

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Астраханский государственный технический университет
Институт нефти и газа**

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

Проект установки изомеризации легких бензиновых фракций

Методические указания к выполнению курсового и
дипломного проекта
для студентов специальности 18.03.01 «Химическая
технология» очной и заочной форм обучения

Астрахань 2023

Составители – к.т.н. А.Ю. Морозов,
д.т.н., проф. Н.А. Пивоварова,
Н.А. Гаврилова,
доц., к.т.н. О.Н. Козырев

Методические указания к выполнению курсового и дипломного проекта «Проект установки изомеризации легких бензиновых фракций» предназначен для студентов очной и заочной форм обучения по направлению подготовки бакалавров 18.03.01 «Химическая технология» / АГТУ; Сост.: А.Ю. Морозов, Н.А. Пивоварова, Н.А. Гаврилова, О.Н. Козырев, Астрахань: АГТУ, ХТНГ, 2023, 68 с.

Рецензент – к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» Чудиевич Д.А.

Методические указания рассмотрены на заседании кафедры "Химическая технология переработки нефти и газа" 24 марта 2023 года (протокол №2) рекомендованы к внутривузовскому изданию.

© Астраханский государственный технический университет

Содержание

Введение.....	4
1. Общие положения	6
1.1. Содержание и объем курсового проекта.....	6
1.2. Содержание разделов расчетно-пояснительной записки.....	6
1.3. Порядок отчетности по курсовому проекту	9
1.4. Оформление расчетно-пояснительной записки	9
2. Теоретические основы	10
2.1. Химизм и механизм процесса изомеризации.....	10
2.2. Режимные показатели процесса.....	11
2.3. Катализаторы изомеризации	17
2.4. Промышленные установки изомеризации.....	21
2.5. Характеристика продуктов.....	29
2.6. Основное оборудование установки изомеризации	30
3. Расчет основных аппаратов установки	33
3.1. Определение исходных данных к расчету	33
3.2. Расчет материального баланса установки.....	34
3.3. Расчет реактора изомеризации	39
3.4. Расчет ректификационной колонны	48
3.5. Расчет сепаратора	48
3.6. Расчет теплообменных аппаратов.....	49
3.8. Расчет насосов.....	49
3.8. Расчет компрессоров	49
Список рекомендуемой литературы.....	50
Приложения	52

Введение

В настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов ужесточились в связи с борьбой за сохранение окружающей среды. Чтобы ограничить вредные выбросы в атмосферу, необходимо снизить содержание ароматических углеводородов в бензинах и отказаться от добавления присадок, содержащих металлы, применение которых не только затрудняет дожиг выхлопных газов на катализаторах, но и подвергает большой опасности человеческое здоровье и саму жизнь.

Базовыми компонентами таких автобензинов являются: бензины каталитического риформинга, крекинга, алкилбензин и изомеризаты лёгких (пентан-гексановых) бензиновых фракций.

В настоящее время товарные бензины доводят до необходимого октанового числа добавлением спиртами, оксигенатами, в частности метил-третбутиловым эфиром (МТБЭ). Чтобы уменьшить использование присадок, повышающих октановые числа автобензинов, следует использовать как компонент товарного бензина продукт каталитической изомеризации фракции C_5-C_6 , применение которого в качестве компонента автомобильного топлива повышает октановое число, в отличие от прямогонного бензина (парафиновых углеводородов).

Большинство российских НПЗ топливного направления не имеют мощностей по каталитическому крекингу и пиролизу, а соответственно и сырья для процессов алкилирования, полимеризации и производства эфиров. По этой причине для них процесс изомеризации пентан-гексановых фракций является наиболее перспективным способом как для повышения октанового числа выпускаемых бензинов в целом, так и для повышения их качества.

Изомеризат, содержащий смесь легкокипящих высокооктановых парафиновых углеводородов, при компаундировании с риформатом снижает долю ароматических углеводородов (в том числе и бензола), увеличивает октановую характеристику лёгкой части автобензинов, улучшает фракционный состав товарных бензинов.

Применение изомеризата в качестве компонента товарного топлива также

благоприятно влияет на экологические характеристики автомобильных бензинов. Кроме того, процесс изомеризации лёгких бензиновых фракций является высоко-рентабельным.

Цель изомеризационных процессов в нефтепереработке – улучшение антидетонационных свойств авиационных и автомобильных бензинов. В нефтеперерабатывающей промышленности их начали применять для получения изобутана из *n*-бутана. Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали 2,2,4-триметилпентан (изооктан).

Рост производства автомобильных бензинов и все возрастающие требования к его антидетонационным свойствам потребовали значительного увеличения мощностей установок каталитического риформинга бензиновых фракций 80–180°C, в результате получается высокооктановый компонент с большим содержанием ароматических углеводородов.

Большая ценность процесса изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты – фракция н.к. – 70°C и рафинаты каталитического риформинга. В этом сырье содержится в основном пентановая и гексановая фракции.

Изомеризация *n*-пентана представляет интерес не только для нефтеперерабатывающей, но и для нефтехимической промышленности, так как изопентан дегидрированием можно превратить в изопрен – сырье для производства каучука. Таким образом, изомеризация может служить как для производства высокооктановых бензинов, так и для получения ценных синтетических каучуков.

Высокая детонационная стойкость и высокая испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C_5 – C_6 делают их исключительно ценными компонентами высокосортных бензинов. Особенно высоки октановые числа смешения (по исследовательскому методу) изомеризатов с ароматизированными компонентами. Если принять октановое число продукта изомеризации фракций углеводородов C_5 – C_6 за 98, то в указанных смесях оно возрастает до 103–104. По этому показателю продукты изомеризации лишь незначительно уступают продуктам алкилирования изобутана бутиленами.

1. Общие положения

1.1 Содержание и объем курсового проекта

Работа над курсовым проектом способствует углублению, закреплению и систематизации знаний, полученных студентами при изучении теоретического материала и при прохождении ознакомительных и производственных практик на нефте- и газоперерабатывающих заводах. В процессе курсового проектирования формируются навыки по использованию методов и приемов проектирования технологических блоков и основных аппаратов.

Цель данного курсового проектирования - закрепление теоретического материала и знакомство с основами проектирования технологических установок, в конкретном случае - установки изомеризации легких бензиновых фракций.

Руководитель проекта выдает студенту на руки задание, которое является основанием для проектирования. Проект выполняется самостоятельно при консультации руководителя. Примерный объем курсового проекта определяется настоящим учебно-методическими указаниями и уточняется руководителем проекта.

Курсовой проект состоит из двух частей: расчетно-пояснительной записки и графической части. Расчетно-пояснительная записка курсового проекта в свою очередь состоит из двух разделов: теоретического и расчетного. Общий объем расчетно-пояснительной записки курсового проекта составляет 45-55 страниц рукописного текста. Объем и примерное содержание отдельных разделов пояснительной записки приведены ниже. Графическая часть проекта включает технологическую схему установки на листе ватмана формата А1, выполненную в соответствии с требованиями ЕСКД.

1.2 Содержание разделов расчетно-пояснительной записки

Введение

Во вводной части курсового проекта исполнитель должен изложить задачи нефтеперерабатывающей промышленности при переработке нефти с целью производства топлив, значение и пути развития проектируемого процесса в общей

схеме переработки нефти.

Объем раздела "Введение" 1-2 страницы.

1 Теоретические основы процесса

1.1 Краткая характеристика процесса.

В данном разделе нужно осветить назначение процесса изомеризации, его разновидности. Показать, его место в общей структуре вторичных процессов переработки нефти, современное состояние в России и за рубежом.

1.2 Химизм и механизм процесса каталитической изомеризации.

Эффективность работы установки, выход и качество продуктов зависит от скорости химических реакций, протекающих одновременно в процессе. Правильному выбору технологического режима должно способствовать знание химизма и механизма изомеризации. Этот материал можно найти в [1-11]. Во избежание чрезмерного увеличения объема проекта рекомендуется описать только современные теории и взгляды на механизм и химизм процесса, упомянув отечественных и зарубежных ученых, разработавших теории механизма и химизма.

1.3 Катализаторы процесса каталитической изомеризации.

Тип катализатора играет решающую роль при проектировании установки. От типа катализатора, производительности установки и качества перерабатываемого сырья зависит конструкция проектируемой аппаратуры и технологическая схема установки. Пользуясь знаниями о свойствах различных марок, катализатор нужно выбирать высокоэффективный, с помощью которого можно будет достичь наибольшую длительность цикла, высокую активность и селективность процесса изомеризации и принять совершенную технологическую схему. Характеристика некоторых современных катализаторов изомеризации приведены ниже по тексту.

1.4 Основные факторы и их влияние на процесс.

В данном подразделе приводят основные закономерности изменения состава и качества продуктов при варьировании технологических параметров, выбирают критерии оптимизации процесса по согласованию с руководителем. Обосновывают выбранный в проекте технологический режим.

Объем раздела «Теоретические основы процесса» 10-15 страниц текста,

примерный список источников для подготовки раздела «Теоретические основы процесса» [1-11].

2 Характеристики сырья и получаемых продуктов.

Тип сырья процесса указывается в задании на проектирование, характеристики его выбирают по справочнику или практическим данным. Характеристику сырья целесообразно представить в виде таблицы (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Характеристика сырья

Фракция нк-75 °С	Содержание, % масс.
Компонентный состав	
Изобутан	
Н-Бутан	
Изо-пентан	
Н-пентан	
Циклопентан	
2,2-диметилбутан	
2,3-диметилбутан	
2-метилпентан	
3-метилпентан	
Н-гексан	
Циклогексан	
Метилциклопентан	
Бензол	
Циклогексан	
C ₇	
Плотность, кг/м ³	
Октановое число, ИОЧ, пункты	

Аналогичным образом приводятся характеристики всех получаемых на установке продуктов.

Объем раздела «Характеристики сырья и получаемых продуктов» 2-4 страницы текста.

Значения характеристик сырья и продуктов, полученных в промышленных условиях приведены в **Приложении В**.

3 Выбор технологической схемы и ее описание

Выбор принципиальной схемы должен быть подчинен условиям, обеспечивающим снижение себестоимости:

- простота технологической схемы, состоящей из простых и эффективных аппаратов;

- минимальный износ катализатора при максимально возможном высоком значении индекса равновесной активности;
- максимальный выход изомеризата и высокое октановое число;
- наиболее полная утилизация тепла на установке, обеспечивающая либо небольшие затраты, либо исключение топлива на осуществление процесса;
- низкий расход реагентов;
- низкие удельные капиталовложения.

Выбирая технологическую схему и аппаратуру, необходимо глубоко разобратся в технологии и аппаратах выбранного процесса, иметь ясное представление об их достоинствах и недостатках.

Выбранная схема должна быть строго обоснована. Рекомендуемая литература для этого раздела: [1-11].

1.3 Порядок отчетности по курсовому проекту

В процессе проектирования студент должен регулярно отчитываться перед руководителем о ходе выполнения курсового проекта

Курсовое проектирование завершается защитой проекта, которая подводит итог самостоятельной работы студента. На защите студент должен показать знание теоретических основ процесса, умение обосновать выбор катализатора, аппаратного оформления проектируемой установки, знать назначение и устройство аппаратов, принципы управления технологическим режимом, знать характеристики сырья, получаемых продуктов и пути их рационального использования. Защита курсового проекта должна проходить в сроки, установленные кафедрой, в присутствии комиссии, в состав которой входят 2-3 преподавателя кафедры

1.4 Оформление расчетно-пояснительной записки

Оформление титульного листа и наименование отдельных разделов расчетно-пояснительной записки, порядок их расположения и рубрикацию рекомендуется производить в соответствии с приложениями А и Б.

2. Теоретические основы процесса

2.1 Химизм и механизм процесса изомеризации

В отличие от прочих термокаталитических процессов, каталитическая изомеризация протекает без изменения реакционного объёма системы. Поэтому изменение давления не сказывается на получении целевого продукта. Реакцию изомеризации желательно проводить при не высоких температурах, так как это способствует образованию более разветвлённых изомеров. Однако для интенсификации реакции процесс приходится вести при относительно высоких температурах. Схематично реакцию можно представить следующим образом:

- на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование исходного парафина;
- на кислотных центрах катализатора происходит взаимодействие олефина с протоном (протонизация) и изомеризация образовавшегося карбкатиона;
- идёт депротонизация карбкатиона на металлических центрах катализатора с образованием олефина изомерного строения и его гидрирование до парафина со скелетом изомерного строения – целевого продукта.

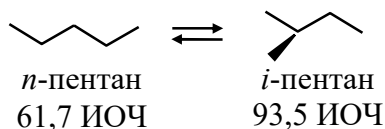
Изомеризация *n*-парафинов протекает только в присутствии катализатора.

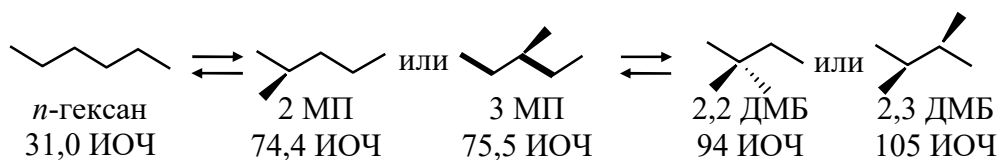
Реакция изомеризации протекает в среде водорода, роль которого сводится к подавлению реакций полимеризации и крекинга, которые снижают активность катализатора.

Химизм основных реакций, протекающих в процессе изомеризации и термодинамическое равновесие изомеров C_5 и C_6 – парафиновых углеводородов позволяет глубже понять особенности процесса.

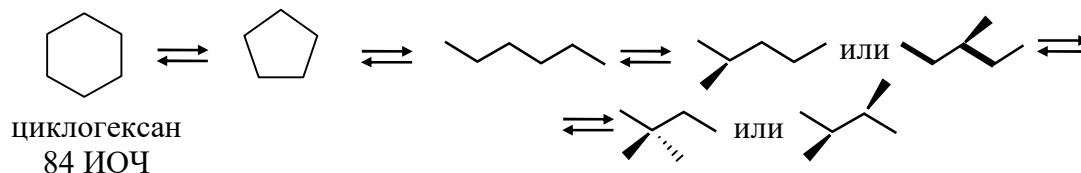
Основные реакции, протекающие в процессе изомеризации углеводородов легких бензиновых фракций:

Реакции изомеризации парафинов

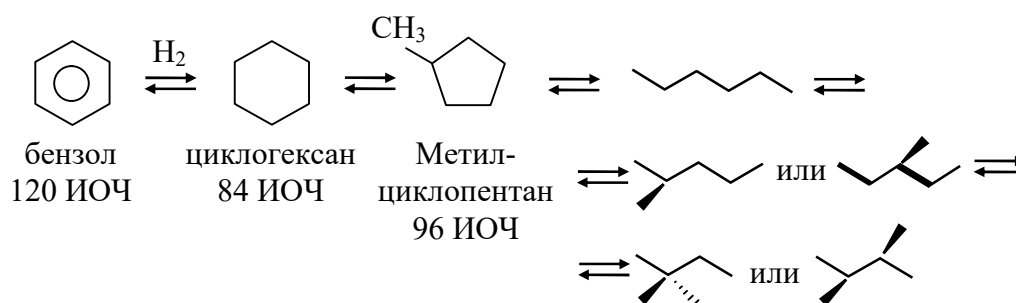




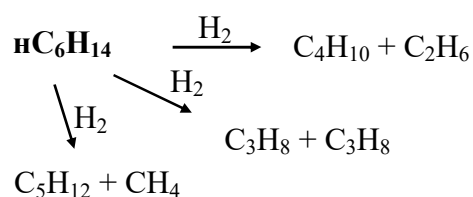
Реакции изомеризации нафтеновых углеводородов



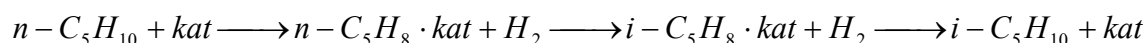
Химизм превращения бензола



Реакции гидрокрекинга



Механизм реакции можно представить в виде:



Реакция изомеризации происходит на бифункциональном катализаторе, содержащем гидрирующий-дегидрирующий агент (Pt) и изомеризающий агент (подложка – $\gamma-Al_2O_3$, подкисленный F или Cl, ЦСК элемент замещенный). Частично на катализаторе протекает реакция крекинга.

