

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии
(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»
(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ
(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация блока гидроочистки установки каталитического
риформинга ЛГ 35-11/300»

Студент

К.И. Голдаевич

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

доцент, к.х.н., В.С. Писарева

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«__» _____ 2019 г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа содержит 66 страниц, 5 рисунков, 11 таблиц, 32 литературных источника, включая 6 иностранных, и 6 графических листов.

Объектом исследования является блок гидроочистки прямогонного бензина установки каталитического риформинга АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

Целью работы является модернизация блока гидроочистки установки каталитического риформинга.

Графическая часть выполнена на 6 листах А1 и включает химические реакции процесса, технологическую схему установки, материальный и тепловой баланс, чертежи реактора гидроочистки, кожухотрубчатого теплообменника с плавающей головкой и пластинчатого теплообменника.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса гидроочистки, применяемые катализаторы, теплообменное оборудование установки. Показано, что промышленная эксплуатация блока гидроочистки может быть модернизирована в результате добавления модифицирующих добавок в катализатор и замены теплообменного оборудования. В работе проведен расчет материального и теплового баланса реактора гидроочистки, поверочные расчеты поверхности теплообмена кожухотрубчатых и пластинчатого теплообменников.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 2018 и представлена на электронном носителе.

Перечень ключевых слов: высокооктановый бензин, каталитический риформинг, гидроочистка, сероорганические соединения, катализаторы, теплообменные аппараты.

ABSTRACT

The title of the bachelor's thesis is "Modernization of the hydrotreating unit of the catalytic installation LG 35-11/300".

The subject of the bachelor's thesis is the installation of catalytic reforming of Syzran oil refinery.

The bachelor's thesis consists of an explanatory note on 66 pages, including 5 figures, 11 tables, the list of 32 references including 6 foreign sources.

The graphic part is made on 6 sheets and includes chemical reactions of the process, the technological scheme of the installation, the drawing of a plate heat exchanger and a shell-and-tube heat exchanger, the drawing of the reactor, the table of material and heat balance.

The bachelor's thesis describes in detail the catalyst, the reactions and the heat exchange equipment of the hydrotreating unit of the catalytic reformer.

Firstly, we study the role of the catalyst in the hydrotreating process. We conduct a patent search and choose a modifying additive for the catalyst.

We also compare the shell-and-tube heat exchanger and the plate heat exchanger. Next, we come to the conclusion that the plate heat exchanger is more efficient than the shell-and-tube heat exchanger.

Progress has been made towards understanding of the hydrotreating process. In conclusion, we'd like to stress that the modernization of the catalyst and the heat exchange equipment will increase the production efficiency.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	7
1.1. Производство высокооктанового бензина.....	7
1.2. Блок гидроочистки каталитического риформинга.....	10
1.3. Физико-химические основы гидрирования.....	12
1.4. Катализаторы гидроочистки.....	15
1.4.1. Механизм каталитического процесса.....	20
1.5. Патентный поиск.....	24
1.5.1. Обоснование выбора катализатора.....	28
1.6. Виды теплообменных аппаратов.....	29
1.6.1. Кожухотрубчатый теплообменник гидроочистки.....	31
1.6.2. Пластинчатый теплообменник гидроочистки.....	33
1.6.3. Обоснование выбора модернизации теплообменного оборудования....	39
2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	40
2.1. Описание технологической схемы.....	40
2.2. Аналитический контроль производства.....	42
3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	48
3.1. Материальный баланс.....	48
3.2. Тепловой баланс.....	52
3.3. Расчет реактора гидроочистки.....	55
3.4. Сравнительные расчеты пластинчатого и кожухотрубчатых теплообменников.....	57
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	63
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	64

ВВЕДЕНИЕ

Нефтепереработка является одним из востребованных производств во всем мире. Нефть - это источник для выработки моторных топлив бензина, керосина, дизельного топлива. Моторные топлива используются в качестве горючего для двигателей различных транспортных средств (автомобили, корабли, самолеты, военная техника и т.д.).

Автомобильный транспорт является одним из основных источников загрязнения окружающей среды. Первое время производители автомобилей не задумывались о том, какой вред окружающей среде приносит автомобиль. В процессе работы двигателя транспортного средства выбрасывается в атмосферу огромное количество выхлопных газов, содержащие опасные и вредные для экологии вещества [1]. К таким веществам относят: углекислый газ, оксид азота, оксид серы, углеводород и твердые частицы.

В связи с увеличением массовой эксплуатации автомобилей и, как следствие, повышением показателей загрязнения окружающей среды, перед человечеством встал острый вопрос о необходимости создания единого экологического стандарта, который регулировал бы все транспортные средства. В 1992 году в странах Европы, Японии и США был введен первый экологический стандарт под названием «Евро-1». Европейский экологический стандарт устанавливает строгое ограничение на допустимое количество выбросов различных веществ, загрязняющих атмосферу. Чем выше «Евро» стандарт, тем меньшее количество вредных веществ допускается в топливе. Самый экологичный на сегодняшний день «зеленый» стандарт - Евро-6. В настоящее время Российская Федерация выпускает автомобильное топливо по стандартам «Евро-4» и «Евро-5».

Актуальность проблемы обуславливается ужесточением экологических требований Российских НПЗ, вынужденных инвестировать средства в строительство новых или в реконструкцию действующих установок гидроочистки бензиновых фракций. В большей мере ужесточения

требований касаются содержания серы в топливе. Согласно стандарту «Евро-5» допускается ультранизкое содержание сернистых соединений - 10 ppm. Сернистые соединения в бензиновой фракции представлены меркаптанами, сульфидами, дисульфидами, тиофенами, тиофанами и др. [2].

Целью выпускной квалификационной работы является модернизация блока гидроочистки каталитического риформинга путем добавления модифицирующих добавок в катализатор и замены теплообменного оборудования.

Задачи выпускной квалификационной работы:

1. Изучение технической информации по разрабатываемой проблеме;
2. Анализ каталитических систем;
3. Патентный поиск;
4. Анализ технологической схемы производства;
5. Подбор и расчет основного оборудования;
6. Составление пояснительной записки;
7. Выполнение графического материала.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Производство высокооктанового бензина

Производство бензина занимает лидирующие позиции в нефтеперерабатывающей промышленности. Главной задачей в развитии данного производства является улучшение детонационной стойкости бензина в двигателях внутреннего сгорания, характеризующейся октановым числом [3]. Чем выше октановое число, тем большую степень сжатия может выдержать бензин без преждевременного самовоспламенения в двигателе. Октановое число характеризуется процентным по объему содержанием изооктана (2,2,4-триметилпентана) и н-гептана в смеси бензина [4]. Изооктан и н-гептан трудно самовоспламеняется даже при высоких степенях сжатия.

Каталитический риформинг - промышленный процесс переработки бензиновых фракций нефти (70-140°C) с целью получения компонента высокооктанового бензина [5]. Установка каталитического риформинга ЛГ-35/11-300 специализирована на получение компонента высокооктанового бензина (по моторному методу - 85, по исследовательскому - 95). Число рабочих дней на регенерации - 9, на цикле реакции - 311. Текущий ремонт - 15 суток, капитальный ремонт - 30 суток.



Рисунок 1.1.1 - Установка каталитического риформинга ЛГ-35/11-300

Технологическая установка состоит из трех блоков:

1. блок гидроочистки сырья;
2. блок каталитического риформинга;
3. блок стабилизации.

Блок гидроочистки

Целью гидроочистки сырья является удаление из бензиновых фракций веществ, которые дезактивируют алюмоплатиновые катализаторы в реакторах каталитического риформинга [6]. К таким веществам относятся: сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения. Превращение указанных веществ происходит на гидрирующем катализаторе.

Блок каталитического риформинга

Блок каталитического риформинга предназначен для получения компонента высокооктанового бензина. После гидроочистки сырья гидрогенизат нагревается в многокамерной печи (470-530°C) и проходит в три последовательных реактора каталитического риформинга [7].

В первом реакторе в присутствии алюмоплатинового катализатора RG 682 1.2 протекают реакции дегидрирования нафтенов и гидрокрекинга с поглощением тепла, вследствие чего температура газопродуктовой смеси на выходе из реактора становится ниже на 30-70°C (до 430-480°C). Далее газопродуктовая смесь нагревается в многокамерной печи и поступает во второй реактор каталитического риформинга [8].

Во втором реакторе в присутствии катализатора RG 682 1.2 протекают реакции дегидрирования нафтенов, гидрокрекинга и дегидроциклизации парафинов, которые также сопровождаются поглощением тепла (перепад температуры от 5 до 40°C) [9]. Затем газопродуктовая смесь нагревается в многокамерной печи и поступает в третий реактор каталитического риформинга.

В третьем реакторе в присутствии катализатора RG 682 1.2 протекают реакции ароматизации, гидрокрекинга и дегидроциклизации парафинов.

Блок стабилизации

Целью стабилизации является выделение сухого ($C_1 - C_2$) и сжиженного газа ($C_2 - C_4$) из газопродуктовой смеси, и получение стабильного компонента бензина [10].

1.2. Блок гидроочистки каталитического риформинга

Среди вторичных процессов переработки нефтяного сырья лидирующие позиции занимают гидрогенизационные процессы, что обусловлено следующими причинами:

1. смена геолокации добычи нефти вследствие истощения земных ресурсов. Ввиду замены месторождений возникает непрерывный рост в общем балансе сернистых и высокосернистых нефтей [11];
 2. ужесточение требований к качеству товарного бензина;
 3. ужесточение требований к охране природы. (экологической безопасности).
- При горении в топках двигателя сера превращается в SO_2 , приводящий к загрязнению атмосферы. В настоящее время нет надежных способов удаления SO_2 из выхлопных газов. Поэтому необходима гидродесульфуризация нефтяных фракций.

В нефтеперерабатывающей промышленности существуют различные модификации гидрогенизационных процессов. Гидроочистка является наиболее распространенным процессом в Российской Федерации.

