

Оглавление

<u>Введение</u>	5
<u>1.Теоретическая часть</u>	7
<u>1.1 Высокотемпературные методы переработки углеводородного сырья</u>	7
<u>1.2.Термический крекинг</u>	9
<u>1.3 Пиролиз</u>	14
<u>1.4 Каталитический крекинг</u>	16
<u>1.5 Гидрогенизационные процессы</u>	20
<u>1.6 Каталитический риформинг</u>	22
<u>1.6 Характеристика сырья и готовой продукции</u>	31
<u>1.6.1.Характеристика исходного сырья</u>	31
<u>1.6.2.Характеристика готовой продукции</u>	33
<u>1.6.3 Характеристика вспомогательных материалов</u>	36
<u>2 Инженерные расчеты</u>	38
<u>2.1 Принципиальная технологическая схема производства с описанием</u>	38
<u>2.2 Материальный баланс ректификационных колонн</u>	40
<u>2.3 Материальный баланс установки</u>	43
<u>2.3.1 Материальный баланс первого реактора</u>	49
<u>2.4Тепловой баланс</u>	56
<u>2.4.1 Тепловой баланс первого реактора</u>	57
<u>2.5 Гидравлический расчет</u>	60
<u>2.5.1 Определение диаметра реактора</u>	60
<u>2.5.2 Определение динамической вязкости и плотности реакционной смеси</u>	63
<u>2.5.3 Определение высоты реактора</u>	65
<u>2.6 Механический расчет</u>	65
<u>2.6.1 Расчет толщины обечайки</u>	66
<u>2.6.2 Расчет толщины днища</u>	67
<u>2.6.3 Подбор опор</u>	68
<u>2.6.4 Расчет и подбор патрубков для подвода и отвода потоков</u>	70

<u>2.6.5 Расчет тепловой изоляции</u>	72
2.7 <u>Расчет второго реактора</u>	74
<u>2.7.1 Материальный баланс</u>	74
2.8 <u>Тепловой баланс</u>	80
<u>2.8.1 Тепловой баланс второго реактора</u>	80
2.9 <u>Гидравлический расчет</u>	82
<u>2.9.1 Определение диаметра реактора</u>	82
<u>2.9.2 Определение динамической вязкости и плотности реакционной смеси</u>	84
<u>3.9.3 Определение высоты реактора</u>	85
3 <u>Контроль производства</u>	86
<u>3.1 Автоматизация</u>	86
<u>3.2 Аналитический контроль технологического процесса</u>	90
4 <u>Финансовый менеджмент</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.1 Предпроектный анализ</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.2 Организация и экономика производства установки каталитического риформинга</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.3 Расчет затрат на производство продукции</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.4 Определение цены готовой продукции</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.5 Анализ безубыточности по действующему производству</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>4.6 Вывод</u>	Ошибка! Закладка не определена.
5 <u>Социальная ответственность</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>5.1 Производственная безопасность</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>5.2 Экологическая безопасность</u>	Ошибка! Закладка не определена.
<u>5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях</u>	Ошибка! Закладка не определена.

5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

..... **Ошибка! Закладка не определена.**

7 Список использованной литературы: 93

Приложение А 96

Реферат

Дипломная работа в количестве 146 стр., 8 рисунков, 65 таблиц, 31 литературных источников, 5 л. графич. материала.

Ключевые слова: широкая фракция легких углеводородов, газофракционирование, риформат, алюмоплатиновый катализатор, водородсодержащий газ, высокооктановые компоненты бензина.

Объектом разработки является установка каталитического риформинга фракций легких углеводородов производительностью 200 тыс. тонн в год. Целью ВКР является проект установки каталитического риформинга.

В дипломном проекте рассмотрены различные высокотемпературные методы переработки углеводородов. В работе было выполнено:

- инженерные расчеты;
- механический расчет;
- разработана схема автоматического управления технологическим процессом, позволяющая уменьшить трудоёмкость этого процесса.
- приведены расчеты основных технико-экономических показателей, по которым видно, что проект установки каталитического риформинга является экономически эффективным.

Abstract

The graduation project consists of an explanatory note on 146 pages, including 8 figures, 65 tables, the list of 31 references, and the graphic part on 5 A1 sheets.

Key words: natural gas liquids, gas fractionation, reformat, Pt/Al catalyst, hydrogen bearing gas, high-octane petrol components.

This diploma paper deals with the designing of the NGL catalytic reforming unit with production capacity reaching 200 thousand tons per year. The main objective of this paper is to design a catalytic reforming unit project.

Various high-temperature hydrocarbon processing methods were considered in this paper, and following calculations were made:

- engineering calculations ;
- mechanical calculations ;
- industrial automated control system was developed, allowing for decrease in ratio of labor to output;

-feasibility study was conducted and cost-effectiveness of the developed catalytic reforming unit was proven.

Введение

Возрастающее потребление автомобильных бензинов вместе с постоянным ужесточением требований к качеству обуславливает к необходимости совершенствования и увеличения мощностей технологических процессов получения основных компонентов современных автобензинов.

Российский рынок бензина отличается от мирового более медленным ростом внутреннего спроса и низким требованиями к качеству бензина.

Для российских бензинов характерно относительно высокое содержание прямогонного бензина и реформата и низкое содержание бензинов каталитического риформинга, изомеризата и алкилата.

Единственным процессом производства высокооктановых компонентов автомобильного бензина, получившим широкое применение в России, является каталитический риформинг. [8]

Известно, что основная масса прямогонных бензинов имеет низкое октановое число. В результате каталитического риформинга получают 80 – 85 % бензина катализата с октановым числом 80 – 90 по моторному методу (90 – 100 по исследовательскому).

Еще одним мотивом к развитию каталитического риформинга является необходимость химической промышленности в моноциклических ароматических углеводородах –толуоле, бензоле, этилбензоле, ксилолах.

Наконец, важным достоинством риформинга является возможность производства дешевого водород содержащего газа для гидрогенизационных процессов. [5]

Каталитический риформинг начал интенсивно развиваться после создания стабильных и активных платиновых катализаторов, позволивших не только значительно упростить технологическую схему установок, но и повысить качество и выход продуктов. Более высокие технико-экономические показатели процесса риформинга на платиновых катализаторах, по сравнению с процессом на оксидных катализаторах, обусловили его широкое применение для получения ароматических углеводородов, водородсодержащего газа и компонента высокооктанового автомобильного бензина.

1.Теоретическая часть

1.1 Высокотемпературные методы переработки углеводородного сырья.

Химическая технология переработки нефтяного и газового сырья путем преобразования под действием высокой температуры (термические процессы), катализатора и высокой температуры (термокаталитические процессы) или только катализатора (низкотемпературные каталитические процессы). Эти процессы называют вторичными, в отличие от первичного разделения (перегонка с ректификацией) нефти на составляющие и других физических методов разделения нефтяного сырья (абсорбция, экстракция, деасфальтизация, комплексообразование).[3]

Значительной особенностью нефтеперерабатывающей промышленности явилось изменение топливно-энергетического баланса страны в направлении роста топливно-энергетического потенциала преимущественно за счет атомной энергии, дешевых углей и гидроэнергии. Добываемые газ и нефть все в большей степени используются для нужд нефтехимии и для производства высококачественных нефтепродуктов. В то же время должен возрасти абсолютный объем переработки нефти, повышаться отбор светлых нефтепродуктов и их качество.[7]

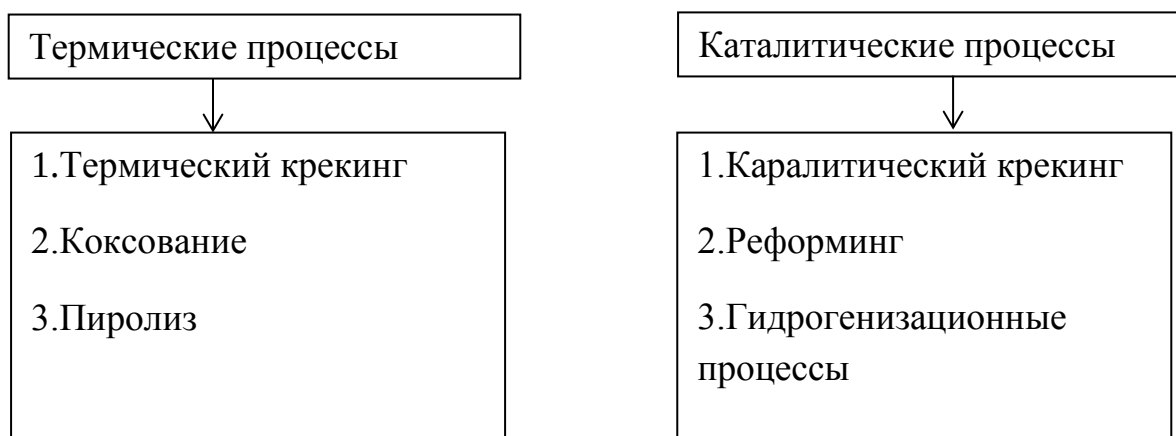
Этого можно достигнуть только при широком использовании вторичных процессов. Естественно, что прямая перегонка дает только выход светлых нефтепродуктов, который обусловлен природными свойствами нефти. Применение термокаталитических процессов позволяет получать дополнительное количество светлых нефтепродуктов из тяжелых нефтяных

фракций. Не менее важной причиной, обуславливающей необходимость вторичных процессов, является то, что прямая перегонка нефтей (в основном парафинистых) не может дать бензин удовлетворительных качеств.

Процесс каталитического риформинга позволяет получать из таких низкооктановых фракций бензин с октановым числом 85-90 (м.м), т.е. 95-100 (и.м.).

Вторичные процессы являются также источником получения сырья для нефтехимии (индивидуальные ароматические углеводороды высокой чистоты, жидкие и газообразные олефины), на основе которого производят синтетический каучук, пластически массы, синтетические волокна и другие материалы.[1]

Четкая классификация вторичных процессов переработки нефтяного сырья затруднительна. Ниже приведится характеристика вторичных процессов, частично сгруппированных по родственным признакам.



1.2. Термический крекинг.

Термический крекинг- процесс переработки нефтяных фракций путем их термического разложения с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов (бензина), крекинг-остатка для производства игольного кокса и термогазойля для производства сажи. Одной из разновидностью термического крекинга является висбрекинг- процесс получения котельных топлив путем снижения вязкости тяжелого сырья(мазута и гудрона).[3]

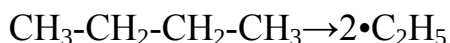
Основы химизма и механизма термических превращений.

Крекинг парафиновых углеводородов.

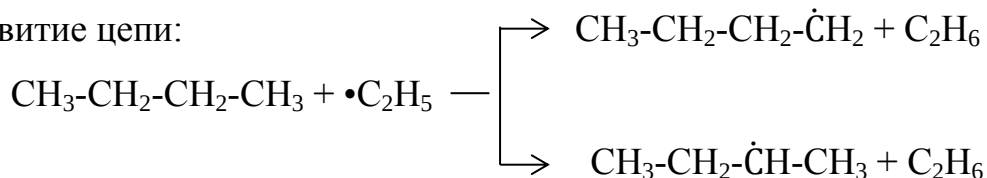
Для крекинга парафинов характерен распад на более низкомолекулярные углеводороды. Продукты распада состоят из парафиновых и олефиновых углеводородов и водорода.

Рассмотрим последовательность термического разложения на примере н-бутана.

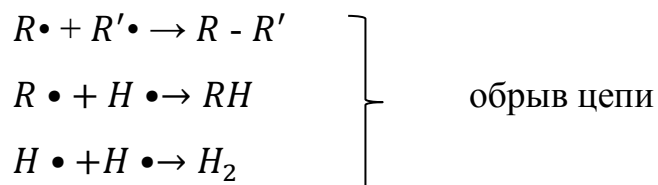
1.Первичный распад молекулы на радикалы:



2.Развитие цепи:

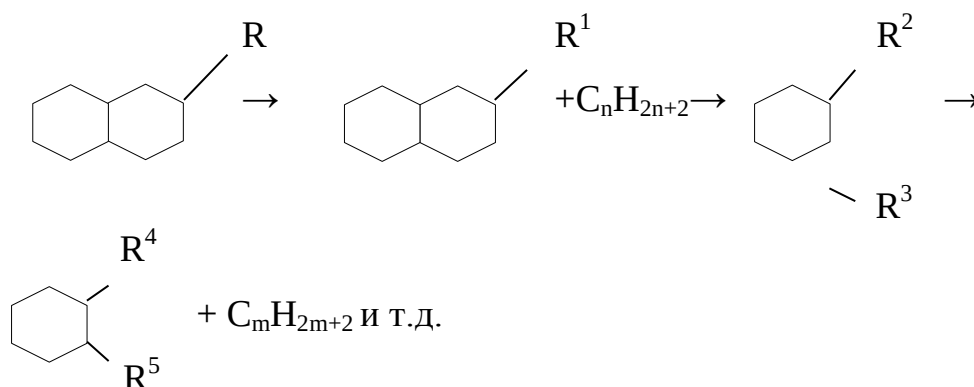


3.Образуемые радикалы вновь вступают во взаимодействие с молекулами исходного углеводорода, концентрация радикалов возрастает и возникает значительная вероятность столкновения двух радикалов с образованием парафиновых углеводородов или молекул водорода:



Крекинг нафтеновых углеводородов.

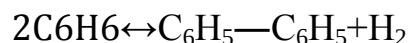
Термический распад нафтеновых углеводородов происходит по молекулярному механизму.



Бициклические нафтены, например декалин, при крекинге также в основном дают продукты разложения (ароматические углеводороды, моноциклические нафтеновые углеводороды, алифатические углеводороды) и в меньшей степени-продукты дегидрирования (в данном случае нафталин и тетралин).

Крекинг ароматических углеводородов.

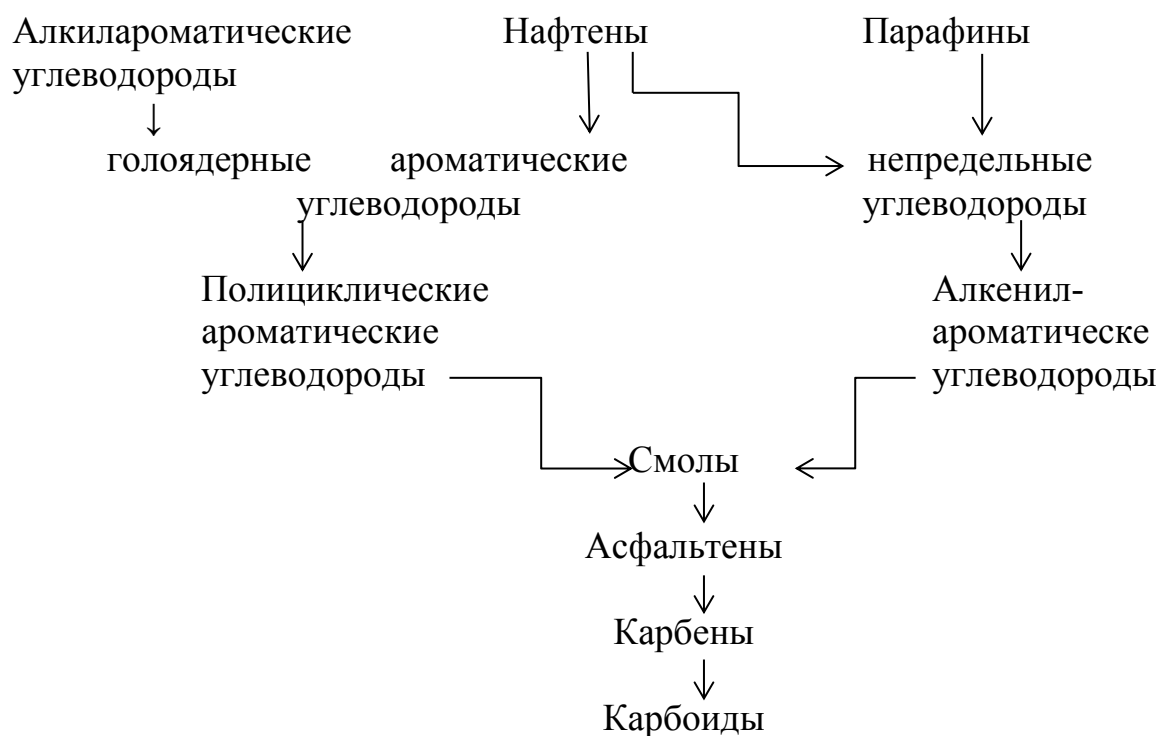
Простейшим представителем голоядерных углеводородов является бензол (т.кип $\approx 80^\circ\text{C}$). Бензольное кольцо чрезвычайно стабильно, однако бензол довольно легко переходит в дифенил, что сопровождается выделением водорода:



Механизм реакций уплотнения.

При термокрекинга, наряду с реакциями разложения, в результате которых получается бензин и газ, идут вторичные реакции уплотнения образовавшихся продуктов, в результате которых получается кокс и крекинг-остаток. На химизм процесса оказывают влияние его продолжительность

(время пребывания углеводородов в реакционной зоне), давление, характер исходного сырья. Сырье, содержащее алкилароматические углеводороды и парафиновые, претерпевают вначале разложение, подготавливающее материал для последующих реакций уплотнения; таким материалом являются голаядерные непередельные и ароматические углеводороды.[1]



Продуктами промышленных установок термического крекинга являются бензин, крекинг-остаток, газ. Иногда отбирают еще и керосиновую или керосиногазойлевую фракцию. Увеличение температуры повышает скорость протекающих реакций, глубину процесса, а также приводит к преобладанию реакций расщепления по сравнению с реакциями уплотнения. Глубина процесса оценивается выходом бензина, газа и кокса и их соотношением. Температуру выбирают в зависимости от склонности исходного сырья к коксообразованию или газообразованию. С увеличением глубины превращения выход бензина вначале возрастет, затем достигает некоторого максимума и начинает снижаться. Данное явление связано с тем, что скорость разложения бензина на газ начинает увеличивать скорость образования бензина.[5]

Влияние давления проявляется как непосредственно на направленности протекающих реакций, так и через изменение фазового соотношения в реакционной зоне. Давление оказывает влияние на состав продуктов крекинга, повышает выход продуктов уплотнения и снижает выход газообразных продуктов. С увеличением давления снижается доля паров и повышается доля жидкости в реакционной зоне, что позволяет при заданном времени пребывания углеводородов значительно снизить объем реакционной зоны или углубить процесс.

Особый момент при термокрекинге - обеспечение требуемой селективности процесса. При довольно широком молекулярном спектре углеводородов сырье сначала делят на фракции, а затем осуществляют их термокрекинг при оптимальных рабочих условиях в отдельных реакторах. При достижении определенной глубины термического крекинга начинается образование твердого продукта-кокса, который представляет собой результат последовательных превращений ароматических углеводородов в карбиды и асфальтены. Явление коксообразования негативно сказывается на эксплуатации реакторных устройств термического крекинга, ограничивая их межремонтный пробег из-за необходимости очищать реакционную аппаратуру от коксоотложений. С целью достижения требуемой глубины процесса при умеренной температуре без значительных коксообразований осуществляют регенерацию части получаемых продуктов на повторный крекинг.[7]

Реакционным устройством служит трубчатая печь или трубчатая печь с выносной полый реакционной камерой. Последняя может быть заполнена

только паром или иметь некоторый уровень жидкости.