2.2 Режимные показатели процесса

Влияние температуры.

Температура на входе реакторов изомеризации является наиболее существенной переменной, непосредственно воздействуя на которую возможно регулировать качество продукта. Повышение температуры приведет к увеличению активности катализатора и обеспечит приближение к состоянию равновесия, при

этом, однако, произойдет снижение равновесного количества изомеров в выходящем из реактора потоке. Повышение температуры также увеличивает долю реакций гидрокрекинга и, следовательно, образование на катализаторе отложений кокса.

Объемная скорость.

Объемная скорость на единицу веса катализатора определяется как отношение часового расхода жидкого сырья реактора (в кг/ч) к весу катализатора (в кг). Этот параметр фиксируется величиной расхода сырья. Расчетный объемный расход на единицу веса катализатора для реакторов изомеризации равен 1,5-2 час⁻¹. Дальнейшее увеличение объемной скорости приведет к получению продукта с меньшим содержанием углеводородов изомерного строения. Эксплуатация установок при низкой объемной скорости является аварийной ситуацией. Это приводит к созданию в реакторе более жесткого технологического режима, при этом увеличивается количество активных центров на молекулу углеводорода и увеличивается время реакции (т.е. время пребывания потока в реакторе) и, как следствие, повышается конверсия и повышается степень гидрокрекинга. Это может привести к резкому повышению температуры в реакторе.

Соотношение водород / углеводороды

Это соотношение определяется как количество молей водорода на моль подаваемого в реактор сырья, пропускаемого над катализатором. Наличие достаточного количества водорода для насыщения продуктов гидрокрекинга дает возможность избежать осаждения кокса на катализаторе. Необходимо постоянно контролировать эту величину, особенно внимательно при изменении состава сырья. При необходимости, для поддержания нужного соотношения, следует уменьшить расход сырья в реактор, или увеличить количество подаваемого ВСГ.

Состав сырья

Сырье для установки изомеризации высушивается и обрабатывается водородом прежде, чем оно входит в контакт с катализаторами изомеризации. Эти операции исключают наличие примесей, присущих сырью, или снижают их количество до приемлемого уровня. Однако нарушение технологического режима

или авария в секции гидроочистки, с которой поступает сырье изомеризации, может привести к попаданию примесей в поток сырья.

Присутствие серы в сырье или в подпиточном газе сразу снижает активность катализатора. Сера реагирует с платиной с образованием сульфида платины, что снижает активность металлической функции катализатора и таким образом влияет на механизм переноса водорода. Такое снижение активности является временным и называется обратимым отравлением. Восстановление происходит после удаления серы.

Увеличение температуры в реакторе или более высокая скорость подачи водорода будет способствовать более эффективной химической десорбции серы из катализатора.

Если сера содержится в сырье, повышение температуры может частично компенсировать снижение активности катализатора.

Отравление катализатора вследствие попадания воды или других кислородсодержащих соединений является необратимым. Соединения кислорода взаимодействуют с активным хлоридом, который химически связывается со структурой оксида алюминия, образуя гидроксильные группы, при этом хлорид удаляется в виде HCl . Приблизительно 1 кг кислорода в любой форме может дезактивировать 100 кг катализатора. Если эти соединения попадут в реактор, дезактивация катализатора будет распространяться вниз по слою катализатора. Помимо снижения качества продукта, явным признаком такого процесса является недостаточная величина перепада температуры (ΔT) в верхней части слоя катализатора в реакторе, при этом потеря активности будет распространяться вниз по слою. Если произошла такая дезактивация катализатора, то его удаляют, направляют на выделение платины и заменяют свежей порцией катализатора.

Органические соединения азота вступают в химические взаимодействия, с образованием аммиака, который затем реагирует с хлоридом в составе катализатора или с HCl с образованием хлорида аммония. Это приводит к необратимой дезактивации катализатора, так как на его активных центрах образуется пленка,

содержание хлорида снижается, кроме того осаждение соли аммония может приводить к диспропорциям каталитической активности.

Соединения фтора также являются постоянными каталитическими ядами вследствие связывания фторидов с активными центрами катализатора, что влияет на его кислотность. 1 кг фторида может дезактивировать около 100 кг катализатора.

Сырьевые потоки с высоким содержанием олефинов нельзя перерабатывать без предварительного гидрирования для насыщения этих компонентов. Вредное воздействие олефинов объясняется тем, что они физически обволакивают активные центры катализатора после их полимеризации.

Циклические соединения адсорбируются на катализаторе и также снижают количество активных центров, пригодных для изомеризации парафинов.

Состав сырья является косвенным параметром, за изменением которого необходимо постоянно следить. Поскольку состав сырья меняется при переходе на переработку другой нефти, необходимо корректировать температуру газосырьевой смеси на входе в реактор. Например, при высоком содержании циклических углеводородов в сырье, температуру на входе в реактор изомеризации увеличивают для повышения средней температуры в слое. Это способствует протеканию реакций раскрытия цикла в первом реакторе и снижает ингибирующее действие, которое циклические углеводороды оказывают на реакции изомеризации в реакторе второй ступени.

Давление

Давление оказывает существенное влияние на кинетику побочных реакций процесса. При атмосферном давлении изомеризация практически не идет - происходит интенсивный крекинг. Наиболее отчетливо это проявляется при пониженных температурах. По мере повышения температуры влияние давления на процесс ослабевает. Отмечается, что продолжительная работа катализатора при пониженном давлении (1,5 МПа) заметно снижает его активность вследствие отложений кокса. Установки изомеризации углеводородов C_5-C_6 обычно проектируются для работы при избыточном давлении в реакторах 3,55-3,65 МПа. При

более низком давлении метилциклопентан и циклогексан адсорбируются на катализаторе и снижают скорость протекания реакций изомеризации.

Ввод хлорида

Для поддержания активности катализатора в сырье изомеризации необходимо добавлять хлорид. В случае недостатка хлора на катализаторе, при прочих равных условиях содержание углеводородов изостроения в продукте будет снижаться. При возобновлении подачи хлорида наблюдается тенденция восстановления активности катализатора до ее предшествующего уровня, но возможно, что активность полностью не восстановится, если снижение активности катализатора не является результатом снижением содержания иона хлора на поверхности катализатора. На установке изомеризации в качестве хлорирующего агента обычно используется перхлорэтилен.

Качество сырья.

Лишь в редких случаях прямогонные пентан-гексановые фракции направляют на изомеризацию без предварительного обессеривания, и, как правило, стадию процесса изомеризации предваряет гидроочистка. Так как большинство катализаторов чувствительны к ядам, в частности серы и азота. Вода, как и сера, является каталитическим ядом, потому в технологических схемах промышленных установок предусматривают осушку сырья перед и изомеризацией. Если в сырье содержатся ароматические углеводороды (например, бензол), их можно предварительно выделить одним из известных методов. Однако, это не обязательно, поскольку при изомеризации они гидрируются с образованием нафтен (в частности, циклогексана).

Повышение молекулярной массы сырья ведет к уменьшению октанового числа продукта, но позволяет сгладить температуру процесса, т.е. уменьшить долю реакций разложения.

Расход водорода и катализатора. Показателями, определяющими эффективность и экономичность процессов изомеризации, являются расход водорода и катализатора, давление в реакторах, производительность единицы объема реактора.

Скорости реакций гидрогребкинга и диспропорционирования имеют макси-

мальное значение в отсутствие водорода, постепенно уменьшаются при увеличении парциального давления водорода до некоторого предела и увеличиваются при дальнейшем его повышении. Т.е. существует оптимальное соотношение концентрации водорода и углеводорода на поверхности катализатора, при котором устанавливается равновесие между процессами регенерации поверхности катализатора водородом и адсорбционным вытеснением молекул углеводорода водородом с поверхности катализатора и ограничением протекания побочных реакций. Определение области оптимального соотношения очень важно для выбора технологических параметров процесса, определяющих активность, селективность и стабильность катализатора.

Расход водорода в процессах изомеризации нефтепродуктов определяют расчетным путем на основе экспериментальных данных по элементному составу сырья и продуктов, их количеств и с использованием уравнений материального баланса. В процессе изомеризации водород расходуется в основном на побочные реакции гидрокрекинга и диспропорционирования.

Активность катализатора. Чем выше активность катализатора, тем с более высокой объемной скоростью можно проводить процесс и достигать большей глубины обессеривания. С течением времени активность катализатора падает за счет отложений на его поверхности.

Снижение парциального давления водорода в циркулирующем газе и ужесточение режима процесса способствует закоксуыванию катализатора. Поэтому периодически, один раз в 2-3 года, проводят регенерацию катализатора, в результате которой выжигается кокс, отложившиеся на катализаторе и активность катализатора восстанавливается.

Постепенно катализатор «стареет» за счет рекристаллизации и изменения структуры поверхности, а также за счет адсорбции на поверхности катализатора веществ, блокирующих активные центры. В этом случае каталитическая активность снижается безвозвратно, и катализатор заменяется на свежий.

Отношение водород:углеродное сырье. Для проведения реакции изомеризации необходимо определенное количество циркулирующего водорода. Суще-

ет оптимальная кратность циркуляции водорода.

При неизменной температуре, объемной скорости подачи сырья и общем давлении соотношение циркулирующего водородсодержащего газа и сырья влияет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта с катализатором. Чем ниже концентрация водорода в циркулирующем газе, тем больше его нужно подавать на 1 м³ сырья для обеспечения заданного отношения Н:С. Увеличение отношения циркулирующий газ/сырье в значительной степени определяет энергетические затраты. Кроме того, с понижением концентрации водорода в циркулирующем газе несколько уменьшается безрегенерационный цикл работы катализатора.

При повышении содержания водорода в газо-сырьевой смеси скорость процесса увеличивается, однако заметное возрастание скорости реакции при этом происходит только до определенного предела. Увеличение объема циркулирующего водорода также снижает коксообразование на катализаторе.

Чистота циркулирующего газа. Для изомеризации обычно используют водород содержащий газ с содержанием водорода не менее 80 % об., остальное – метан и другие газы. На некоторых заводах для обеспечения содержания водорода на нужном уровне недостающее количество водорода восполняют техническим водородом чистотой около 95% об., который вырабатывается каталитическим путем из смеси легких углеводородов с водяным паром.

2.3 Катализаторы изомеризации

Катализаторы изомеризации должны обеспечивать оптимальную скорость реакции при минимальной температуре процесса. Это особенно важно, так как с понижением температуры изомеризации увеличивается выход изомеров и снижается интенсивность нежелательных побочных реакций – крекинга и диспропорционирования.

Катализаторы можно разделить на пять основных групп: катализаторы Фриделя-Крафтса, сульфид вольфрама, бифункциональные катализаторы, синтетические цеолиты с благородными металлами (включая добавки редкоземельных

металлов) и комплексные катализаторы (комбинирование бифункциональных и цеолитсодержащих катализаторов с катализаторами Фриделя-Крафтса).

Катализаторы Фриделя-Крафтса в большинстве случаев содержат безводный хлористый алюминий в виде комплекса с углеводородами, активированного хлористым водородом. Изомеризацию с использованием катализаторов Фриделя-Крафтса можно осуществлять при 2,0 МПа и 40-120°C. Недостатками катализаторов Фриделя-Крафтса являются чрезмерная их реакционная способность, которая приводит к плохой селективности, увеличению побочных реакций, возрастающих по мере использования сырья с большим молекулярным весом.

Сульфид вольфрама из сульфидных катализаторов оказался наиболее активным и избирательным при измеренных температурах реакции (около 400°C). Степень изомеризации на нем н-гексана достигала 60%. Для обеспечения стабильной работы катализатора в системе необходимо поддерживать давление не ниже 4,0 МПа. Скорость реакции возрастает с увеличением парциального давления углеводорода. Применение водорода, несмотря на то, что он тормозит реакцию изомеризации на сульфиде вольфрама, так как он препятствует закоксуыванию катализатора.

Бифункциональные катализаторы относятся к типу катализаторов риформинга – это платина или палладий на окиси алюминия. Эти катализаторы обладают достаточной селективностью для изомеризации парафиновых углеводородов C₅-C₆, что отличает их от катализаторов Фриделя-Крафтса, но активность их очень низкая, поэтому приходится повышать температуру.

Синтетические цеолиты с благородными металлами – платиной или палладием, а также с добавками редкоземельных металлов, основаны на применении кристаллических алюмосиликатов – цеолитов. Эти катализаторы очень активны при изомеризации н-пентана и н-гексана. Платина или палладий, нанесенные на цеолиты типа Y, позволяют вести процесс изомеризации при 315-343°C, т.е. примерно на 150°C ниже, чем при использовании окиси алюминия в качестве носителя. Применение же платины на модерните позволяет поддерживать такую же активность катализатора при еще более низкой температуре 260°C.

Комплексные катализаторы сочетают преимущества бифункциональных и цеолитсодержащих катализаторов (которые часто называют катализаторами гидроизомеризации) с достоинствами катализаторов Фриделя-Крафтса, позволяющих производить процесс при более низких температурах. Комплексные катализаторы можно использовать при 90-200°C. Селективность их высока: побочно обнаруживается лишь небольшое количество парафинов C₁-C₄.

В России производится несколько типов катализаторов для процесса изомеризации лёгких бензиновых фракций.

1. Катализатор алюмоплатиновый высокотемпературной изомеризации ИП-62ВК. ИП-62ВК используется в процессе высокотемпературной изомеризации н-пентана в изопентан и изомеризации легких фракций бензина, не прошедшего гидроочистку и азеотропную осушку. Представляет собой Pt, нанесенную на фторированный γ -Al₂O₃.