После первичной перегонки нефти количество серы во фракции растет с ростом температуры кипения (молекулярной массы). В бензиновых фракциях обычно содержится меньше 0,1% S, в керосине - 0,1-1,0%, в легком газойле - 1,0-2,5%, в вакуумном газойле-2-4%, в мазуте и гудроне - 4-6% [12]. Нормы на содержание серы в моторном топливе постоянно ужесточаются.

Целью гидроочистки сырья является насыщение двойной связи водородом непредельных углеводородов и удаление из бензиновой фракции веществ, которые дезактивируют алюмоплатиновый катализатор блока риформинга RG 682 1.2. К веществам, отравляющим катализаторы риформинга, относятся: сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения, а также металлические примеси [13]. Важнейшей из реакций гидроочистки является гидродесульфуризация (гидрообессеривание). Сера в нефти присутствует в виде меркаптанов, тиофенов и их производных. Все

реакции гидродесульфуризации в промышленных условиях практически необратимы.

Сырье гидроочистки не должно содержать в своем составе механических примесей, эмульгированной воды, водорастворимых кислот, а также растворенных смол [14]. В переработку может быть принято только бесцветная бензиновая фракция (с температурой начала и конца кипения 70-180°C).

1.3. Физико-химические основы гидрирования

В реакторе гидроочистки протекают реакции гидрирования непредельных углеводородов, сернистых, азотистых, кислородсодержащих соединений и удаляются механические примеси.

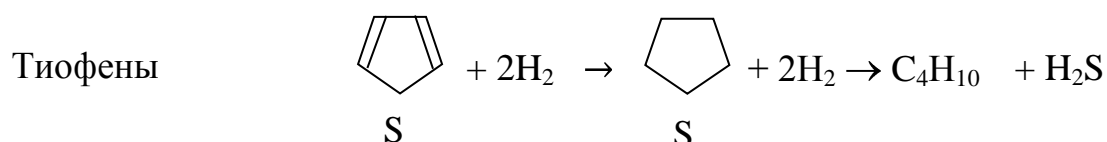
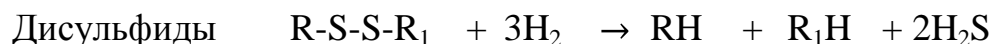
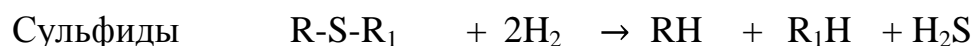
Гидрирование серосодержащих соединений

В прямогонном бензине сернистыми соединениями являются меркаптаны, тиофены, сульфиды, дисульфиды и может присутствовать элементарная сера, которая образуется в результате окисления сероводорода при контакте с воздухом. Легкие дистилляты (бензины) подвергаются очистке при сравнительно мягких условиях. Все сернистые соединения подвергаются гидрогенолизу. Гидрогенолиз - каталитический процесс взаимодействия серосодержащих веществ с водородом с участием катализатора [15].

Скорость обессеривания уменьшается с увеличением молекулярной массы. Соединения линейного типа (меркаптаны, сульфиды и дисульфиды) легко гидрируются. Циклические сернистые соединения тиофена сложно подвергаются превращениям, так как вначале гидрируются до производных тиофана, затем происходит разрыв кольца с отщеплением сероводорода [16]. Скорость гидрогенолиза понижается в ряду:



Реакции гидрирования сернистых соединений:



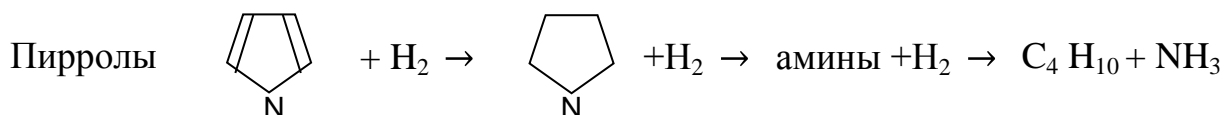
Благодаря удалению сернистых соединений из бензиновых фракций решаются следующие задачи:

1. достигается улучшение качества топлив;
2. снижается или полностью устраняется коррозия аппаратуры при переработке и транспортировании нефтепродуктов;
3. обеспечивается увеличение ресурса двигателей;
4. уменьшается значительное количество вредных выбросов в атмосферу, в связи с этим решаются основные экологические проблемы загрязнения окружающей среды.

Гидрирование азотсодержащих соединений

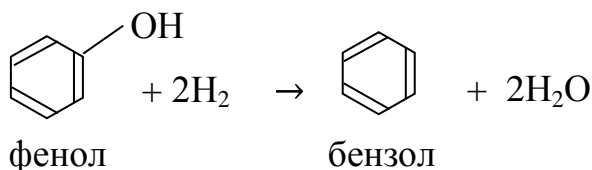
Азотсодержащие вещества в бензиновой фракции представлены соединениями ряда пиррола. Пироллы вначале гидрируются до производных пирролидина, затем происходит разрыв кольца, с образованием углеводородов и аммиака [17].

Реакция гидрирования пирролла:



Гидрирование кислородсодержащих соединений

Кислородсодержащие соединения легко вступают в реакцию гидрирования с образованием углеводородов и воды [18]. Наиболее стойкими являются фенолы:



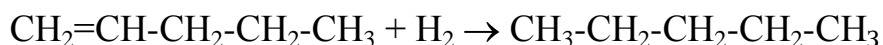
Удаление металлических примесей

Металлическими примесями, которые содержатся в бензиновых фракциях, являются Fe, Ni, V, Cu, Cr, Mg, Na, отлагающиеся на катализаторе.

Гидрирование непредельных углеводородов

Олефиновые углеводороды при повышенных температурах образуют смолистые и коксообразные уплотнения, осаждающиеся на поверхности катализатора. Ненасыщенные олефины гидрируются водородом, что приводит к образованию соответствующего алкана. Содержание олефинов в гидрогенизате допускается до 0,5% мас.

Реакции насыщения непредельных углеводородов:



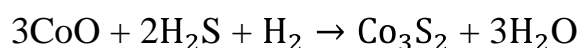
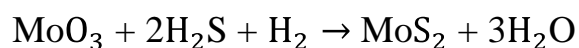
1.4. Катализаторы гидроочистки

Современные катализаторы гидроочистки представляют собой сложную систему. Наиболее широко применяется алюмокобальтмолибденовый (АКМ) катализатор и используется для гидроочистки практически любых нефтяных фракций, в том числе дизельных. На проектируемой установке гидроочистка осуществляется в присутствии АКМ катализатора HR-626 фирмы Axens. Данный катализатор имеет ряд преимуществ:

1. высокая селективность;
2. термическая устойчивость;
3. стойкость к сернистым, азотистым и кислородсодержащим соединениям;
4. высокая механическая прочность;
5. длительный срок службы.

Активными компонентами применяемого катализатора являются соединения кобальта и молибдена, нанесенные на носитель - оксид алюминия. Для усиления прочностных свойств частицы алюмокобальтмолибденового катализатора формируют (в разрезе) в виде трилистника, что позволяет осуществлять его плотную загрузку в реактор и уменьшить количество «мертвых зон».

Свежий АКМ катализатор выпускается в оксидной форме. Катализатор гидроочистки переводят из оксидной формы в сульфидную, при помощи осернения. При осернении формируются активные центры - сульфиды металлов строго определенного состава и структуры, протекающие по следующим реакциям:



Перевод оксидов металлов в сульфиды проводится в реакторе, так как, катализаторы в сульфидной форме являются пирофорными.

В качестве сульфидирующего агента используется диметилдисульфид. Реакция образования сероводорода протекает по следующей реакции:



Катализатор в сульфидной форме обладает максимальной активностью, стабильностью, селективностью, имеет меньшую склонность к коксообразованию и отличается вдвое большим сроком межрегенерационного цикла [19]. В процессе гидроочистки, под действием образующегося сероводорода, сульфидная форма катализатора поддерживается. Характеристики алюмокобальтмолибденового катализатора, используемого на производстве каталитического риформинга, приведены в таблице 1.4.1 [27].

Таблица 1.4.1- Характеристика катализатора

Наименование катализатора	Показатели качества	Норма по нормативному документу
Катализатор гидроочистки HR-626 фирмы Axens	1. Оксиды кобальта и молибдена на высокочистой окиси алюминия. Содержание, %, мин. а) оксида молибдена (MoO ₃) б) оксида кобальта (CoO)	21,5 3,7
	2. Насыпная плотность, т/м ³	0,71
	3. Потери при прокаливании при 550°C, % мас., макс.	2
	4. Внешний диаметр, мм., в пределах	1,5÷1,7
	5. Внешний вид	Голубые экстудаты в форме трилистника

Молибден относится к металлам VI группы и является активным компонентом, влияющим на пористую структуру и термостабильность катализатора. Молибден и его оксид является p-полупроводником. Полупроводник p-типа характеризуется дырочной проводимостью. «Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обуславливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гомолитическому распаду органических молекул» - утверждают авторы, опираясь на данные научных исследований.¹ Однако молибден значительно уступает по дегидрирующей активности кобальту. Особенное влияние в гидрогенизационных процессах имеют сульфиды молибдена, которые являются также p-полупроводниками (дырочными).

Кобальт относится к металлам VIII группы и придает катализатору дегидрирующие свойства. Кобальт и его оксид являются также p-полупроводниками, как и молибден. Однако данный металл не обладает устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не может быть использован по отдельности в гидрогенизационных процессах.

Оксид алюминия в чистом виде применяется в качестве носителя нейтральной природы, благодаря которому снижается расход участвующих в реакциях металлов.

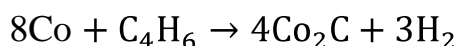
Сочетание молибдена с кобальтом придает их смеси и сплавам бифункциональные свойства: способность осуществлять гомолитические и гетеролитические реакции [20]. Они образуют между собой сложные объемные соединения типа молибдатов кобальта, которые при сульфировании формируют каталитически активные структуры сульфидного типа $CoMoS_2$.