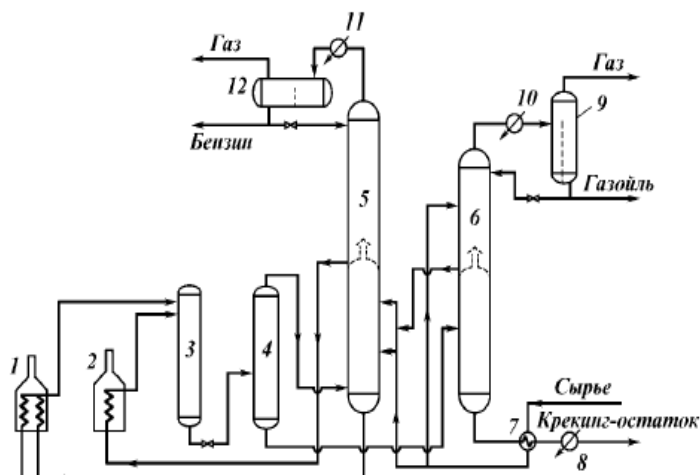


Рис 1. Схема двухпоточной установки термического крекинга с выносом реакционной камеры:

1 - печь тяжелого сырья (легкого крекинга); 2 - печь легкого сырья (глубокого крекинга); 3 - выносная реакционная камера; 4 - испаритель высокого давления; 5 - колонна ректификации; 6 - испаритель низкого давления; 7 - теплообменник; 8 - холодильник; 9 - газосепаратор низкого давления; 10,11 - конденсатор-холодильник; 12 - газосепаратор высокого давления.

Сырье после нагрева в теплообменнике 7 теплом отходящего крекинг-остатка подается в нижнюю часть ректификационной колонны 5 и в верхнюю часть испарителя низкого давления 6. Деление сырья на два потока позволяет более полно использовать избыточное тепло паров в этих аппаратах. Из верхней части испарителя 6 сырье, разбавленное газойлевыми фракциями, направляются в нижнюю часть колонны 5. Объединенный поток сырья и ректификата с низа колонны 5 направляется в печь 1 легкого крекинга (тяжелого сырья) и далее на верх выносной реакционной камеры 3. Газойлевые фракции со сборной тарелки верхней части колонны 5 направляются на печь 2 глубокого крекинга (легкого сырья) и далее на верх реакционной камеры 3, откуда продукты пиролиза поступают через редукционный вентиль в испаритель высокого давления 4. После отделения

паров газойля с низа испарителя 4 крекинг-остаток поступает в испаритель низкого давления, в котором отделяются пары газойлевых фракций. Тяжелую часть этих паров в испарителе 6 конденсируют и возвращают с его сборной тарелки в низ колонны 5 и далее в смеси с сырьем направляют на крекинг в печь 1. С низа колонны 6 через теплообменники 7 и холодильник 8 выводят крекинг-остаток. Легкую часть паров выводят с верха испарителя 6 через конденсатор 10 и газосепаратор низкого давления 9 как крекинг-газойль. Пары из испарителя 4 направляют на разделение в колонну 5, с верха которой через конденсатор 11 выводят бензин и газ, которые поступают в газосепаратор высокого давления 12. В дальнейшем бензин поступает на стабилизацию, а газ на ГФУ.

Режим крекинга: выход печи тяжелого сырья–температура 470-490 °С, давление 2,2-2,7 МПа, для печи легкого сырья соответственно 530-540 °С и 2,2-2,8 МПа.

Выход бензина при каталитическом крекинге зависит наряду с прочими условиями от вида сырья: он составляет (по массе) для гудрона 10-12 %, мазута 30-35, газойля 50-55, керосина 60-65. Бензины термического крекинга содержат непредельные углеводороды и имеют низкое качество. В связи с этим процесс термического крекинга не является перспективным, однако он завоевал историческую нишу и свое место в нефтепереработке.[3]

1.3 Пиролиз

Процесс высокотемпературных деструктивных превращений органических соединений, сопровождающихся расщеплением соединений с образованием продуктов меньшей молекулярной массы, изомеризацией, полимеризацией или поликонденсацией исходных соединений и продуктов их превращения. С помощью пиролиза в промышленности получают топлива и масла (при термическом крекинге, висбрекинге, коксовании, полукоксовании) или сырье для нефтехимического синтеза (при пиролизе нефтяного сырья, пиролизе древесины, деструкции орг. отходов).

Наиболее жесткая форма газового сырья и термического крекинга нефтяного, осуществляемая при 700-900 °С, с целью получения углеводородного газа с высоким содержанием непредельных. Режим может быть направлен на получение максимального выхода этилена, пропилена или бутиленов и бутадиенов.[3]

Таблица 1.2 - Выход продуктов пиролиза нефтяных фракций при 820-850 °С и времени контакта, при котором достигается максимальный выход этилена

Температура пиролиза °С	Фракция, °С	Групповой состав, %			t _{опт} °С	Выход, % масс. на сырье						
		Алка-ны	цик-ланы	Аре-ны		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆	C ₅ и >	углерод
820	30÷60	100	0	0	0,5	26	41	6	11	3	8	0,05
820	60÷85	85,1	11,6	3,3	0,5	19	35	6	18	5	15	0,12
820	85÷120	46,1	46,2	7,7	0,55	16	33	6	15	7	22	0,3
820	120÷150	39,7	46,6	13,7	0,6	15	31	6	15	следы	31	0,6
820	150÷200	11,8	66,8	21,4	0,8	13	32	5	13	3	33	0,77
Деароматизированные фракции												
820	60÷85	88	12	0	0,5	26	38	6	9	5	14	0,1
820	85÷120	50	50	0	0,5	23	36	6	13	3	18	0,
820	120÷150	46	54	0	0,5	19	35	6	13	4	22	0,38
820	150÷200	15	85	0	0,5	16	35	6	19	2	19	0,46
Пиролиз с разбавлением водяным паром при мольном соотношении разбавитель/сырье 7:1												
850	100÷180	65	20	15	0,13	16,4	42,4	3,1	19,5	9,9	35,3	0,14
Пиролиз с разбавлением водородом при мольном соотношении разбавитель/сырье 6,8:1												
850	100÷180	65	20	15	0,11	23	45,1	7	15,4	4,6	29,1	0,04

Сырье для пиролиза весьма различно. Пиролизу подвергают газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (нефтяные остатки, керосиногазойлевые фракции, низкооктановые бензины). Выбор сырья определяется в первую очередь целью пиролиза.

Результаты пиролиза оцениваются по выходу целевого продукта. Поскольку основными факторами пиролиза являются температура и длительность реакции, каждой температуре соответствует некоторое оптимальное время контакта- при котором выход целевого продукта максимален.

1.4 Каталитический крекинг

Процесс деструктивного каталитического превращения нефтяных фракций в моторное топливо и сырье для производства технического углерода, кокса и нефтехимии.

Сырьем для каталитического крекинга в основном служат легкие керосиногазойлевые фракции, мазуты и вакуумные дистилляты. Важным показателем сырья является его коксуемость. С увеличением значения показателя коксуемости требуется большая производительность регенератора по сжиганию кокса.

Целевые продукты процесса - авиационные и высокооктановые автомобильные бензины (октановое число 90-92 по исследовательскому методу, выход на сырье до 50 %), а также газойли, которые после облагораживания используют как дизельное топливо или компоненты котельных топлив. В процессе каталитического крекинга образуется газ, который разделяется на сухой газ(0,5-5 % на сырье), используемый в качестве топлива, и жирный газ (6,5-22 % на сырье, пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции), который служит сырьем для нефтехимии. Кокс 2,5-6 % является нежелательным продуктом. Высокие результаты крекинга

сырья при использовании цеолитсодержащих катализаторов обеспечиваются при содержании кокса на них после реактора не более 0,8-1,0 % и при остаточном коксе после регенерации катализатора - не более 0,05-0,10 %. Содержание кокса на катализаторе зависит от кратности циркуляции катализатора в процессе.

Состав и выход продуктов каталитического крекинга зависит от характеристики сырья, свойств катализаторов (их активности и селективности), температурного режима в аппарате, кратности циркуляции катализатора и типа установки.

В процессах каталитического крекинга применяют алюмосиликатные и цеолитсодержащие катализаторы в виде шариков диаметром 3-4 мм или микросфер со средним диаметром 60-65 мкм.

Основы механизма, химизма каталитического крекинга.

Каталитический крекинг—типичный пример гетерогенного катализа. Реакции протекают на границе двух фаз: твердой (катализатор) и паровой или жидкой (сырье), поэтому решающее значение имеет структура и поверхность катализатора.

Постадийно процесс можно представить следующим образом:

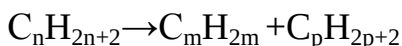
- 1) поступление сырья к поверхности катализатора (внешняя диффузия);
- 2) диффузия (внутренняя) молекул сырья в поры катализатора;
- 3) хемосорбция сырья на активных центрах катализатора;
- 4) химические реакции на катализаторе;
- 5) десорбция продуктов крекинга и непрореагировавшего сырья с поверхности и диффузия из пор катализатора;
- 6) удаление продуктов крекинга и неразложившегося сырья из зоны реакции.

Химические превращения крекируемого сырья осуществляются по карбений ионному механизму посредством хемосорбции молекул

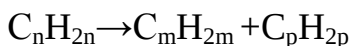
углеводородов к поверхности катализатора, состоящего из слабоактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата из активного компонента – цеолита.[7]

Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по C-C – связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных углеводородов:

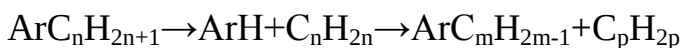
1) крекинг парафинов с образованием низкомолекулярных парафина и олефина:



2) крекинг парафинов с образованием низкомолекулярных олефинов:



3) деалкилирование алкилароматических углеводородов:



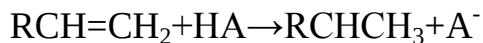
4) крекинг нафтенос с образованием олефинов:



где $n=m+p$

Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбений ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину (инициирование цепи):

+



Различие по реакционной способности образующихся карбокатионов обуславливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Условлено, что стабильность карбениевых ионов возрастает в ряду: $CH_3 < C^+_2H_5 < ^+$ первичный < вторичный < третичный.

Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изопарофиновых углеводородов, особенно изобутана, при каталитическом крекинге.[5]

Основные факторы промышленного процесса.

Процесс каталитического крекинга в своем развитии претерпел ряд стадий, отличающихся способами контактирования сырья с катализатором:

- 1) крекинг в стационарном слое в аппаратах, работающих периодически в сменно-циклическом режиме реакции и регенерации;
- 2) крекинг непрерывно работающих аппаратах с плотно движущимся слоем катализатора;
- 3) крекинг с псевдоожиженным слоем катализатора в реакторе и регенераторе;
- 4) установки с лифтами-реакторами, где реакция крекинга осуществляется в сквозном потоке при пневмотранспорте катализатора.

Такое многообразие аппаратного исполнения процесса связано с совершенствованием состава и свойств катализаторов, что обеспечивает возможность сокращения времени их контактирования с сырьем от 600-1800 с-для установок с движущимся плотным слоем до 90 - 180 с-для установок с псевдоожиженным слоем и до 2 - 6 с- для лифтов-реакторов.

Процесс крекинга экзотермический и требует отвода тепла. Тепло, выделяемое при регенерации катализатора, частично поступает с катализатором в реактор, а его избыток используется для водяного пара.

Схема реакторного блока современной установки каталитического крекинга приведена на рисунке 4. Нагретое сырье после гидроочистки смешивается с рециркулятом и водяным паром и подается на узел смешения 2 прямооточного лифта-реактора 1. Сырье контактирует с регенерированным горячим катализатором в прямотоке, где происходит его испарение и основная стадия химического превращения. Продукты реакции вместе с катализатором поступают в отстойную зону 8 реактора 7, играющую роль бункера-сепаратора. После отделения от продуктов реакции основной массы катализатора газы и нагретые пары углеводородов с водяным паром проходят циклоны и направляются в ректификационную колонну 10 для разделения. Отстоявшаяся катализаторная масса поступает в отпарную зону 9 реактора, где нефтяные пары десорбцией водяным паром отделяются с поверхности

катализатора. Далее закоксованный катализатор по наклонному катализаторопроводу поступает в регенератор 4, где в псевдоожиженном слое происходит, выжиг кокса. В низ регенератора подают воздух, который может предварительно нагреваться в топке 3. Дымовые газы с верха регенератора через систему циклов направляются в электрофилтры 6 и котел-утилизатор 5. Регенерированный катализатор поступает в узел смешения с сырьем. Продукты реакции в виде перегретых паров направляются в нижнюю часть ректификационной колонны, где в результате контакта с орошением происходит снятие тепла перегрева и улавливание части катализатора, унесенного из реактора. Далее газы, водяные пары и пары продуктов реакции поступают в концентрационную часть колонны на ректификацию, а остаток выводится из нижней части колонны. Образовавшийся шлам с низа колонны специальным насосом подается в реактор. Газоyleвая фракция (рециркулят) из концентрационной части колонны может поступать в узел смешения лифт-реактора на повторный крекинг.

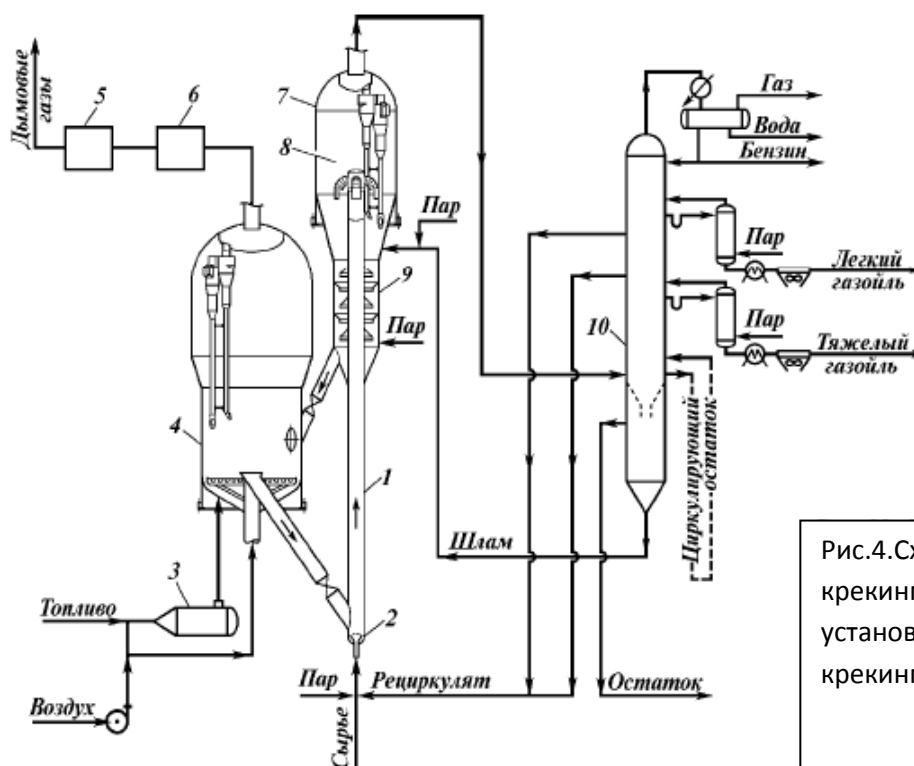


Рис.4.Схема секции крекинга и ректификации установки каталитического крекинга

1-прямоточный лифт реактор; 2 -узел смешения сырья с катализатором;
3 - топка под давлением; 4 -регенератор; 5 - котел-утилизатор;6-

электрофильтр; 7 - реактор; 8 - отстойная зона реактора; 9 - отпарная зона реактора; 10 - ректификационная колонна.

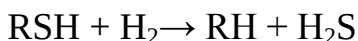
1.5 Гидрогенизационные процессы

Гидрогенизация это термokatалитическое преобразование сырья под действием водорода. [3]

Разновидности гидрогенизационных процессов:

1) гидроочистка, целью которой является облагораживание керосина, бензина, дизельного топлива, масел путем разрушения содержащих в них сернистых соединений и удаление серы в виде сероводорода;

Меркаптаны реагируют по уравнению:



Сульфиды превращаются так:



2) гидрообессеривание - снижение содержание серы в тяжелых остатках сернистых нефтей с целью использования остатков в качестве котельного топлива;

3) гидрокрекинг - глубокого превращения преимущественно тяжелого остаточного и дистиллятного углеводородного сырья для получения -бензина, дизельного и реактивного топлив.

Целью процесса является получение светлых нефтепродуктов. В зависимости от расхода водорода и режима можно направить процесс на максимальный выход бензина, реактивного топлива или дизельных фракций. В значительно меньших масштабах гидрокрекинг используют для переработки бензинов с целью получения фракций легких изопарафинов ($\text{C}_5 - \text{C}_6$) или газообразных углеводородов (в основном пропана и бутана).

Катализаторы гидрогенизационных процессов

Катализаторы гидрогенизационных процессов выполняют несколько функций. Обычно различают:

- гидрирующую,

- расщепляющую (крекирующую)
- изомеризующую функции.

Первую функцию обеспечивают металлы в основном VIII группы периодической системы. Крекирующая функция обеспечивается носителями — алюмосиликатами, окисью алюминия, активированной глиной или магнезисиликатами. Обычно носители выполняют также изомеризующую функцию.[7]

Катализаторы гидрогенизационных процессов должны отвечать следующим требованиям:

- а) быть стандартным (ГОСТ или ТУ);
- б) иметь достаточно высокую активность и избирательность; чем выше активность, тем меньше требуемый объем реакционной зоны (тем меньше реактор) для достижения нужных результатов; чем выше избирательность, тем больше выход целевого продукта и меньше отложения кокса;
- в) быть прочным, однородным по составу и структуре и иметь развитую внутреннюю поверхность, доступную для молекул сырья;
- г) быть стабильным, т.е. в течение длительного времени работы сохранять высокую активность избирательность и прочность;
- д) не должен отравляться сернистыми, кислотными и азотистыми соединениями.

1.6 Каталитический риформинг

Общая характеристика процесса

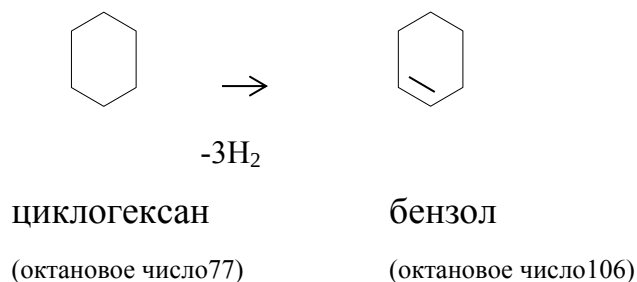
Один из важнейших процессов современных нефтеперерабатывающих предприятий. Его назначение — улучшение антидетонационных характеристик бензиновых фракций, а также производство моноциклических ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола и ксилолов. Важная роль каталитического риформинга состоит в обеспечении водородом гидрогенизационных процессов, в частности гидроочистки.

Октановое число бензиновых фракций – сырья риформинга – обычно составляют около 50 пунктов, в то время как октановое число реформата по исследовательскому методу, полученных на установках риформинга с современными катализаторами может достигать 98 – 100.

Технологический режим процесса каталитического риформинга зависит от многих факторов: характеристик исходного сырья, типа применяемого катализатора, качества получаемого реформата. Основными регулируемыми параметрами, определяющими эффективность процесса каталитического риформинга, являются: температура, давление, кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ), объемная скорость подачи сырья.

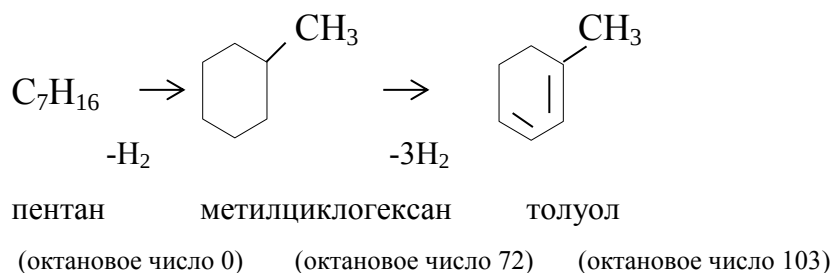
Основы химизма процесса.

