \times 2,09^2 \times 7,337}{0,524^{0,29} \times 4,06 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{3,132 \times 10^{-6}}{4,06 \times 10^{-3} \times 2,09} \right)^{0,35} = 55397 \text{ Па/м (94)}$$

$\lambda = 0,524$ - порозність шару каталізатора при допущенні впорядкованого розташування частинок каталізатора (див. рівн.: 3.73);

$\omega = 2,09 \text{ м/с}$ - швидкість фільтрування, м/с (див. рівн. 3.88);

$\rho_{\text{сум}} = 7,337 \text{ кг/м}^3$ (табл.3.19)

$\nu_{\text{сум}} = 3,132 \times 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ (див. рівн. 3.93)

$d_e = 4,06 \times 10^{-3} \text{ м}$ (див. рівн. 3.75)

$H_1 = 0,45 \text{ м}$ (див. рівн. 3.95)

Товщина шару каталізатора в стакані (див. рис. 3.6)

$$:H_1 = \frac{D_{p1} - 2\delta - 2 \times 0,02 - D_c}{2} = \frac{1,42 - 2 \times 0,04 - 2 \times 0,02 - 0,4}{2} = 0,45 \text{ м} \quad (3.95)$$

Втрата напору в шарі каталізатора:

$$\Delta\pi_{\text{кл}\cdot 1} = 55397 \cdot 0,45 = 24928 \text{ Па} \quad (3.96).$$

Отримана числова величина $\Delta\pi_{\text{ш}\cdot 1} = 24928 \text{ Па}$ не перевищує $[\Delta\pi_{\text{ш}\cdot 1}] = 26300 \text{ Па}$.

Повна висота реактора дорівнює (див. рис. 3.6):

$$D_{p1} = 1,42 \text{ м}; \quad H_{\text{ш}1} = 2,20 \text{ м (див.р\iвн. 3.85)}$$

$$H_{\text{П}1} = H_{\text{ш}1} + 0,2 + D_{p1} + 0,225 + D_{p1} + 0,425 = 2,20 + 0,2 + 1,42 + 0,225 + 1,42 + 0,425 = 5,89 \text{ м.}$$

За ГОСТ приймаємо $H_{\text{П}1} = 6,0 \text{ м}$.

3.2.5. Розрахунок другого та третього реакторів

Вибираємо температуру на початку процесу, маючи на увазі в другому реакторі практично повне перетворення нафтових вуглеводнів.

Температура на виході першого реактора згідно розрахунку (див. рис.3.5) $T_{\text{вихід}1} = 696,7 \text{ К}$. Отже, ця температура буде вхідною для другого реактора. Перепад температури в першому реакторі: $\Delta T_1 = T_{\text{вх\iд}1} - T_{\text{вих\iд}1} = 773 - 697 = 76 \text{ К}$. Згідно літературних даних [25] перепад температур в першому реакторі складає 35-80 К, що узгоджується з нашими розрахунками. У другому реакторі ця величина складає- 8-40 К, а в третьому – 0 - 17 К. Отже, і в наших розрахунках доцільно прийняти ці значення, а тому провести спрощений розрахунок розмірів реактора базуючись на розрахунку першого реактора і кількості каталізатора, які було розраховано для другого та третього реакторів (див. табл. 3.8).

Тиск в другому та третьому реакторах має бути трохи нижче, ніж в першому і прийmemo його 26 та 24 ат, відповідно для другого та третього реакторів.

б) Матеріальний баланс другого реактора та третього реактора розраховується в тому ж порядку, як це було зроблено для першого реактора ;

в) Розрахунок теплового балансу другого реактора та третього реактора аналогічний розрахунку для першого реактора ;

г) Враховуючи, що хімічні процеси, які відбуваються в реакторах подібні, було оцінено діаметр реакторів пропорційно кількості каталізатора в них, приймаючи висоту однаковою $H=6,0$ м (див. табл.3.8). Результати наведено в таблиці.

Реактор	Об'єм каталізатора, м ³	Діаметр реактора D_p , м (див.рівн.82)	Висота реактора, м
1	2,64	1.42	6,0
2	5,27	2.08	6,0
3	10,55	2,94	6,0

ВИСНОВКИ

Розроблено технологічну схему для процесу гетерогенно–каталітичного риформінгу 200000 т бензинової фракції на рік та підбрано необхідне обладнання.

- Проведено літературний пошук з питань каталітичного риформінгу бензинової фракції;
- Підбрано з відомих в літературі найкращий каталізатор:
- вибрано технологічну схему для процесу гетерогенно–каталітичного риформінгу бензинової фракції:
- розраховано матеріальний та тепловий баланси виробництва;
- розраховано і вибрано каталітичний реактор.