Основными причинами падения активности катализатора в процессе эксплуатации являются:

¹ Солодова, А. И. Абдулин, Е. А. Емельянычева, Каталитический риформинг, уч. пособие, Казань, 2016, - 83 с.

1. повышение температуры, в результате чего снижается выход продукта и увеличивается коксообразование;
2. потеря активного компонента и изменение состава катализатора. «При температуре около 600°C оксид молибдена испаряется. А при температуре 760°C активный оксид кобальта на оксиде алюминия превращается в неактивный алюминат кобальта» - излагают в своих работах авторы, обращая внимание читателей на изменение состава катализатора при повышенных температурах.² Происходит спекание катализатора и снижение его активной поверхности;
3. недостаточная скорость десорбции продуктов с поверхности катализатора при снижении парциального давления водорода;
4. понижение парциального давления водорода и мольного отношения водорода к объему сырья способствует образованию кокса;
5. отравление катализатора ядами.

Коксовые отложения на поверхности катализатора образуются из углеводородов (исходного сырья) с протеканием реакций уплотнения, что приводит к блокировке активных центров. В процессе восстановления из углеводородного радикала происходит выделение углерода, с последующим присоединением его к металлу катализатора. Реакция присоединения углерода к металлу протекает по следующей реакции:

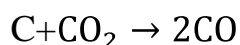
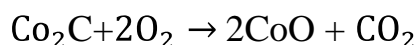


Элементарная сера частично переходит в кокс и может составлять от 6 до 20% мас.кокса. Вышеперечисленные причины приводят к снижению активности и селективности катализатора.

Вследствие ухудшения показателей очистки сырья один раз в два года проводят регенерацию катализатора. Регенерация предусматривает выжиг кокса и серы на катализаторе с последующим восстановлением его активности. Перед регенерацией установку останавливают. Циркуляция

² Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов, Москва: Химия, 2015. - 224 с.

водородосодержащего газа в блоке гидроочистки продолжается для продувки системы от углеводородов. После продувки подачу водородосодержащего газа прекращают. Затем алюмокобальтмолибденовый катализатор подвергается регенерации при температуре 550 - 600°C для выжигания с его поверхности отложившихся веществ. Во избежание повышения температуры выше 600°C воздух разбавляют инертным газом - азотом. Горение углерода происходит по следующим реакциям:

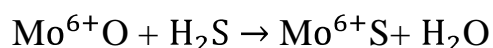


Вначале происходит химическое взаимодействие углерода с кислородом с образованием диоксида углерода. Металлические центры катализатора переходят в оксиды. Затем идет дальнейшее превращение образующихся оксидов углерода. После этого систему охлаждают, циркуляцию инертного газа прекращают и сбрасывают его в атмосферу. После этого снова продувают систему водородосодержащим газом, осерняют катализатор и выводят блок гидроочистки на рабочий режим.

В процессе эксплуатации и регенерации катализатора неизбежно происходит его дезактивация. Структура пор катализатора деформируется, каталитическая активность падает и катализатор меняют на новый.

1.4.1. Механизм каталитического процесса

Катализаторы гидродесульфуризации основаны на оксидах Co (или Ni) и Mo (или W) и нанесены на $\gamma - Al_2O_3$ или $\eta - Al_2O_3$. В процессе гидроочистки оксиды восстанавливаются и превращаются в сульфиды. Катализаторы обычно готовят пропиткой носителя солями: $(NH_4)_2MoO_4$ и нитратами Co или Ni с последующей сушкой, прокалкой на воздухе при 500-550°C и сульфидированием. Сульфидирование молибденсодержащих катализаторов приводит к замещению атомов кислорода на серу:



и образованию мостиковых связей Al-O-Mo-SH или Al-O-MoS₂. Формирующиеся при этом первоначальные частицы содержат всего по семь атомов Mo.

«Продолжительное сульфидирование при 300°C приводит к восстановлению Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ и к образованию по данным электронной микроскопии, плоских гексагональных частиц MoS₂ размером менее 3 нм, удерживаемых на поверхности связями Al-O-Mo перпендикулярно поверхности Al₂O₃. При 400°C связи Al-O-Mo разрываются, частицы MoS₂ укрупняются и располагаются параллельно поверхности» - утверждает автор [20], развивая представление о механизме гидрирующего катализатора.³ Чем меньше средние размеры частиц MoS₂, тем выше активность катализатор.

После сульфидирования MoS₂ образует на Al₂O₃ пластинки. В системе Co-M-S/Al₂O₃, по данным электронной микроскопии, ЯМР и EXAFS, основной активной фазой являются пластинки MoS₂ размерами 1-1,5 нм с координационным числом Mo - 4 или 5. По ребрам пластинок располагаются атомы Co. При большом содержании Co образуется фаза MoS₂, что приводит к дезактивации последнего.

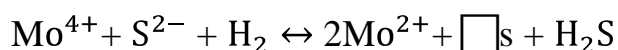
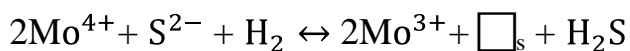
«Фазы Co₉S₈ и NiS не играют особой роли в процессе гидродесульфуризации» - господствует мнение исследователя Хопсё,

³ Крылов О.В., Гетерогенный катализ, «Академкнига», 2017, - 679 с.

опирающегося на свои работы с применением большого количества физических методов. Было обнаружено образование «Со-Мо-S-фазы», в которой атомы Со расположены на боковых гранях или ребрах микропластинок MoS₂. «Координационное число Со, по данным EXAFS, равно 4 или 5. Катализатор MoS₂/Al₂O₃ после сульфидирования совершенно не подвержен дезактивации» - утверждает Хопсё в исследовательских работах. Оптимальное соотношение между Со и Мо определяется именно расположением атомов Со по краям пластинки MoS₂. При большом содержании кобальта все его количество может разместиться по краям MoS₂.

Роль кобальта в смешанном катализаторе может быть двойкой. По одним предположениям, кобальт способствует восстановлению MoO₃ и стабилизирует микрочастицы MoS₂, не давая им спекаться. Другие авторы считают, что главная роль кобальта заключается в том, что он активирует водород. «Кобальт ускоряет сульфидирование MoO₃ и подавляет дезактивацию катализатора после сульфидирования» - обращает внимание читателей автор на представленные данные.⁴

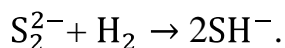
Наиболее распространенный механизм гидродесульфуризации включает образование анионных вакансий в сульфидном слое и последующее их заполнение серой из серосодержащего соединения, например тиофена. По мнению Крылова О.В.: «Молекула адсорбируется перпендикулярно поверхности. Вакансии могут изначально присутствовать в фазе MoS₂, вероятнее всего на краях пластинок, либо образовываться при восстановлении сульфида водородом»:



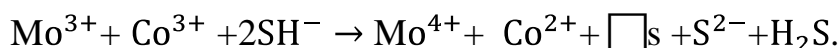
Низковалентные формы Мо, действительно, были обнаружены методами ИК- и ЭПР-спектроскопии. В условиях катализа было также обнаружено образование S-H-групп и серы в виде S⁻ или (S-S)²⁻.

⁴ Крылов О.В., Гетерогенный катализ, «Академкнига», 2017, - 679 с.

Дисульфидные группы, расположенные, возможно, на ребрах MoS₂, могут участвовать в активации водорода:



А. Н. Старцев предложил другую модель. «Атомы Со могут непосредственно участвовать в формировании активного центра или соседствовать с вакансией у краевого атома молибдена» - утверждает ученый. Наблюдалась корреляция между количеством атомов кобальта в катализаторе и числом краевых атомов Мо. Вакансии, имеющие в фазе Co_xMo_{1-x}S_{2+δ}, участвуют в следующих реакциях:



Изучение В.В. Розановым механизма гидродесульфуризации методами ТПР и ТПД тиофена, дигидроотиофена и бутантиола показало, что на Mo/Al₂O₃ и Со-Mo/Al₂O₃ эти спектры очень похожи, но на Со-Mo/Al₂O₃ сдвинуты в сторону более низких температур. В то же время на Со/Al₂O₃ вид спектров был совершенно другим и большинство продуктов, выделяющихся в условиях ТПР на первых двух системах, в этом случае не образовывалось. Эти результаты подтверждают традиционную точку зрения, согласно которой тиофен адсорбируется, на анионной вакансии MoS₂, а водород активируется на кобальте.

Десорбция тиофена при низких температурах происходит из слабосвязанного адсорбированного состояния. Высокотемпературная десорбция тиофена, характерная для Со/Al₂O₃ и Мо/Al₂O₃ относится к дегидрированию формам. Прочное удерживание молекулы поверхностью в таких случаях обеспечивается как связью атома серы, так и σ- связями атомов водорода в кольце. При дефиците поверхностного водорода лимитирующей стадией десорбции тиофена может быть взаимодействие таких комплексов с атомами водорода.

Для того чтобы протекала десульфуризация, адсорбированную молекулу серосодержащего соединения следует активировать. Для этого необходимо образование достаточно прочной связи атома серы с поверхностью и создание окружения реагирующей молекулы серосодержащего соединения атомами водорода, расположенными достаточно близко от нее.

Совпадение кинетических параметров образования C_4 -углеводородов из тиофена и тетрагидротиофена свидетельствует о том, что гидродесульфуризация на Mo- и Co-Mo-катализаторах идет через одни и те же интермедиаты, которыми могут быть дегидротиофены. Более легкая фракция десульфуризация тиолов по сравнению с десульфуризацией тиофена и тетрагидротиофена может свидетельствовать о том, что разрыв второй связи C-S в поверхностных интермедиатах не является лимитирующей стадией всего процесса гидродесульфуризации.