Основной реакцией протекающей в процессе риформинга наиболее полно и избирательно, является дегидрогенизация шестичленных нафтен [1]

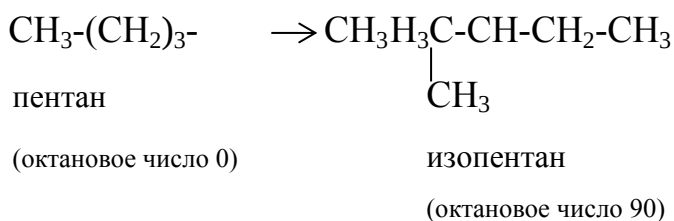


Пятичленные нафтен, содержащиеся в бензинах, непосредственно не дегидрируются, но в присутствии платиновых, платино – рениевых и других активных катализаторах риформинга изомеризуются в соответствующие шестичленные.

Вторая важная реакция дегидроциклизации парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов с образованием ароматических, например:



Реакция изомеризации нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов с образованием ароматических и малоразветвленных изомеров, например:



Сырье процесса

Оптимальное сырье для риформинга при производстве высокооктановых компонентов является фракция, выкипающая при температуре 85 - 100 °С. Легкую фракцию, кипящую ниже 85 °С подвергать риформингу нецелесообразно, это приводит к увеличению газообразования, а ароматизация этих углеводородов затруднена. При утяжелении сырья увеличиваются процессы коксообразования и уплотнения. С повышением содержания нафтен в сырье увеличивается выход целевого продукта. Однако при получении концентратов индивидуальных ароматических углеводородов, риформингу подвергают узкие фракции. Например, для получения бензина и толуола используют фракцию 62-105 °С, а ксилолов – фракцию 105-140 °С.

Использование в процессе риформинга весьма чувствительных к отравлению различными примесями платиновых катализаторов ужесточает требования к сырью по содержанию металлов, воды, серы и азота. Сырье процесса реформинга обычно подвергается гидроочистке. При гидроочистке наряду с сернистыми соединениями удаляются также непредельные углеводороды, смолы, металлоорганические и азотистые соединения.

Катализаторы процесса

В процессе риформинга применяют три типа катализаторов:

- монометаллические (серии АП);
- биметаллические;
- полиметаллические (серии КР).

Катализатор включает три компонента: металл – тонко диспергированную по поверхности платину, активный носитель – оксид алюминия и кислотный промотор – галоген хлор или фтор.

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих гидрирующую-дегидрирующую и кислотную функции. Гомологические реакции гидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками иридия, рения, галлия, олова, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Таблица 1.3 - Характеристика отечественных промышленных катализаторов риформинга

Удельная поверхность – не менее 200 м²/г, общий объем пор – не менее 0,65 см³/г, размеры таблеток: диаметр – 1,3-3 мм, длина – 3-9 мм

Показатели	Катализаторы							
	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Содержание,% масс.								
Платины	0,55	0,62	0,60	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
Фтора	0,32	-	-	-	-	-	-	-
Хлора	-	0,70	0,75	1,35	1,20	1,35	1,35	1,35
Число металлических промоторов	-	-	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	-	1		5	10	10	20	
Относительная стабильность	-	1		2	3-4	5	6,5	3

Платина на катализаторе риформинга не только снижает образование кокса на его поверхности, но и укоряет реакции гидрирования-дегидрирования. Обуславливается это тем, что адсорбированный на платине

водород сначала диссоциирует, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью, прежде всего, поддерживать их поверхность «чистом» виде, а не только с целью достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя. [7]

Содержание платины обычно составляет 0,3-0,65 вес. %; при снижении этой величины снижается устойчивость катализатора против ядов. Но и повышенное содержание металла нежелательно: при увеличении концентрации платины усиливаются реакции расщепления нафтеновых углеводородов и деметилирования. Немало важным фактором, ограничивающим содержание платины в катализаторе, является высокая стоимость. [3]

Основными свойствами катализаторов служат их стабильность, активность и селективность. Стабильность катализатора это его способность сохранять активность во времени, активность катализаторов риформинга характеризует количество продукта, образовавшегося в единицу времени на единицу объёма, под селективностью подразумевают долю сырья, прореагировавшего с образованием целевого продукта.

В таблице 4 сопоставлены катализаторы платиновый катализатор АП-64 и КР. Обращаясь к этой таблице, следует иметь в виду, что об активности катализаторов можно судить по начальной температуре испытания; в данном случае она наименьшая для катализатора КР-104. Критериями стабильности катализатора является скорость подъема температуры, необходимая для сохранения октанового числа бензина постоянным; эта величина максимальна для платинового катализатора АП-64, т.е. он наименее стабилен. Данные по снижению выхода бензина и содержания водорода в

циркулирующем газе характеризуют как селективность, так и стабильность катализатора; приведенные в таблице эти показатели тоже подтверждают преимущества полиметаллических катализаторов. [5]

Таблица 1.4 - Испытания различных катализаторов риформинга

Показатели	АП-64	КР-102	КР-102 _с	КР-104*
Содержание платины в катализаторе, % (масс.)	0,60	0,35	0,35	0,35
Начальная температура испытания, °С	505	503	505	502
Скорость подъема температуры, °С в сутки	2,3	1,1	0,8	0,6
Снижение выхода бензина, % (масс.) в сутки	1,1	0,2	0,3	0,1
Скорость снижения концентрации водорода в циркулирующем газе, % (об.) в сутки	1,15	0,45	0,35	0

*Процесс осуществляется в более жестких условиях; октановое число риформата на 3выше, чем на других катализаторах.

Селективность катализатора определяется способностью ускорять целевые реакции – обеспечить наибольший выход жидких продуктов и водорода, т.е. с максимальной глубиной должны протекать реакции ароматизации и с максимальной – реакции гидрокрекинга и гидрогенолиза.

Стабильность катализатора – способность сохранять во времени активность и селективность. Она определяется продолжительность межрегенерационного цикла и общий срок службы катализатора.

Регенерация катализатора

На всех установках каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора предусмотрена его окислительная регенерация. По мере работы катализатор постепенно дезактивируется образующимися отложениями кокса. Несмотря на то что при платформинге выход кокса невелик, абсолютное его количество из-за большей длительности цикла оказывается довольно значительным, достигая 3-5 % на катализатор. При малой концентрации кислорода в газе, используемом для регенерации, кокс сгорает послойно.

При мягком режиме каталитического риформинга возможна длительная эксплуатация платинового катализатора без окислительной регенерации, но с периодической восстановительной регенерацией (обработка катализатора водородом).

Регенерации катализатора предшествует остановка риформинга. После охлаждения реакторов до 200-250 °С в них постепенно сбрасывают давление и освобождают аппаратуру и коммуникации от жидких и газообразных продуктов; последние удаляют из системы посредством вакуум-насоса. Реактор затем продувают инертным газом (азотом) до полного удаления водорода. После этого систему заполняют инертным газом. Содержание кислорода в инертном газе не должно превышать 0,5 % (об.); кроме того нормируют концентрацию CO₂ (не более 1 % об.), СО (0,5 % об.) и водяных паров (0,2 г/м³), которые могут дезактивировать катализатор. После заполнения системы инертным газом повышают абсолютное давление до 0,8-1,0 МПа при постоянной циркуляции газа через трубную печь и реакторы с постепенным нагреванием их до 250-270 °С.

Кокс выжигают в две стадии. После нагревания инертного газа до 250 °С его разбавляют воздухом до концентрации кислорода не более 0,5 % (об.) и продолжают разогрев до 300 °С, сопровождаемый выжиганием кокса с поверхности катализатора. Концентрацию кислорода в циркулирующем газе в конце первого этапа регенерации доводят до 2 % (об.). Второй этап также начинают в атмосфере с низкой концентрацией кислорода и проводят при более высоких температурах (до 400 °С). Такой острый режим необходим для предотвращения перегрева и дезактивации катализатора. Катализатор после регенерации прокаливают при 500 °С циркулирующим инертным газом и затем восстанавливают водородом.

Срок службы катализаторов риформинга составляет в среднем 36-45 мес. (серии АП) и 40-72 мес. (серии КР).

Параметры работы реакторного блока

Объёмная скорость. Объёмная скорость подачи сырья в реактор каталитического риформинга колеблется в пределах 1,0-3,0 ч⁻¹. В присутствии алюмоплатиновых катализаторов она обычно составляет 1,5-1,8 ч⁻¹.

Снижение объёмной скорости подачи сырья приводит к увеличению селективности реакций ароматизации, росту октанового числа катализата и понижению выхода стабильного бензина.

В случае парафинового сырья целесообразно проводить процесс в более жестком режиме, уменьшая объёмную скорость для увеличения степени ароматизации углеводородов. При этом одновременно нежелательно возрастает скорость реакции гидрокрекинга и увеличивается газообразование.

Применение более селективных и стабильных би- и полиметаллических катализаторов позволяет проводить процесс при больших значениях объёмной скорости подачи сырья.

Давление и кратность циркуляции водородсодержащего газа.

Рабочее давление в системе в значительной мере определяет протекание процесса риформинга и его результаты. Рабочее давление в системе обеспечивается парциальным давлением водорода в циркулирующем ВСГ. Процесс каталитического риформинга проводят, как правило, при давлении 1,5-4 МПа.

Концентрация водорода в циркулирующем ВСГ зависит, главным образом, от химического состава исходного сырья и необходимой глубины процесса и колеблется в пределах 64 – 95 % об.

Снижение рабочего давления благоприятно сказывается на селективности процесса, смещает процесс в сторону реакции ароматизации. Вследствие этого повышаются октановое число катализата и выход водорода. Одновременно подавляется образование газообразных углеводородов, однако увеличивается скорость закоксовывания катализатора. Применение современных би- полиметаллических катализаторов позволяет избежать

быстрого их закоксовывания, что делает возможным уменьшение давления в системе. [2]

Процесс каталитического риформинга осуществляется в условиях повышенных давлений вследствие того, что реакции процесса сопровождаются значительным увеличением объема.

Давление и кратность циркуляции ВСГ зависят от качества исходного сырья, применяемого катализатора, необходимой глубины процесса. Минимальная кратность циркуляции ВСГ лимитируется максимально допустимой скоростью закоксования катализатора, максимальная – ограничена мощностью компрессорного оборудования. Повышение кратности циркуляции ВСГ подавляет реакции ароматизации и коксообразования, способствует понижению градиента температур в реакторах, приводит к большей интенсивности протекания реакции гидрокрекинга.

Температурный режим процесса и распределение катализатора по реакторам.

Процесс каталитического риформинга проводится обычно при температурах 450 – 550 °С. Температуру повышают по мере отработки катализатора.

Реакции ароматизации бензиновых фракций протекают с отрицательным тепловым эффектом, вследствие чего температура реагирующих смесей по мере прохождения реакционных зон снижается. Для компенсации эндотермики реакции и приближения условий ведения процесса к наиболее оптимальным, процесс ведут ступенчато – в трех реакторах с промежуточным подогревом реагирующей смеси между ними

В первом по ходу сырья реакторе проходит ароматизация парафиновых и нафтеновых углеводородов с поглощением тепла. В последнем гидрокрекинг – с выделением тепла и эндотермические реакции дегидроциклизации.

Пределы градиентов температур по реакторам составляет:

1 реактор – 35 – 60 °С,

2 реактор – 8 – 40 °С,

3 реактор – 5 – 17 °С.

Повышение селективности ароматизации углеводородов различных групп обеспечивается дифференциальным распределением температур, катализатора и парциального давления водорода по степеням процесса – в каждом реакторе.

Повышение температуры способствует большей селективности реакции ароматизации углеводородов сырья и увеличению октанового числа бензина риформинга. Однако при повышении температуры ускоряются побочные реакции, приводящие к закоксуыванию катализатора и его дезактивации.

Углубление процесса риформинга осуществляется путем ужесточения температурного режима и снижения давления. В этом случае получают риформат с более высоким октановым числом (до 98 по ИМ), при относительно низком его выходе (до 80 % мас.)

Ужесточение температурного режима снижает продолжительность межрегенерационного цикла работы установки.

1.6 Характеристика сырья и готовой продукции

1.6.1. Характеристика исходного сырья

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)

ШФЛУ представляет собой смесь предельных углеводородов $C_2 - C_{6+в}$. Применяется в качестве сырья газофракционирующих установок, нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Из неё выделяют пропан, изобутан, смесь пентанов и гексанов. Бутан и изобутан являются основой производства синтетического каучука, пропан используется как бытовой газ, пентаны и гексаны используются для получения синтетических смол и пластмасс.

ШФЛУ должна соответствовать требованиям и нормам ТУ 38.101.524–93, указанным в таблице 5.

Таблица 1.5 - Показатели качества ШФЛУ

№№ п/п	Наименование показателей	Норма по маркам		
		А	Б	В
1.	Углеводородный состав, % масс.	-		
	-сумма у/в C ₁ – C ₂ , не более	3	5	-
	-пропан, не менее	15	-	-
	-сумма у/в C ₄ – C ₅ , не менее	45	40	35
	-сумма у/в C ₆ и выше, не более	15	25	50
2.	Содержание сероводорода и мерк. серы			
	% не более	0,025	0,05	0,05
	-в т.ч. сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003
3.	Содержание взвешенной воды	отс.	отс.	отс.
4.	Содержание щелочи	отс.	отс.	отс.
5.	Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость		

Усредненный компонентный состав ШФЛУ с установки НТА приведен в таблице 1.6.

Таблица 1.6 - Усредненный компонентный состав ШФЛУ

Наименование компонентов	Единицы измерения	Содержание
CH ₄	% вес.	0,14
C ₂ H ₆	-//-	3,18
C ₃ H ₈	-//-	35,15
i-C ₄ H ₁₀	-//-	12,77
n-C ₄ H ₁₀	-//-	30,72
i-C ₅ H ₁₂	-//-	6,51
n-C ₅ H ₁₂	-//-	6,68
C ₆ H _{14+в}	-//-	4,85
Молекулярный вес		52,56
Плотность	кг/м ³	545,31

Таблица 1.7 - Физические свойства компонентов ШФЛУ

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i- C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n- C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄
--	-----------------	-------------------------------	-------------------------------	--------------------------------------	----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------

Молекулярная масса	16,04	30,07	44,1	58,1	58,1	72,15	72,15	86,18
Плотность (кг/м ³)	0,72	1,34	1,97	2,6	2,6	3,22	3,22	3,88
Удельный объём (м ³ /кг)	1,4	0,75	0,51	0,39	0,39	0,32	0,32	-
Температура кипения при 760 мм.рт.ст. °С	-161,3	-88,6	-42,2	-10,1	-0,5	28,0	36,2	69,0
Плотность в жидком состоянии при температуре кипения (кг/м ³)	416	546	585	592	600	625	637	664

ШФЛУ представляет собой легко кипящую и легковоспламеняющуюся жидкость. Жидкость пожаро - и взрывоопасна, токсична. Пары обладают плотностью большей плотности воздуха и могут скапливаться в низких и непроветриваемых местах и по степени воздействия на организмы относятся к веществам 4 класса опасности (ГОСТ 127.1.007– 76).

1.6.2. Характеристика готовой продукции

Пропан (ТУ 38.101.490-79)

Пропан (C₃H₈) – тяжёлый газ, используется как бытовой и топливный газ и бездымное моторное топливо для автомобилей, сырьё в производстве этилена и пропилена, нитрометана и др.

Физико-химические свойства пропана представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 - Физико-химические свойства пропана

<i>№ п/п</i>	<i>Наименование параметра</i>	<i>Значение</i>
	Относительная плотность по воздуху	1,542
1.	Молекулярный вес	44,097
2.	Плотность при 0°С, кг/м ³	1,967
3.	Плотность в жидком состоянии при T _{кип} , кг/м ³	585
4.	Объём газа от испарения 1 м ³ жидкости, приведённый к 760 мм рт ст и 0°С, м ³	272,9
5.	Объём паров при испарении 1 кг жидкости, приведенный к 760 мм рт ст и 0°С, м ³	0,510

Требования по компонентному составу пропановой фракции приведены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 - Требования к компонентному составу пропановой фракции

№ п/п	Наименование компонентов	Нормы по маркам	
		высшая	«А»
1.	Углеводороды C ₁ +C ₂ , не более	1,5	3
2.	C ₃ , не менее	97	96
	в т.ч. пропилена, не более	0,2	0,2
3.	Углеводороды C ₄ , не более	2,5	3
4.	Углеводороды C ₅ , C ₆ , не более	0,01	0,01
5.	H ₂ S, не более	отс.	0,003
6.	Свободная вода	отс.	отс.
7.	Щёлочь	отс.	отс.

Бутан (ГОСТ 20448-90)

Бутан (C₄H₁₀) — легкие высокооктановые компоненты моторного топлива для карбюраторных двигателей внутр. сгорания; н-бутан - сырье для получения бутенов и 1,3-бутадиена, уксусной к-ты, малеинового ангидрида. Более дешевый газ, но отличается от пропана низкой упругостью паров, поэтому применяется только при положительных температурах. Температура кипения бутана при атмосферном давлении — минус 0,5°C.

Физико-химические свойства составляющих сжиженного газа представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10 - Физико-химические свойства составляющих сжиженного газа

Показатель	Пропан	Бутан (нормальный)
Молекулярная масса	44,10	58,12
Плотность жидкой фазы при нормальных условиях, кг/м ³	510	580
Плотность газовой фазы, кг/м ³ :		
при нормальных условиях	2,019	2,703

при температуре 15°C	1,900	2,550
Удельная теплота испарения, кДж/кг	484,5	395,0
Теплота сгорания низшая:		
в жидком состоянии, МДж/л	65,6	26,4
в газообразном состоянии, МДж/кг	45,9	45,4
в газообразном состоянии, МДж/м ³	85,6	111,6
Октановое число	120	93
Пределы воспламеняемости в смеси с воздухом при нормальных условиях, %	2,1–9,5	1,5–8,5
Температура самовоспламенения, °C	466	405
Теоретически необходимое для сгорания 1 м ³ газа количество воздуха, м ³	23,80	30,94
Коэффициент объемного расширения жидкой фракции, % на 1°C	0,003	0,002
Температура кипения при давлении 1 бар, °C	-42,1	-0,5

Изобутан (ТУ 0272-025-00151638-99)

Изобутан (C₄H₁₀) – как сырьевой компонент для экструзионного производства нашел широкое применение в производстве вспененных материалов, полиэтиленов, полипропиленов, полистиролов и других, при изготовлении: теплоизоляционных материалов. Незаменим, как градиент при производстве аэрозолей. Может применяться, как хладагент для бытовых и промышленных холодильников вместо хладона R-12.

Физические свойства изобутана представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 - Физические свойства изобутана

Молекулярная масса	58.12
Точка кипения при 1.013x10 ⁵ Pa, °C	-11.80
Плотность вещества при 25°C, g/cm ³	0.551
Давление испарения при 25 °C, МПа	0.498
Критическая температура, °C	134.98
Критическое давление, МПа	3.66

Критическая плотность, g/cm ³	0.221
Скрытая теплота парообразования при br., KJ/Kg	366.5
Определенная теплота, ликвидность, 25 °C, KJ/Kg.° C	2.38
Взрывчатые пределы, vol. %.	1.85-8.5

Бензин каталитического риформинга.

Используется в качестве компонента для получения товарного бензина

Таблица 1.12 – Физико-химические характеристики сырья

Фракционный состав, °C	
н.к.	61
10 %	89
50 %	130
90 %	169
к.к	199
Давление насыщенных паров, мм рт. ст	163
Октановое число по м.м	88,2
Октановое число по и.м	98,4

Водород технический (ГОСТ 3022-80)

В зависимости от назначения технический водород выпускается в сжатом и несжатом виде двух марок:

А - используется в электронной, фармацевтической, химической промышленности, в порошковой металлургии: для осаждения тугоплавких соединений из окислов металлов; при спекании изделий из порошковых материалов, содержащих хром и нержавеющие стали;

Б - используется в электронной, химической, цветной металлургии, фармацевтической промышленности, промышленности средств связи и в энергетике.