2. Катализатор алюмоплатиновый высокотемпературной изомеризации ИП-82. ИП-82 применяется в процессе высокотемпературной изомеризации н-пентана и пентан-гексановой фракции для получения сырья производства изопренового каучука и компонента автомобильных бензинов. Представляет собой Pt, равномерно локализованную по внутренней и внешней поверхности экструдатов ZrO₂/SO₄, содержащий фтор.

3. Катализатор низкотемпературной изомеризации НИП-3А. Предназначен для низкотемпературной изомеризации н-алканов: н-C₄ - с целью получения и-C₄ - сырья для синтеза каучуков, метил-трет-бутилового эфира и алкилата; н-C₅ - с целью получения и-C₅ для синтеза изопрена и получения изомеризата – высокооктанового компонента автомобильных бензинов. Представляет собой композицию платины и промоторов на активном высокоповерхностном γ -оксиде алюминия. Катализатор оксихлорирование и изомеризация проводится непосредственно в реакторе изомеризации.

4. Катализатор среднетемпературной изомеризации СИП-2А. Используется в процессе изомеризации н-пентана и C₅-C₆ фракций при T = 240-280 °C для получения изопентана – сырья для синтеза изопрена или высокооктановых изоалка-

нов – компонентов автомобильных бензинов. Катализатор СИП-2А представляет собой Pt и промотор на носителе в виде смеси цеолита, Al_2O_3 и модифицирующих добавок.

5. Катализатор изомеризации легких бензинов СИ-2. Используется при среднетемпературной изомеризации лёгких алканов. Представляет собой Pt, равномерно распределенную по поверхности ZrO_2 , модифицированного добавкой Al_2O_3 .

6. Катализатор среднетемпературной изомеризации «ХАЙЗОПАР». Применяется при среднетемпературной изомеризации смесового сырья (фракции 30-70 °С, легкого риформата и C_5 фракции с ГФУ) при $T = 240-280$ °С в легкий компонент высокооктанового автомобильного автобензина. Является бифункциональным катализатором на основе морденита, промотированного Pt.

В таблице 2.1 приведена сравнительная характеристика процессов изомеризации C_5 - C_6 фракции на различных катализаторах, основные физико- химические свойства которых приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Сравнительная оценка процессов изомеризации C_5 - C_6 фракции на различных катализаторах

Наименование	ИП-62ВК	ИП-82	СИП-2А	НИП-3А	СИ-2 (за проход)
Состав катализатора	Pt/ γ - Al_2O_3 -F	Pt/ γ - Al_2O_3 -F	Pt/ γ -морденит	Pt/ γ - Al_2O_3 -Cl	Pt/ ZrO_2/SO_4
T , °С	360-400	360-390	250-290	120-200	120-140
P , МПа	3,5	2,5-3,5	2,5-3,0	2,5-3,5	2,0-3,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	2	2	2	1,5-2,0	2,0-3,5
Соотношение $H_2:CH$ (мольн.)	-	2,0-3,0:1,0	2,0-3,0:1,0	0,2-3,0:1,0	1,5-2,0:1,0
ИОЧ	-	68-76	70-80	78-84	82-84
Выход изомеризата, % мас.	98	95-96	93-97	98	98

Таблица 2.2 – Основные физико-химические характеристики катализаторов

Наименование	ИП-62ВК	ИП-82	СИП-2А	НИП-3А	СИ-2	Хайзопар
Содержание платины, % мас.	0,55	0,45	0,25-0,30	0,3-0,4	0,28-0,32	0,35
Насыпная плотность, г/см ³	0,6-0,7	0,8	0,75	0,65-0,75	1,3	0,6-0,7
Диаметр экструдатов, мм	2,6-3,0	2,6-3,0	1,5-2,0	1,5-2,0	2,5-3,1	1,5
Индекс прочности средний, кг/мм, не менее	1,0	0,8-1,2	1,0	1,0	1,3	2,0

По результатам анализа данных, представленных в таблице 2.1 видно, что из существующих отечественных катализаторов оптимальными показателями работы обладает сульфатированный катализатор СИ-2. На его использовании основана технология изомеризации лёгких бензиновых фракций «Изомалк-2».

2.4 Промышленные установки изомеризации

В настоящее время технологии каталитической изомеризации в основном представлены процессами TIR, Penex, Par-Isom (UOP), Ipsorb, Hexorb, (Axens), Nysopar (Sub-Chemie), а также отечественным процессом Изомалк-2, разработанным НПП «Нефтехим».

Процесс «TIR»

Процесс «TIR» компании UOP осуществляется на цеолитном катализаторе HS-10 и предназначен для изомеризации лёгкой бензиновой фракции. Отличительной особенностью процесса является комбинация изомеризации на цеолитах и процесса «IsoSiv».

Данное решение позволяет увеличить ИОЧ изомеризата до 87-90 пунктов, что значительно больше, чем в «стандартном» процессе изомеризации «за проход (ИОЧ 78-79). Реализация процесса «TIR» не требует строительства новой установки. Достаточно к существующей на НПЗ установке добавить блок выделения нормальных парафинов на молекулярных ситах.

Процесс «Penex»

Для изомеризации светлой нефти фирмой «UOP» в 1958 г. разработан процесс «Penex». При проведении процесса используются хлорированные алюмооксидные катализаторы I-82/84 (UOP), которые обеспечивают протекание процесса в температурном интервале 100–150 °C.

Процесс «Penex» не требует циркуляции водорода. Высокая степень превращения достигается при низкой температуре с хорошим выходом. Обычно устанавливаются последовательно два реактора, в которые загружаются равные количества катализатора. Двухреакторная схема способствует повышению эффективности и глубины процесса, помимо этого дает возможность заменять катализа-

тор посредством вывода одного реактора из технологической схемы без остановки производства.

К недостаткам процесса можно отнести «жесткие» требования к содержанию примесей в сырье, вызванные использованием хлорированных алюмооксидных катализаторов. В связи с этим возрастают затраты на глубокую гидроочистку. В качестве промотора добавляют хлорорганические соединения, превращающиеся на катализаторе в хлороводород. По этой причине газы стабилизации требуют щелочной промывки. Еще одним минусом хлорированного алюмооксидного катализатора является невозможность регенерации и непродолжительный срок службы.

Наиболее простой схемой изомеризации по технологии «Ренех» является схема однократного пропуска углеводородного сырья через реакторы (установка «за проход»).

Термодинамическое равновесие позволяет получать продукт с ОЧИМ не более 82–84 пунктов.

Наименьших затрат на повышение октанового числа изомеризата в процессе «Ренех» требует комбинирование блока изомеризации с колонной деизогексанизатором. В последней происходит выделение н-гексана и малоразветвленных гексанов, которые потом направляются на смешение с очищенным сырьем установки, выделение высокооктановых компонентов (изопентана, диметилбутанов), отбирающихся в качестве продукта, кроме того нижним отбором выделяется фракция C_{7+} . Такая схема позволяет получать изокомпонент с ИОЧ от 87 до 89 пунктов.

Для получения максимальной эффективности процесса «Ренех» блок изомеризации используют совместно с деизопентанизатором (ДИП) и супердеизогексанизатором (супер ДИГ). Данная схема позволяет получать изокомпонент с ИОЧ от 90 до 93 пунктов.

Процесс «ParlSom»

Процесс «ParlSom» также является разработкой компании UOP и предназначен для изомеризации пентан-гексановой фракции. Катализатором процесса

является сульфатированный оксид циркония в водородной среде на неподвижном слое катализатора.

Использование катализаторов марок PI-242 и PI-244В процессе «ParIsom» позволяет достичь прирост ИОЧ при использовании схемы «за проход» на 12–14 пунктов. По сравнению с хлорированным алюмооксидным катализатором данные катализаторы предъявляют меньшие требования к качеству сырья и подлежат регенерации.

В процессе «ParIsom» ИОЧ изомеризата при использовании схемы «за проход» немного ниже, чем в процессе «Penex». Это связано с температурой проведения процесса («ParIsom» – 130–180 °С, «Penex» – 100–150 °С).

Реализовать данный процесс на производстве можно модернизировав имеющиеся на НПЗ установки риформинга или гидроочистки.

Схема позволяет получать изомеризат с ИОЧ в пределах 79–81 пунктов.

Компания UOP предлагает несколько вариантов усовершенствования схемы «за проход» для увеличения ИОЧ изомеризата. Например, установка изомеризации с рециклом малоразветвленных гексанов позволяет получать изокомпонент с ИОЧ от 85 до 87 пунктов.

Установка изомеризации с ДИП и рециклом н-пентана и малоразветвленных гексанов позволяет получать изокомпонент с ИОЧ от 89 до 91 пунктов.

К недостаткам данной схемы можно отнести значительные капитальные затраты при строительстве, а также высокие эксплуатационные затраты, что связано с большим количеством рецикловых потоков.

Изомеризация Axens на хлорированных катализаторах

Еще одной компанией, являющейся лицензиаром технологии изомеризации на хлорированном алюмооксидном катализаторе, является компания «Axens», которая совместно с «AkzoNobel» разработала свой катализатор ATIS-2L. Принципиальные схемы процессов на данном катализаторе аналогичны схемам, представленным для процесса «Penex» компании «UOP», октановые числа продуктов также совпадают.

Однако компания «Axens», кроме известных схем изомеризации, предлагает

также дополнить их адсорбцией на молекулярных ситах. Для этого ими разработаны 2 технологии: «Ipsorb» и «Hexorb», которые позволяют повысить ОЧИМ изомеризата до 90 и 91–92 пунктов, соответственно.

Процесс Hysopar

Процесс «Hysopar» (компания «Sud-Chemie») протекает на цеолитном катализаторе. В отличие от аналогичных катализаторов других фирм этот катализатор наиболее устойчив к действию каталитических ядов и, как следствие, требует минимальной очистки сырья от примесей. Катализатор считается одним из самых прогрессивных из имеющихся цеолитных катализаторов изомеризации.

Принципиальная схема процесса аналогична схеме «за проход» для цеолитных катализаторов. Кроме того, для повышения октановых характеристик продукта в схему могут быть добавлены блоки рециркуляции непрореагировавших пентана и гексана, а также выделения изопентана из сырьевой смеси.

Процесс «Изомалк-2»

Технология изомеризации «Изомалк-2» разработана НПП «Нефтехим» в 2003 г. Она предназначена для изомеризации легких бензиновых фракций. Основой данной технологии является оксидный сульфатированный катализатор СИ-2, обладающий повышенной устойчивостью к действию каталитических ядов. Процесс протекает в низкотемпературной области 130–180 °С.

Технология «Изомалк-2» предусматривает предгидроочистку сырья, но в отличие от хлорированных катализаторов, специальная адсорбционная очистка гидрогенизата от микропримесей серы, азота и воды не требуется. Реакторный блок «Изомалк-2» включает один (с двумя слоями катализатора) или два реактора с охлаждением газопродуктового потока в теплообменнике. При выборе одного реактора требуется «квенч» холодного ВСГ на входе во второй слой катализатора.

Октановое число изокомпонента, получаемого по технологии «Изомалк-2», определяется в основном выбором варианта технологической схемы.

Все остальные показатели остаются неизменными – межрегенерационный период не менее 4-х лет и может достигать 8 лет, общий срок службы катализатора 10 лет, выход изокомпонента 98–99 % масс. и может снижаться только при

увеличении концентрации углеводородов C_7 более 3 %.

В состав установки изомеризации входят следующие блоки:

- блок деизопентанизации;
- реакторный блок изомеризации;
- блок стабилизации;
- блок деизогексанизации;
- блок осушки сырья изомеризации и ВСГ.

Блок ДИП позволяет получить большие значения ОЧ изомеризата, увеличить степень конверсии н-пентанов и одновременно уменьшить нагрузку на реактор. Колонна предназначена для извлечения пентана и изопентана (верхний продукт).

Реакторный блок представляют собой два цилиндрических аппарата, заполненных катализатором типа СИ-2, предназначенным для проведения реакции процесса изомеризации. Реакторный блок изомеризации состоит из 2-х реакторов.

Реакторы с аксиальным вводом сырья, распределение катализатора по реакторам 1 : 2.

В первом реакторе одновременно с гидрированием бензола и частично нафтеновых углеводородов на катализаторе СИ-2 протекают реакции изомеризации.

Блок стабилизации предназначен для стабилизации изомеризата, выходящего из реакторного блока, путем удаления из него растворенных углеводородных газов C_1 - C_4 .

Блок ДИГ предназначен для получения следующих продуктов:

- изомеризата (целевого продукта), выводимого с верха колонны;
- гептановой фракции (фракции C_7 и выше), выводимой с низа колонны;
- бокового погона, являющегося сырьем реакторного блока

Блок осушки сырья изомеризации и ВСГ включает в себя адсорберы, представляющие собой вертикальные цилиндрические аппараты, заполненные адсорбентом, предназначенным для удаления серы из ВСГ и предотвращения отравления катализатора изомеризации.

Реализация технологии «Изомалк-2» по схеме «за проход» отличается

наименьшими капитальными и эксплуатационными затратами.

Сравнение отечественной технологии «Изомалк-2» с зарубежными аналогами «Axens», «UOP» приведено в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Сравнение процессов изомеризации пентан-гексановой фракции

Показатель	ОАО «НПП Нефтехим», г. Краснодар	UOP Limited, Великобритания	Axens, Франция
1	2	3	4
Тип процесса	Изомалк -2	ДИП/Пенекс/СуперДИГ	Axens
Тип катализатора изомеризации	СИ-2	I-82	ATIS-2L
ИОЧ изомеризата (ИМ)	90,5-92,0	90,5-92,0	88,9
Выход изомеризата, % мас.	98,0	98,0	98,0
Параметры работы блока изомеризации:			
Давление процесса, МПа	2,5-3,5	3,0-3,5	3,0-3,5
Кратность циркуляции, $\text{нм}^3/\text{м}^3 \text{ сырья} \cdot \text{ч}$	500-550	На проток	На проток
Температура на входе в реактор, °С	130-160	130-160	130-160
Подача хлороганики	Не требуется	Требуется	Требуется
Осушка сырья	Не требуется	Требуется	Требуется
Мольное отношение H_2 :сырьё	1,5-2,5	0,5-1,5	0,5-1,5
Устойчивость катализатора к проскокам серы, азота, воды	Устойчив	Не устойчив	Не устойчив
Регенерируемость катализатора	Да	Нет	Нет
Требования к сырью изомеризации:			
Допустимое содержание серы, ppm	1,0-2,0	Не более 0,5	Не более 0,5
Допустимое содержание влаги, ppm	До 10	Не более 1,0	Не более 1,0
Допустимое содержание азота, ppm	1,0-2,0	Не более 0,1	Не более 0,1

Технология изомеризации C5-C6 фракции «Изомалк-2» не только не уступает зарубежным аналогам по октановому числу изомеризата и выходу продукта, но и позволяет не применять глубокую очистку сырья, а также не требует подачи хлорорганических соединений. Единственным усложнением процесса является дополнительная нагрузка циркуляционного компрессора ВСГ. Однако затраты компенсируются более длительным межрегенерационным периодом катализатора и его устойчивостью к микропримесям S, N₂ и H₂O.