Отсутствие бутадиена в продуктах десульфуризации бутантиола, в отличие от десульфуризации тетрагидротиофена, указывает на то, что поверхностный бутантиолат не может быть промежуточным соединением при гидродесульфуризации тиофена и тетрагидротиофена, по крайней мере при низком давлении H_2 в газовой фазе.

Обобщенная схема механизма гидродесульфуризации сведена на Рисунке 1.4.1.2.

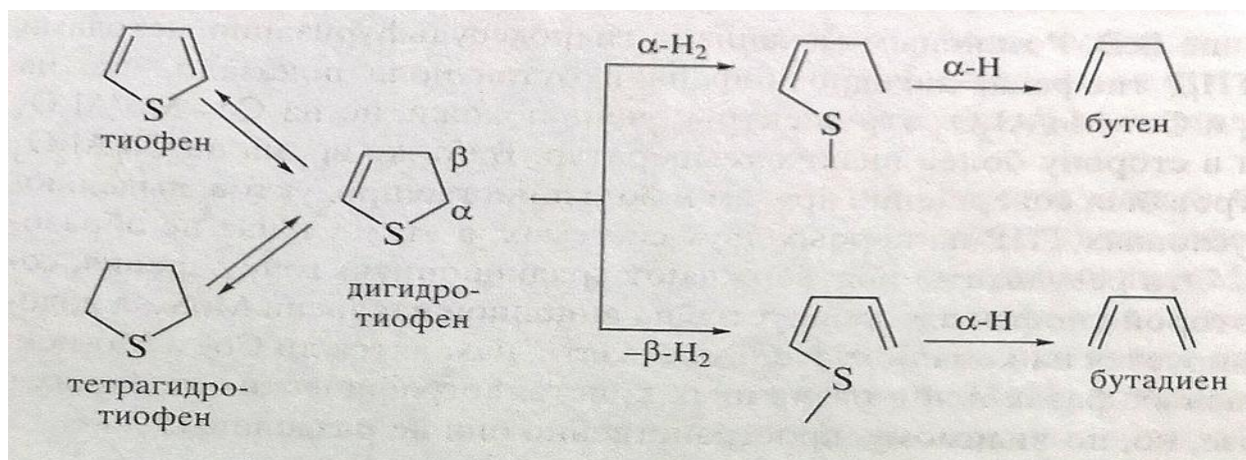


Рисунок 1.4.1.2 - Обобщенная схема механизма гидродесульфуризации

1.5. Патентный поиск

С целью установления уровня развития каталитических систем массообменного назначения, проведен патентный поиск информационных источников. Анализ рассмотренных технических решений приведен в таблице - 1.5.2.

Таблица 1.5.2 - Анализ патентной информации по теме «Катализаторы гидроочистки»

Классификационный индекс	1. Дата подачи заявки 2. Дата публикации патента	Патентообладатель, страна	Авторы	Название. Цель и сущность изобретения
V01J 23/883 (2000.01) V01J 37/04 (2000.01)	1. 29.09.1998 2. 10.04.2000	Общество с ограниченной ответственностью "Новокуйбышевский завод катализаторов". Россия.	Голубев А.Б., Левин О.В., Вязков В.А., Маркова М.Г.	Катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления [21]. Целью изобретения является приготовление катализатора гидроочистки, содержащего оксид

Продолжение таблицы 1.5.2

Классификационный индекс	1. Дата подачи заявки 2. Дата публикации патента	Патентообладатель, страна	Авторы	Название. Цель и сущность изобретения
				кобальта 1-3% мас., оксид молибдена 4-8% мас., оксид кремния 4-18% мас. и оксид алюминия остальное до 100% мас.
V01J 37/02 (1995.01) V01J 37/08 (1995.01)	1. 12.04.1995 2. 10.07.1996	Вишницкий А.Б., Левченко А.Л., Федоров В.И., Мороховский Б.К., Вильдт Н.Г., Павлова Т.В., Байрак Н.И., Мокрей В.Н.,	Вишницкий А.Б., Левченко А.Л., Федоров В.И., Мороховский Б.К., Вильдт Н.Г., Павлова Т.В., Байрак Н.И., Мокрей В.Н.,	Способ приготовления фосфорсодержащего алюминийкобальтмолибденового катализатора гидроочистки [22]. Целью изобретения является приготовление фосфорсодержащего алюминийкобальтмолибденового катализатора гидроочистки и

Продолжение таблицы 1.5.2

Классификационный индекс	1. Дата подачи заявки 2. Дата публикации патента	Патентообладатель, страна	Авторы	Название. Цель и сущность изобретения
		Манусова Л.Р. Украина.	Манусова Л.Р.	повышение гидрирующей способности катализатора при высоком содержании активных компонентов.
C10G59/02	1. 17.12.1998 2. 20.10.2000	«Научно-внедренческая фирма «Катализатор»». Россия.	Шакун А.Н., Федорова М.Л.	Способ каталитического гидрирования прямогонных бензиновых фракций [23]. Целью изобретения является приготовление алюминийкобальтмолибденового катализатора для гидрогенизационных процессов, имеющего в качестве носителя смесь оксидов алюминия, бора,

Продолжение таблицы 1.5.2

Классификационный индекс	1. Дата подачи заявки 2. Дата публикации патента	Патентообладатель, страна	Авторы	Название. Цель и сущность изобретения
				титана и марганца при массовом соотношении = 1:(0,005-0,053):(0,002-0,042):(0,0004-0,0016).

1.5.1. Обоснование выбора катализатора

В результате патентного поиска мы удостоверились в актуальности модернизации процесса каталитического риформинга. Актуальность обусловлена ужесточением экологических требований к выпускаемому высокооктановому бензину.

В патентных базах представлен широкий спектр выбора различных технологий приготовления катализаторов.

Изучив патентную информацию, пришли к выводу, что наиболее эффективным катализатором гидроочистки, является фосфорсодержащий алюмокобальтмолибденовый катализатор.

Введение в катализатор фосфора увеличивает механическую прочность носителя за счет образования фосфата алюминия, играющего роль связующего вещества, а также увеличивает удельную поверхность, что позволяет увеличить активность и стабильность катализатора. Благодаря добавлению фосфора в катализатор создаются условия, позволяющие сформировать упорядоченную структуру гетерополисоединений, в которой активные компоненты находятся в наиболее активной форме и обеспечивается более высокая гидрирующая способность катализатора, что в конечном итоге повышает степень очистки углеводородного сырья, в частности от серы.

1.6. Виды теплообменных аппаратов

Теплообменные аппараты широко распространены в нефтеперерабатывающей отрасли. В теплообменниках происходит процесс теплообмена между двумя потоками, один из которых нагревается за счет другого, одновременно охлаждая его [24]. Благодаря теплообменным аппаратам сокращается нагрузка печей и расход газомазутного топлива в печах, а также нагрузка холодильников и расход охлаждающих агентов в них (воды, воздуха).

«Чем больше скорость движения среды, омывающей поверхность теплообменной трубы или пластины, тем меньше вероятность загрязнений поверхностей теплообмена» - подчеркивает Ермилов В.Г.⁵ Это, в свою очередь, обеспечивает стабильность коэффициента теплопередачи. Кроме того, при больших скоростях движения теплообмениваемых потоков коэффициент теплопередачи значительно возрастает.

Теплообменные аппараты бывают двух видов - смешения и поверхностные. В первых теплообмен между средами осуществляется путем их непосредственного соприкосновения. Во вторых - через поверхность, разделяющую эти среды и исключаящую их смешение. Теплообменники смешения имеют ограниченное применение.

Также, каждый теплообменный аппарат имеет и набор устройств, которые работают по особому принципу. Их разделяют на два вида - рекуперативные и регенеративные. В первом виде используется два теплообмениваемых потока, которые взаимодействуют между собой с помощью разделительной стенки и не изменяют направление движения. Во втором виде теплообменников имеется рабочий элемент, который является источником поставляемого тепла и своеобразным зарядным устройством. При контакте с жидкостями, элемент нагревается, издавая в пространство необходимое тепло. В этом случае, поток тепла может изменить своё

⁵ Ермилов В.Г. Теплообменные аппараты и конденсационные установки, 3-е издание, переработанное. - Л.: Судостроение, 2016. - 224 с.

направление. Наиболее распространенное промышленное применение получили рекуперативные теплообменники, так как являются более экономичными.

Теплообменные аппараты имеют широкое разнообразие по конструктивным особенностям. Краткая конструкция различных видов теплообменных аппаратов приведена в таблице 1.6.3 [25]:

Таблица 1.6.3 - Виды теплообменных аппаратов

№	Наименование теплообменника	Конструкция
1	Двухтрубный	Труба, помещенная внутри другой трубы, имеющая меньший диаметр.
2	Погружной	Змеевик цилиндрической формы, размещенный в сосуде, заполненном жидкостью.
3	Элементный	Трубы, последовательно разделенные элементами (секциями).
4	Графитовый	Блоки, имеющие форму прямоугольника и цилиндра, помещенные в корпус.
5	Спиральный	Металлические листы, скрученные в спираль и помещенные в корпус.
6	Витой	Концентрический змеевик помещенный в кожух.
7	Кожухотрубный	Пучок труб, помещенный в цилиндрический кожух.
8	Пластинчатый	Герметично скрепленный пакет пластин.

На установке каталитического риформинга в блоке гидроочистки Сызранского нефтеперерабатывающего завода применяются кожухотрубчатые теплообменные аппараты.