Физико-химические свойства приведены в таблице 1.13

Таблица 1.13 - Физико-химические свойства водорода технического

Наименование показателя	Норма для марки
-------------------------	-----------------

	А	Б
1. Объемная доля водорода в пересчете на сухой газ, %, не менее	99,99	99,95
2. Суммарная объемная доля кислорода и азота, %, не более		
3. Массовая концентрация водяных паров при 20 °С и 101,3 кПа (760 мм рт. ст.), г/м, не более:	0,01	0,05
а) в трубопроводах	0,5	0,5
б) в баллонах под давлением	0,2	0,2

1.6.3 Характеристика вспомогательных материалов

Азот (ГОСТ 9293-74)

Азот (N_2) – инертный газ, без цвета и запаха. Благодаря своей инертности, азот применяется для продувки технологического оборудования и трубопроводов от взрыво - и пожаро - опасных смесей, а также для вытеснения воздуха из трубопроводов и аппаратов перед пуском их в работу. Содержание кислорода в азоте 1-го сорта не более 0,4 %, а в азоте 2-го сорта не более 1 % по ГОСТ 9293-74. Физико-химические показатели азота приведены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 – Физико-химические показатели азота (ГОСТ 9293-74)

Показатели	Ед. изм.	Значения
1	2	3
1. Молекулярная масса	-	28,02
2. Температура кипения при 760мм.рт.ст.	°С	-195,8
3. Плотность при 0°С	кг/м ³	1,251
4. Относительная плотность по воздуху	-	0,97
5. Удельный объем жидкого азота при температуре кипения и давлении 760 мм.рт.ст.	дм ³ /кг	2,239
6. Плотность в жидком состоянии при температуре кипения	кг/м ³	807
7. Содержание в атмосферном воздухе	% об.	78,09
8. Содержание кислорода	% об.	1,00

2 Инженерные расчеты

2.1 Принципиальная технологическая схема производства с описанием

Сырье – ШФЛУ, через вентиль В 1, подается через клапан регулятор расхода 1 (FIRA), поступает на фракционирование с низкотемпературной абсорбции. Пройдя через сепаратор С1 на прием компрессора, там от ШФЛУ отделяется отгон стабилизации, который направляется в емкость Е10. С сепаратора С1 отделенный газ компрессором К1, с температурой газа 30-40°C (2 TIRA), через теплообменники Т7 и Т8 –проходит две ступени конденсации, направляется в емкость Е8. Часть подается в емкость Е10, откуда насосом Н1 подается в ректификационную колонну РК1, пары верха с температурой до 60 °С и давлением 1,8 Мпа, проходят через воздушный холодильник Т1, охлаждаются до 35 – 55 °С. Газоконденсатная смесь

поступает в емкость E1. Часть пропана насосом H2 подается на орошение. В колоннах предусмотрена система регулирования уровня кубовой жидкости уровнемерами LIRA4,6,8. Температура куба 70 – 85 °С, контролируется термометрами TIRA3,5,7. Верхний продукт конденсируется полностью. Частично он подается на орошение, а балансовая часть его откачивается как готовая продукция, расход температура орошения контролируется расходомерами FIRA 20, 22, 24 и термометрами TIRA 19, 21, 23. Из кубовой части колонны PK1 нестабильный бензин через вентиль B2, направляется в следующую колонну уровень её в кубе контролируется уровнемером TIRA3, направляется в PK2, где верхний продукт бутан, балансовая часть его идет как готовый продукт, а остальное на орошение, температура верха 48 °С, кубовой части 96 °С, давление в колонне 0,5 МПа. Процедура повторяется идентично как в PK1. В Колонне PK3 верхний продукт – изобутан, температура верха 47 °С, кубовой части 60 °С, давление в колонне 0,6 МПа. Кубовая жидкость PK3 насосом H2 поступает на риформинг, расход газа контролируется расходомером FQIR10. Стабильный газовый бензин, смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом поступает в межтрубное пространство теплообменника T20, подогревается в межтрубном пространстве трубчатой печи П до температуры 510 °С и давлением 3,3 МПа направляется в первый реактор, которая контролируется термометром TIRA10,11, стабилизируется системой регулирования путем измерения расхода топлива в печь вентилями B5, B6. В реакторе P1 смесь охлаждается до температуры 480 °С и давление 3,28 МПа за счет протекания эндотермических реакций. Далее газопродуктовая смесь нагревается в радиантной камере второй секции трубчатой печи П и поступает во второй реактор P2, температура на входе 510 °С, давление 2,99 МПа. В реакторе P2 смесь охлаждается до температуры 492 , давление 2,98 и направляется в печь. Выходящая из P3 реактора смесь подается в межтрубное пространство теплообменника 5, отдавая свое тепло сырьевому потоку. В сепараторы C2 от газопродуктовой смеси отделяется водородсодержащий газ. Нестабильный

катализат (рифформат) из сепаратора С3 направляется в стабилизационную колонну СК1, уровень ее кубовой жидкости контролируется уровнемером LIRA15, там от нее отделяется газы С1-С2. Затем смесь через теплообменник Т17 направляется во вторую стабилизационную колонну СК2, уровень ее кубовой жидкости контролируется уровнемером LIRA16, там газ разделяется на углеводородный газ и стабильный катализат.

2.2 Материальный баланс ректификационных колонн

Широкая фракция легких углеводородов получаемая на установке низкотемпературной абсорбции состоит из углеводородов от этана до гексана (см. табл. 1.6), сырьем каталитического риформинга служат бензиновые фракции с пределами выкипания 65 - 180 °С. Необходимо провести процесс ректификации для разделения фракционного состава. В таблице 3.1, 3.2 3.3 приведен материальный баланс пропановой (РК1), бутановой (РК2) и изобутановой (РК3) колонн.

Таблица 2.1 Материальный баланс РК 1

	Приход			Расход		
	кмоль/ч	мол.доли	кг/ч	кмоль/ч	мол.доли	кг/ч
Питание				Дистиллят		
СН4	1,17	0,0006	19	1,17	0,0006	19

C2H6	131,85	0,0711	3965	131,85	0,0711	3965
C3H8	1757,74	0,0400	77517	1696,83	0,9153	74830
нC4H10	791,85	0,5042	46006	24,10	0,0130	1400
иC4H10	355,47	0,2334	20653			
нC5H12	153,26	0,1006	11057			
иC5H12	140,61	0,0923	10145			
C6H14	44,79	0,0294	3860			
				1853,95	1,0000	80214
				Куб		
C3H8				60,91	0,0400	2686
нC4H10				767,75	0,5042	44606
иC4H10				355,47	0,2334	20653
нC5H12				153,26	0,1006	11057
иC5H12				140,61	0,0923	10145
C6H14				44,79	0,0294	3860
				1522,78	1,0000	93007
Итого	3376,73	1,0000	173221	3376,73	1,0000	173221

Таблица 2.2 Материальный баланс РК 2

	Приход			Расход		
	кмоль/ч	мол.доли	кг/ч	кмоль/ч	мол.доли	кг/ч
Питание				Дистилят		
C3H8	60,91	0,0400	2686	61,06	0,0751	2693
нC4H10	767,75	0,5042	44606	741,07	0,9119	43056
иC4H10	355,47	0,2334	20653	10,57	0,0130	614
нC5H12	153,26	0,1006	11057			
иC5H12	140,61	0,0923	10145			
C6H14	44,79	0,0294	3860			
				812,70	1,0000	46363
				Куб		
нC4H10				28,43	0,0400	1652
иC4H10				344,09	0,4844	19992

нС5Н12				152,88	0,2152	11030
иС5Н12				72,15	0,1975	10120
С6Н14				44,68	0,0629	3850
				642,23	1,0000	46644
Итого	1522,78	1,0000	93007	1522,78	1,0000	93007

Таблица 2.3 Материальный баланс РК 3

	Приход			Расход		
	кмоль/ч	мол.доли	кг/ч	кмоль/ч	мол.доли	кг/ч
Питание				Дистиллят		
нС4Н10	28,43	0,0400	1652	29,70	0,0782	1725
иС4Н10	344,09	0,4844	19992	345,14	0,9088	20052
нС5Н12	152,88	0,2152	11030	4,94	0,0130	356
иС5Н12	72,15	0,1975	10120			
С6Н14	44,68	0,0629	3850			
				379,77	1,0000	22134
				Куб		
иС4Н10				13,36		
нС5Н12				142,59	0,4270	10288

$\text{иC}_5\text{H}_{12}$				135,00	0,4043	9740
C_6H_{14}				43,00	0,1288	3706
				333,94	1,0000	24510
Итого	642,23	1,0000	46644	642,23	1,0000	46644

2.3 Материальный баланс установки

Таблица 2.4 - Исходные данные для расчета

Показатели	Значения
Производительность установки, тыс.т/г	200
Температура t_1 сырья на входе в реактор, °C	510
Температура t_2 газопродуктовой смеси на выходе из 1 реактора, °C	480
Температура t_3 газопродуктовой смеси на выходе из 2 реактора, °C	492
Температура t_4 газопродуктовой смеси на выходе из 3 реактора, °C	498
Давление на входе в 1 реактор π -, МПа	3,3
Объёмная скорость подачи сырья в реактор (ν_0), $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$	1,5
Мольное соотношение водород/сырье	5:1
Кратность циркулирующего ВСГ (n_r), $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья(n)	1500

Количества дней работы в году	340
Распределение катализатора по ступеням процесса (в реакторах)	1:2:4
Размер гранул катализатора, мм:	
диаметр	2-3
высота	4-5

Таблица 2.5 - Состав циркуляционного водородосодержащего газа

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Мольная доля	0,72	0,2	0,05	0,02	0,01
Массовая доля	0,192	0,427	0,201	0,103	0,077

Таблица 2.6 – Основные физико- химические характеристики сырья.

Относительная плотность ρ_4^{20}	Фракционный состав, К			Углеводородный состав, % масс.		
	н.к.	50%	к.к.	ароматические	нафтеновые	парафиновые
0,754	298	360	423	15	39	45

Над платиновым катализатором при риформинге протекают следующие реакции: [10]

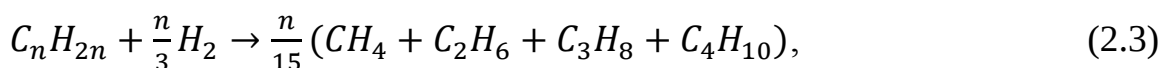
превращение нафтенных углеводородов в ароматические:



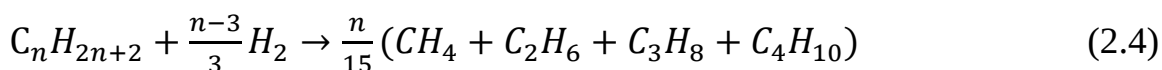
превращение нафтенных углеводородов в парафиновые:



гидрокрекинг нафтенных углеводородов:



гидрокрекинг парафиновых углеводородов:



где n – углеродное число (число углеродных атомов в молекуле углеводорода).

Для указанных реакций можно записать четыре дифференциальных уравнения, описывающих уменьшение количества углеводородов в результате химических превращений:

$$-\frac{dN_H}{dv_R} = k_1 p_H - \frac{k_1}{k_{p1}} \cdot p_A p_{H_2}^3, \quad (2.5)$$

$$-\frac{dN_H}{dv_R} = k_2 p_H p_{H_2} - \frac{k_2}{k_{p2}} \cdot p_A, \quad (2.6)$$

$$-\frac{dN_H}{dv_R} = k_3 \cdot \frac{p_H}{\pi}, \quad (2.7)$$

$$-\frac{dN_H}{dv_R} = k_4 \cdot \frac{p_H}{\pi}. \quad (2.8)$$

где N_H и N_π – доля нафтеных и парафиновых углеводородов в питании, подвергнутых химическому превращению, кмоль/кмоль; v_R – величина, обратная скорости подачи сырья, кг катализатора/(кмоль/ч) сырья; k_1 – константа скорости реакции, определяемая из графика (рисунок 5), кмоль/(ч·Па·кг катализатора); p_H, p_A, p_n, p_{H_2} – парциальные давления нафтеных, ароматических, парафиновых углеводородов и водорода, Па; k_{p1} – константа химического равновесия, Па³; k_2 – константа скорости реакции, определяемая из графика (рисунок 6), кмоль/(ч·Па·кг катализатора).[10]

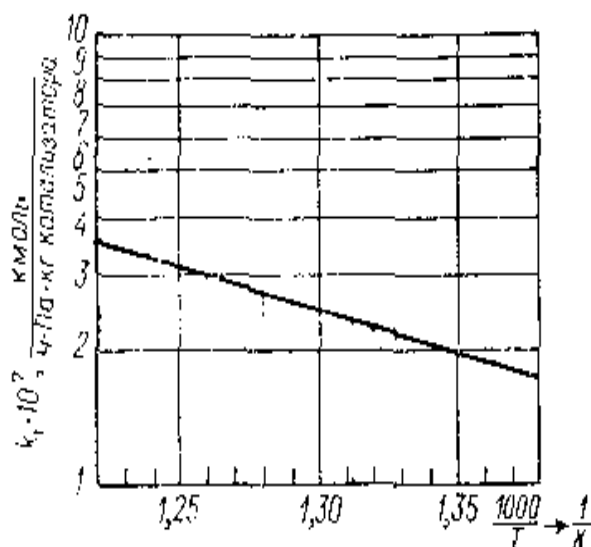


Рисунок 5 – График для определения константы k_1

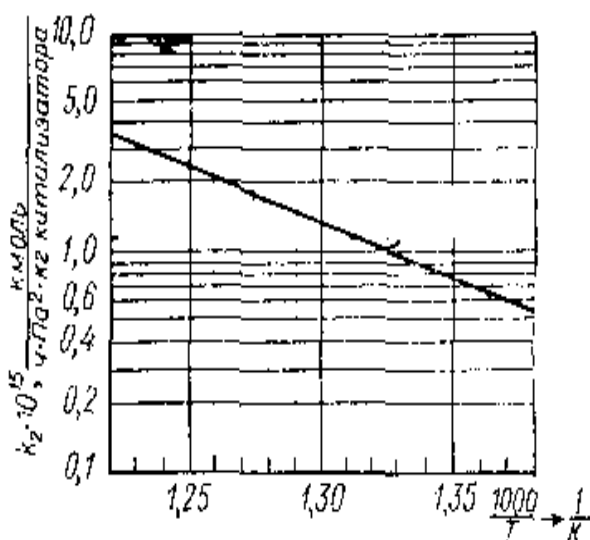


Рисунок 6 – График для определения константы k_2

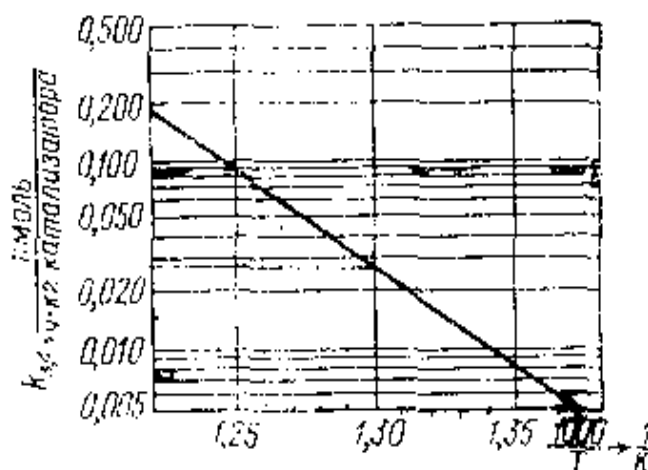


Рисунок 7 – График для определения констант k_3 и k_4

Константы химического равновесия рассчитываются по уравнениям:

$$k_{p1} = 9.81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46.15 - \frac{25600}{T}}, \quad (2.9)$$

$$k_{p1} = 9.81^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{4450}{T} - 7.12}, \quad (2.10)$$

где T – температура в реакторе, К.

В уравнениях (2.5) – (2.8) уменьшение количества углеводородов в питании в результате химических превращений выражено в мольных долях, а состав питания задан в массовых долях. Для пересчёта состава питания воспользуемся формулой:

$$M_c = 0.4 \cdot T_{50} - 45, \quad (2.11)$$

где T_{50} – температура выкипания 50% бензина (таблица 2.8), К.

$$M_c = 0.4 \cdot 360 - 45 = 99 \text{ кмоль/кг.}$$

Таблица 2.7- Расчётные формулы молекулярных масс углеводородов

Углеводород (компонент)	Формула углеводорода	Формула для расчёта молекулярной массы по углеродному числу
Ароматические	C_nH_{2n-6}	$M_a = 12n + 1 \cdot (2n-6) = 14n - 6$
Нафтеновые	C_nH_{2n}	$M_n = 12n + 1 \cdot 2n = 14n$
Парафиновые	C_nH_{2n+2}	$M_p = 12n + 1 \cdot (2n+2) = 14n + 2$

Формула для подсчёта величины M_c :

$$M_c = \frac{1}{\frac{y_A}{14 \cdot n - 6} + \frac{y_H}{14} + \frac{y_{\Pi}}{14 \cdot n + 2}}, \quad (2.12)$$

После преобразований получается кубическое уравнение:

$$n^3 - \frac{1}{14} \cdot (M_c + 4) \cdot n^2 - \frac{1}{98} \cdot \{6 + (y_A - 2 \cdot y_H - 3 \cdot y_{\Pi}) \cdot M_c\} \cdot n + \frac{3}{686} \cdot y_H \cdot M_c = 0 \quad (3.13)$$

Подставив в уравнение известные значения M_c , y_A , y_H и y_{Π} , получим $n^3 - 8,671 \cdot n^2 + 2,622 \cdot n + 0,103 = 0$.

$$n = 7,02$$

Числовые значения молекулярных масс углеводородов (таблица 2.8):

$$M_a = 14 \cdot 7,02 - 6 = 92,28$$

$$M_H = 14 \cdot 7,02 = 98,28$$

$$M_{\Pi} = 14 \cdot 7,02 + 2 = 100,28.$$

Таблица 2.8 – Пересчёт массового состава сырья в мольный

Компоненты	Молекулярная масса, M_i	Содержание в сырье	
		y_i , масс. доли	$y'_i = y_i \cdot \frac{M_c}{M_i}$, мольн. доли
$C_n H_{2n-6}$	92,28	0,15	0,1609
$C_n H_{2n}$	98,28	0,39	0,3850
$C_n H_{n+2}$	100,28	0,46	0,4541
Сумма	—	1,00	1,0000

Определяем часовую производительность установки:

$$G_c = \frac{G_r}{N \cdot 24} = \frac{200000000}{340 \cdot 24} = 24510 \text{ кг/ч.} \quad (2.14)$$

Рассчитаем количество сырья (в кмоль) равно:

$$n_c = \frac{G_c}{M_c}, \quad (2.15)$$

$$n_c = 24510 / 99 = 247.57 \text{ кмоль/ч.}$$

Таблица 2.9 – Количество и состав сырья

Компонент	Мольная доля	Количество $n_{cli} = n_c \cdot y'_{cli}$, кмоль / ч
$C_n H_{2n-6}$	0,1609	39,84
$C_n H_{2n}$	0,3850	95,31

$C_n H_{2n+2}$	0,4541	112,43
Сумма	1,0000	247,58

Определяем количеств водородсодержащего газа:

$$G_r = \frac{G_c}{\rho_c} \cdot n_r, \quad (2.16)$$

$$G_r = \frac{24510}{754} \cdot 1500 = 48759,95 \text{ м}^3/\text{ч}.$$

Количество циркулирующего газа:

$$n'_r = \frac{48759,95}{22,4} = 2176,78 \text{ кмоль/ч}.$$

Таблица 2.10 – Состав циркулирующего газа

Компонент	Молекулярная масса M_i	Содержание y'_{ri} , мол. доли	$M_i \cdot y'_{ri}$	Количество $n_{ri} = n'_r \cdot y'_{ri}$, кмоль/ч
H_2	2	0,72	1,44	1567,28
CH_4	16	0,2	3,2	435,36
C_2H_6	30	0,05	1,5	108,84
C_3H_8	44	0,02	0,88	43,54
C_4H_{10}	58	0,01	0,58	21,77
Сумма	–	1,00	7,6	2176,78

Количество парафиновых углеводородов в циркулирующем газе:

$$2176,78 - 1567,28 = 609,49 \text{ кмоль/ч}.$$

Определим необходимое количество катализата:

$$v_k = \frac{G_c}{\rho_c \cdot v_0}, \quad (2.17)$$

$$v_k = \frac{24510}{754 \cdot 1.5} = 21.67 \text{ м}^3.$$

Насыпная масса алюмоплатинового катализатора равна $\rho_k = 550 - 650$ кг/м³. Приняв насыпную массу катализатора $\rho_k = 600$ кг/м³, найдём количество катализатора:

$$G_k = v_k \cdot \rho_k, \quad (2.18)$$

$$G_k = 21,67 \cdot 600 = 13002,65 \text{ кг.}$$

Рассчитаем парциальное давление компонентов в сырье:

$$p_i = \pi \cdot y'_i, \quad (2.19)$$

где π – общее давление в аппарате, Па; y'_i – содержание i -го компонента в смеси газов, мольн. доли.