Розглянуто хімізм та теоретичні основи і обґрунтовано норми технологічних режимів.

Результати роботи рекомендується використовувати при проектуванні установок гетерогенно–каталітичного риформінгу.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Усакова, А. Н. А. Усакова, В. Е. Емельянов и др. // Нефтепереработка и нефтехимия.— 1999.— № 1.— С. 14–16.
2. NPRA AM-98-52, 1998.
3. Виппер, А. Б, А. Б Виппер, М. В. Ермолаев // Нефтепереработка и нефтехимия.— 1999.— № 6.— С. 50–55.
4. А. М. Данилов // ХТТМ.— 1990.— №6.— С. 31–33.
5. Данилов, А. М. Разработка и производство экологически улучшенных моторных топлив /А. М. Данилов, В. Е. Емельянов и др.— М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1994
6. Сулимов, А. Д. Каталитический риформинг бензинов / А. Д. Сулимов.— М.: Химия, 1964.— С. 204.
7. Saegerbarth, E. / E. Saegerbarth // Petr Eng.— 1946.— V.17, № 8.— p. 95.
8. Богомолов, А. И. Химия нефти и газа / А. И. Богомолов, А. А. Гайле и др.— Л.: Химия, 1981.— 358 с.
9. Ахметов С. А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов.— Уфа. Изд-во УГНТУ, 1996.— Ч. 2.—279 с.
10. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа / Е. В. Смидович.— М.: Химия, 1966.— Ч. 2.— 386 с.
11. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил.— М.: Химия, 1976.— 311 с.
12. Waigl, O. Kodnocetti prvnicetri let repormovani benzin postupem konkarming / O. Waigl.— Chem. Prum.— 1977.— V. 27/52, № 12.—p.6-19.
13. Жоров Ю. М. / Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков и др. // Кинетика и катализ.— 1967.— Т. 8, № 3.— С. 658–662.
14. Жоров Ю. М. / Ю. М. Жоров, И. Р. Шапиро и др. // ХТТМ.— 1973.— № 4.— С. 1–3
15. Vervorner M. / M. Vervorner, G. Faatz // Chemische Technik.— 1962.— № 56.— p. 328–333

16. Д.Сталл, Э.Вестрам, Г.Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. Изд.« Мир»,М. -1971.- 450 с.
17. Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Изд. 2-е, Ч. 2, М., «Химия», 1968. 375 с.
18. Средин В. В., Тарасенков П. М. Оборудование и трубопроводы установок каталитического риформинга и гидроочистки. Л., Гостоптехиздат, 1963.239 с
19. Маслянский Г. Н., Шипикин В. В., Панникова Р. Ф. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1969, № 9, с. 7—11.
20. Андреев Д. Я., Бельцов Б. А. Хим. и технол. топлив и масел, 1966, № 5, с. 38 —41.
21. Маслянский Г. Н., Бурсиан Н. Р., Камушер Р. Д. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1961, № 8, с. 1—8.
22. Иванюков Д. В., Каминский Э. Ф., Маслянский Г. Н. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1970, № 3, с. 1—5.
23. Никишин А. С., Злотников Л. Е., Бухтер А. И. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1964, № 10, с. 1—6.]
24. Черный Ю. И., Фейгин С. А. Хим. и технол. топлив и масел, 1968, № 9, с. 25—28.]
25. Кузнецов, А. А. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / А. А. Кузнецов, С. М. Кагерманов, Е. Н. Судаков.— Изд. 2-е пер. и доп.— Л.: Химия, 1974.— 344 с.
26. Абдульминев, К.Г Исследование технологии получения низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных топлив /К. Г. Абдульминев,А. Ф. Ахметов, И. А Федоринов, Ф. К Абдульминев//Башкирский химический журнал.— 2003.— Т. 10, № 3.—С 60–62
27. Сулимов А. Д. Каталитический риформинг бензинов. М., «Химия», 1964. 206 с.

28. Расчет основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / Г. Г. Рабинович, П. М. Рябых, П. А. Хохряков и др. под ред. Е. Н. Судакова.— 3-е изд., перераб. и доп.— М.: Химия, 1979.— 568 с..
29. Сарданашвили, А. Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа /А. Г. Сарданашвили, А. И. Львова.— М.: Химия, 1973.— 272 с.
30. Альперт Л.З. Основы проектирования химических установок.- М.:Высш.шк.,1989.-304 с.]
31. Дубовкин, Н. Ф. Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания / Н. Ф. Дубовкин.— М. Госэнергоиздат, 1962.— 228 с.