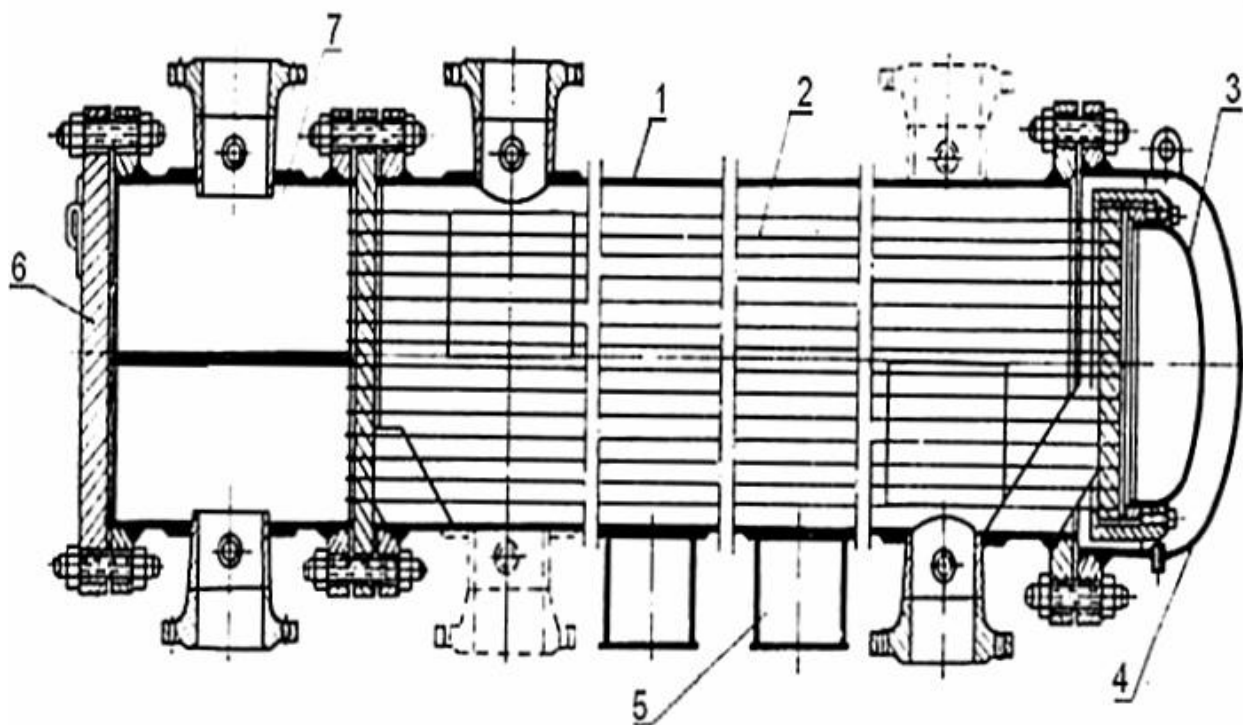
1.6.1. Кожухотрубчатый теплообменник гидроочистки

Кожухотрубчатыми теплообменниками называют аппараты, представляющие собой цилиндрический кожух внутри которого помещен трубный пучок. Теплообмен осуществляется через поверхность труб. В основу классификации кожухотрубчатых теплообменников положен способ компенсации температурных деформаций, которые подразделяются на 2 вида:

1. Теплообменники жесткой конструкции;
2. Теплообменники с самостоятельной компенсацией трубных пучков.

К теплообменным аппаратам жесткой конструкции относятся теплообменники с U-образными трубами. Они состоят из кожуха, внутрь которого помещены U-образные теплообменные трубы. Пучок из труб собран в двух трубных решетках, жестко закрепленных в корпусе теплообменника. Применяют данный вид теплообменников в тех случаях, когда трубы не загрязняются в процессе работы и образующаяся грязь на их стенках легко смывается водой, либо растворяется в керосине. Температурная компенсация свободного конца трубного пучка обеспечивается креплением к неподвижной трубной решетке обоих концов каждой трубы, согнутой в форме, буквы U.

В блоке гидроочистки каталитического риформинга используются кожухотрубчатые теплообменники с самостоятельной компенсацией трубных пучков, в которых одна из трубных решеток не прикреплена к корпусу (плавающая головка). Конструкция данного вида теплообменного аппарата представлена на рисунке 1.6.1.3.



1 - корпус; 2 - трубный пучок; 3 - плавающая головка; 4 - днище; 5 - опора;
6 - крышка; 7 - распределительная камера

Рисунок 1.6.1.3 - Конструкция кожухотрубчатого теплообменника с плавающей головкой

Температурная компенсация трубного пучка обеспечивается за счет того, что одна из решеток вместе с крышкой может плавать внутри корпуса. Температурные деформации в данном случае воспринимаются корпусом и трубным пучком.

К минусам кожухотрубчатых теплообменников с самостоятельной компенсацией трубных пучков можно отнести:

1. Относительно низкий коэффициент теплопередачи;
2. Имеет крупные габариты;
3. Высокая стоимость из-за большой металлоемкости;
4. Трудное обеспечение вывода теплоносителя от плавающей головки;
5. Вероятность протечек теплоносителя в пространство за плавающей головкой.

1.6.2. Пластинчатый теплообменник гидроочистки

Пластинчатые теплообменники - теплообменные аппараты, состоящие из двух плит (неподвижной и прижимной) и пластин, герметично скрепленных друг с другом. Благодаря высокой скорости рабочих сред внутри пластинчатых теплообменных аппаратов отложения и засоры скапливаются на его внутренних поверхностях медленнее, чем на поверхностях кожухотрубных агрегатов, за счет завихрений потоков жидкости. Пластинчатые теплообменники компании Ридан нашли наибольшее распространение в отечественной промышленности и нефтепереработки.

Конструктивно разборный пластинчатый теплообменник показан на рисунке 1.6.2.4. и состоит из рамы и пакета пластин. Рама состоит из неподвижной (1) и прижимной (2) плиты, задней стойки (7) которая соединена с неподвижной плитой, а также верхней (3) и нижней (4) направляющей. Рамы разборных теплообменников выпускаются разной длины для обеспечения установки в нее разного количества пластин. Между неподвижной и прижимной плитами находится расчетное количество пластин (5) с резиновыми уплотнительными прокладками. Пакет прижат к неподвижной плите прижимной плитой резьбовыми стяжками (6). Степень сжатия достаточна для уплотнения и герметизации внутренних полостей теплообменника. Конструкция пластинчатого теплообменника.

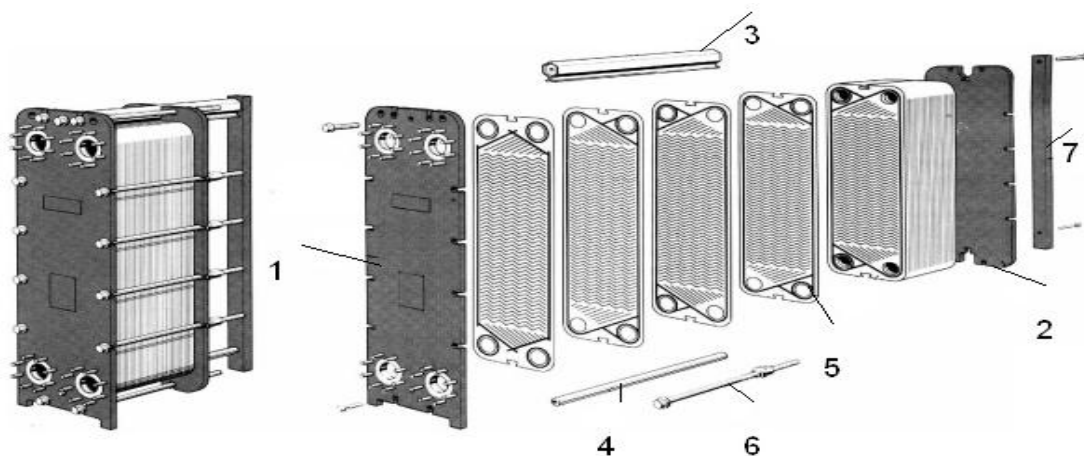


Рисунок 1.6.2.4 - Конструкция пластинчатого теплообменника

Существуют три вида конструкций пластинчатых теплообменников: разборные, паяные, сварные или полусварные.

В разборных пластинчатых теплообменниках пакет пластин полностью собирается и разбирается во время регулярного обслуживания и ремонта. Промывку пластин можно производить не только химическую, но и механическую. Теплообменник позволяет не заменять его целиком в случаях протечек, а быстро выявить нерабочие элементы. Поменять их и вновь запустить агрегат в эксплуатацию.

В паяных теплообменниках пластины скреплены с помощью пайки. В них нет уплотнителей и зажимов, что значительно уменьшает вес и габариты аппарата. Это упрощает его монтаж. Данный вид теплообменников имеет высокий КПД (эффективность аппарата достигается высокой теплоотдачей с минимальными потерями). Конструкция позволяет использовать аппарат при высоких нагрузках. Они выдерживают длительную эксплуатацию при температурах около 120°C. Паяные пластинчатые теплообменники легко и быстро обслуживаются.

Полностью сварной пластинчатый теплообменник не имеет уплотнители и состоит из сварного пакета штампованных профильных пластин, помещенных в жесткий корпус. Входы и выходы приварены к корпусу. Подобная конструкция позволяет эффективно производить тепловой обмен при небольших размерах пластинчатого аппарата. Сварные теплообменники справляются с большими температурными нагрузками и высокой разницей входящих и выходящих сред, а также с высоким давлением, чем другие виды пластинчатых теплообменников.

Данное теплообменное оборудование позволяет регулировать передачу тепла с помощью чередования параллельных потоков среды. Сварные аппараты просты в эксплуатации и ремонте. Сварной шов теплообменного оборудования мало чувствителен к агрессивной среде, чем на спаянные элементы. Это позволяет использовать едкие вещества (щелочи и кислоты)

при очистке, которые бы разрушили аналогичный аппарат, сделанный с помощью пайки.

Техническим результатом сварных теплообменников является повышение эффективности теплообмена за счет уменьшения потерь тепла от теплообмениваемых смесей и повышение надежности за счет снижения эксплуатационной температуры корпуса. Данные пластинчатые теплообменники часто используются в качестве паровых конденсаторов, для нагрева-охлаждения агрессивных сред в тех случаях, когда использование резиновых уплотнений не рекомендуется.