Таблица 2.11 – Парциальные давления компонентов смеси сырья и циркулирующего ВСГ

Компоненты	Количество n_{3i} , кмоль/ч	Содержание $y'_{3i} = \frac{n_{3i}}{\sum n_{3i}}$, мольн. доли	Парциальное давление $p_i = \pi_1 \cdot y'_{3i} = 3,43 \cdot 10^6 \cdot y'_{3i}$, Па
$C_n H_{2n-6}$	39,84	0,0164	54230,57
$C_n H_{2n}$	95,31	0,0393	129729,19
$C_n H_{2n+2}$	112,43	0,0464	153039,67
H_2	1567,28	0,6465	2133360,41
$C_n H_{2n+2}^*$	609,50	0,2514	829640,16
Сумма	2424,36	1,0000	3300000

* - парафиновые углеводороды в циркулирующем газе.

Распределение катализатора по реакторам:

Таблица 2.12 – Распределение катализатора по реакторам

Номер реактора	Количество катализатора	
	V_{ki} , м ³	G_{ki} , кг
1	3,25	1950
2	7,58	4548
3	10,84	6504
Сумма	21,67	13002

2.3.1 Материальный баланс первого реактора

Определяем константу скорости реакции ароматизации. Температура подачи сырья в первый реактор $T_{\text{вх.1}}=783$ К, из графика (рис. 5) при $\frac{1000}{T_{\text{вх.1}}} = \frac{1000}{783}$ получим $k_1 = 270 \cdot 10^{-9}$ кмоль/(ч · Па · кг катализатора).

Определяется константа химического равновесия реакции ароматизации. При температуре $T_{\text{вх1}} = 783$ К по уравнению (2.9) найдём:

$$k_{p1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{\frac{46,15 \cdot 25600}{783}} = 6,58 \cdot 10^{20} \text{ Па}.$$

Определяется уменьшение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции ароматизации. Подставив числовые значения найденных величин в уравнение (2.5), определим относительное уменьшение количества нафтеновых углеводородов в реакторе в результате первой реакции, кмоль/ч кг катализатора:

$$-\frac{dN_{\text{н}}}{dV_{\text{R}}} = 270 \cdot 10^{-9} \cdot 129729,2 - \frac{270 \cdot 10^{-9}}{6,58 \cdot 10^{20}} \cdot 54230,57 \cdot (2133360)^3 = 0,034$$

После разделения переменных и интегрирования имеем

$$-N_{\text{н1}} = 0,034 \cdot v_{\text{R1}} \quad (2.20)$$

Знак минус в левой части полученного уравнения указывает на уменьшение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции их ароматизации, знак плюс в правой части - на преобладание прямой реакции. Если бы в правой части уравнения был получен знак минус, то преобладала бы обратная реакция.

Величина v_{R1} для первого реактора:

$$v_{\text{R1}} = \frac{G_{\text{k1}}}{n_{\text{c1}}}, \quad (2.21)$$

$$v_{\text{R1}} = \frac{1950}{247,57} = 7,88 \text{ катализатора/(кмоль/ч) сырья},$$

где $n_{\text{c1}} = n_{\text{c}}$ – количество сырья, подаваемого в первый реактор, кмоль/ч.

Доля нафтеновых углеводородов, подвергнутых ароматизации:

$$-N_{H11} = 0,034 \cdot 7,88 = 0,271.$$

Количество нафтеновых углеводородов, которое осталось после реакции ароматизации:

$$n_{H11} = (y'_{CH1} - N_{H11}) \cdot n_{c1}, \quad (2.22)$$

где y'_{CH1} мольная доля нафтеновых углеводородов в сырье (таблица 2.11).

$$n_{H11} = (0,3850 - 0,271) \cdot 247,57 = 28,23 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество нафтеновых углеводородов, которое превратилось в ароматические углеводороды:

$$n_{Ha1} = n_{CH} - n_{H11}, \quad (2.23)$$

где n_{CH1} – количество нафтеновых углеводородов в сырье (таблица 2.11).

$$n_{Ha1} = 95,30 - 28,23 = 67,08 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяется константа скорости реакции превращения нафтеновых углеводородов в парафиновые. При температуре сырья $T_{вх.1} = 783 \text{ К}$ и при $\frac{1000}{T_{вх.1}} = 1,277$ из графика (рисунок 6) находим

$$k_2 = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ кмоль/}(\text{ч} \cdot \text{Па} \cdot \text{кг катализатора}).$$

Определяется константа химического равновесия реакции превращения нафтеновых углеводородов в парафиновые. При температуре $T_{вх.1} = 783 \text{ К}$ по уравнению (2.10)

$$k_{p2} = 9,81^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{4450}{783} - 7,12} = 0,024 \cdot 10^{-3} \text{ Па}^{-1}.$$

Величина $k_{p2} < 1$ указывает на преобладание обратной реакции – превращение парафиновых углеводородов в нафтеновые.

Определяется увеличение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции превращения парафиновых углеводородов в нафтеновые. Подставив числовые значения величин в уравнение (2.6), вычислим относительное увеличение количества нафтеновых углеводородов в реакторе в результате второй реакции, кмоль/(ч·кг катализатора):

$$\frac{dN_{H12}}{dv_{R1}} = 1,5 \cdot 10^{-15} \cdot 129729,2 \cdot 2133360 - \frac{1,5 \cdot 10^{-15}}{0,024 \cdot 10^{-3}} \cdot 153039,7 = 0,000414.$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим долю парафиновых углеводородов, подвергнутых превращению в результате второй реакции:

$$N_{H12} = 0,000414 \cdot v_{R1}, \quad (2.24)$$

$$N_{H12} = 0,000414 \cdot 7,88 = 0,0033$$

Количество нафтеновых углеводородов после проведения первой и второй реакций:

$$n_{H12} = (y'_{CH1} - N_{H13} + N_{H12}) \cdot n_{C1}; \quad (2.25)$$

$$n_{H12} = (0,3850 - 0,271 + 0,0033) \cdot 247,57 = 29,03 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество парафиновых углеводородов, превращенных в нафтеновые:

$$n_{HH1} = n_{H12} - n_{H11}; \quad (2.26)$$

$$n_{HH1} = 29,03 - 28,23 = 0,8 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяются константы скорости реакции гидрокрекинга нафтеновых углеводородов. При $T_{вх.1} = 783 \text{ К}$ и при $\frac{1000}{T_{вх.1}} = 1,277$ из графика (рисунок 7) находим $k_3 = 0,035 \text{ кмоль/(ч·кг катализатора)}$.

Определяется уменьшение количества нафтеновых углеводородов в результате реакции гидрокрекинга. Подставив числовые значения величин в уравнение (2.7), определим относительное уменьшение количества нафтеновых углеводородов в реакторе в результате третьей реакции:

$$-\frac{dN_{H13}}{dv_{R1}} = 0,035 \cdot \frac{129729,2}{3,3 \cdot 10^6} = 0,0014 \text{ кмоль/(ч·кг катализатора)}.$$

Разделяя переменные и интегрируя, получим долю нафтеновых углеводородов, оставшихся после проведения первых трёх реакций:

$$-N_{H13} = 0,0014 \cdot v_{R1}; \quad (2.27)$$

$$-N_{H13} = 0,0014 \cdot 7,88 = 0,011.$$

Количество нафтеновых углеводородов, которое осталось после проведения первых трех реакций:

$$n_{н13} = (y'_{сн1} - N_{н13} + N_{н12} - N_{н13}) \cdot n_{с1}; \quad (2.28)$$

$$n_{н13} = (0,3850 - 0,271 + 0,0033 - 0,011) \cdot 247,57 = 26,31 \text{ кмоль/ч.}$$

Количество нафтеновых углеводородов, которое подвергнуто гидрокрекингу:

$$n_{нг1} = n_{н12} - n_{н13}, \quad (2.29)$$

$$n_{нг1} = 29,03 - 26,31 = 2,72 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяется уменьшение количества парафиновых углеводородов в результате реакции гидрокрекинга. По уравнению (2.8) вычислим относительное уменьшение количества парафиновых углеводородов в реакторе в результате четвертой реакции:

$$-\frac{dN_{п1}}{dv_{R1}} = 0,035 \cdot \frac{153039,7}{3,3 \cdot 10^6} = 0,0016 \text{ кмоль/(ч·кг катализатора).}$$

При этом следует иметь в виду, что константы скоростей реакций гидрокрекинга нафтеновых и парафиновых углеводородов равны $k_3 = k_4 = 0,1$ кмоль/(ч·кг катализатора).

Доля парафиновых углеводородов, подвергнутых гидрокрекингу

$$-N_{п1} = 0,0016 \cdot 7,88 = 0,013.$$

Количество парафиновых углеводородов питания, которое осталось после реакции гидрокрекинга:

$$n_{п14} = (y'_{сн1} - N_{п1}) \cdot n_{с1}, \quad (2.30)$$

$$n_{п14} = (0,4514 - 0,013) \cdot 247,57 = 111,79 \text{ кмоль/ч,}$$

где $y'_{сн1}$ – мольная доля парафиновых углеводородов в сырье реактора (таблица 2.11).

Количество парафиновых углеводородов, которое подверглось гидрокрекингу и превратилось в газ:

$$n_{пг1} = n_{п1} - n_{п14}, \quad (2.31)$$

$$n_{пг1} = 112,43 - 111,79 = 0,64 \text{ кмоль/ч.}$$

На основе рассчитанного количества прореагировавшего сырья и стехиометрических уравнений (2.1) – (2.4) в таблице 2.13 сделан расчёт материального баланса реакций.

Таблица 2.13 – Материальный баланс реакций

Количество компонентов вступивших в реакцию, кмоль/ч	Количество продуктов реакции, кмоль/ч
$77,08 \cdot C_n H_{2n}$	$77,08 \cdot C_n H_{2n-6} + 77,08 \cdot 3 \cdot H_2$
$10,8 \cdot C_n H_{2n+2}$	$10,8 \cdot C_n H_{2n} + 10,8 \cdot H_2$
$22,7 \cdot C_n H_{2n} + 13,23 \cdot \frac{n}{3} \cdot H_2$	$22,7 \cdot \frac{n}{15} (C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10})$
$8,64 \cdot C_n H_{2n+2} + 20,07 \cdot \frac{n-3}{3} \cdot H_2$	$8,64 \cdot \frac{n}{15} (C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10})$

Таблица 2.14– Состав газа, покидающего реактор

Компонент	Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
$C_n H_{2n-6}$	39,84	$39,84 + 77,08 = 116,92$
$C_n H_{2n}$	95,31	$95,31 - 39,84 + 10,8 - 22,7 = 43,26$
$C_n H_{2n+2}$	112,43	$112,43 - 10,8 - 8,64 = 92,99$
Сумма	247,58	233,17
Циркулирующий газ		

H ₂	1567,28	$1567,282 + 39,84 \cdot 3 + 0,8 - 2,7 \cdot \frac{7,02}{3} - 0,64 \cdot \frac{7,02 - 3}{3} = 1680,44$
CH ₄	435,36	435,356 + 1,67 = 437,10
C ₂ H ₆	108,84	108,839 + 1,67 = 110,58
C ₃ H ₈	43,54	43,5356 + 1,67 = 45,28
C ₄ H ₁₀	21,77	21,7678 + 1,67 = 23,44
Сумма	609,50	616,49

Таблица 2.15 – Расчёт средней молекулярной массы ВСГ

Компоненты	Молекулярная масса, M _i	Количество n _i , кмоль/ч	Содержание $y'_{rli} = \frac{n_i}{\sum n_i}$, мольн. доли	M _i · y'_{rli}
H ₂	2	1680,44	0,7316	1,46
CH ₄	16	437,10	0,1903	3,04
C ₂ H ₆	30	110,58	0,0481	1,44
C ₃ H ₈	44	45,28	0,0197	0,87
C ₄ H ₁₀	58	23,44	0,0102	0,59
Сумма	–	2296,84	1,0000	7,41

Количество обогащённого циркулирующего газа на выходе из реактора представлено в таблице 2.11.

$$2296,84 \cdot 7,41 = 17023,72 \text{ кг/ч.}$$

Из материального баланса реактора следует, что количество углеводородов, покидающих реактор, равно разности между количеством всего газового потока и количеством обогащённого водородсодержащего газа:

$$41053,53 - 17023,72 = 24029,81 \text{ кг/ч.}$$

Уравнение материального баланса для углеводородов, покидающих реактор:

$$24029,81 = 116,92 \cdot C_n H_{2n-6} + 43,26 \cdot C_n H_{2n} + 92,99 \cdot C_n H_{2n+2} .$$

С учётом данных таблицы 3.3 это уравнение принимает вид

$$24029,81 = 116,92 \cdot (14 \cdot n - 6) + 43,26 \cdot 14 \cdot n + 92,90 \cdot (14 \cdot n + 2) .$$

После вычисления найдем, что углеродное число равно $n = 7,75$.

Числовые значения молекулярных масс углеводородов, покидающих реактор (таблица 2.3)

$$M_a = 14 \cdot n - 6 = 14 \cdot 7,75 - 6 = 90,6 ;$$

$$M_H = 14 \cdot n = 14 \cdot 7,75 = 96,6 ;$$

$$M_n = 14 \cdot n + 2 = 14 \cdot 7,75 + 2 = 98,6 .$$

Таблица 3.16 – Материальный баланс реактора

Компоненты	Количество n_i , кмоль/ч	Содержание $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, мольн. доли	Средняя молекулярная масса M_i	Количество $G_i = n_i \cdot M_i$, кг/ч
Приход				
$C_n H_{2n-6}$	39,84	0,0164	92,28	3740,48
$C_n H_{2n}$	95,31	0,0393	98,28	9430,85
$C_n H_{2n+2}$	112,43	0,0464	100,28	11338,67

H ₂	1567,28	0,6465	7,6	11911,33
C _n H _{2n+2} *	609,50	0,2514		
Сумма	2424,36	1,0000	–	41053,53
Расход				
C _n H _{2n-6}	116,92	0,0458	90,6	10630,95
C _n H _{2n}	43,26	0,0170	96,6	4184,32
C _n H _{2n+2}	92,99	0,0365	98,6	9206,81
H ₂	1680,44	0,6590	7,75	12470,26
C _n H _{2n+2} *	616,46	0,2417		4561,19
Сумма	2550,07	1,0000	–	41053,53

2.4 Тепловой баланс

2.4.1 Тепловой баланс первого реактора

Основные реакции риформинга (2.1) – (2.2) протекают с поглощением тепла. Перепад температуры в реакторах зависит от группового углеводородного состава сырья и температуры реакции. В первом реакторе перепад температуры может достигать 35 – 80 К, во втором 8 – 40 К и в третьем 0 – 17 К.

Уравнение теплового баланса реактора в общем виде:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 \quad (2.32)$$

Левая часть уравнения учитывает приход тепла с сырьём и циркулирующим газом (в кВт). Правая часть уравнения учитывает расход тепла (в кВт): Q₂ – на реакции риформинга; Q₃ – с продуктами реакции и циркулирующим газом; Q₄ – потери в окружающую среду.

Рассчитаем энтальпию газового потока на входе в аппарат. Энтальпию при температуре T_{вх.1}=783 К для водорода, метана, этана, пропана, октана и пентана найдём в [14].

$$H = (a \cdot T + b) \cdot t, \quad (2.33)$$

где H – теплосодержание компонента, кДж/кг; a, b – коэффициенты, рассчитанные на основе справочных данных [14], (табл. 3.16); T – температура, при которой определяем теплосодержание, К; t – температура, при которой определяем теплосодержание, °С.

Для ароматических C_nH_{2n-6} , нафтеновых C_nH_{2n} и парафиновых C_nH_{2n+2} углеводородов сырья в парообразном состоянии числовые значения энтальпии определяем по таблицам [10]:

$$q_T^n = 209,2 - 130,25 \cdot \rho_{15}^{15} + (0,543 - 0,134 \cdot \rho_{15}^{15}) \cdot T + (0,00234 - 0,00059 \cdot \rho_{15}^{15}) \cdot T^2. \quad (2.34).$$

При этом возникает необходимость расчёта относительной плотности углеводородов ρ_{15}^{15} по известной величине их молекулярной массы. Для этого воспользуемся формулой Крэга

$$\rho_{15}^{15} = \frac{1,03 \cdot M}{44,29 + M}. \quad (2.35)$$

Найденные значения относительной плотности углеводородов представлены в таблице 2.17.

Таблица 2.17– Относительные плотности углеводородов

Углеводороды	Относительная плотность ρ_{15}^{15}	
	на входе в реактор	на выходе из реактора
Ароматические	0,696	0,692
Нафтеновые	0,710	0,706
Парафиновые	0,715	0,711

Расчёт энтальпии питающей смеси по формулам (2.33) и (2.34) приведён в таблице 2.18.

Тепловой эффект реакций, пользуясь законом Гесса, рассчитать нельзя из-за незнания детального химического состава сырья и продуктов реакции.

Поэтому воспользуемся следующей формулой [21]:

$$q_p = -335 \cdot x, \quad (2.36)$$

где x – выход водорода в расчёте на исходное сырьё, % масс.

Из материального баланса реактора (таблица 2.17) следует, что в результате риформинга получен водород в количестве

$$G_{H_2} = 1680,44 - 1567,28 = 113,16 \text{ кмоль/ч}$$

$$G_{H_2} = 113,16 \cdot M_{H_2}; \quad (2.37)$$

$$G_{H_2} = 113,16 \cdot 2 = 226,32 \text{ кмоль/ч.}$$

Тогда

$$x = \frac{G_{H_2}}{G_c} \cdot 100\% \quad (2.38)$$

$$x = \frac{226,32}{24510} \cdot 100\% = 0,923 \text{ \% масс.},$$

а тепловой эффект реакции по формуле (2.36)

$$q_p = -335 \cdot 0,923 = -309,2 \text{ кДж/кг.}$$

Таблица 2.18 – Энтальпия питающей смеси

Компонент	Молекулярная масса M_i	Количество n_i , кмоль/ч	Содержание $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, мольн. доли	$M_i \cdot y'_i$	Содержание $y_i = \frac{M_i \cdot y'_i}{M_{см}}$, масс. доли	Энтальпия, кДж/кг	
						q_{Ti}^r	$q_{Ti}^r \cdot y_i$
H ₂	2,16	1567,28	0,6465	1,39	0,0830	6712,32	557,26
CH ₄	16,33	435,36	0,1796	2,93	0,1743	1745,28	304,29

C ₂ H ₆	30,50	108,84	0,0449	1,37	0,0814	1637,19	133,28
C ₃ H ₈	44,67	43,54	0,0179	0,8021	0,0477	1631,22	77,79
C ₄ H ₁₀	58,84	21,77	0,0089	0,5283	0,0314	1627,33	51,11
C _n H _{2n-6}	100,28	39,84	0,0164	1,65	0,0979	1652,49	162,03
C _n H _{2n}	98,28	95,31	0,0393	3,86	0,2297	1655,64	379,59
C _n H _{2n+2}	92,28	112,43	0,0464	4,28	0,2544	6712,32	421,23
Сумма	-	7382,41	1,0000	16,82	1,0000	-	2086,61

Величину потерь тепла в окружающую среду примем равной

$$Q_4 = 0,03 \cdot Q_1. \quad (2.39)$$

Величина Q₃ равна

$$Q_3 = 41053,53 \cdot q_{T_{\text{ВЫХ.1}}}^r. \quad (2.40)$$

Тепловой баланс реактора (из расчёта на 24510 кг/ч сырья) приведён в таблице 2.19

Таблица 2.19 – Тепловой баланс первого реактора

Поток	Температура, К	Количество, кг/ч	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Приход				
Q ₁	T _{вх.1} =783	41053,53	2086,61	23795,22
Сумма	—	41053,53	—	23795,22
Расход				

Q ₂	–	–	309,2	2106*
Q ₃	T _{вых.1} =753	41053,53	1839,33	20975,3
Q ₄	принимается		–	713,85
Сумма	–	41053,53	–	23795,22

2.5 Гидравлический расчет

2.5.1 Определение диаметра реактора

Диаметр реактора рассчитывается исходя из допустимой скорости парогазовой смеси, отнесенной к полному сечению аппарата во взаимосвязи с допустимым значением перепада давления Δp в слое катализатора. Последний складывается из потерь давления соответственно в слое катализатора, на металлических решетках и сетках, в слое керамических шариков, а также местных сопротивлений на входе и выходе реактора.