Технологии изомеризации классифицируются по аппаратному оформлению.

При минимизации затрат на разделение потоков используется схема «за проход», при которой сырье установки проходит через реакторный блок, и затем изомеризат разделяют в колонне-стабилизаторе с получением стабильного изомеризата и головки стабилизации. В случае использования данной схемы, в соответствии с правилами конверсии, только часть н-алканов превращается в изоалканы с более высоким октановым числом. Непревращенные низкооктановые компоненты существенно снижают ИОЧ изомеризата, при этом его увеличение составляет примерно 11-14 пунктов.

Повышению степени превращения способствует увеличение концентрации н-алканов по отношению к изоалканам в сырье реактора.

На рисунках 2.1-2.4 представлены принципиальные схемы процесса изомеризации C_5 - C_6 фракции на катализаторе СИ-2, отличающиеся октановыми числами изомеризата.

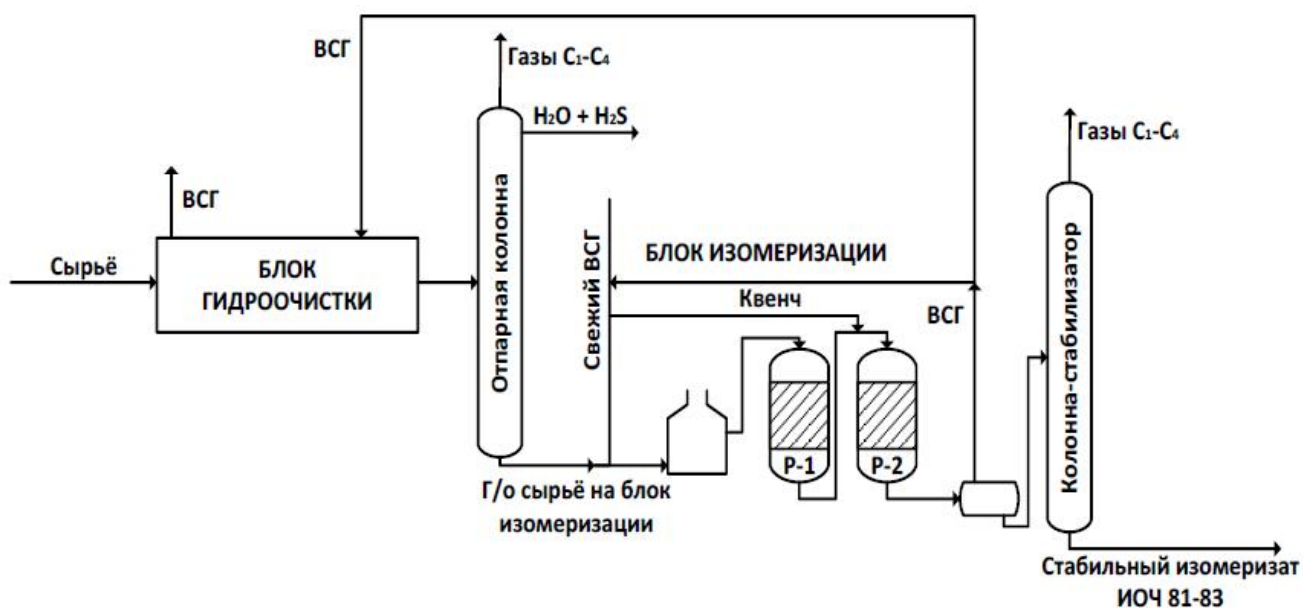


Рисунок 2.1 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2» (за проход)

Для извлечения изопентана и изогексана из сырья и продукта используются деизопентанизатор и деизогексанизатор, верхним продуктом которых выводится высокооктановый компонент, а в реактор направляются кубовые продукты колонн. После прохождения реакторного блока изомеризат подвергается стабилизации, а после смешивается с высокооктановыми фракциями.

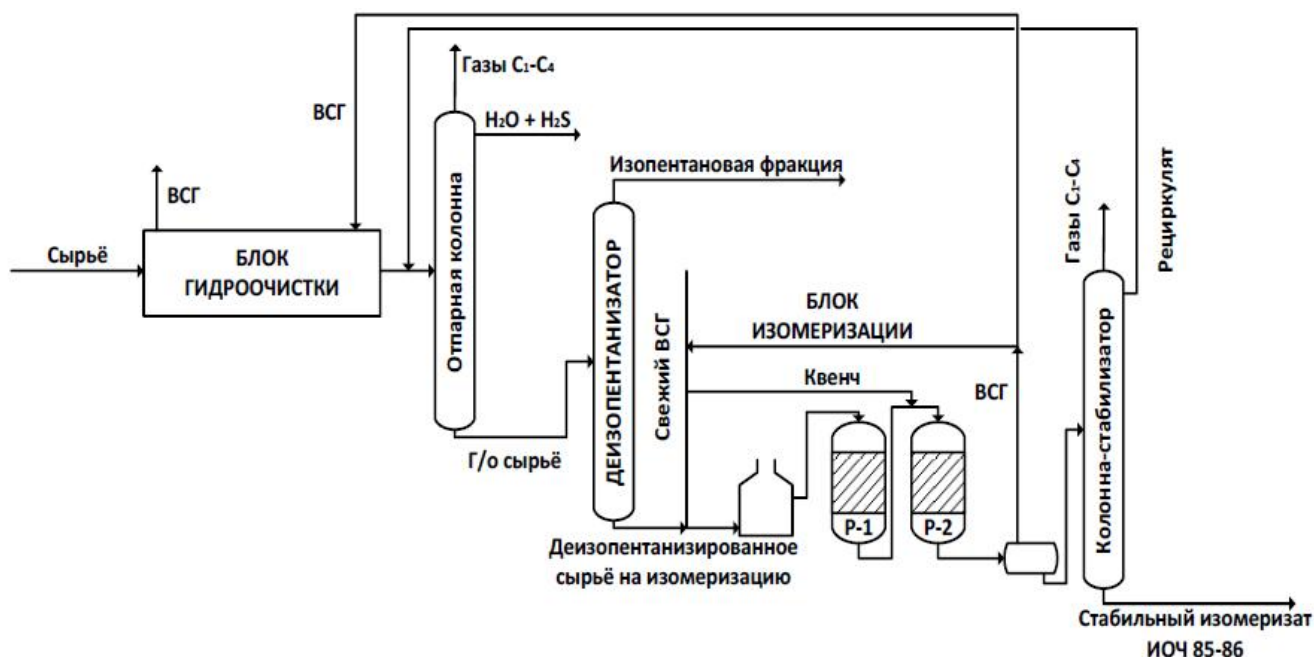


Рисунок 2.2 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2»
с рециклом по н-пентану

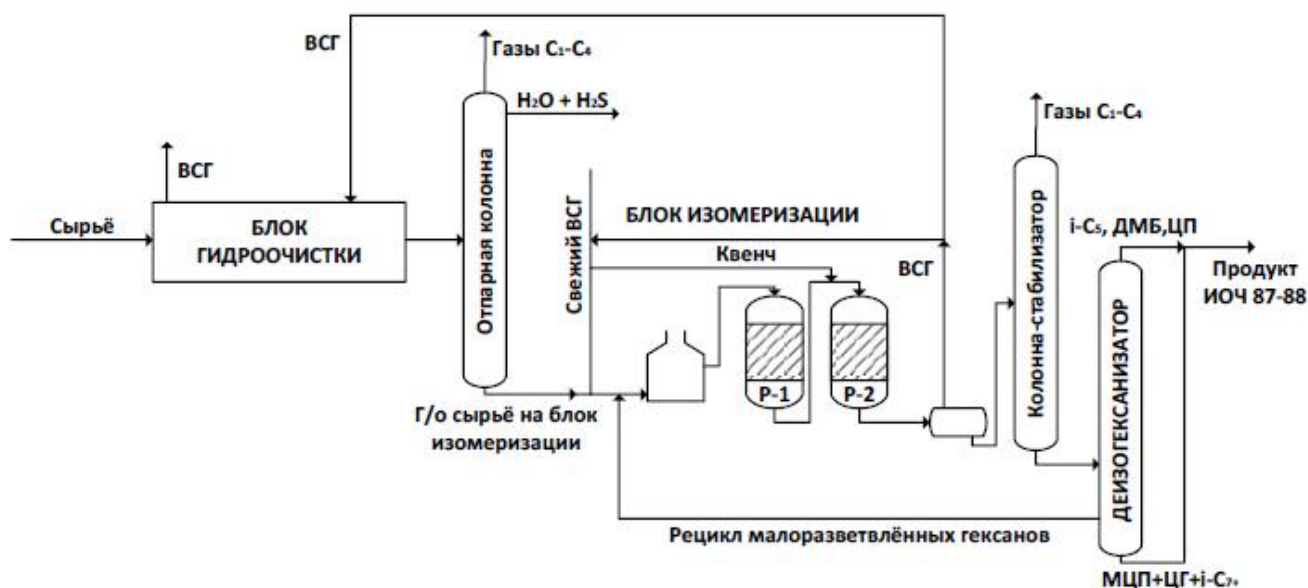


Рисунок 2.3 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2»
с рециклом малоразветвлённых гексанов

Сравнение технологии «Изомалк-2» за проход и с рециклом представлено ниже в таблице 2.4. Для различных технологических решений процесса изомеризации, наблюдается общность кинетических закономерностей – зависимость скорости реакции от температуры носит экстремальный характер, величина и положение максимума зависят от природы катализатора, температуры процесса и углеводородного состава сырьевой фракции.

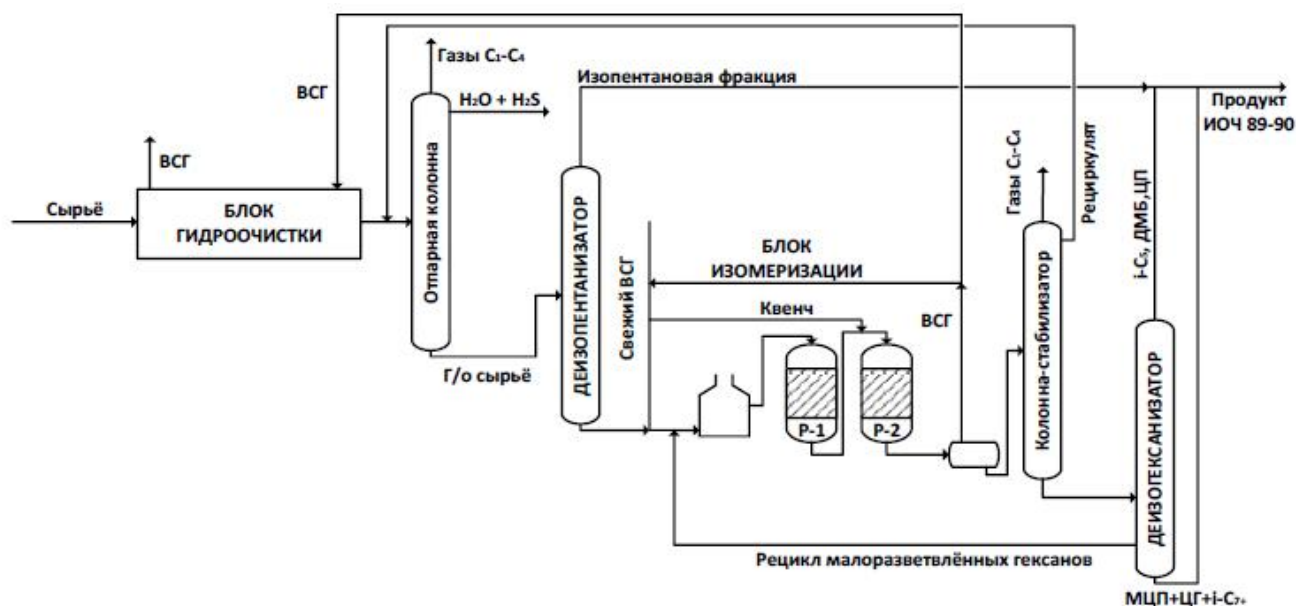


Рисунок 2.4 – Блок-схема установки изомеризации «Изомалк-2»
с рециклом по н-пентану и н-гексану

Таблица 2.4 – Сравнительная оценка различных вариантов технологии «Изомалк-2»

Наименование	Изомалк-2			
	За проход	С рециклом н-С ₅	С деизогексанизацией и рециклом С ₆	и рециклом С ₆ и н-С ₅
Прирост октанового числа, пункты	11-14	12-16	17-0	18-24
Октановое число изомеризата, пункты (ИМ)	82-84	85-86	87-89	89-94
Выход изомеризата на сырьё, % мас.	98	97-98	97-98	97-98
Относительные эксплуатационные затраты	1,0	2,6	3,2	5,0
Относительные капитальные затраты	1,0	1,7	1,8	3,2

Увеличению выхода разветвленных изомеров в процессе изомеризации способствует увеличение концентрации н-алканов по отношению к изоалканам в сырьё реакторного блока.

2.5 Характеристика продуктов

В качестве сырья процесса изомеризации используются низкооктановые фракции н.к.-75 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в ос-

новном пентаны и гексаны нормального строения, а также фракции C_5 и C_6 , получаемые на газофракционирующих установках.

В качестве водорода подпитки используется водородсодержащий газ с установок каталитического риформинга.

В процессе изомеризации получают легкие высокооктановые компоненты автобензинов изомерного строения, такие как изопентановая фракция (ОЧ по моторному методу равно 89 пунктов) и изогексановая фракция (ОЧ по моторному методу равно 78 пунктов). Добавление легких бензиновых фракций к бензинам риформинга обеспечивает требуемый фракционный состав и снижает концентрацию нагараобразующих ароматических углеводородов. Эти легкие компоненты должны обладать высоким октановым числом, близким к октановому числу бензина риформинга. Например, *n*-гексан имеет ОЧ всего 30 пунктов, тогда как полученные изомеры имеют ОЧ порядка 80-104 пункта.

В качестве продуктов установки в итоге получают:

- сухой газ, который используется в качестве топлива на производстве;
- пропан-бутановая фракция, используется как топливо;
- изомеризат (смесь фракций изо-пентана и изо-гексана), используется как высокооктановая низкокипящая добавка на компаудирование товарного бензина (октановое число не менее 87 по исследовательскому методу).

2.6 Основное оборудование установки изомеризации

Основным оборудованием реакторного блока являются реактор и теплообменные аппараты.