Пластинчатые теплообменники нашли широкое применение в различных сферах индустрии. Применение пластинчатых теплообменников в зависимости от конструкции приведено в таблице 1.6.2.4 [26]:

Таблица 1.6.2.4 - Применение пластинчатых теплообменников в зависимости от конструкции

Разборный теплообменник	Паяный теплообменник	Сварные и полусварные теплообменники
отопительные системы	холодильные техники	системы рекуперации
жилые здания и помещения	системы вентиляции и кондиционирования	химическое производство
бассейны	компрессорные и турбинные аппараты	пищевая промышленность
системы снабжения горячей водой	разного рода промышленные установки	системы вентилирования и кондиционирования

Характеристика теплообменных пластин

Главная деталь в пластинчатом теплообменном оборудовании - пластины для передачи тепла. Их изготавливают холодной штамповкой из

стойких к окислению материалов. Толщина теплопередающей пластины составляет от 0,4 до 1 мм. Собранный теплообменный пакет состоит из плотно прилегающих друг к другу пластин, образующих каналы в виде щелей. Лицевые стороны пластин имеют углубления по контуру под резиновую прокладку. Благодаря им пластины герметично прилегают друг к другу.

Протекание жидкости в пластинчатом теплообменнике выполнено так, чтобы происходило завихрение течений. Все это способствует более интенсивному теплообмену с относительно малым сопротивлением. Петлевидные потоки жидкости вдоль пластин могут неоднократно производить обмен тепла. Благодаря этому даже при большой разнице нагреваемой среды и источника тепла достигается качественный теплообмен. В итоге разница в температуре двух сред минимальна.

Соединенные пластины образуют теплообменный пакет. Подбор металла или сплава различных металлов для изготовления пластин осуществляется индивидуально, с учетом природы теплообмениваемой среды. Они бывают, как относительно дешевыми (нержавеющая сталь), так и дорогостоящими (титан, сложные тугоплавкие сплавы). Сложные сплавы выбираются для того, чтобы противостоять вредному воздействию теплообменной среды.

Материалом пластин для сварного теплообменника в условиях работы агрессивной среды, а именно прямогонной бензиновой фракции, включающей в своем составе сернистые, азотистые и кислородсодержащие соединения является высоколегированная сталь SMO 254 с содержанием хрома 20%, никеля 18%, молибдена 6,1%. Наличие молибдена в сплаве снижает уровень язвенной коррозии пластин. Толщина теплообменных пластин равна 0,5 мм с учетом рабочего давления в блоке гидроочистки 40 кгс/см².

Не маловажную роль играет также выбор рисунка на теплообмениваемых пластинах. В зависимости от параметров процесса

используется определенный гофрированный рисунок. Пластины имеют гофрированную поверхность для турбулизации потоков в каналах, что повышает эффективность теплопередачи и препятствует отложению загрязнений. Гофры пластин обычно имеют в сечении профиль равностороннего треугольника. Чем тупее угол, под которых расположены гофры пластины, тем большее сопротивление создается в каналах. Чем острее угол, тем меньше сопротивление и выше скорость потоков. Для изготовления пластин используется рельефно-формовочный штамп. Высота деформации (глубина рельефа) колеблется от 2,8 до 3,7 мм. Так называемые рельефные пластины получают уложив одну на другую две штампованные пластины и сварив их вместе.

Каждый производитель, в том числе компания Ридан, имеет собственное программное обеспечение, которое позволяет быстро подобрать теплообменник и рассчитать все необходимые характеристики.

Промывка пластинчатых теплообменников

Для поддержания высокой эффективности теплообмена поверхности теплообменных пластин нужно систематически очищать от отложений грязи и солей. Очистка выполняется с помощью специальных жидкостей, которые не вредят целостности аппарата и не уменьшают срок службы. Для разборных теплообменников чистку производят также механическим способом.

При чистке химическим способом разборка теплообменника не требуется. Чистка производится циркуляцией раствора между пластинами. Затем производят промывку теплообменника водой.

На отечественных заводах для химической промывки теплообменников применяется раствор «ЕРП-1», разработанный в лаборатории Объединенного Института Энергетических и Ядерных Исследований. «ЕРП-1» предназначен для удаления железистоокисных (окалины, ржавчины), карбонатных и других

отложений с поверхностей энергетического оборудования. Раствор оптимален для мойки любых видов пластинчатых теплообменников.

Раствор включает в свой состав смесь ортофосфорной кислоты, активных комплексов и современных ингибиторов коррозии, надежно защищающих конструкционные материалы. «ЕРП-1» не агрессивен к нержавеющей стали, меди и ее сплавам, алюминию. Все его составляющие нетоксичны, при этом органические компоненты биоразлагаемы. Поэтому утилизация раствора после использования не вызывает дополнительных трудностей.

При механической очистке разборные пластинчатые теплообменники разбирают и отделяют пластины от прокладок. Затем пластины чистят капроновыми или нейлоновыми щетками. Не допускается повреждение резиновых прокладок и поверхности пластин. После очистки промывают пластины водой и теплообменник собирают.

Перед пуском теплообменника необходимо провести гидравлические испытания холодной водой с помощью гидропресса. Результаты гидравлических испытаний считаются положительными, если во время их проведения не произошло падения давления, не обнаружено разрыва, перетока воды между контурами, отсутствуют признаки деформации.

1.6.3. Выбор модернизации теплообменного оборудования

Проанализировав недостатки кожухотрубчатых теплообменных аппаратов с плавающей головкой, применяемых в блоке гидроочистки каталитического риформинга, пришли к выводу о его замене на более эффективный сварной пластинчатый теплообменник. Данный вид пластинчатых теплообменников является наиболее подходящим для блока гидроочистки каталитического риформинга по условиям проведения процесса.

Кроме того, три последовательных кожухотрубчатых теплообменников с плавающей головкой можно заменить на один сварной пластинчатый теплообменник. Общая поверхность теплопередачи трех кожухотрубчатых теплообменников составляет 350. Поверхность теплопередачи выбранного пластинчатого теплообменника компании Ридан составляет 500.

Представлен ряд преимуществ сварных пластинчатых теплообменников:

1. Высокий коэффициент теплопередачи;
2. Компактность и меньший вес аппарата;
3. Экономичность и низкие трудозатраты;
4. Низкая загрязняемость;
5. Индивидуальность в подборе;
6. Простота в эксплуатации и ремонте.

2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание технологической схемы

Исходное сырье поступает на прием центробежного насоса ЦН-1,2 с выкида которого под давлением до 40 кгс/см^2 подается в тройник смешения на смешение с циркулирующим водородсодержащим газом (расход водорода от ПК-1, ПК-2, ПК-3).

Далее газосырьевая смесь проходит межтрубное пространство теплообменников Т-1 (1/1; 1/2; 1/3), где нагревается за счет горячей газопродуктовой смеси, идущей из Р-1, и поступает в конвекционную П-1.1 и радиантную П-1.2 камеры печи, и с температурой $280-320^\circ\text{C}$ поступает в реактор Р-1.

Из реактора Р-1 гидрогенизат вместе с водородсодержащим газом и газами реакции поступает под давлением до 40 кгс/см^2 в трубное пространство подогревателя Т-3, далее проходит в трубное пространство теплообменников Т-1 (1/1; 1/2; 1/3) в качестве теплоносителя. Затем газопродуктовая смесь охлаждается в воздушных холодильниках АВГ-2,3 и холодильнике Х-1/2 с температурой не выше 40°C поступает в сепаратор С-1.

В сепараторе С-1 нестабильный гидрогенизат отделяется от водородсодержащего газа. Водородсодержащий газ из С-1 поступает в сепаратор С-3, откуда забирается на прием компрессора ПК-1 (ПК-2), с выкида которого подается на тройник смешения блока предгидроочистки. Избыток ВСГ сбрасывается в общезаводскую линию.

Жидкая фаза - нестабильный гидрогенизат из С-1 направляется в трубное пространство теплообменника Т-2, где нагревается за счет горячего потока, идущего с низа К-1, и поступает на 7,9,23 тарелки отпарной колонны К-1.

В отпарной колонне К-1 при температуре низа $180 - 270^\circ\text{C}$ и давлении $6 - 13,5 \text{ кгс/см}^2$ происходит полная отпарка сероводорода и воды. Отпаренные газы и пары воды сверху К-1 с температурой $90-140^\circ\text{C}$

охлаждаются в воздушном холодильнике АВГ-1 и холодильнике-конденсаторе ХК-1) и поступает в сепаратор С-2а.

Газы из С-2а направляются в общезаводскую топливную линию.

Жидкая фаза из С-2а забирается насосом ЦН-3 (4) и в зависимости от уровня в С-2а возвращается в К-1 в качестве орошения.

Потребное количество тепла для работы колонны К-1 передается в рибойлере Т-3. Гидрогенизат снизу К-1 перетекает в подогреватель Т-3, откуда пары возвращаются в К-1, а жидкий остаток проходит через межтрубное пространство теплообменников Т-2 и поступает на приём насоса ЦН-5 и далее на блок каталитической ароматизации.

Жидкая фаза с С-3 перетекает в факельную емкость, где далее газ сбрасывается на факел, а жидкая фаза в линию некондиции [27].

2.2. Аналитический контроль производства

Таблица 2.2.5 - Аналитический контроль технологического процесса [27].