Расчет перепада давления в слое катализатора происходит по формуле Эргуна [3]

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu \omega}{\varepsilon^2 d_3^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho \omega^2}{\varepsilon^3 d_3}, \text{ кг/м}^2. \quad (2.41)$$

Где H – высота слоя катализатора, м; d_3 – эквивалентный диаметр гранулы катализатора, м; ε – порозность слоя катализатора; ω – скорость газопродуктовой смеси (паров), отнесенная к полному сечению аппарата, м/с; μ – динамическая вязкость газопродуктовой смеси в реакторе, кг·с/м²; ρ – плотность газопродуктовой смеси в реакторе, кг·с²/м⁴.

Размерности значений вязкости и плотности находятся в соотношении с соотношениями:

$$1 \text{ кг·с/м}^2 = 98,1 \text{ пуаз};$$

$$1 \text{ кг·с}^2/\text{м}^4 = 9,81 \text{ кг/м}^3.$$

Эквивалентный диаметр (d_3) гранулы катализатора определяется по выражению

$$d_3 = d_{ш}/\varphi_{\phi}, \quad (2.42)$$

где $d_{ш}$ – диаметр равновеликого по объёму с гранулой катализатора шара, м; φ_{ϕ} – фактор формы гранул, равный отношению поверхности гранулы катализатора (S_{Γ}) к поверхности равновеликого по объёму шара ($S_{ш}$).

Поверхность гранулы катализатора

$$S_{\Gamma} = \pi d_{\text{ср}} h_{\text{ср}} + 2\pi \frac{d_{\text{ср}}^2}{4}, \quad (2.43)$$

где $d_{\text{ср}}$ и $h_{\text{ср}}$ – средние диаметр и высота гранул.

С учетом линейных размеров гранул катализатора, имеем:

$$d_{\text{ср}} = \frac{2+3}{2} = 2,5 \text{ мм}; \quad h_{\text{ср}} = \frac{4+5}{2} = 4,5 \text{ мм},$$

$$\text{тогда } S_{\Gamma} = 3,14 \cdot 2,5 \cdot 4,5 + 2 \cdot 3,14 \cdot (2,5)^2 / 4 = 45,14 \text{ мм}^2.$$

Объем гранулы катализатора

$$V_{\Gamma} = \frac{\pi d^2}{4} h_{\text{ср}}, \quad (2.44)$$

$$V_{\Gamma} = \frac{\pi d^2}{4} h_{\text{ср}} = \frac{3,14 \cdot (2,5)^2 \cdot 4,5}{4} = 22,08 \text{ мм}^3.$$

Диаметр ($d_{ш}$) и поверхность ($S_{ш}$) равновеликого по объёму шара будут равны:

$$d_{ш} = \sqrt[3]{\frac{6V_{\Gamma}}{\pi}}, \quad (2.45)$$

$$d_{ш} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 22,08}{3,14}} = 3,48 \text{ мм}.$$

$$S_{ш} = \pi d_{ш}^2, \quad (2.46)$$

$$S_{ш} = 3,14 \cdot 3,48^2 = 38 \text{ мм}^2.$$

Фактор формы гранулы катализатора

$$\varphi_{\phi} = \frac{S_{\Gamma}}{S_{ш}}, \quad (2.47)$$

$$\varphi_{\phi} = \frac{S_{\Gamma}}{S_{ш}} = \frac{45,14}{38} = 1,1879.$$

Вычисляем эквивалентный диаметр гранулы катализатора:

$$d_{\text{э}} = \frac{d_{ш}}{\varphi_{\phi}}, \quad (2.48)$$

$$d_{\text{э}} = \frac{3,48}{1,1879} = 2,93 \text{ мм} = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Порозность слоя катализатора определяется при допущении упорядоченного расположения гранул катализатора по соотношению

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{куб}}}, \quad (2.49)$$

где $V_{\text{ш}}$ – объем шара, эквивалентный объему гранул катализатора ($V_{\text{ш}}=V_{\text{г}}$); $V_{\text{куб}}$ – объем куба, описанного вокруг шара ($V_{\text{куб}} = d_{\text{ш}}^3$);

$$\varepsilon = 1 - \frac{22,08}{3,48^3} = 0,4761.$$

Скорость парогазовой смеси определяется по секунднему объему ($V_{\text{сек}}$) смеси на входе и на выходе из реактора

$$V_{\text{сек}} = \frac{22,4 \cdot G \cdot T_{\text{ср}} \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot Z}{273 \cdot 3600 \cdot M_{\text{ср}} \cdot \pi_{\text{ср}}}, \text{ м}^3/\text{с}. \quad (2.50)$$

где G – количество газовой смеси в реакторе, кг/ч ; $T_{\text{ср1}}$ – средняя температура в реакторе, К; $Z=1$ – коэффициент сжимаемости газа, значительно разбавленного водородом; $M_{\text{ср.}}$ – средняя молекулярная масса газовой смеси; $\pi_{\text{ср.1}}$ – среднее давление в реакторе, Па.

Среднее значение объема паров:

$$V_{\text{с}} = \frac{22,4 \cdot 24510 \cdot 495 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot Z}{273 \cdot 3600 \cdot 99 \cdot 3,29 \cdot 10^6} = 1,3 \text{ м}^3/\text{с}$$

При расчете реакторов аксиального типа принимаем значение допустимой линейной скорости паров (ω), отнесенной на полное сечение реактора. Для реакторов со стационарным слоем катализатора эта величина составляет 0,4-0,5 м/с. Тогда сечение реактора ($S_{\text{р}}$) аксиального типа при максимальном значении допустимой линейной скорости паров будет равно:

$$S_{\text{р}} = \frac{V_{\text{с}}}{\omega}, \quad (2.51)$$

$$S_{\text{р}} = \frac{1,3}{0,5} = 2,6 \text{ м}^2.$$

Определяем внутренний диаметр реактора ($D_{\text{р}}$):

$$D_{\text{р}} = \sqrt{\frac{4S_{\text{р}}}{\pi}}, \quad (2.52)$$

$$D_{\text{р}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,6}{3,14}} = 1,8 \text{ м}$$

Тогда сечение реактора будет равно:

$$S_p = \frac{\pi D_p^2}{4}, \quad (2.53)$$

$$S_p = \frac{3,14 \cdot 1,8^2}{4} = 2,5 \text{ м}^2$$

Уточненная скорость паров на это сечение реактора

$$\omega = \frac{V_c}{S_p}, \quad (2.54)$$

$$\omega = \frac{1,3}{2,5} = 0,5 \text{ м/с.}$$

Высота слоя в реакторе составит:

$$H_k = \frac{V_{p1}}{S_p} = \frac{3,25}{2,5} = 1,3 \text{ м} \quad (2.55)$$

$$H_k = \frac{3,25}{2,5} = 1,3 \text{ м}$$

2.5.2 Определение динамической вязкости и плотности реакционной смеси

В связи с изменением состава парагазовой смеси и температуры по высоте слоя катализатора, скорость, динамическая вязкость и плотность смеси на выходе и входе реактора определяется при средних арифметических значениях температуры и давления.

Средняя температура в реакторе, согласно значениям температуры на входе в реактор и выходе из него, равна:

$$t_{cp} = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{510 + 480}{2} = 495 \text{ } ^\circ\text{C.} \quad (2.56)$$

Среднее давление вычисляется на основании известного начального давления процесса (P_1) и принятой величины потерь давления в слое катализатора ($\Delta P = P_1 + P_2 = 3,3 - 3,28 = 0,02 \text{ МПа}$);

$$P_{cp} = \frac{P_1 + P_2 - 0,2}{2} = 3,29 \text{ МПа} \quad (2.57)$$

Средняя молекулярная масса реакционной смеси рассчитывается как отношение общей массы к суммарному числу молей:

$$M_{cp} = \frac{\frac{G_c + G_{B,Г}}{M_c + M_{B,Г}}}{\frac{G_c}{M_c} + \frac{G_{B,Г}}{M_{B,Г}}}, \quad (2.58)$$

$$M_{cp} = \frac{24510+18163}{\frac{26910}{100} + \frac{18163}{7.6}} = 16.95$$

Для определения динамической вязкости μ реакционной смеси используем формулу Фроста [3]:

$$\mu = T_{cp}(6,6 - 2,25 \log M_{cp}) \cdot 10^{-7}, \quad (2.59)$$

где μ абсолютная вязкость смеси, пуаз; T_{cp} – средняя температура в реакторе, К.

Отсюда

$$\mu = 768 \cdot (6,6 - 2,25 \cdot \log 16,95) \cdot 10^{-7} = 2,94 \cdot 10^{-4} \text{ пуаз};$$

$$\mu = \frac{2,94 \cdot 10^{-4}}{98,1} = 2,97 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2.$$

Плотность смеси определяется по формуле

$$\rho = \frac{\sum G}{V_c \cdot 3600} = \frac{G_c + G_{в.г}}{V_c \cdot 3600}, \quad (2.60)$$

$$\rho = \frac{24510+11911,23}{1,3 \cdot 3600} = 7,7 \text{ кг} / \text{м}^3.$$

$$\rho = \frac{7,7}{9,81} = 0,784 \text{ кг} \cdot \text{с}^2 / \text{м}^4$$

Используя вычисленные значения соответствующих параметров, рассчитаем потерю напора в слое катализатора (11):

$$\Delta P = 1,45 \cdot \left[150 \cdot \frac{(1-0,4761)^2 \cdot 0,64 \cdot 2,97 \cdot 10^{-6}}{0,4761^2 \cdot (2,93 \cdot 10^{-3})^2} + 1,75 \frac{(1-0,4761) \cdot 0,797 \cdot 0,64^2}{0,4761^3 \cdot 2,93 \cdot 10^{-3}} \right] = 143,08$$

$$\text{кг} / \text{м}^2 = 0,0143 \text{ кг} / \text{см}^2$$

На промышленных установках гидравлическое сопротивление слоя катализатора составляет около 50 % от общего гидравлического сопротивления реактора (с учетом перепада давления в слое фарфоровых шариков, находящихся над слоем катализатора и под ним над решеткой, сопротивления решетки, местных сопротивлений на входе и на выходе реактора).

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора должно составлять

$$\frac{33,0-32,8}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ кг} / \text{см}^2$$

Вычисленное значение потери напора (0,0143 кг/см²) не превышают допустимую величину.

2.5.3 Определение высоты реактора

$$H_p = \frac{3}{2} H_k + D_p, \quad (2.61)$$

$$H_p = \frac{3}{2} \cdot 1,45 + 1,77 = 3,95 \text{ м}$$

Высоту реактора принимаем = 4 м.

2.6 Механический расчет

Выбор материала

Материал для корпуса реактора выбираем сталь X18H10T

Характеристика материала.

Сталь X18H10T Химический состав стали регламентируется ГОСТом 5632-72.: хром (Cr) от 17 до 19%, никель (Ni) от 9 до 11%, титан (Ti) около 0,8%, кремний (Si) не более 0,8%, сера (S) менее 0,02%, марганец (Mn) менее 2%, медь (Cu) до 0,03%, фосфор (P) 0,035% и углерод (C) менее 0,12%.

В химической промышленности марку стали 12х18н10т используют для изготовления емкостей, предназначенных для работы под высоким давлением, для реакционного, теплообменного и емкостного оборудования, в том числе для трубопроводов высокого давления и паронагревателей с предусмотренной эксплуатационной температурой до +600 °С.

2.6.1 Расчет толщины обечайки

Цилиндрическая обечайка - цилиндрическое кольцо либо короткая труба, которые преимущественно получают вальцовкой при толщине листа до 40 мм, гибкой и раскаткой - при большей толщине листа. Для изготовления (чаще всего с использованием сварки) длинномерных труб, котлов, резервуаров, баков и других листовых металлоконструкций [9].

Нормативное допускаемое напряжение $[\sigma] = 112 \text{ МПа}$, $[\sigma]_{20} = 160 \text{ МПа}$. [10]

Допустимое напряжение при гидравлических испытаниях $[\sigma]_u$, МПа, определяем по формуле:

$$[\sigma]_u = \frac{\sigma_{T20}}{1,1}, \quad (2.62)$$

где σ_{T20} - предел текучести материала при 20 °С, таблица 5.3 [10].

$$[\sigma]_{и} = \frac{280}{1,1} = 132,23 \text{ МПа}$$

Расчетную толщину стенки цилиндрической обечайки S_p , м, определяем по формуле:

$$S_p = \max \left\{ \frac{P_p \cdot D}{(2\varphi[\sigma]) - P_p}, \frac{P_u \cdot D}{(2\varphi[\sigma]_u) - P_u} \right\}, \quad (2.63)$$

где P_p - расчетное давление

P_u - давление испытания;

D - диаметр аппарата;

φ - коэффициент прочности сварного шва, $\varphi = 0,9$ - ручная дуговая электросварка. [19]

Определяется расчетное давление P_p :

$$P_p = P + P_r \quad (2.64)$$

Определяется гидростатическое давление P_r :

$$P_r = \rho \cdot g \cdot H$$

где H – высота катализатора в аппарате, так как в колонне катализатор занимает не весь объем, принимаем высоту жидкости $H=1,3$ м

ρ – средняя плотность среды, кг/м³

g – ускорение свободного падения, м/с²

$$P_r = 754 \cdot 9,8 \cdot 1,3 = 9605,96 \text{ Па} = 0,009 \text{ МПа}$$

$$P_p = 3,5 + 0,009 = 3,51 \text{ МПа}$$

с учетом условий эксплуатации принимается 3,5 МПа.

Определяется давление испытания P_u :

$$P_u = \max \left\{ \frac{1,25 \cdot P_p \cdot \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]}}{0,2} \right\} \quad (2.5)$$

$$P_u = 1,25 \cdot 3,51 \cdot \frac{160}{112} = 6,3 \text{ МПа}$$

Принимаем давление испытания $P_u = 6,3$ МПа

$$S_p = \max \left\{ \begin{array}{l} \frac{3,51 \cdot 1,8}{2 \cdot 0,9 \cdot 112 - 3,51} = 0,030 \text{ м} \\ \frac{6,3 \cdot 1,8}{2 \cdot 0,9 \cdot 132,23 - 6,3} = 0,030 \text{ м} \end{array} \right\} = 0,030 \text{ м}$$

2.6.2 Расчет толщины днища

Днища являются одним из основных элементов химических аппаратов, так как их цилиндрические цельносварные корпуса ограничиваются днищами. Наиболее распространенной формой днищ в сварных химических аппаратах является эллиптическая форма с отбортовкой на цилиндр. Подберем днище для рассчитываемой колонны.

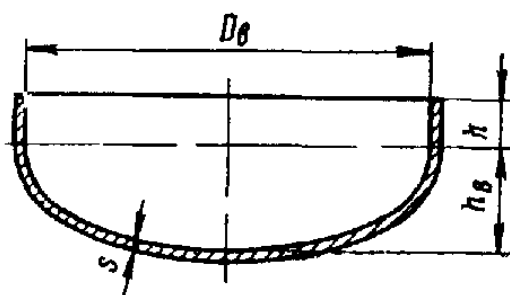


Рис. 8

Днище 1200×10-40-09Г2С ГОСТ 6533-78.

Таблица 2.20 Размеры эллиптических отбортованных стальных днищ с внутренними базовыми диаметрами ГОСТ 6533-68, мм [15, с.447].

D_{BH}	$S, \text{ мм}$	$h, \text{ мм}$	$h_B, \text{ мм}$	$F_B, \text{ м}^2$	$V_B, \text{ м}^3$
1800	30	60	450	3,86	914

$$s = p \cdot \frac{0,5 \cdot D}{2 \cdot [\sigma] \cdot \varphi - 0,5 \cdot p} + c, \quad (2.68)$$

где φ – коэффициент прочности сварных швов; σ – допускаемое напряжение.

$$s = 3,29 \cdot \frac{0,5 \cdot 1,8}{2 \cdot 60 \cdot 0,9 - 0,5 \cdot 3,29} + 0,5 = 30 \text{ мм.}$$

2.6.3 Подбор опор

Для подбора опор необходимо определить массу и нагрузку аппарата.

Масса корпуса определяется по формуле:

Расчет массы аппарата:

$$M_{\text{реактора}} = M_{\text{об}} + M_{\text{крыш}} + M_{\text{в}} \quad (2.69)$$

$$\text{Масса обечайки: } M_{\text{об}} = H \cdot \pi \cdot D \cdot s \cdot \rho_{\text{ст}} \quad (2.70)$$

где: H – высота колонны, м

$\rho_{\text{ст}}$ – плотность нержавеющей стали, $\rho_{\text{ст}} = 7850 \text{ кг/м}^3$

D – диаметр обечайки, $D = 1,8 \text{ м}$

$$M_{\text{об}} = 4 \cdot 3,19 \cdot 1,8 \cdot 0,03 \cdot 7850 = 5324,18 \text{ кг.}$$

Масса крышки и днища:

$$M_{\text{крыш}} = 2 \cdot D^2 \cdot s \cdot \rho_{\text{ст}}, \quad (2.71)$$

$$M_{\text{крыш}} = 2 \cdot 1,8^2 \cdot 0,03 \cdot 7850 = 1526 \text{ кг}$$

Масса катализатора при испытании:

$$M_{\text{в}} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot H \cdot \rho_{\text{в}}. \quad (2.72)$$

$$M_{\text{в}} = \frac{3,14 \cdot 1,8^2}{4} \cdot 4 \cdot 1960 = 19940 \text{ кг.}$$

$$M_{\text{ап-та}} = 2324 + 1526 + 19940 = 23790$$

Вес всего аппарата:

$$G = m \cdot g \quad (2.73)$$

$$G = 23790 \cdot \frac{9,8}{10^3} = 233 \text{ кН}$$

Определим нагрузку на одну лапу:

$$233/4 = 58,3$$

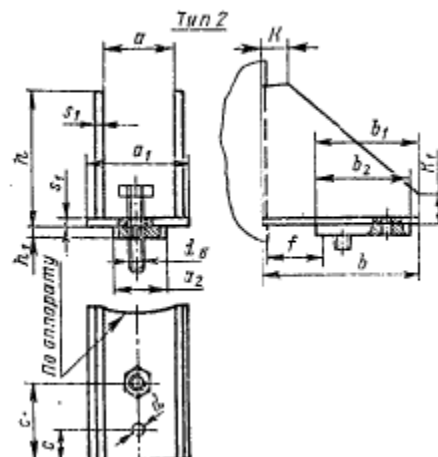


Таблица 2.21 Опора для вертикальных аппаратов

Q кН	Тип опор	a	a ₁	a ₂	b	b ₁	b ₂	c	c ₁	h	h ₁	s ₁	K	K ₁	d	d ₁	f _{max}
63	2	185	230	150	380	170	160	60	130	470	24	12	35	1000	35	M30	210

Опора тип 2 с допустимой нагрузкой Q = 63 кН: Опора 2 – 6300

ОСТ 26 – 665 – 79. [19]

2.6.4 Расчет и подбор патрубков для подвода и отвода потоков

Диаметры патрубков определяются в зависимости от объемного расхода и допустимой линейной скорости потока. Допускаемая линейная скорость в патрубках зависит от агрегатного состояния потока, фактического напора, допустимой потери напора и др.