Реактор (подробнее про реактор материал приведен в Приложении Е) представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат с эллиптическими или полусферовыми днищами, заполненные катализатором. В зависимости от гидродинамических условий движения обрабатываемых потоков данный реактор может относиться к ректору с радиальным движением - от периферии к центру или с аксиальным движением – сверху вниз. Реакторы с радиальным направлением движения применяют для однофазного сырья. В этом случае уменьшается сопротив-

ление прохождению сырья через слой катализатора. Реактор характеризуется движением газовой фазы в перфорированных периферийных желобах, установленных без интервала вертикально по внутренней стенке аппаратов. Газовая фаза, движется в радиальном направлении к центральной трубе и затем отводится из аппарата. Катализатор в аппаратах расположен в виде одного слоя с равномерной плотностью засыпки и узким интервалом полидисперсности частиц. В верхней части аппарата расположена тарелка, предотвращающая прямое попадание потока сырья в слой катализатора. В центре аппарата установлена перфорированная труба, обтянутая сеткой.

Теплообменники используются для подогрева сырья за счет охлаждения газопродуктовой смеси, выходящей из блока реакторов. Доля теплоты, снимаемой в этих теплообменниках, довольно высока (около 60-80% от общего количества теплоты, необходимой для нагрева сырья до температуры реакции).

Теплообменники работают в жестких условиях высоких температур, давлений и в среде водорода, поэтому металлоемкость их велика и правильному выбору этих аппаратов предшествуют тщательные технологические расчеты и технико-экономический анализ. Исходя из условий чистки аппарата, трубы в трубных пучках в основном располагают по квадрату. Длина труб в трубном пучке составляет 6000 или 9000 мм.

Для нагревания сырья применяют кожухотрубчатые теплообменные аппараты с плавающей головкой. Подвижная трубная решетка позволяет трубному пучку свободно перемещаться независимо от корпуса. В теплообменных аппаратах подобного типа трубные пучки сравнительно легко могут быть удалены из корпуса, чтобы облегчить их ремонт, чистку или замену.

Для разделения продуктов изомеризации применяются ректификационные колонны тарельчатого типа. Ректификационные колонны обеспечивают противоточное контактирование восходящего потока паров с нисходящим потоком жидкости. Используем клапанные тарелки. Отличительной особенностью клапанных тарелок является увеличение их свободного сечения по мере увеличения скорости газа. Благодаря этому скорость газа при его выходе в слой жидкости остается

примерно постоянной вплоть до полного открытия клапана. Перекрытие отверстий тарелки саморегулирующимися клапанами позволяет расширить интервал рабочих нагрузок. Для образования встречных потоков пара и жидкости на верху ректификационных колонн отводят тепло, внизу - подводят. Теплоотвод осуществляют холодным (острым) испаряющимся орошением.

Для подвода тепла применяют подогреватель с паровым пространством (рибойлер).

В качестве охлаждающей аппаратуры используются конденсаторы-холодильники с плавающей головкой и аппараты воздушного охлаждения.

В качестве разделительной аппаратуры для отделения газовой фазы от жидкой применяются горизонтальные сепараторы.

3. Расчет основных аппаратов установки

3.1 Определение исходных данных к расчету

Обычно в задании на проектировании закладываются характеристики сырья (или его наименование) и годовая производительность установки.

Перед составлением материального баланса установки необходимо определить основные исходные данные для расчета. К ним относятся:

Наименование показателей	Единица измерений	Численное значение
Производительность установки по сырью	млн. т/год	
Температура сырья на входе в реактор	°C	120-350
Давление на входе в реактор	МПа	2,0-4,0
Объемная скорость подачи в реактор	м ³ /м ³	1,0-4,0
Мольные отношения водорода к сырью	моль/моль сырья	0,1-5
Количество часов работы в году	-	8000
Размеры гранул катализатора: диаметр высота	мм	

3.2 Расчет материального баланса установки

Определим суточную производительность установки, считая число рабочих часов в году 8000:

$$G_1 = \frac{G_z}{8000} \quad (3.1)$$

Для расчетов материальных балансов принята условная эффективность разделения продуктов (сырья) в ректификационных колоннах, которая представлена в таблице 3.1 (для схемы с колонной супер-ДИГ) [1].

Таблица 3.1 - Состав продуктов колонн

Компоненты	Температура кипения, °C	Извлечение от потенциала, % масс.						
		Дистиллят К-1 (изопентан)	Остаток К-1 (деизопентанизированная фракция)	Дистиллят К-2 (УВГ)	Дистиллят К-3 (фракция C ₅)	1 боковой погон К-3 (легкий изомеризат)	2 боковой погон К-3 (рецикл)	Остаток К-3 (фракция C ₆₊)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Метан	-	100	-	100	-	-	-	-
Этан	-	100	-	100	-	-	-	-
Пропан	-	100	-	100	-	-	-	-
Изобутан	-	100	-	100	-	-	-	-
Н-Бутан	-	100	-	100	-	-	-	-
Изо-пентан	27,9	95	5	2	98	2	-	-
Н-пентан	36,1	3	97	2	2	98	-	-

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Циклопентан	49,3	3	97	-	-	100	-	-
2,2-диметилбутан	49,7	-	100	-	-	100	-	-
2,3-диметилбутан	58,0	-	100	-	-	100	-	-
2-метилпентан	60,3	-	100	-	-	100	-	-
3-метилпентан	63,3	-	100	-	-	100	-	-
Н-гексан	68,7	-	100	-	-	-	98	2
Метилциклопентан	71,8	-	100	-	-	-	2	98
Бензол	80,1	-	100	-	-	-	-	100
Циклогексан	80,7	-	100	-	-	-	-	100
C ₇	85,0	-	100	-	-	-	-	100

С целью определения сырья реакторного блока составим материальный баланс колонны К-1 (см. таблицу 3.2).

Таблица 3.2 – Материальный баланс колонны К-1

Компоненты	Приход		Дистиллят		Остаток	
	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
Метан						
Этан						
Пропан						
Изобутан						
Н-Бутан						
Изо-пентан						
Н-пентан						
Циклопентан						
2,2-диметилбутан						
2,3-диметилбутан						
2-метилпентан						
3-метилпентан						
Н-гексан						
Метилциклопентан						
Бензол						
Циклогексан						
C ₇						
Итого						

Принимаем количество водорода, идущего на крекинг – 0,3-0,5 % мас. [1]

Расчет стационарного процесса, осуществляется в последовательности «изомеризация-разделение» (см. рисунок 3.1).

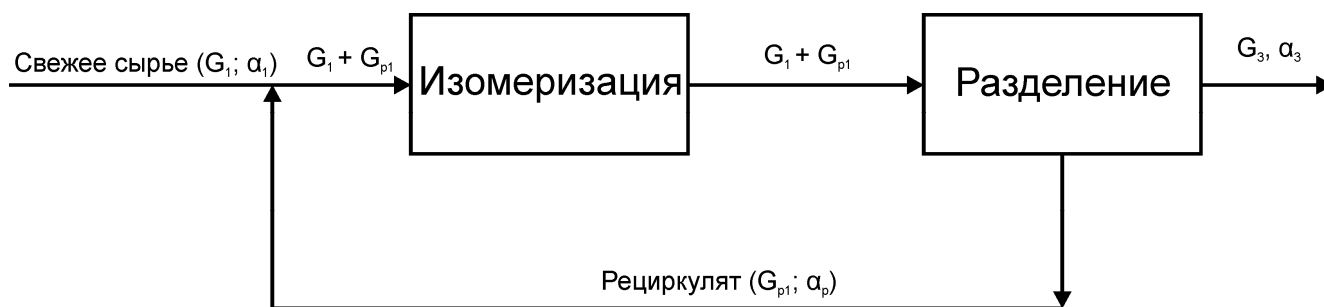


Рисунок 3.1 – Блок-схема установки изомеризации

При расчете задаем поток свежего сырья G_1 , и его состав α_1 . Из условий работы блоков известны степень превращения сырья в блоке изомеризации β и содержание компонентов в потоках блока разделения (α_p и α_3). В результате расчета должны быть определены величины потоков рециркулята G_{p1} и целевого продукта G_3 .

Для этой последовательности справедливо $G_1 = G_3$, равенство поступающего и уходящего потоков. Равенство количеств изомеризуемого углеводорода после блоков изомеризации и разделения.

$$(G_1 \cdot \alpha_1 + G_{p1} \cdot \alpha_p)(1 - \beta) = G_3 \cdot \alpha_3 + G_{p1} \cdot \alpha_p \quad (3.2)$$

Отсюда следует, что величина рециркулирующего потока G_{p2} равна:

$$G_{p2} = \frac{(1 - \beta) \cdot \alpha_1 - \alpha_3}{\beta \cdot \alpha_2} \cdot G_1 \quad (3.3)$$

Количество н-пентана в сырье: $\alpha_1 = 0,1863$. Степень конверсии $\beta = 52\%$.

Количество н-гексана в сырье: $\alpha_1 = 0,2778$. Степень конверсии $\beta = 56,3\%$.

В соответствие с заданными условиями разделелния продуктов в колоннах получим:

- Доля н-пентана в рециркуляте: $\alpha_2 = 0,95$. Количество н-пентана в уходящем изомеризате: $\alpha_3 = 0,05$

- Доля н-гексана в рециркуляте: $\alpha_2 = 0,98$. Количество н-гексана в уходящем изомеризате: $\alpha_3 = 0,02$

Состав сырья реактора с учетом рециркулята представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав сырья реактора

Углеводород	Сырье		Рециркулят		Общий поток	
	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч
Изо-пентан			5			
Н-пентан			95			
Циклопентан						
2,2-диметилбутан						
2,3-диметилбутан						
2-метилпентан						
3-метилпентан						
Н-гексан			98			
Метилциклопентан			2			
Бензол						
Циклогексан						
C ₇						
Итого						

Расход циркулирующего водородсодержащего газа.

На установку подается водородсодержащий газ, получаемый на установке каталитического риформинга, в котором концентрация водорода колеблется от 70 до 85 % об.

В таблице 3.4 приведен состав ЦВСГ, принимаемый для расчета.

Таблица 3.4 – Состав ЦВСГ

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀
% (об.)	85,00	7,00	5,00	2,00	1,00
% (мас.)	29,40	19,40	26,00	15,20	10,00

Массовый расход водорода на процесс изомеризации определяем с учетом мольного отношения водорода к сырью X .

$$G_{H_2} = \frac{G_{из-цис} \cdot M_{H_2} \cdot X}{M_c} \quad (3.4)$$

где M_c - молекулярная масса сырья, г/моль.

Зная массовое содержание водорода в ЦВСГ, находим массовый расход ЦВСГ из соотношения:

$$G_{ЦВСГ} = G_c \cdot G_{H_2} \quad (3.5)$$

$$G_{\text{ЦВСГ}} = \frac{G_{\text{ЦВСГ}}}{x_{H_2}}$$

где x_{H_2} - массовая доля водорода в ЦВСГ

Расход свежего водородсодержащего газа (СВСГ)

Массовый расход водорода на реакцию находим из соотношения:

$$G_{H_2} = \frac{G_{\text{из-ции}} \cdot w_{H_2}}{100} \quad (3.6)$$

где w_{H_2} - расход свежего водорода, % мас.

Характеристика состава свежего водородсодержащего газа соответствует ЦВСГ. Зная массовое содержание водорода в СВСГ, находим массовый расход СВСГ:

$$G_{\text{СВСГ}} = \frac{G_{H_2}}{x_{H_2}}$$

Составляем материальный баланс реактора изомеризации без учета ЦВСГ и с учетом ЦВСГ.

Таблица 3.5 – Материальный баланс реактора без учета ЦВСГ

Углеводород	Сырье		ВСГ		Продукт	
	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч
	На входе в реактор			На выходе из реактора		
Водород						
Метан						
Этан						
Пропан						
Бутаны						
Изо-пентан						
Н-пентан						
Циклопентан						
2,2-диметилбутан						
2,3-диметилбутан						
2-метилпентан						
3-метилпентан						
Н-гексан						
Метилциклопентан						
Бензол						
Циклогексан						
C ₇						
Итого						

Таблица 3.6 – Материальный баланс реактора с учетом ЦВСТ

Углеводород	Сырье		ВСТ		ЦВСТ		Сырье		Продукт	
	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч	% масс.	кг/ч
	На входе в реактор								На выходе из реактора	
Водород										
Метан										
Этан										
Пропан										
Бутаны										
Изо-пентан										
Н-пентан										
Циклопентан										
2,2-диметилбутан										
2,3-диметилбутан										
2-метилпентан										
3-метилпентан										
Н-гексан										
Метилциклопентан										
Бензол										
Циклогексан										
C ₇										
Итого										

Затем составляется материальный баланс колонн с целью определения расходов побочных потоков.

Таблица 3.7 – Материальный баланс колонны стабилизации К-2

Компоненты	Приход		Дистиллят		Остаток	
	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
Метан						
Этан						
Пропан						
Изобутан						
Н-Бутан						
Изо-пентан						
Н-пентан						
Циклопентан						
2,2-диметилбутан						
2,3-диметилбутан						
2-метилпентан						
3-метилпентан						
Н-гексан						
Метилциклопентан						
Бензол						
Циклогексан						
C ₇						
Итого						

Таблица 3.8 – Материальный баланс колонны Супер-ДИГ К-3

Компоненты	Приход		Дистиллят		1 боковой погон		2 боковой погон		Остаток	
	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час	% масс.	кг/час
Метан										
Этан										
Пропан										
Изобутан										
Н-Бутан										
Изо-пентан										
Н-пентан										
Циклопентан										
2,2-диметилбутан										
2,3-диметилбутан										
2-метилпентан										
3-метилпентан										
Н-гексан										
Метилциклопентан										
Бензол										
Циклогексан										
C ₇										
Итого										

Затем составляется общий материальный баланс установки.

Таблица 3.9 – Материальный баланс установки изомеризации

Компоненты	Выход, % масс.	Производительность		
		кг/час	т/сут	т/год
Приход				
Фракция нк-75 °С				
ВСГ на реакцию				
итого:				
Расход				
Углеводородный газ				
Пропан-бутановая фракция				
Изомеризат				
итого:				

3.3 Расчет реактора изомеризации

Определение энтальпий газосырьевой и газопродуктовой смеси

Энтальпию водорода, углеводородных компонентов сырья, изомеризата и газов с учетом давления и температуры находим по таблицам [17] и приводим в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Энтальпия компонентов при Р = 3 МПа

Компонент	100 °С	150 °С	200 °С	Компонент	100 °С	150 °С	200 °С
	Энтальпия, кДж/кг				Энтальпия, кДж/кг		
Водород	1420	2130	2840	2,3-диметилбутан	565	665	776
Метан	723	854	1013	2-метилпентан	567	668	778
Этан	649	766	892	3-метилпентан	564	664	775
Пропан	620	742	851	Н-гексан	565	666	776
Бутаны	593	725	844	Метилциклопентан	542	640	747
Изо-пентан	574	676	787	Бензол	508	602	705
Н-пентан	576	678	789	Циклогексан	534	631	738
Циклопентан	543	641	748	C ₇	559	659	769
2,2-диметилбутан	568	669	780				

В таблице 3.11 сведим расчет энтальпий потоков сырья и продуктов реакции.