№ П/П	Наименование стадии процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма показателя	Частота контроля
1.	Широкая прямогонная бензиновая фракция	Линия приема ЦН-1	1. Фракционный состав	ГОСТ 2177	75	2 раза в сутки
			- температура начала кипения, не ниже, °С			
			- температура конца кипения, не выше, °С	ГОСТ Р 51947	0,15	1 раз в декаду
			2. Содержание серы, не более, % мас.			
			3. Октановое число			
4. Углеводородный состав, %мас.	ГОСТ Р 52714	не норм	1 раз в декаду			
5. Плотность, кг/м ³	ГОСТ 3900	не норм	2 раза в сутки			

Продолжение таблицы 2.2.5

№ П/П	Наименование стадии процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма показателя	Частота контроля
2.	Стабильный гидрогенизат	Линия приема ЦН-2	1. Фракционный состав - температура начала кипения, °С, не ниже	ГОСТ 2177	78	2 раза в сутки
			2. Массовая доля серы, не более, %	ГОСТ 13380	0,00005	1 раз в сутки
			3. Углеводородный состав, % мас.	ГОСТ Р 52714	не норм	1 раза в декаду
			4. Плотность, кг/м ³	ГОСТ 3900	694-776	3 раза в сутки
3.	Стабильный катализат	Холодил ьник Х- 13	1. Фракционный состав - температура начала кипения, °С, не ниже	ГОСТ 2177	В зависимости от класса	3 раза в сутки
			2. Октановое число, п. - по моторному методу, не менее - по исследовательскому методу, не менее	ГОСТ 511 ГОСТ 8226	85,1 95,0	3 раза в сутки 3 раза в сутки
			3. Углеводородный состав, % мас.	ГОСТ Р 52714	не норм	1 раз в декаду

Продолжение таблицы 2.2.5

№ П/П	Наименование стадии процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма показателя	Частота контроля
			4. Плотность, кг/м ³	ГОСТ 3900	694-776	3 раза в сутки
4.	Рефлюкс каталитического риформинга	На выкиде ЦН-12	1. Углеводородный состав, % мас., не более: массовая доля $\sum C_2$ массовая доля $\sum C_5$	ГОСТ 14920	2,0 7,0	1 раз в декаду
			2. Содержание сероводорода и серы меркаптановой, % мас.	ГОСТ 22985	не норм	1 раз в декаду
5.	Циркуляционный водородсодержащий газ	Сепаратор С-9	1. Объемная доля водорода, % об, не менее	ТУ 38.301-29-59-99	75	2 раза в сутки
			2. Содержание сероводорода, ppm, не более	Индикаторные трубки	1,0	1 раз в сутки
			3. Углеводородный состав, % об.	ГОСТ 14920	не норм	3 раза в неделю
			4. Плотность	ГОСТ 28656	не норм	3 раза в неделю

Продолжение таблицы 2.2.5

№ П/П	Наименование стадии процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма показателя	Частота контроля
6.	Сухой газ блока риформинга	После Е-7	1. Массовая доля компонентов, не более: содержание $\sum C_4$, % мас. содержание $\sum C_5$, % мас.	ГОСТ 14920	н/б 31,0 н/б 6,0	1 раз в декаду
			2. Содержание сероводорода, % мас	ГОСТ 22387.2	н/б 0,001	По требованию
			3. Плотность	ГОСТ 28656	не норм	1 раз в декаду
7.	Сточные воды	Сточные колодцы	1. Содержание нефтепродуктов	ПНДФ 14.1.2.116-97	500 мг/дм ³	2 раза в сутки визуально 1 раз в неделю в лаборатории

Продолжение таблицы 2.2.5

№ П/П	Наименование стадии процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма показателя	Частота контроля
			2.Содержание сернистых соединений	ПНДФ 14.1.2.109-97	н /б 30 мг/дм ³	2 раза в сутки визуально
			3.pH	ПНДФ4.1.2.3:4.121-97	7 - 8,5	1 раз в неделю в лаборатории
8.	Воздушная среда	Насосная стабилизации	1. Содержание сероводорода 2. Содержание углеводородов	Прибор УГ-2 Прибор УГ-2	10 мг/м ³ 300 мг/м ³	1 раз в сутки 1 раз в сутки
9.	Дымовые газы установки	У печей	1. Содержание СО, СО ₂	Прибор ГХ-1	Не норм	по требованию
10.	Газы регенерации	На приеме компрессоров	1. На приеме компрессоров ЦК-1 ПК-1	ГОСТ 5439-76	Не норм	При регенерации по требованию

Продолжение таблицы 2.2.5

№ П/П	Наименование стадии процесса, анализируемый продукт	Место отбора проб	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, государственный или отраслевой стандарт)	Норма показателя	Частота контроля
		ЦК-1 ПК-1	2. Содержание влаги	Влагомер на потоке	Не норм	При регенерации по требованию
11.	Азот технический	Вход на установк у	1. Содержание кислорода	инструментально	0,5	По требованию
			2. Содержание азота	инструментально	99,3	По требованию
			3. Влажность по точке росы	инструментально	Минус 40	По требованию

3. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Материальный баланс

Исходные данные Исходные данные для расчета приведены в таблице 3.1.6.

Таблица 3.1.6 - Исходные данные [27]

Годовая производительность	300000 тонн в год
Плотность бензиновой фракции	745 кг/м ³
Давление	3 МПа
Температура на входе в реактор	250 °С
Температура на выходе в реактор	320 °С
Объемная скорость подачи фракции	1,86 ч ⁻¹
Кратность циркуляции ВСГ	1230 нм ³ /м ³

Прямогонный бензин включает в себя S-содержащие вещества 0.72% (массовых). Из них: тиолы 0.432%, сульфиды 0.108%, тиоэфиры 0.108%, тиофен 0.036%, тиофан 0.036%.

Перевод производительности

Рабочие часы установки в год = 311·24=7464 ч.

$$\text{Производительность (M)} = \frac{300000 \cdot 1000}{7464} = 40192,93 \text{ кг/ч.}$$

Схема материальных потоков процесса представлена на рисунке 3.1.5.

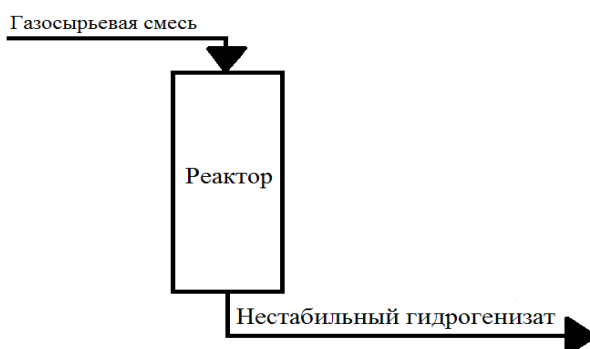


Рисунок 3.1.5 - Схема материальных потоков

Расчет материального баланса

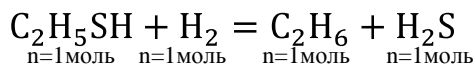
По пропорциям найдем содержание веществ:

1. Тиолы 0,432%

$$40192,93 - 100 \%$$

$$x - 0,432 \%$$

$$x = 173,633 \text{ кг/ч}$$



$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}) = \frac{173,633}{62} = 2,8 \text{ кмоль}$$

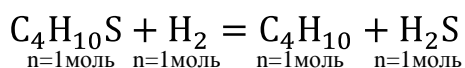
По уравнению видно, что $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})=n(\text{H}_2)=n(\text{C}_2\text{H}_6)=n(\text{H}_2\text{S})= 2,8$

кмоль

$$M(\text{H}_2)=2,8 \cdot 2 = 5,6 \text{ кг/ч}$$

$$M(\text{C}_2\text{H}_6)=2,8 \cdot 30 = 84 \text{ кг/ч}$$

$$M(\text{H}_2\text{S})=2,8 \cdot 34 = 95,2 \text{ кг/ч}$$



$$N(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}) = \frac{173,633}{90} = 1,9 \text{ кмоль}$$

По уравнению видно, что $N(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S})=N(\text{H}_2)=N(\text{C}_4\text{H}_{10})=N(\text{H}_2\text{S})= 1,9$

кмоль

$$M(\text{H}_2)=1,9 \cdot 2 = 3,8 \text{ кг/ч}$$

$$M(\text{CH}_3\text{CH}_3)=1,9 \cdot 58 = 111,9 \text{ кг/ч}$$

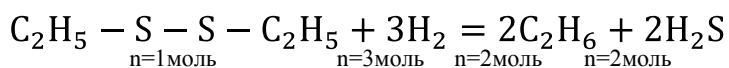
$$M(\text{H}_2\text{S})=1,9 \cdot 34 = 65,6 \text{ кг/ч}$$

2. Сульфиды 0,108%

$$40192,93 - 100\%$$

$$x - 0,108\%$$

$$x = 43,408 \text{ кг/ч}$$



$$N(\text{диэтилдисульфид}) = \frac{43,408}{122} = 0,35 \text{ кмоль}$$

По уравнению видно, что $n(\text{диэтилдисульфид}):N(\text{H}_2):N(\text{C}_2\text{H}_6):N(\text{H}_2\text{S})=$
 $= 1:3:2:2$

$$M(\text{H}_2)=1,07 \cdot 2 = 2,13 \text{ кг/ч}$$

n=1моль n=2моль n=1моль n=1моль

$$N(C_4H_8S) = \frac{14,469}{88} = 0,16 \text{ кмоль}$$

По уравнению видно, что $N(C_4H_8S):N(H_2):N(C_4H_{10}):N(H_2S)=1:2:1:1$

$$M(H_2)=0,32 \cdot 2=0,66 \text{ кг/ч}$$

$$M(C_4H_{10})=0,16 \cdot 58=9,54 \text{ кг/ч}$$

$$M(H_2S)=0,16 \cdot 34=5,59 \text{ кг/ч}$$

6. Расчет ВСГ

Содержание водорода в ВСГ по регламенту составляет не менее 75%.