а) Патрубок для ввода исходной смеси [15]:

$$d_1 = \left(\frac{G}{0.785 \cdot \rho \cdot \omega \cdot 3600} \right)^{0.5} \quad (2.74)$$

ω – линейная скорость, м/с; ρ – плотность смеси кг/м³; G – массовый расход кг/ч

$$d_1 = \left(\frac{41053,53}{0.785 \cdot 754 \cdot 0,5} \right)^{0.5} = 0,196 \text{ м.}$$

б) Патрубок для вывода смеси

$$d_2 = \left(\frac{41053,53}{0.785 \cdot 784 \cdot 0,5} \right)^{0.5} = 0,192 \text{ м.}$$

стр 121 Лацинский

По ГОСТУ 12832 – 67 [18] примем патрубок с $D_y = 200$ мм

Принимаем штуцер для манометра и термопары $D_y = 50$ мм

соответствующий фланец , стальной приварной встык фланец

с выступом $D_y = 200$ мм $P_y = 4$ МПа. Фланец (I) 200 – 40 ГОСТ 12831 – 67

с впадиной фланец (II) 200 – 40 ГОСТ 12831 – 67

Люк для осмотра , чистки ,ремонта, загрузки , монтажа и демонтажа внутренних устройств выбираем $D_y = 500$ мм.

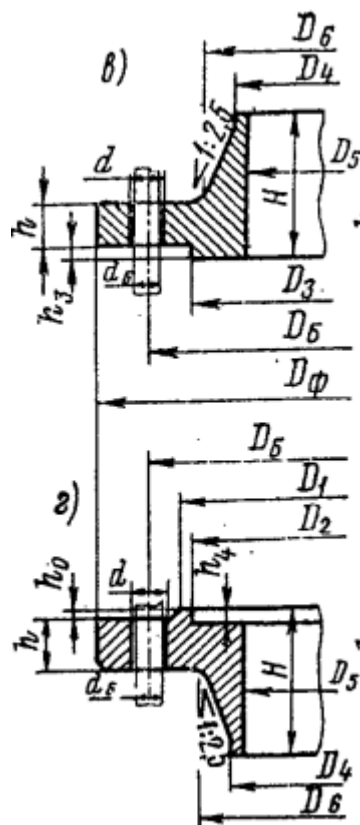


Таблица 2.22 Размеры фланцевых штуцеров с внутреннем базовым давлением ГОСТУ 12832 - 67 [18].

Наименование	D_y	D_ϕ	D_B	D_1	D_2	D_4	D_5	D_6	H	h	d	число отвер- й
--------------	-------	----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----	-----	-----	----------------------

Для манометра, термопары	50	160	125	102	88	58	48	76	48	17	18	4
ввод и выход смеси	200	375	320	280	260	222	200	250	88	35	30	12
люк	500	755	670	615	576	535	495	580	139	58	46	20

Наименование	D_3	h_0	h_3	h_4	a	a_1	h_1
Для манометра, термопары	87	3	4	3	8	7	4
ввод и выход смеси	259	3	4	3	11	10	4
Люк	575	4	5	4	14	13	5

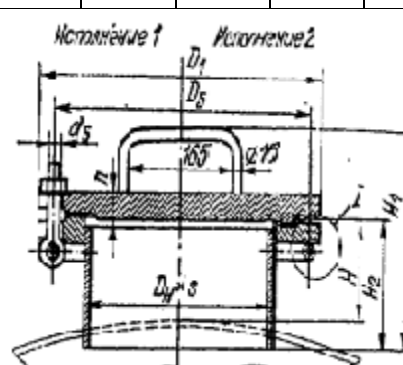
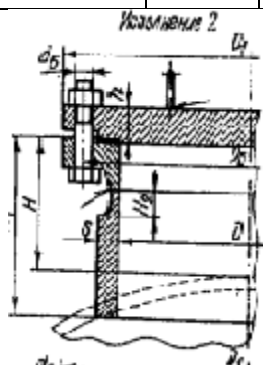


Таблица 2.23 Люк для загрузки $D_y = 500$ мм, выгрузки катализатора
 $D_y = 250$ мм.[15]

P_y МПа	D	d	H	масса	h	h_1	D_ϕ	D_B	D_6	z
4,0	250	244	45	47,6	4	3	445	385	M30	12
4,0	500	490	70	216	5	4	755	670	M42	20

Выбираем уплотнительный материал:

Это вещества, используемые для герметизации вакуумных систем, трубопроводной арматуры, резьбовых соединений труб и т. п. Уплотнительные материалы применяют также для облегчения монтажа и разборки резьбовых и других соединений. Обычно применяют пластичные соединения, содержащие до 20 % порошка графита, дисульфида молибдена, мягких металлов и т. п.

Выбираем паронит, который представляет собой смесь асбеста, наполнителей, синтетического каучука, вулканизирующей группы.

Применяется в условиях агрессивных сред, высоких температур и давления.

2.6.5 Расчет тепловой изоляции

Произведем расчет тепловой изоляции с целью выбора теплоизоляционного материала и определения его толщины для минимизации тепловых потерь в окружающую среду. Температура наружного слоя изоляции задана и не должна превышать 45 °С. Толщина слоя теплоизоляционного материала определяется по уравнению [20]:

$$\delta_{\text{из}} = \frac{\lambda_{\text{из}}}{Q_{\text{пот}}} \cdot F_{\text{н}} \cdot (t - t_{\text{ст}}) \quad (2.75)$$

где t – температура внутреннего слоя изоляции, равной средней температуре смеси в колонне $t_{\text{ст}} = 495^\circ\text{C}$.

$t_{\text{ст}}$ – температура внешнего слоя изоляции, $t_{\text{ст}} = 45^\circ\text{C}$.

$\lambda_{\text{из}}$ - теплопроводность изоляции. В качестве теплоизоляционного слоя материала был выбран асбест $\lambda_{\text{из}} = 0,151 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}$

По уравнению теплоотдачи рассчитаем величину тепловых потерь $Q_{\text{пот}}$ [20]:

$$Q_{\text{пот}} = \alpha F_{\text{н}} (t_{\text{ст}} - t_{\text{окр}}) \quad (2.76)$$

где $\alpha = 9.47 + 0.07(t_{\text{ст}} - t_{\text{окр}})$ – суммарный коэффициент теплоотдачи конвекцией и излучением, $\text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$, $t_{\text{окр}}$ примем равной 20°C .

F_H – наружная поверхность изоляции колонны, рассчитывается по формуле:

$$F_H = \pi * D * H + 2 * 0,785 * D^2 \quad (2.77)$$

Тогда получим:

$$\alpha = 9,47 + 0,07 * (45 - 20) = 11,22 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К};$$

$$F_H = 3,14 * 1,77 * 4 + 2 * 0,785 * 1,77^2 = 27; \text{ м}^2$$

$$Q_{\text{пот}} = 11,22 * 27 * (45 - 20) = 7573,5 \text{ ;Вт}$$

$$\delta_{\text{из}} = \frac{0,151}{7573,5} * 27 * (495 - 45) = 0,24 \text{ . м}$$

2.6.6 Расчет промежуточного нагрева

Площадь поверхности радиантных труб определяется по формуле:

$$F = \frac{Q}{\varphi}, \quad (2.78)$$

Где Q – тепловая нагрузка, радиантной камеры кВт

φ – поверхностная плотность теплового потока радиантных труб кВт / м^2 , $\varphi = 60 \text{ кВт / м}^2$. [20]

$$F = \frac{23795,22}{60} = 396,59 \text{ м}^2$$

2.7 Расчет второго реактора

2.7.1 Материальный баланс

Материальный баланс реактора рассчитывается на основе уравнений (2.5 – 2.8).

Состав смеси, подвергнутой риформингу в реакторе, приведен в таблице 2.16

Давление во втором реакторе обычно ниже, чем в первом реакторе, на величину $\Delta\pi = (0,15 \div 0,30) \cdot 10^6 \text{ Па}$. Примем величину давления во втором реакторе, равной

$$\pi_2 = \pi_1 - \Delta\pi_1 = 3,29 - 0,30 \cdot 10^6 = 2,99 \cdot 10^6 \text{ Па}$$

Расчет парциальных давлений компонентов газовой загрузки реактора представлен в таблице 3.24

Таблица 2.24 – Состав смеси сырья второго реактора

Компонент	Мольная доля	Количество $n_{cli} = n_c \cdot y'_{cli}$, кмоль / ч
$C_n H_{2n-6}$	0,4618	116,92
$C_n H_{2n}$	0,1708	43,26
$C_n H_{2n+2}$	0,3673	92,99
Сумма	1,0000	253,17

Таблица 2.25 – Парциальное давление углеводородов

Компоненты	Мольные доли (табл.	Парциальное давление $\rho_i = \pi_1 \cdot y'_{3i} = 2,99 \cdot 10^6 \cdot y'_{3i}$, Па
$C_n H_{2n-6}$	0,0458	136942

$C_n H_{2n}$	0,0170	50830
$C_n H_{2n+2}$	0,0365	109135
H_2	0,6590	1970410
$C_n H_{2n+2}^*$	0,2417	722683
Сумма	1,0000	

Определяем константу скорости реакции ароматизации. Температура подачи сырья в первый реактор $T_{\text{вх.1}}=783$ К, из графика (рис. 5) при $\frac{1000}{T_{\text{вх.1}}} = \frac{1000}{783}$ получим $k_1 = 270 \cdot 10^{-9}$ кмоль/(ч·Па·кг катализатора).

Определяется константа химического равновесия реакции ароматизации. При температуре $T_{\text{вх1}} = 783$ К по уравнению (2.9) найдём:

$$k_{p1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - \frac{25600}{783}} = 6,58 \cdot 10^{20} \text{ Па}.$$

Уменьшение количества нафтеновых углеводородов во втором реакторе в результате в результате реакции ароматизации по уравнению (2.1). Подставив числовые значения найденных величин в уравнение (2.5), получим:

$$-\frac{dN_{\text{H}}}{dV_{\text{R}}} = 270 \cdot 10^{-9} \cdot 50830 - \frac{270 \cdot 10^{-9}}{6,58 \cdot 10^{20}} \cdot 109135 \cdot (1970410)^3 = 0,0095 \text{ кмоль/(ч} \cdot$$

$$-N_{\text{H}21} = 0,0095 \cdot v_{\text{R}2}$$

Величина $v_{\text{R}2}$ для первого реактора:

$$v_{\text{R}1} = \frac{G_{\text{k}2}}{n_{\text{c}2}},$$

$$v_{\text{R}1} = \frac{4548}{253,17} = 17,9 \text{ катализатора/(кмоль/ч) сырья,}$$

Доля нафтеновых углеводородов, подвергнутых ароматизации:

$$-N_{\text{H}11} = 0,0095 \cdot 17,9 = 0,1708.$$

Количество нафтеновых углеводородов, которое осталось после реакции ароматизации:

$$n_{H11} = (y'_{CH1} - N_{H11}) \cdot n_{c1},$$

где y'_{CH1} мольная доля нафтеновых углеводородов в сырье (таблица 2.19).

$$n_{H11} = (0,1708 - 0,178) \cdot 253,17 = 0 \text{ кмоль/ч.}$$

Определяем константы скорости реакции гидрокрекинга нафтеновых углеводородов. При $T_{вх.1} = 783 \text{ К}$ и при $\frac{1000}{T_{вх.1}} = 1,277$ из графика (рисунок 7) находим $k_3 = 0,035 \text{ кмоль/(ч·кг катализатора)}$.

Уменьшение количества парафиновых углеводородов во втором реакторе в результате реакции четвертой реакции гидрокрекинга. Подставим числовые значения величин в уравнение (2.8), найдем:

$$-\frac{dN_{П24}}{dv_{R2}} = 0,035 \cdot \frac{109135}{2,99 \cdot 10^6} = 0,0013 \text{ кмоль/(ч·кг катализатора)}.$$

$$-N_{П24} = 0,0013 \cdot 17,9 = 0,0233.$$

Количество парафиновых углеводородов питания, которое осталось после реакции гидрокрекинга:

$$n_{П24} = (y'_{СП2} - N_{П24}) \cdot n_{c2} \quad (2.30)$$

$$n_{П24} = (0,3673 - 0,0233) \cdot 253,17 = 87,09 \text{ кмоль/ч,}$$

где $y'_{СП2}$ – мольная доля парафиновых углеводородов в сырье реактора (таблица 2.19).

Количество парафиновых углеводородов, которое подверглось гидрокрекингу и превратилось в газ:

$$n_{ПГ2} = N_{П24} \cdot n_{c2}, \quad (2.79)$$

$$n_{ПГ1} = 0,0233 \cdot 253,17 = 5,9 \text{ кмоль/ч.}$$

Дальнейший расчет материального баланса второго реактора представлен в таблице

Таблица 2.26 – Материальный баланс реакций

Количество компонентов, вступивших в реакцию, кмоль/ч	Количество продуктов реакции, кмоль/ч
---	---------------------------------------

$43,28 \cdot C_n H_{2n}$	$43,28 \cdot C_n H_{2n-6} + 43,28 \cdot 3 \cdot H_2$
$5,9 \cdot C_n H_{2n+2} + 5,9 \cdot \frac{n-3}{3} \cdot H_2$	$5,9 \cdot \frac{n}{15} (C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10})$

Таблица 2.27 – Состав газа, покидающего реактор

Компонент	Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
$C_n H_{2n-6}$	116,92	$116,92 + 43,26 = 160,18$
$C_n H_{2n}$	43,26	$43,26 - 43,26 = 0$
$C_n H_{2n+2}$	92,99	$92,99 - 5,9 = 87,09$
Сумма	253,17	247,27
Циркулирующий газ		
H_2	1680,44	$1680,44 + 116,92 \cdot 3 + 5,9 \cdot \frac{7,75-3}{3} = 2032,78$
CH_4	437,10	$437,10 + 3,048 = 440,15$
C_2H_6	110,58	$110,58 + 3,048 = 113,63$
C_3H_8	45,28	$45,28 + 3,048 = 48,33$
C_4H_{10}	23,44	$23,44 + 3,048 = 25,49$
Сумма	616,4	627,6
Всего	2296,84	2660,38

Таблица 2.28 – Количество компонентов циркулирующего газа

Компоненты	Молекулярная масса, M_i	Количество n_i , кмоль/ч	Содержание $y'_{гi} = \frac{n_i}{\sum n_i}$, мольн. доли	$M_i \cdot y'_{гi}$
H_2	2	2032,78	0,764	1,53

CH ₄	16	440,15	0,165	2,65
C ₂ H ₆	30	113,63	0,043	1,28
C ₃ H ₈	44	48,33	0,018	0,80
C ₄ H ₁₀	58	25,49	0,010	0,56
Сумма	–	2660,38	1,0000	6,8

Таблица 2.29 – Материальный баланс второго реактора

Компоненты	Количество n_i , кмоль/ч	Содержание $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, мольн. доли	Средняя молекулярная масса M_i	Количество $G_i = n_i \cdot M_i$, кг/ч
Приход				
C _n H _{2n-6}	116,9	0,046	90,6	10891,9
C _n H _{2n}	43,3	0,017	96,6	4476,9
C _n H _{2n+2}	92,9	0,036	98,6	9466,8
H ₂	1680,4	0,659	6,8	11724,9
C _n H _{2n+2} *	616,5	0,242		4492,9
Сумма	2550,1	1	–	41053,5
Расход				
C _n H _{2n-6}	160	0,055	90,6	14465,9
C _n H _{2n+2}	87,1	0,029	98,6	8557,1
H ₂	2032,8	0,699	6,8	13792,9
C _n H _{2n+2} *	627,6	0,216		4237,7
Сумма	2907,5	1	–	41053,5

Из материального баланса реактора следует, что количество углеводородов, покидающих реактор, равно разности между количеством всего газового потока и количеством обогащённого водородсодержащего газа:

$$(2032,78 + 627,6) \cdot 6,74 = 18030,6 \text{ кг/ч.}$$

Уравнение материального баланса для углеводородов, покидающих реактор:

$$21735,05 = 160 \cdot C_n H_{2n-6} + 87,09 \cdot C_n H_{2n+2} .$$

С учётом данных таблицы 3.3 это уравнение принимает вид

$$21735,05 = 160 \cdot (14 \cdot n - 6) + 87,09 \cdot (14 \cdot n + 2) .$$

После вычисления найдем, что углеродное число равно $n = 7,75$.

Числовые значения молекулярных масс углеводородов, покидающих реактор (таблица 3.3)

$$M_a = 14 \cdot n - 6 = 14 \cdot 7,75 - 6 = 90,6 ;$$

$$M_n = 14 \cdot n + 2 = 14 \cdot 7,75 + 2 = 98,6 .$$

2.8 Тепловой баланс

2.8.1 Тепловой баланс второго реактора

Расчет теплового баланса второго реактора ведем по аналогии расчета первого реактора. Расчеты сводим в таблицы.

Таблица 2.30 – Относительные плотности углеводородов

Углеводороды	Относительная плотность ρ_{15}^{15}	
	на входе в реактор	на выходе из реактора
Ароматические	0,692	0,692
Нафтеновые	0,706	0,706
Парафиновые	0,711	0,711

Таблица 2.31 – Энтальпия питающей смеси

Компонент	Молекулярная масса M_i	Количество n_i , кмоль/ч	Содержание $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	$M_i \cdot y'_i$	Содержание $y_i = \frac{M_i \cdot y'_i}{M_{cm}}$, масс. доли	Энтальпия, кДж/кг	
						q_{Ti}^r	$q_{Ti}^r \cdot y_i$

			мольн. доли				
H ₂	2,16	1680,4	0,6590	1,42	0,087513	6712,324	587,4126
CH ₄	16,33	437,1	0,1714	2,80	0,1721	1745,28	300,36
C ₂ H ₆	30,50	110,58	0,0434	1,32	0,0813	1637,19	133,13
C ₃ H ₈	44,67	45,28	0,0178	0,79	0,0488	1631,22	79,55
C ₄ H ₁₀	58,84	23,44	0,0092	0,54	0,0333	1627,33	54,11
C _n H _{2n-6}	100,28	116,9	0,0458	4,15	0,2554	1655,95	422,86
C _n H _{2n}	98,28	43,3	0,0170	1,64	0,1008	1647,59	166,16
C _n H _{2n+2}	92,28	92,9	0,0364	3,59	0,2208	1644,61	363,21
Сумма	-	2549,9	1	16,27	1		2106,79

Таблица 3.32 – Энтальпия смеси на выходе

Компонент	Молекулярная масса M _i	Количество n _i , кмоль/ч	Содержание $y'_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$, мольн. доли	M _i · y' _i	Содержание $y_i = \frac{M_i \cdot y'_i}{M_{см}}$, масс. доли	Энтальпия, кДж/кг	
						q _{Тi} ^г	q _{Тi} ^г · y _i
H ₂	2,16	2032,8	0,6992	1,51	0,1051	6472,05	680,06
CH ₄	16,33	440,2	0,1514	2,47	0,1720	1670,39	287,32
C ₂ H ₆	30,50	113,6	0,0391	1,19	0,0829	1564,00	129,71
C ₃ H ₈	44,67	48,3	0,0166	0,74	0,0517	1557,62	80,47
C ₄ H ₁₀	58,84	25,5	0,0088	0,52	0,0359	1554,22	55,78
C _n H _{2n-6}	90,6	160,0	0,0550	4,99	0,3469	1594,02	552,97
C _n H _{2n+2}	98,6	87,1	0,0300	2,95	0,2055	1583,03	325,35
Сумма	-	2907,5	1	14,37	1		1839,33

Таблица 2.33 – Тепловой баланс первого реактора

Поток	Температура, К	Количество, кг/ч	Энтальпия, кДж/кг	Количество тепла, кВт
Приход				

Q ₁	T _{вх.1} =783	41053,53	2106,79	24016
Сумма	–	41053,53	–	24016
Расход				
Q ₂	–	–	938	6386,2*
Q ₃	T _{вых.1} =765	41053,53	1839,33	17389,8
Q ₄	принимается		–	240
Сумма	–	41053,53	–	24016

2.9 Гидравлический расчет

2.9.1 Определение диаметра реактора

Диаметр реактора по формуле (2.41)

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \mu \omega}{\varepsilon^2 d_3^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho \omega^2}{\varepsilon^3 d_3}, \text{ кг/м}^2.$$

Эквивалентный диаметр (d_3) гранулы катализатора определяется по выражению (3.42)

$$d_3 = d_{ш} / \varphi_{\phi},$$

где $d_{ш}$ – диаметр равновеликого по объёму с гранулой катализатора шара, м; φ_{ϕ} – фактор формы гранул, равный отношению поверхности гранулы катализатора (S_{Γ}) к поверхности равновеликого по объёму шара ($S_{ш}$).