Таблица 3.11 – Расчет энтальпий потоков

Компонент	150 °С				100 °С		150 °С		200 °С	
	Газосырьевая смесь			Газопродуктовая смесь						
	x_i	I_i	$x_i \cdot I_i$	x_i	I_i	$x_i \cdot I_i$	I_i	$x_i \cdot I_i$	I_i	$x_i \cdot I_i$
Водород										
Метан										
Этан										
Пропан										
Бутаны										
Изо-пентан										
Н-пентан										
Циклопентан										
2,2-диметилбутан										
2,3-диметилбутан										
2-метилпентан										
3-метилпентан										
Н-гексан										
Метилциклопентан										
Бензол										
Циклогексан										
C ₇										
Итого										

Строим график зависимости энтальпии газопродуктовой смеси от температуры (см. рисунок 3.2).

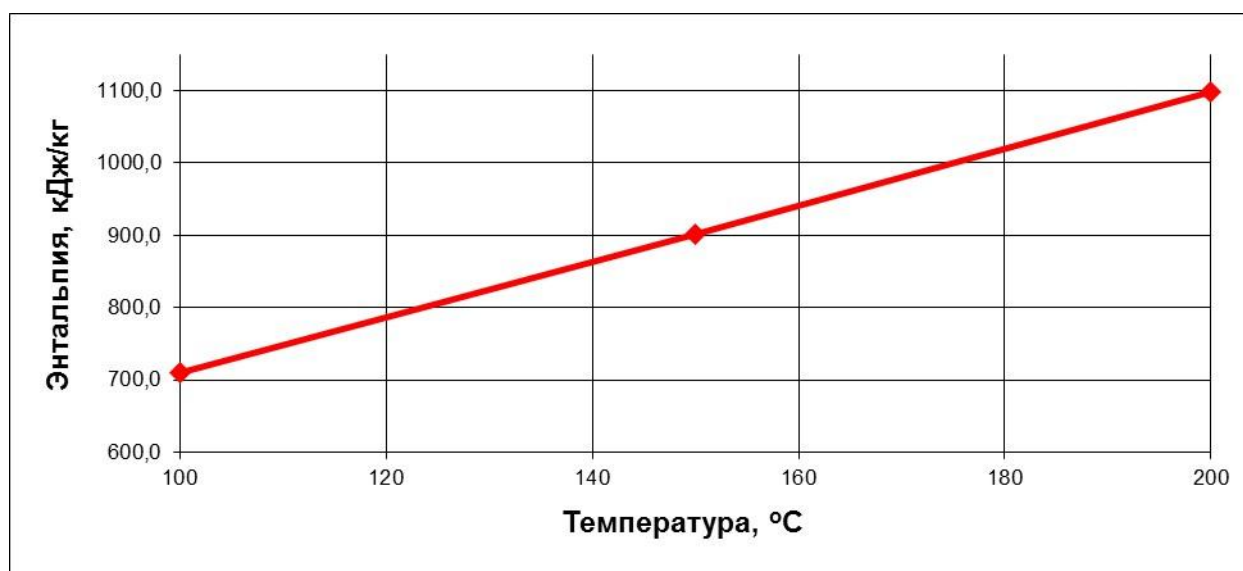


Рисунок 4.2 - Зависимость энтальпии газопродуктовой смеси от температуры (пример)

Данный график понадобится для определения температуры выхода газопродуктовой смеси из реактора.

Расчет теплоты реакции и теплового баланса реакторов

Теплота реакции изомеризации практически не зависит от температуры, поэтому для расчета воспользуемся значениями стандартных энтальпий образований (ΔfH_{298}^0) из справочника [17].

Расчет теплоты реакции выполним, используя закон Гесса:

$$Q = [\Delta fH_{298i}^0 \cdot G_i]_{\text{прод}} - [\Delta fH_{298j}^0 \cdot G_j]_{\text{исх}} \quad (3.7)$$

где ΔfH_{298}^0 - энтальпия образования i -го компонента изомеризата (j -го компонента сырья), кДж/кг,

G_i - массовый расход i -го компонента изомеризата, кг/ч,

G_j - массовый расход j -го компонента сырья, кг/ч.

Пересчет энтальпий образования, выраженных в кДж/моль и приведенных в справочнике [17], в кДж/кг переводим по формуле:

$$\Delta fH_{298}^0 [\text{кДж} / \text{кг}] = \Delta fH_{298}^0 [\text{кДж} / \text{моль}] \frac{1000}{M} \quad (3.8)$$

где M - молекулярная масса компонентов, выраженных в граммах.

Расчет теплового эффекта реакции представлен в таблице 3.12.

Реакция изомеризации протекает с выделением тепла.

Таблица 3.12 - Расчет теплоты реакции изомеризации

Компоненты	ΔfH_{298}^0 , ккал/моль	М	ΔfH_{298}^0 , кДж/кг	Количество на входе в реактор, кг/ч	Теплота, 10^6 кДж/ч	Количество на выходе из реакто- ра, кг/ч	Теплота, 10^6 кДж/ч
Метан	-17,89	16	-4682				
Этан	-20,24	30	-2825				
Пропан	-24,82	44	-2362				
Бутаны	-30,15	58	-2177				
Изо-пентан	-35	72	-2035				
Н-пентан	-35	72	-2035				
Циклопентан	-18,46	70	-1104				
2,2-диметилбутан	-44,35	86	-2159				
2,3-диметилбутан	-42,49	86	-2069				
2-метилпентан	-41,66	86	-2028				
3-метилпентан	-41,02	86	-1997				
Н-гексан	-39,96	86	-1945				
Метилциклопентан	-25,5	84	-1271				
Бензол	-19,82	78	-1064				
Циклогексан	-29,43	84	-1467				
C ₇	-29,5	100	-1235				
Итого							

Теплота реакции изомеризации определяется по формуле:

$$\Delta Q_p = Q_{расхода} - Q_{прихода} \quad (3.9)$$

Составляем тепловой баланс реактора.

$$Q_c = Q_{II} + \Delta Q_p \quad (3.10)$$

Отсюда находим теплоту потока на выходе из реактора

$$Q_{II} = Q_c - \Delta Q_p \quad (3.11)$$

Теплота газосырьевой смеси определяется по формуле

$$Q_c = G_c \cdot I_c \quad (3.12)$$

Отсюда энтальпия газопродуктовой смеси равна

$$I_{II} = \frac{Q_{II}}{G_{II}} \quad (3.13)$$

По графику зависимости определяем температуру выхода из реактора газопродуктовой смеси. Она получилась равной $T_{вых}$.

Расчет объема катализатора:

Для расчета объема слоя катализатора используем формулу:

$$V_{\kappa} = \frac{G_c}{\rho_c^{20} \cdot v} \quad (3.14)$$

где v – объемная скорость подачи сырья, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

ρ_c^{20} – плотность сырья, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Расчет размера радиального реактора:

$$V_{\kappa} = \frac{\pi \cdot (D^2 - d^2) \cdot H}{4} = \frac{\pi \cdot ((D - 2\delta - 2 \cdot 0,02)^2 - d^2) \cdot 2D}{4} \quad (3.15)$$

Принимаем диаметр кольцевой трубы для вывода газопродуктовой смеси равным $d = 0,4\text{--}0,8$ м

Решив данное уравнение относительно D получим диаметр реактора. Диаметр реактора, полученный в ходе расчета, округляем в большую сторону до ближайшего по ГОСТу: 600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000, 2200, 2400, 2600, 2800, 3000, 3200, 3400, 3600, 3800, 4000.

Определяем площадь кольцевого сечения между стаканами:

$$F = \frac{\pi((D - 2\delta - 2 \cdot 0,02)^2 - d^2)}{4} \quad (3.16)$$

$$H_{\text{сл}} = \frac{V_{\kappa}}{F} \quad (3.17)$$

Высота сетки:

$$H_{\text{с}} = H_{\text{сл}} - 0,4 \quad (3.18)$$

Общая высота реактора:

$$H_{\text{общ}} = H_{\text{кат}} + H_{\text{ф.ш.}} + H_{\text{дн}} + H_{\text{расп}} \quad (3.19)$$

где $H_{\text{кат}}$ – высота слоя катализатора, м;

$H_{\text{ф.ш.}}$ – высота слоя фарфоровых шариков, м;

$H_{\text{дн}}$ – высота двух полусферических днищ, м;

$H_{\text{расп}}$ – высота зоны входа сырья, м.

$$H_{\text{дн}} = 2 \cdot r = D$$

$H_{\text{ф.ш.}} = 0,2$ м, $H_{\text{расп}} = 0,6$ м (заводские данные).

Расчет размера аксиального реактора:

Соотношение высоты реактора к его диаметру обычно составляет 6-8:1.

$$V_{\kappa} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot H}{4} = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot 6 \cdot D}{4}$$

Откуда диаметр реактора равен

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot V_{\kappa}}{6 \cdot \pi}}$$

Площадь поперечного сечения реактора

$$F = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \quad (3.20)$$

Высота слоя катализатора:

$$H_{\text{кат}} = \frac{V_{\kappa}}{F} \quad (3.21)$$

Расчет перепада давления

Рассчитываем перепад давления в слое катализатора по формуле Эргуна для радиального реактора:

$$\frac{\Delta P}{H} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2 \cdot \mu}{\varepsilon^2 d^2} \cdot \ln \frac{R}{r} \cdot \left(\frac{V_c}{2 \cdot \pi \cdot h} \right) + 1.75 \frac{(1-\varepsilon) \rho}{\varepsilon^3 d} \cdot \left(\frac{V_c}{\pi \cdot h} \right)^2 \cdot \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (3.22)$$

Рассчитываем перепад давления в слое катализатора по формуле Эргуна для аксиального реактора:

$$\frac{\Delta P}{H} = \frac{150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{0,1 \cdot \mu \cdot u}{d^2} + \frac{1.75(1-\varepsilon) \rho \cdot u^2}{\varepsilon^3 \cdot d \cdot g} \quad (3.23)$$

где H - высота слоя катализатора;

d - эквивалентный диаметр гранулы катализатора;

ε - порозность слоя катализатора;

μ - динамическая вязкость газопродуктовой смеси в реакторе;

ρ - плотность газопродуктовой смеси в реакторе;

V_c - секундный объем парогазовой смеси;

u - линейная скорость движения потока, фильтрующегося через слой катализатора

R - радиус наружного слоя катализатора;

r - радиус внутреннего слоя катализатора;

h - высота внутренней перфорированной трубы. h на 0,4-0,6 м меньше H .

Эквивалентный диаметр гранулы катализатора определяется по выражению

$$d_{\text{э}} = \frac{d_{\text{ш}}}{\varphi_{\text{ф}}} \quad (3.25)$$

где $d_{\text{ш}}$ - диаметр равновеликого по объему с гранулой катализатора шара

$\varphi_{\text{ф}}$ - фактор формы гранул, равный отношению поверхности гранулы ката-

лизатора к поверхности равновеликого по объему шара

Поверхность гранулы катализатора

$$S_r = \pi \cdot d_{\text{ср}} \cdot h_{\text{ср}} + 2 \frac{\pi \cdot d_{\text{ср}}^2}{4} \quad (3.26)$$

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

Объем гранулы катализатора

$$V_z = \frac{\pi \cdot d_{\text{ср}}^2 \cdot h_{\text{ср}}}{4} \quad (3.27)$$

Диаметр и поверхность равновеликого по объему шара будут равны

$$d_{\text{ш}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_z}{\pi}} \quad (3.28)$$

$$S_{\text{ш}} = \pi \cdot d_{\text{ш}}^2 \quad (3.29)$$

Фактор формы гранулы катализатора

$$\varphi_{\text{ф}} = \frac{S_z}{S_{\text{ш}}} \quad (3.30)$$

Вычисляем эквивалентный диаметр гранулы катализатора

$$d_{\text{э}} = \frac{d_{\text{ш}}}{\varphi_{\text{ф}}} \quad (3.31)$$

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

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{ш}}}{V_{\text{куб}}} = \frac{V_z}{d_{\text{ш}}^3} \quad (3.32)$$

где $V_{\text{ш}}$ - объем шара, эквивалентный объему гранулы катализатора, м³;

$V_{\text{куб}}$ - объем куба, описанного вокруг шара, м³.

Скорость парогазовой смеси определяется по секундному объему смеси на входе и выходе из реактора

$$V_{сек} = \frac{22,4 \cdot \sum n \cdot (t + 273)z}{273 \cdot 3600 \cdot P} \quad (3.33)$$

где $\sum n$ - общее число молей смеси, моль;

z - коэффициент сжимаемости компонентов смеси;

t - температура, °С;

P - давление, атм.

С использованием значений молекулярных масс компонентов можно записать выражения для расчета объема паров, поступающих и выходящих из реактора

$$V_1 = \left(\sum \frac{z_i G_i}{M_i} \right) \frac{22,4 \cdot (t_1 + 273)}{3600 \cdot 273 \cdot P_1} \quad (3.34)$$

Коэффициенты сжимаемости находим по приведенным параметрам с использованием графика приведенном в приложении Г.

Приведенная температура:

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}} \quad (3.35)$$

Критическое давление сырья вычисляем по формуле:

$$P_{кр} = \frac{6,3 \cdot T_{кр}}{10 \cdot M} \quad (3.36)$$

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}} \quad (3.37)$$

Водород при высоких температурах можно рассматривать как идеальный газ, для которого

$$z_{H_2} = 1$$

Результаты расчетов объема паров на входе в реактор и выходе из него сводим в таблицу 3.13. Среднее значение объема паров в реакторе

$$V_c = \frac{V_{ГСС} + V_{ГПС}}{2} \quad (3.38)$$

где $V_{ГСС}$ - объем газосырьевой смеси, м³/с

$V_{ГПС}$ - объем газопродуктовой смеси, м³/с

Таблица 3.13 – Объем паров газосырьевой смеси / газопродуктовой смеси

	G , кг/ч	M , г/моль	$T_{кр.}$, К	$P_{кр.}$, атм	T_{np}	P_{np}	z	V , м ³ /с
Метан								
Этан								
Пропан								
Бутаны								
Изо-пентан								
Н-пентан								
Циклопентан								
2,2-диметилбутан								
2,3-диметилбутан								
2-метилпентан								
3-метилпентан								
Н-гексан								
Метилциклопентан								
Бензол								
Циклогексан								
C ₇								
Итого								

Линейная скорость движения потока, фильтрующегося через слой катализатора рассчитывается по формуле:

$$u = \frac{4 \cdot V_c}{\pi \cdot D^2} \quad (3.39)$$

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

Средняя температура в реакторе, согласно значений температур на входе в реактор и выходе из него, равна

$$t_{cp} = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (3.40)$$

Среднее давление

$$P_{cp} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (3.41)$$

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

$$M_{cp} = \frac{\sum G_i}{\sum \frac{G_i}{M_i}} \quad (3.42)$$

Для определения динамической вязкости реакционной смеси можно использовать формулу Фроста

$$\mu' = T_{cp} (6.6 - 2.25 \lg M_{cp}) \cdot 10^{-7} \quad (3.43)$$

$$\mu = \frac{\mu'}{98,1}, \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2$$

Плотность смеси определяется по формуле

$$\rho' = \frac{\sum G}{V_{cp} \cdot 3600} \quad (3.44)$$

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

Используя вычисленные значения соответствующих параметров, рассчитываем потерю напора в слое катализатора.

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

3.4 Расчет ректификационных колонн

Методику расчета ректификационных колонн можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.5 Расчет сепаратора

Методику расчета сепараторов можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.6 Расчет теплообменных аппаратов

В этом разделе производится расчет теплообменников, а также холодильников и конденсаторов-холодильников. Как уже было отмечено выше, при разработке технологической схемы, должны учитываться некоторые требования, одним из которых является максимальная утилизация тепла на установке.

Тепло отходящих потоков должно использоваться на нагрев сырья до температуры входа в реактор, а также утилизироваться для получения водяного пара или иных целей. Для охлаждения и конденсации продуктов переработки нужно по возможности больше использовать аппараты воздушного охлаждения.

Методику расчета можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.7 Расчет насосов

В большинстве случаев желательно устанавливать центробежные насосы.

Методику расчета насосов можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

3.8 Расчет компрессоров

В большинстве случаев желательно устанавливать центробежные компрессоры.

Методику расчета центробежных компрессоров можно найти в учебных пособиях и методических указаниях кафедры, приведенной в списке рекомендуемой литературы.

Список рекомендуемой литературы

1. **Бурсиан, Н.Р.** Технология изомеризации парафиновых углеводородов / Н.Р. Бурсиан – Л.: Химия, 1985. – 192 с. – текст непосредственный
2. **Жоров, Ю.М.** Изомеризация углеводородов. / Ю.М. Жоров – М.: Химия, 1984 – 256 с. – текст непосредственный
3. **Агибалова, Н. Н.** Технология и установки переработки нефти и газа / Н.Н. Агибалова. – Санкт-Петербург: Лань, 2020. – 308 с. - Текст: непосредственный.
4. **Потехин, В. М.** Химия и технология углеводородных газов и газового конденсата: учебник для вузов / В. М. Потехин. - 4-е изд., испр. - Санкт-Петербург: Лань, 2022. - 712 с. - Текст: непосредственный.
5. **Капустин, В.М.** Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. / В.М. Капустин, А.А. Гуреев - М.: Химия, 2015. – 400 с. - Текст: непосредственный.
6. **Капустин, В. М.** Справочник нефтепереработчика. / В.М. Капустин, М.Г. Рудин, С.Г. Кулес – М.: Химия. – 2018. – 416 с. - Текст: непосредственный.
7. **Кукурина, О. С.** Технология переработки углеводородного сырья. Учебное пособие / О.С. Кукурина, А.А. Ляпков – СПб.: Лань - 2020. - 168 с. - Текст: непосредственный.
8. **Солодова, Н. Л.** Современные технологии производства компонентов моторных топлив: учебник / Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцева, А.И. Абдуллин – Старый Оскол: ТНТ, 2018. - 324 с. - Текст: непосредственный.
9. **Смидович, Е.В.** Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. - 4-е изд., стереотип / Е.В. Смидович - М.: ИД Альянс, 2011. - 328 с. - Текст: непосредственный.
10. **Подвинцев, И.Б.** Нефтепереработка. Практический вводный курс: учеб. пособие. – 2-е, перер. и доп. / И.Б. Подвинцев - Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2015. - 160 с. - Текст: непосредственный.
11. **Вержичинская, С.В.** Химия и технология нефти и газа: учебное пособие. / С.В.Вержичинская, Н.Г.Дигуров, С.А.Синицын – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М,

2007. – 400 с.: ил. - Текст: непосредственный.

12. **Пивоварова, Н.А.** Гетерогенный катализ в нефтегазопереработке / Н.А. Пивоварова, Л.Б. Кириллова, А.Ю. Морозов – Астрахань: Астраханский государственный технический университет, 2014. – 204 с. - Текст: непосредственный.

13. **Пильщиков, В.А.** Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов и легких бензиновых фракций: учеб.-метод. пособие / В.А. Пильщиков, Ал.А. Пимерзин, А.А. Пимерзин. - Самара: Самар, гос. техн. ун-т, 2016. - 55 с. - Текст: непосредственный.

14. **Черкасова, Е. И.** Технологии переработки нефти и газа. Задачи и упражнения: Учебное пособие / Е.И. Черкасова, Н.Л. Солодова, Б.Р. Вагапов. - СПб.: Проспект Науки, 2018. - 240 с. - Текст: непосредственный.

15. **Быстров, А.И.** Подготовка и проведение расчетов процессов переработки нефтяного сырья. / А.И. Быстров, В.Н. Деменков, И.Р. Хайрудинов - Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2014. - 288 с. - Текст: непосредственный.

16. **Капустин, В. М.** Сборник задач по технологии переработки нефти и газа / Капустин В.М., Махин Д.Ю., Смирнова Л.А., Ершов М.А. - М.: Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. - 238 с. - Текст: непосредственный.

17. **Варгафтик, Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей [Текст] / Н. Б. Варгафтик – Москва: Химия, 1972 - 720 с. – текст непосредственный

18. **Сарданашвили, А.Г.** Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. / А.Г.Сарданашвили, А.И.Львова – М.: Альянс, 2016. - 256 с. - Текст: непосредственный.



Федеральное агентство по рыболовству
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Астраханский государственный технический университет»
Система менеджмента качества в области образования, воспитания, науки и инноваций сертифицирована DQS
по международному стандарту ISO 9001:2015

Институт нефти и газа

Направление подготовки – 18.03.01 «Химическая технология»
Профиль – «Химическая технология природных энергоносителей и
углеродных материалов»

Кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»

КУРСОВОЙ ПРОЕКТ

Проект установки изомеризации пентан-гексановой фракции

по дисциплине: «Термокаталитические процессы переработки нефти»

Допущен к защите «___» _____ 20__ г.

Руководитель проекта:

_____ *подпись*

Проект выполнил:
студент гр. ДНХТб-41

Иванов И.И.
(Ф.И.О.)

_____ *подпись*

Оценка, полученная на защите:

«_____»

Руководитель проекта:
д.т.н., проф. Пивоварова Н.А.

Члены комиссии:

_____ (_____) *подпись* Ф.И.О.

_____ (_____) *подпись* Ф.И.О.

_____ (_____) *подпись* Ф.И.О.

«___» _____ 2023 г.

Астрахань 2023

Последовательность расположения основных разделов
расчетно-пояснительной записки и их рубрикация

Титульный лист

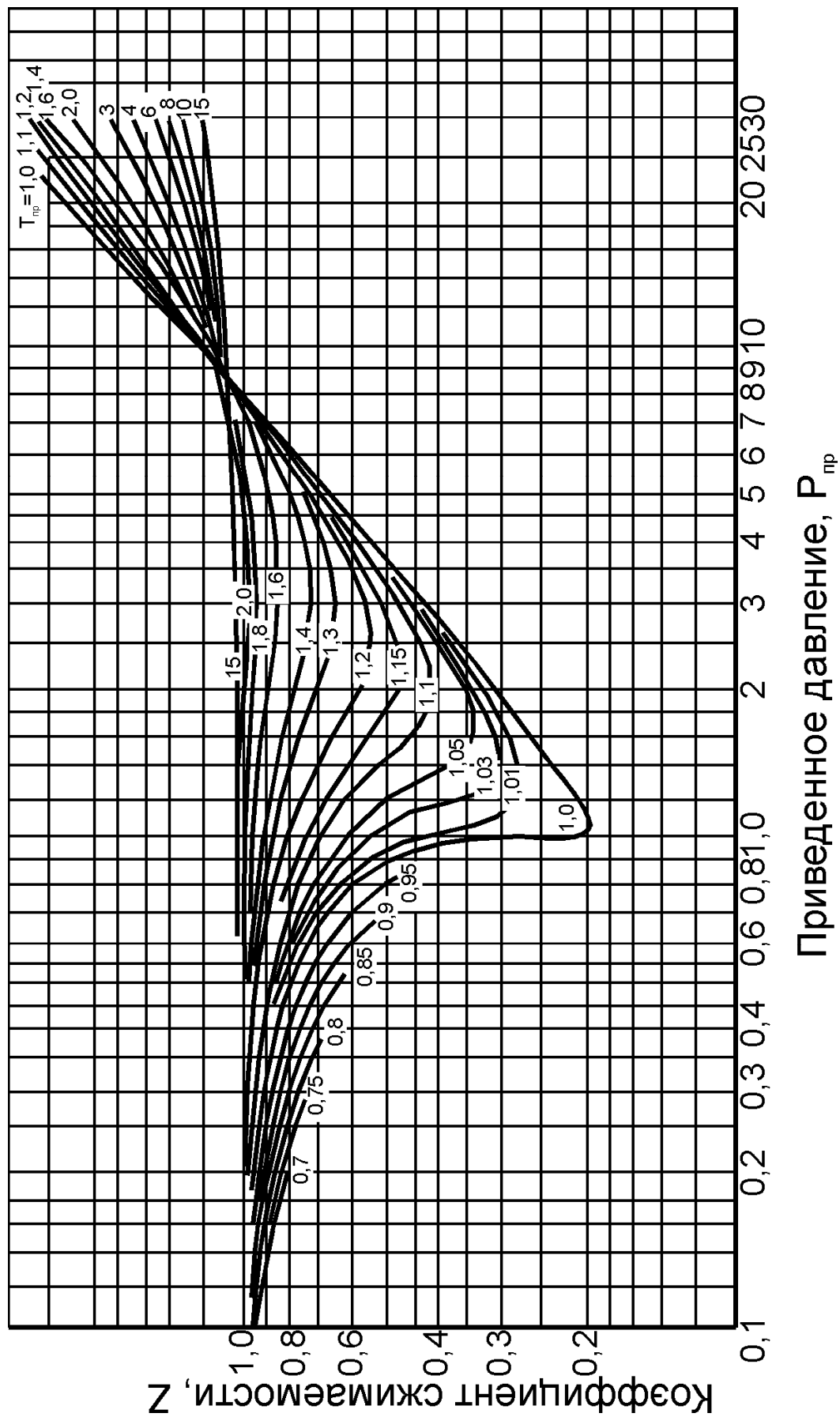
Задание на проектирование

Содержание

Введение

1. Теоретические основы процесса
 - 1.1 Общая характеристика процесса
 - 1.2 Основные химические реакции, протекающие при изомеризации
 - 1.3 Катализаторы изомеризации
 - 1.4 Основные факторы и их влияние на процесс
2. Характеристика сырья и получаемых продуктов
3. Разработка технологической схемы установки
4. Технологический расчет установки
 - 4.1 Материальный баланс установки
 - 4.2 Расчет реактора изомеризации
 - 4.3 Расчёт теплообменника
 - 4.4 Расчет подогревателя
 - 4.5 Расчет ректификационной колонны
 - 4.6 Расчет сепаратора
 - 4.7 Расчет аппарата воздушного охлаждения
 - 4.8 Расчет водяного холодильника
 - 4.9 Расчет насоса
 - 4.10 Расчет компрессора
5. Заключение
6. Список использованных источников

Характеристика сырья и получаемых продуктов
на установке изомеризации пентан-гексановой фракции



Выбор технологической схемы проектируемой установки

Технологические схемы установок изомеризации включают различные блоки в зависимости от сырья и катализатора: гидроочистки/подготовки сырья, реакторный, стабилизации, ректификации, компрессорную. Схемы различаются: вариантом подачи водородсодержащего газа и сырья (с циркуляцией или «на проток»); схемой узла стабилизации (с обычной отпаркой при низком давлении с помощью печи или ребойлера, с поддувом водяного пара или нагретого водородсодержащего газа при повышенном давлении; типом используемого катализатора (цеолитный, сульфатированный, оксидный); необходимостью подачи химии.

Каждая из схем имеет свои преимущества. В схеме с циркуляцией в реакторе легко поддерживается постоянное соотношение водород : сырье; для увеличения межрегенерационного периода работы катализатора можно повышать это соотношение в рекомендуемых пределах.

При минимальных затратах на разделение используется схема на «проток», когда сырье установки однократно проходит через реактор, и затем изомеризат подвергается разделению в ректификационной колонне с получением стабильного изомеризата и оставшихся после стабилизации легких компонентов. При использовании этой схемы в соответствии с правилами конверсии только часть углеводородов нормального строения перегруппировывается в углеводороды разветвленного строения с более высоким октановым числом. Не подвергшиеся конверсии низкооктановые компоненты заметно снижают октановое число изомеризата, при этом его прирост составляет порядка 5,5-7 пунктов. Выбор схемы обуславливается качеством изомеризуемого сырья. Обычно схема с циркуляцией *n*-парафинов используется для повышения октанового числа. Пример схемы двухреакторной с предварительной деизопентанизацией сырья и с рециркуляцией малоразветвленных пентанов и гексанов приведена ниже. Сырье I подается в буферную емкость сырья Е-1, откуда забирается насосом Н-1 и через теплообменник Т-1, где нагревается потоком, выходящим с куба колонны К-1, поступает в питательную секцию колонны К-1.

Назначение данной колонны извлечение из потока исходного сырья изопентановой фракции. Поток сверху колоны после конденсации и охлаждения в КХ-1 и Х-1 поступает в емкость Е-2, откуда часть изопентановой фракции подается наверх колонны К-1 в качестве орошения с целью поддержания температурного режима работы колоны, а балансовое количество подается в товарный изомеризат, уходящий с установки.

Снизу колонны К-1 уходит деизопентанизованный поток сырья, часть которого циркулирует через ребойлер РБ-1 в качестве горячей струи колонны К-1, а балансовое количество после охлаждения в Т-1 поступает на смешение с рециркулятом, с свежим и рециркулирующим ВСГ.

Свежий ВСГ подается с установки риформинга центробежным компрессором ЦК-1 под давлением 3,0 МПа. Газо-сырьевая смесь поступает в рекуперативные теплообменники Т-2 и Т-3, где нагревается за счет тепла газопродуктовой смеси реактора. Подогретая газо-сырьевая смесь поступает в подогреватель П-1, где нагревается до 120 °С.

Далее газо-сырьевая смесь поступает в реактор Р-1, где при 120°С и 2,5 МПа протекают реакции изомеризации. Газо-продуктовая смесь из Р-1 охлаждается через рекуперативный теплообменники Т-3 и поступает в реактор Р-2, где оканчиваются реакции изомеризации. Затем поток проходит теплообменник Т-2, воздушный и водяной холодильники Х-2 и Х-3 и при температуре 40 °С поступает в сепаратор С-1 для отделения циркулирующего ВСГ.

С верха С-1 ВСГ поступает в адсорбер А-1, предназначенный для улавливания влаги. С низа С-1 изомеризат подается через теплообменник Т-4 на 15 тарелку стабилизационной колонны К-2, предназначенную для отделения газа реакции.