Поверхность гранулы катализатора (2.43)

$$S_{\Gamma} = \pi d_{\text{ср}} h_{\text{ср}} + 2\pi \frac{d_{\text{ср}}^2}{4},$$

где $d_{\text{ср}}$ и $h_{\text{ср}}$ – средние диаметр и высота гранул.

С учетом линейных размеров гранул катализатора, имеем:

$$d_{\text{ср}} = \frac{2+3}{2} = 2,5 \text{ мм}; \quad h_{\text{ср}} = \frac{4+5}{2} = 4,5 \text{ мм},$$

$$\text{тогда } S_{\Gamma} = 3,14 \cdot 2,5 \cdot 4,5 + 2 \cdot 3,14 \cdot (2,5)^2 / 4 = 45,14 \text{ мм}^2.$$

Объем гранулы катализатора (2.44)

$$V_{\Gamma} = \frac{\pi d^2}{4} h_{\text{ср}},$$

$$V_{\Gamma} = \frac{3,14 \cdot (2,5)^2 \cdot 4,5}{4} = 22,08 \text{ мм}^3.$$

Диаметр ($d_{ш}$) и поверхность ($S_{ш}$) равновеликого по объему шара будут равны уравнение(3.45):

$$d_{ш} = \sqrt[3]{\frac{6V_{г}}{\pi}},$$

$$d_{ш} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 22,08}{3,14}} = 3,48 \text{ мм}$$

$$S_{ш} = \pi d_{ш}^2$$

$$S_{ш} = 3,14 \cdot 3,48^2 = 38 \text{ мм}^2.$$

Фактор формы гранулы катализатора

$$\varphi_{\phi} = \frac{S_{г}}{S_{ш}}$$

$$\varphi_{\phi} = \frac{45,14}{38} = 1,1879.$$

Вычисляем эквивалентный диаметр гранулы катализатора:

$$d_{э} = \frac{d_{ш}}{\varphi_{\phi}} = \frac{3,48}{1,1879} = 2,93 \text{ мм} = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ м}$$

$$d_{э} = \frac{3,48}{1,1879} = 2,93 \text{ мм} = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ м}.$$

Порозность слоя катализатора определяется при допущении упорядоченного расположения гранул катализатора по соотношению

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{ш}}{V_{куб}}$$

где $V_{ш}$ – объем шара, эквивалентный объему гранул катализатора ($V_{ш}=V_{г}$); $V_{куб}$ – объем куба, описанного вокруг шара ($V_{куб} = d_{ш}^3$);

$$\varepsilon = 1 - \frac{22,08}{3,48^3} = 0,4761.$$

Скорость парогазовой смеси определяется по секунднему объему ($V_{сек}$) смеси на входе и на выходе из реактора

$$V_{сек} = \frac{22,4 \cdot G \cdot T_{ср} \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot Z}{273 \cdot 3600 \cdot M_{ср} \cdot \pi_{ср}}, \text{ м}^3/\text{с}.$$

где G – количество газовой смеси в реакторе, кг/ч ; $T_{ср1}$ – средняя температура в реакторе, К; $Z=1$ – коэффициент сжимаемости газа, значительно разбавленного водородом; $M_{ср}$ – средняя молекулярная масса газовой смеси; $\pi_{ср.1}$ – среднее давление в реакторе, Па.

Среднее значение объема паров:

$$V_c = \frac{22,4 \cdot 24510 \cdot 774 \cdot 0,1 \cdot 10^6 \cdot 1}{273 \cdot 3600 \cdot 99 \cdot 2,99 \cdot 10^6} = 1,4 \text{ м}^3/\text{с}$$

При расчете реакторов аксиального типа принимаем значение допустимой линейной скорости паров (ω), отнесенной на полное сечение реактора. Для реакторов со стационарным слоем катализатора эта величина составляет 0,4-0,5 м/с. Тогда сечение реактора (S_p) аксиального типа при максимальном значении допустимой линейной скорости паров будет равно:

$$S_p = \frac{V_c}{\omega} = \frac{1,4}{0,5} = 2,8 \text{ м}^2$$

$$S_p = \frac{1,4}{0,5} = 2,8 \text{ м}^2$$

Определяем внутренний диаметр реактора (D_p):

$$D_p = \sqrt{\frac{4S_p}{\pi}}$$

$$D_p = \sqrt{\frac{4 \cdot 2,8}{3,14}} = 1,9 \text{ м.}$$

Диаметр реактора принимаем по ГОСТ 9617-76 = 2 м

Тогда сечение реактора будет равно:

$$S_p = \frac{\pi D_p^2}{4}$$

$$S_p = \frac{3,14 \cdot 2^2}{4} = 3,14 \text{ м}^2.$$

Уточненная скорость паров на это сечение реактора

$$\omega = \frac{V_c}{S_p},$$

$$\omega = \frac{1,4}{2,8} = 0,5 \text{ м/с.}$$

Высота слоя в реакторе составит:

$$H_k = \frac{V_{p1}}{S_p},$$

$$H_k = \frac{7,28}{3,14} = 2,3 \text{ м.}$$

2.9.2 Определение динамической вязкости и плотности реакционной смеси

Средняя температура в реакторе, согласно значениям температуры на входе в реактор и выходе из него, равна:

$$t_{\text{ср}} = \frac{t_1 + t_2}{2} = \frac{510 + 492}{2} = 501 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Среднее давление вычисляется на основании известного начального давления процесса (P_1) и принятой величины потерь давления в слое катализатора ($\Delta P = P_1 + P_2 = 2,99 - 2,97 = 0,02$ МПа);

$$P_{\text{ср}} = \frac{P_1 + P_2 - 0,2}{2} = 2,88 \text{ МПа}$$

Средняя молекулярная масса реакционной смеси рассчитывается как отношение общей массы к суммарному числу молей:

$$M_{\text{ср}} = \frac{\frac{G_{\text{с}} + G_{\text{в.г}}}{M_{\text{с}} + M_{\text{в.г}}}}{\frac{G_{\text{с}}}{M_{\text{с}}} + \frac{G_{\text{в.г}}}{M_{\text{в.г}}}}$$
$$M_{\text{ср}} = \frac{24510 + 18163}{\frac{24510}{96} + \frac{18163}{7,6}} = 16,95.$$

Для определения динамической вязкости μ реакционной смеси используем формулу ([):

$$\mu = T_{\text{ср}} (6,6 - 2,25 \log M_{\text{ср}}) \cdot 10^{-7},$$

где μ абсолютная вязкость смеси, пуаз; $T_{\text{ср}}$ – средняя температура в реакторе, К.

Отсюда

$$\mu = 768 \cdot (6,6 - 2,25 \cdot \log 16,95) \cdot 10^{-7} = 2,94 \cdot 10^{-4} \text{ пуаз};$$

$$\mu = \frac{2,94 \cdot 10^{-4}}{98,1} = 2,97 \cdot 10^{-6} \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2.$$

Плотность смеси определяется по формуле

$$\rho = \frac{\sum G}{V_{\text{с}} \cdot 3600} = \frac{G_{\text{с}} + G_{\text{в.г}}}{V_{\text{с}} \cdot 3600},$$

$$\rho = \frac{24510 + 11911,23}{1,4 \cdot 3600} = 7,7 \text{ кг} / \text{м}^3$$

$$\rho = \frac{7,7}{9,81} = 0,784 \text{ кг} \cdot \text{с}^2 / \text{м}^4$$

Используя вычисленные значения соответствующих параметров, рассчитаем потерю напора в слое катализатора (по формуле 2.41):

$$\Delta P = 1,45 \cdot \left[150 \cdot \frac{(1-0,4761)^2 \cdot 0,64 \cdot 2,97 \cdot 10^{-6}}{0,4761^2 \cdot (2,93 \cdot 10^{-3})^2} + 1,75 \frac{(1-0,4761) \cdot 0,797 \cdot 0,64^2}{0,4761^3 \cdot 2,93 \cdot 10^{-3}} \right] = 185,08$$

$$\text{кг/м}^2 = 0,0853 \text{ кг/см}^2$$

Гидравлическое сопротивление слоя катализатора должно составлять

$$\frac{29,9-29,7}{2} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ кг/см}^2$$

3.9.3 Определение высоты реактора

$$H_p = \frac{3}{2} H_k + D_p$$

$$H_p = \frac{3}{2} \cdot 2,3 + 2 = 5,45 \text{ м}$$

3 Контроль производства

3.1 Автоматизация

Современная газоперерабатывающая промышленность требует высокий уровень автоматизации процессов. Это связано с жесткими нормами, предъявляемыми к продуктам переработки газа, особенно если газы являются сырьем для нефтехимического синтеза. Автоматизация технологических процессов также сильно влияет на технико-экономические показатели предприятий газопереработки и упрощает ведение технологического режима

Подсистема уровня включает в себя:

- «полевой» КИП – первичные средства измерения и датчики технологических параметров, устанавливаемые непосредственно на оборудовании и трубопроводах;
- вторичные приборы датчиков технологических параметров и средств измерения;
- исполнительные механизмы;
- искробезопасные барьеры и блоки питания;
- панели КИП и А.
- В состав АСУ входят панели управления, пульта оператора, программное обеспечение.
- Система АСУ ТП обеспечивает выполнение следующих функций :
 - защита оборудования технологической установки;
 - управление оборудованием установки;
 - регулирование технологических параметров;
 - контроль и анализ заданных режимов работы;
 - контроль, сигнализацию и регистрацию аварийных событий;
 - отображение информации;
 - регистрацию информации, составление отчетов и сводок;
 - разграничение доступа и регистрацию действий операторов;

На основании технологического процесса задачами автоматизации являются:

- поддержание уровня сырья;
- поддержание температуры исходной смеси;
- поддержание давления в верхней части колонны;
- поддержание температуры и уровня жидкости в кубе.

Таблица 3.1 - Спецификация на приборы и средства автоматизации

Обозначение	Позиция	Функции	Измеряемый параметр	Тип прибора	Класс точности
TIRA	2,3,5,7, 19,21,23,10, 11,13	Измерение, регистрация, регулирование, сигнализация	Температура входа газа	Термосопротивление ТСП – 100П, преобразователь НПСЛ	0,5
PIR	11	Измерение, регистрация	Давление газа	Преобразователь МЕТРАН – 43Ф	1
LIRA	4,6,8,15, 16	Измерение, регистрация, регулирование, сигнализация	Уровень насыщенного абсорбента на полуглухой тарелке	Преобразователь уровня САПФИР -22-ДУ, Исполнительный Механизм МИМ	1,5
FIRA	1,20,22, 24,12	Измерение, регистрация	Расход пропана,	Диафрагма камерная ДСК – 10 – 50	1,5
PDIA	5	Измерение, сигнализация	Перепад давлений	Преобразователь разности давлений МЕТРАН – 43 - ДД	1
FQIR	9	Измерение, регистрация, регулирование, сигнализация	Расход,качеств о риформата	Анализатор АМАТЕК - 3050	1,5
NSA	1,8,	Регулирование	Исполнение Регулирова-ния подачи шфлу, риформата	РВ – 25 – клапан - регулирующий	1

			абсорбента		
--	--	--	------------	--	--

3.2 Аналитический контроль технологического процесса

Таблица 4.2

Наименование анализируемого продукта	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (№ГОСТов, ТУ)	Частота контроля	Кто контролирует
ШФЛУ	Е - 10	компонентный состав содержание серн. соед. содержание влаги содержание щёлочи	ГОСТ 10679-76 ТУ 38101524-83 ГОСТ 22985-90 ТУ 38101524-83 ТУ 38101524	1 раз в сут. 1 раз в мес. 1 раз в сут. 1 раз в сут.	Х. лаб. -//- -//- -//-
Топливный газ	Перед печью П-	компонентный состав влажность тепл. способность и число Воббе	ГОСТ 23781-87 ГОСТ 20060-83 ГОСТ 22667-82	1 раз в сут. 1 раз в сут. по треб.	Х. лаб. -//- -//-
Жидкий пропан	Е- 1	компонентный состав компонентный состав	ГОСТ 10679-76 ТУ 38101524-83 ГОСТ 10679-76 ТУ 38101524-83	при наработке	Х. лаб.
Жидкий бутан	Е- 4	компонентный состав	ГОСТ 20448-90	при наработке	Х. лаб.
Жидкий изобутан	Е - 6	компонентный состав	ТУ 0272-025-00151638-99	при наработке	Х. лаб.
Риформат	Стабили з. колонна	Фракционный состав содержание серн. соед. содержание влаги	ГОСТ Р 51105-97 ГОСТ 22985-90 ТУ 38101524-83 ТУ 38101524	1 раз в сут. 1 раз в мес. 1 раз в	Х. лаб. -//- -//- -//-

		содержание щёлочи		сут. 1 раз в сут.	
Масло марки ТП- 22	из бойлера с работаю щих насосов	- полный анализ - содержание влаги	ТУ 3801543-78 ГОСТ 1547-84	2 раза в мес. 1 раз. в нед.	Х. лаб.
Водород технический	Сипарат ор - 2	Объемная доля Сумарная доля кислорода и азота	ГОСТ 3022-80	1 раз в сутки	Х. лаб.
Вода оборотная	из коллект ора	содержание у/в-ов	отгонка с водяным паром	по треб.	Х. лаб.
Воздух окружающе й среды	произво дственн ые помеще ния	наличие взр.опасн-х конц. ПДК у/в-ов	СГГ-20, Сигнал- 02КМ, СГГ-4М ГОСТ 23781-87	2 раза в нед. 2 раза в нед.	ГСС Х. лаб.
Воздух окружающе й среды	наружна я установ ка	наличие взрывоопасных концентраций	СГГ-20, Сигнал- 02КМ, СГГ-4М	2 раза в нед.	ГСС
Воздух КИПиА	из т/провод а воздуха	на чистоту	ГОСТ 17433-80	по треб.	Х. лаб.

6 Заключение

В данном дипломном проекте был предложен проект установки каталитического риформинга фракций легких углеводородов

Проведенный расчет включает в себя технологическую часть, где был посчитан материальный и тепловой балансы, а также рассчитано количество катализатора, определены основные габаритные размеры и механическую часть, где были определены такие конструктивные данные, как: расчетные и исполнительные толщины элементов аппарата, размеры фланцевых соединений, а также был выполнен подбор и расчет опор аппарата. Разработана функциональная схема автоматизации. Рассмотрены вопросы безопасности на рабочем месте и безопасности в ЧС. Проведены основные технико-экономические расчёты проектируемого оборудования.

Согласно заданию и с учетом методических указаний спроектирован аппарат для риформинга.

7 Список использованной литературы:

1. Основные процессы и аппараты нефтепереработки: учеб. пособие для вузов / А.И. Владимирова, В.А. Щелкунов, С.А. Круглов. – М., 2002. – 227 с.
2. Каталитический риформинг: технологические аспекты и расчет основного оборудования / Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Колесников И.М., – М., 2012 - 176 с.
3. Каталитические процессы в нефтепереработке / Суханов В.П. – М., 1973.-416 с.
4. Оборудование и трубопроводы установок каталитического риформинга и гидроочистки / Средин В.В., Тарасенко П.М. Гостоптехиздат. Ленинград 1963. – 238 с.
5. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов / Смидович Е.В. - М., 2011. – 328 с.
6. Каталитический риформинг бензинов / Сулимов А.Д. – М., «Химия», 1973.-416 с.
7. Технология глубокой переработки нефти и газа /Ахметов С.А.. Уфа. Изд-во «Гелем» 2002.-673 с.
8. Технологические расчеты и теория каталитического риформинга бензинов учебное пособие / Кондрашев Н.К., Кондрашев Д.О., Абдульминев К.Г.– Уфа. 2008 - 160 стр.
9. Конструирование и расчет элементов оборудования отрасли. Ч. I: Тонкостенные сосуды и аппараты химических производств: Учебное пособие / Беляев В. М., Миронов В. М. Том. политех. ун-т. – Томск, 2003. – 168 с.
10. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / Кузнецов А.А 2 изд. перераб. и допол. Л. Химия – 1974. 344 с.
11. Технологические расчеты установок переработки нефти / Танатаров М.Н., Ахметшина М.А.. М, 2009. 352 с.

12. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки / Поникаров, И.И. Поникаров С.И. Рачковский С.В. М. 2008. 210 с.
13. Расчеты основных процессов нефтепереработки./ Рабинович Г.Г., Рыбых П.М., Хохряков П.А., и др. – М.: Химия, 1979. – 568 с 5
14. . Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Варгафтик Н.Б – М.: ГРФМЛ, 1972. – 720 с.
15. Основные процессы и аппараты химической технологии/ Дытнерский Ю.И. -Л.: Химия, 1981. -512 с.
16. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры : справочник / А. А. Лашинский, А. Р. Толчинский. – 3-е изд., стер. – М.: Альянс, 2008. – 752 с.
17. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: учебник для средних специальных учебных заведений / И. Л. Иоффе. – Л.: Химия, 1991. – 352 с.
18. Основы конструирования и расчеты химико – технологического и природоохранного оборудования. Справочник / Тимонин . 2 изд. перераб. и допол. Московский государственный университет - Изд.Калуга 2002. 425 с.
19. Основы проектирования химических установок / Альперт Л.З. – 4 изд. перераб. и допол. – М., 1989.-304 с.
20. Расчеты по технологии органического синтеза: учебное пособие / Гутник С. П., Сосонко В. Е., Гутман В. Д. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
21. . Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / Сарданашвили А. Г., Львова А. И.-2-е изд. - М.: Химия, 1980. – 256 с.
22. –Экономика и управление производством. Расчет экономического эффекта дипломного проекта- учебное пособие /Рыжакина Т.Г. Томск ТПУ,2013г. – 22 с
23. .Безопасность жизнедеятельности. Безопасность технологических процессов и производств. Охрана труда: учебное пособие для вузов / П.П.Кукин [и др].- 5-е изд.,стер. - Москва: Высшая школа 2009.- 335 с.:ил.

24. Регламент НТК
25. ГН 22.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
26. СанПин 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
27. СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение»
28. ГОСТ 12.1.019-79 «Электробезопасность»
29. ГОСТ 12.1.003-88 «Шум. Общие требования безопасности»
30. ГОСТ 12.1.012-78 «Вибрация. Общие требования безопасности»
31. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в ЧС. Основные положения.

Приложение А

[illegible]

[illegible]

Реактор каталитического
риформинга
фракций легких
углеводородов

Лит.			Лист	Листов
У			2	2

НИТПУ ИНЭО 3-5601