С верха К-2 выводится сухой газ в топливную сеть завода и жирный газ, частично поступающий на орошение, балансовое количество поступает в парк на хранение. С низа колонны К-2 стабильный продукт подается на разделение в колонну К-3. С верха К-3 выводится фракция нормального пентана, которая частично подается на орошение, а балансовое количество уходит в качестве пентанового рециркулята обратно в колонну К-1.

С низа К-3 выводится фракция C_{6+} (гептаны, циклогексан, метилциклопентан), часть которой подается как горячая струя в К-3, а балансовое количество выводится с установки в качестве широкого изомеризата. С 20 тарелки колонны К-3 выводится поток легкого изомеризата, который также вовлекается в широкий изомеризат. С 40 тарелки колонны К-3 выводится поток циркулирующей гексановой фракции, которая подается в сырьевой поток перед теплообменником Т-2.

Оборудование

Аппаратурное оформление и принципиальные особенности оборудования типичны почти для всех видов установок изомеризации.

В технологические схемы этих процессов включают реакторы, колонные аппараты, компрессоры для циркуляции газа, а в некоторых случаях дожимные компрессоры для свежего водорода или водородсодержащего газа, насосы, теплообменники, холодильники, различные емкости, печи.

Реакторы

Реакторы представляют собой полые вертикальные цилиндрические аппараты, различающиеся направлением потока сырья, размещением катализатора, материальным оформлением и внутренними деталями.

Реакторы разделяются на аппараты с радиальным и аксиальным вводом сырья. В основном на всех отечественных промышленных установках гидроочистки используются реакторы с аксиальным вводом сырья – поток сырья перпендикулярен горизонтальному сечению реактора, направлен вдоль его оси.

За последние годы внедрены в эксплуатацию реакторы с радиальным вводом сырья – поток сырья перпендикулярен вертикальному сечению аппарата, направлен по радиусу.

В промышленных установках принят нисходящий поток газосырьевой смеси. Если достигнуто равномерное распределение газового потока над слоем катализатора, то реакторы с нисходящим потоком без внутрисекционных устройств просты и надежны в эксплуатации и имеют удовлетворительный контакт (см. рисунок 1).

Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, диаметр и высота которого зависят от мощности установки и технологической схемы процесса и могут находиться в пределах: диаметр 1400-3200 мм; высота 6000-24000 мм.

Корпус и днища реактора выполняют из двухслойной стали и рассчитывают на прочность по источнику давления, поэтому предохранительные клапаны не

устанавливают.

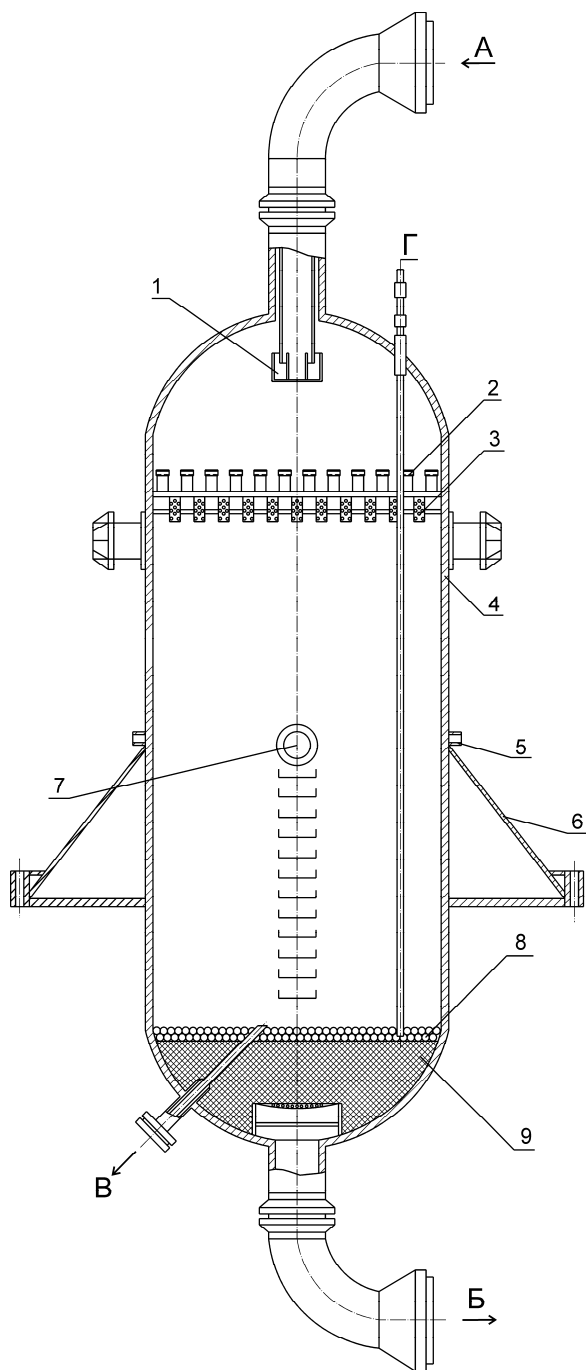


Рисунок 1 – Реактор изомеризации
с аксиальным движением потока

1 – гаситель потока, 2 – распределительное
устройство, 3 – фильтрующее устройство,
4 – корпус, 5 – опорное кольцо, 6 – опора,
7 – люк-лаз, 8 – катализатор,
9 – фарфоровые шары
А – ввод сырья, Б – вывод продуктов,
В – выгрузка катализатора, Г – термопара,
Д – ввод холодного ВСГ

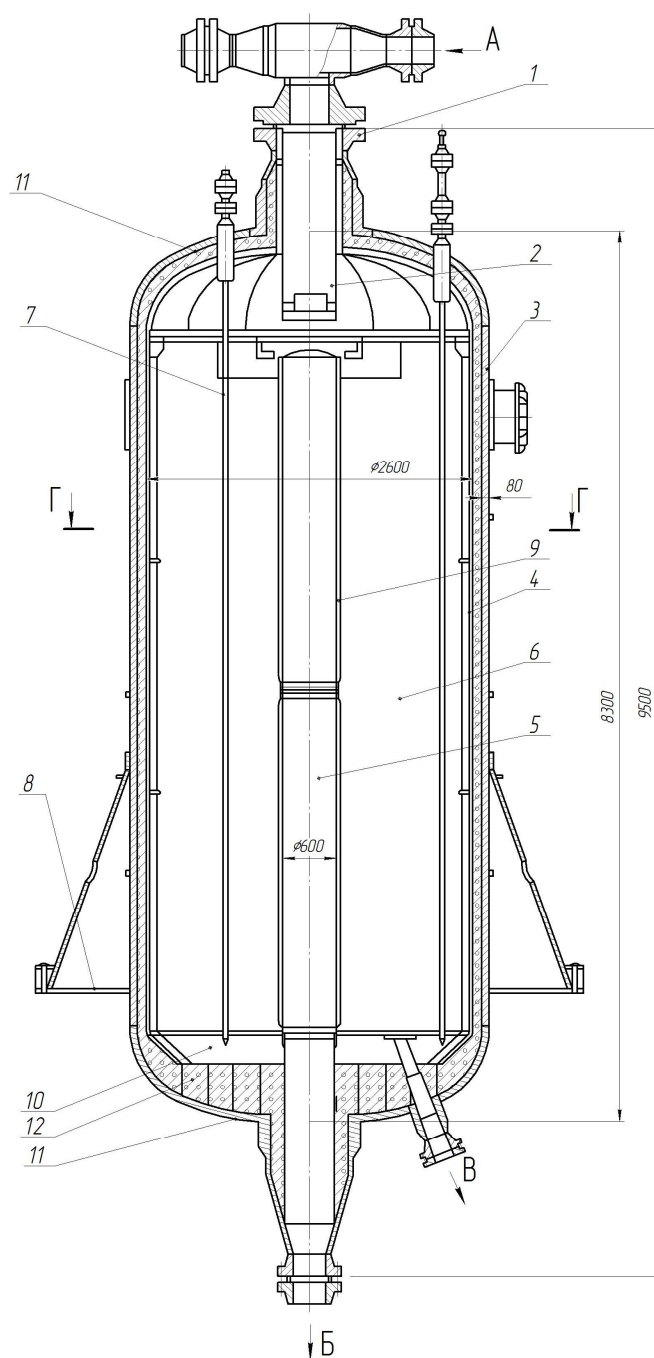


Рисунок 2 – Реактор изомеризации
с радиальным движением потока

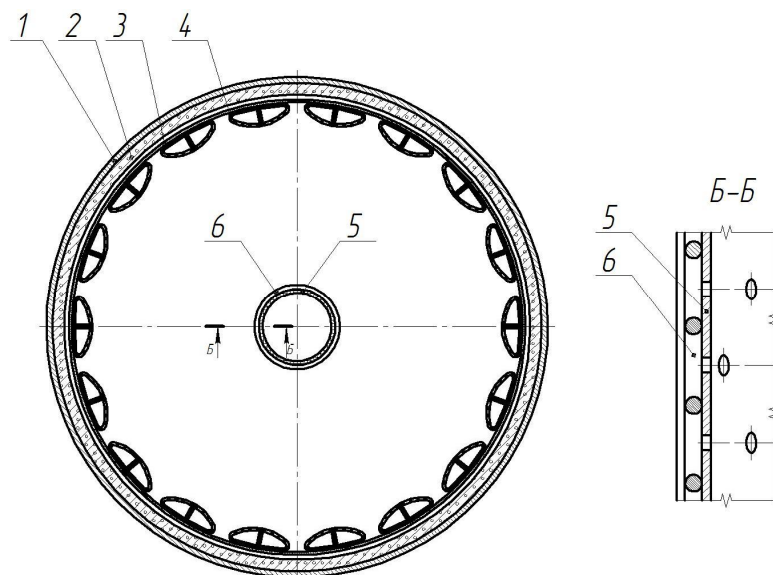
1 – штуцер ввода сырья; 2 - распределитель
сырья; 3 - корпус; 4 - стакан защитный;
5 – центральная труба; 6 – катализатор,
7 – термопара, 8 – опора, 9 – перфорированный
стакан, 10 – керамические шары, 11 – днище,
12 – футеровка
А – ввод сырья; Б – вывод продуктов;
В – выгрузка катализатора

В реакторах с радиальным вводом газосырьевая смесь проходит через слой катализатора в радиальном направлении. Как было указано выше, такое конструктивное решение позволяет значительно снизить гидравлическое сопротивление, уменьшить вероятность засорения катализатора продуктами коррозии.

Реактор, показанный на рисунке 2, включают в себя общие для этого типа аппаратов детали: корпус, днище, штуцеры для ввода и вывода сырья и продуктов реакции, штуцеры для термопары, выгрузки катализатора и отбора проб, футеровку и опорное кольцо.

Реактор выполнен с эллиптическими днищами и изолирован изнутри слоем торкретбетона толщиной 100 мм. Бетонное покрытие защищено от непосредственного действия потока сырья стаканом, в котором размерены внутренние устройства и катализатор.

По периферии реактора на стенке стакана по окружности размещены вертикальные коробы. Стенки коробов, обращенные катализатору перфорированы. По оси аппарата установлен сборник вывода продуктов реакции, выполненный в виде перфорированной трубы. На трубе снаружи укреплен слой крупной и мелкой сетки, предупреждающий унос катализатора в сборную трубу.



Узел реактора изомеризации (поперечное сечение)

1 – корпус, 2 – торкрет-бетон, 3 – стакан, 4 – короб, 5 – сборник, 6 - сетки

Катализатор размещается во внутреннем перфорированном стакане, между футеровкой и стаканом существует кольцевой зазор.

Газосырьевая смесь по кольцевому зазору поступает в перфорированные короба, затем проходит через слой катализатора в радиальном направлении и выводится через центральную перфорированную трубу.

В верхней части слоя катализатора под тарелкой имеется цилиндрический стакан, который при оседании слоя катализатора во время эксплуатации аппарата остается погруженным в слой и предотвращает проход среды над слоем катализатора. Для выгрузки катализатора при его смене на нижнем днище предусмотрен наклонный штуцер.

Осмотр и монтаж внутренних устройств аппарата и загрузку катализатора выполняют через верхний штуцер ввода сырья.

Гаситель потока служит для предотвращения размывания верхнего слоя насадки и защиты распределительной тарелки от эрозии путем снижения кинетической энергии газо-сырьевого потока при ударе об отбойные пластины. Гаситель потока устанавливают в штуцере ввода газо-сырьевой смеси.

Распределительная тарелка способствует равномерному распределению жидкой фазы над слоем катализатора, улавливанию продуктов коррозии и выравниванию скоростей потока паров. Ее монтируют на расстоянии 800-1000 мм от низа отбойной пластины гасителя потока. На тарелке равномерно размещают переточные патрубки, защищенные сверху козырьками. Суммарная площадь переточных патрубков должна быть не менее 90% площади свободного сечения реактора.

Колосниковые решетки предназначены для размещения секций катализатора. На колосниковую решетку укладывают сетку с размером ячеек в свету 2 мм. Для снижения гидравлического сопротивления на границе с сеткой на решетку насыпают слой (высотой 250 мм) фарфоровых шаров диаметром 12 мм.

На этот слой равномерно загружают катализатор, на котором также размещают фарфоровые шары переменного диаметра от 10 до 24 мм (высота слоя 150 мм). Фарфоровые шары предотвращают шевеление катализатора при повышенных скоростях и задерживают продукты коррозии.

Фильтр улавливает продукты коррозии из газо-сырьевого потока перед его поступлением в реакционную зону. Фильтр представляет собой набор перфориро-

ванных стаканов высотой 550 мм каждый, размещенных в верхней части первую слоя катализатора таким образом, чтобы верхний обрез стаканов был на одном уровне со слоем фарфоровых шаров. Стаканы размещают равномерно по сечению реактора. Верхние обрезы стаканов защищены козырьком. Суммарная площадь свободного сечения стаканов должна быть не менее 90% площади сечения реактора.

Сборник предотвращает унос катализатора из реактора с продуктами реакции. Он состоит из перфорированной обечайки, которая для удобства монтажа выполнена из двух половин, и крышки к ней. Поверх этого устройства натянуты два слоя сетки. Сборник приваривают над выходным штуцером в нижней части днища, которую заполняют фарфоровыми шарами диаметром 24 мм, а поверх них насыпают слой (высотой 150 мм) шаров диаметром 12 мм. После этого равномерно загружают катализатор. Такое размещение катализатора предотвращает его спекание и, таким образом, обеспечивает сыпучесть его при выгрузке.

Многозонные термопары служат для контроля температуры по высоте слоя катализатора. Этот контроль особенно важен при регенерации катализатора. Обычно симметрично располагают три вертикальные термопары на 10 точек с шагом 400 мм. В секционном реакторе дополнительно предусмотрена горизонтальная многоточечная термопара, размещаемая в слое катализатора под вводом хладагента. Штуцер для термопары на корпусе реактора располагается на стороне, противоположной штуцеру ввода хладагента.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

АГТУ

ЗАКАЗ

ТИРАЖ