$$V \text{ ВСГ} = \frac{1230}{0,75} = 922,5 \text{ л}$$

$$N(\text{ВСГ}) = \frac{922,5}{22,4} = 41,18 \text{ кмоль/ч}$$

$$M(\text{ВСГ}) = 41,18 \cdot 2 = 82,37 \text{ кг/ч}$$

$$m(H_2) = 15,45 \text{ кг/ч} \quad N H_2 = 7,73 \text{ моль/ч}$$

$$\text{Расход } H_2 \text{ из ВСГ} = 82,37 - 15,45 = 66,92$$

$$N_{\text{фракции}} = 5,86 \text{ кмоль/ч}$$

Таблица 3.1.7 - Материальный баланс

Статьи прихода	Масс. Проц.	М кг/ч	N кмоль/ч	Статьи расхода	М кг/ч	N кмоль/ч	Масс. Проц.
Этилмеркаптан	0,432	173,63	2,8	Этан	134,2	4,47	
Бутилмеркаптан	0,432	173,63	1,9	Бутан	131,4	2,23	
Тиофен	0,036	14,47	0,17	H ₂ S	212,83	6,22	
Тиофан	0,036	14,47	0,16	ВСГ	66,92	33,46	
Диэтилдисульфид	0,108	43,41	0,35				
Диэтилсульфид	0,108	43,41	0,48				
ВСГ		82,37	41,18				
=		545,39			545,39		

3.2. Тепловой баланс

1. Величины теплот образования веществ, принимающих участие в реакции:

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{фракции}) = 2,46 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_{2(\text{г})}) = 0 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}) = -84,67 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}) = -124,7 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}) = -20,15 \text{ кДж/моль}$$

2. Тепловой эффект реакции при стандартных условиях (298 К):

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{р-ции}) = \Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_6) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_4\text{H}_{10}) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{S}) + \Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2)$$

$$\Delta H_{\text{обр}}(\text{фракции}) - \Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2) = -84,67 \cdot 4,47 + (-124,7 \cdot 2,23) + (-20,15 \cdot 6,22) + 0 \cdot 33,46 - 2,46 \cdot 5,86 - 0 \cdot 41,18 = -796,29 \text{ кДж/моль} = -796291 \text{ кДж/кмоль.}$$

Реакция экзотермична, энергосодержание системы уменьшается, ΔH показывается со знаком «-».

Величина теплового эффекта при стандартных условиях, приходящаяся на $n(\text{фракции}) = 5,66 \text{ кмоль}$:

$$\Delta H_{298} = -796291 \cdot 5,86 = -4666265,3 \text{ кДж}$$

Примем, что тепловой эффект реакции при 523 К равен тепловому эффекту реакции, и составляет

$$\Delta H_{523} = -4666265,3 / 3,6 = 1296,2 \text{ кВт}$$

Температура реагентов 250 °С (523 К)

3. Расчет теплоемкостей ведем по справочным данным и по формулам для вычисления теплоемкостей с помощью табличных коэффициентов:

$$C_p = a + bT + c/T^2 \quad (\text{Неорганические соединения})$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{Органические соединения})$$

$$C_p(\text{фракции}) = 20,09 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$$

$$C_p(\text{H}_{2(\text{вход})}) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 523 + 0,502 \cdot 10^6 / 523^2 = 30,8 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$$

$$C_p(\text{фракции}) = 20,09 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$C_p(\text{H}_2(\text{вход})) = 30,8 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

4. Физическое тепло компонентов материального потока на входе в аппарат:

$$Q_{\Phi} = (n \cdot c \cdot t)/3,6$$

где 3,6 – коэффициент перевода кДж/ч в Вт

На входе в аппарат:

$$Q_{\Phi}(\text{фракции}) = 346,5 \cdot 20,09 \cdot 523 = 3640699 \text{ кДж};$$

$$Q_{\Phi}(\text{фракции}) = 378749/3,6 = 1011,3 \text{ кВт};$$

$$Q_{\Phi}(\text{H}_2) = 41,18 \cdot 30,8 \cdot 523 = 663344 \text{ кДж};$$

$$Q_{\Phi}(\text{H}_2) = 663344/3,6 = 184,2 \text{ кВт};$$

Общее количество физического тепла исходных веществ составляет 1195,5 кВт.

Предполагая, что температура в зоне реакции 593 К, находим соответствующие значения теплоемкостей продуктов:

$$C_p(\text{фракции}) = 35,09 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{H}_2(\text{выход})) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot 593 + 0,502 \cdot 10^{-6} / 593^2 = 30,6 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 4,494 + 182,26 \cdot 10^{-3} \cdot 593 - 74,86 \cdot 10^{-6} \cdot 593^2 + 10,8 \cdot 10^{-9} \cdot 593^3 = 88,5 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 4,469 + 385,38 \cdot 10^{-3} \cdot 593 - 198,88 \cdot 10^{-6} \cdot 593^2 + 39,97 \cdot 10^{-9} \cdot 593^3 = 171,4 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{H}_2\text{S}) = 29,37 + 15,40 \cdot 10^{-3} \cdot 593 + 0/593^2 = 29,38 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}$$

$$C_p(\text{фракции}) = 35,09 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$C_p(\text{H}_2(\text{выход})) = 30,6 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 88,5 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$C_p(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 171,4 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

$$C_p(\text{H}_2\text{S}) = 29,38 \text{ кДж/кмоль} \cdot \text{К};$$

Физическое тепло продуктов:

$$Q_{\Phi}(\text{фракции}) = 346,5 \cdot 35,09 \cdot 593 = 7210100,205 \text{ кДж};$$

$$Q_{\Phi}(\text{фракции}) = 7210100,205/3,6 = 2002,8 \text{ кВт};$$

$$Q_{\phi}(\text{H}_{2(\text{ВЫХОД})}) = 33,46 \cdot 30,6 \cdot 593 = 607158,5 \text{ кДж};$$

$$Q_{\phi}(\text{H}_{2(\text{ВЫХОД})}) = 607158,5 / 3,6 = 168,6 \text{ кВт};$$

$$Q_{\phi}(\text{C}_2\text{H}_6) = 4,47 \cdot 88,5 \cdot 593 = 234587,8 \text{ кДж};$$

$$Q_{\phi}(\text{C}_2\text{H}_6) = 234587,8 / 3,6 = 65,2 \text{ кВт};$$

$$Q_{\phi}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 2,23 \cdot 171,4 \cdot 593 = 226657,6 \text{ кДж};$$

$$Q_{\phi}(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 226657,6 / 3,6 = 63 \text{ кВт};$$

$$Q_{\phi}(\text{H}_2\text{S}) = 6,22 \cdot 29,38 \cdot 593 = 108367 \text{ кДж};$$

$$Q_{\phi}(\text{H}_2\text{S}) = 108367 / 3,6 = 30,1 \text{ кВт};$$

$$= 8386871,1 \text{ кДж}$$

Полученные расчетные данные представляем в виде таблицы 3.2.8.

Таблица 3.2.8 - Тепловой баланс процесса

Статьи прихода	кВт	Расход	кВт
ΣQ_{ϕ} реагентов	1195,5	ΣQ_{ϕ} продуктов	2329,7
Q_{ϕ} реакции	1296,2	Q_{ϕ} потерь	162
ИТОГО	2491,7	ИТОГО	2491,7

$$Q_{\phi} \text{ потерь} = 2491,7 - 2329,7 = 162 \text{ кВт, что составляет } 6,5\%$$

3.3. Расчёт реактора гидроочистки

Исходные данные для расчета приведены в таблице 3.3.9.

Таблица 3.3.9 - Исходные данные

№	Наименование	Параметр
1	Объем реакционной зоны, м ²	35
2	Наружный радиус реактора, м	1,3
3	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,86

1. Объемную производительность определяем по формуле:

$$W = G/\rho_c$$

$$W = 40192,93 / 745 = 54 \text{ м}^3/\text{ч}$$

2. Объем катализатора в реакторе определяем по формуле:

$$V = G/\omega$$

где G- объем сырья, м³/ч;

ω - объемная скорость подачи сырья, ч⁻¹.

$$V = 54/1,86 = 29 \text{ м}^3$$

Данная величина указывается на весь поток реакторов, зная их отношение по заполняемости катализатора, которое равно 1:2:2:2, найдём реакционный объём катализатора для реактора гидроочистки:

$$V = 29 \cdot \frac{1}{7} = 4,1 \text{ м}^2$$

3. Высота цилиндрической части реактора вычисляем по формуле:

$$H_{\text{ц}} = V/(\pi \cdot r^2) = 35/(3,14 \cdot 1,3^2) = 6,52 \text{ м}$$

4. Поверхность цилиндрической части реактора вычисляем по формуле:

$$F = 2\pi \cdot R \cdot H_{\text{ц}} + 2\pi \cdot R^2 \cdot \theta$$

где R - наружный радиус реактора, м;

θ - коэффициент для стандартных днищ = 1,384.

$$F = 2 \cdot 3,14 \cdot 1,3 \cdot 6,52 + 2 \cdot 3,14 \cdot 1,3^2 \cdot 1,384 = 67,91 \text{ м}^2$$

Основные размеры реактора гидроочистки представлены в таблице 3.3.10:

Таблица 3.3.10 - Основные размеры реактора Р-1

№	Наименование	Параметр
1	Диаметр внешний, мм	2600
2	Диаметр наружный, мм	
3	Высота, мм	6910
4	Толщина стенок, мм	132
5	Емкость, м ³	28,7

Реактор гидроочистки является адиабатическим, с неподвижным слоем катализатора. Аксиальный ввод сырья (сырье поступает сверху, продукт выходит снизу). Имеет вертикальную цилиндрическую форму с эллиптическим днищем.

3.4. Сравнительные расчеты пластинчатого и кожухотрубчатых теплообменников

Поверочный расчёт трех последовательных кожухотрубчатых теплообменников с плавающей головкой

Поверхность теплообмена паспорту - 350 м²

Исходные данные:

Первый продукт ГСС:

- количество, кг/ч - 40192,93
- отн. плотность, ρ_4^{20} - 0,840
- начальная температура, °С - 55
- конечная температура, °С - 114

Второй продукт ГПС с Р-1:

- количество, кг/ч - 36643,08
- отн. плотность, ρ_4^{20} - 0,800
- начальная температура, °С - 234
- конечная температура, °С - 133

Поверочный расчет

1. Выбор конечной температуры.

Переведем температуру продуктов из °С в К

по первому потоку:

- начальная температура, 55 °С = 328 К
- конечная температура, 114 °С = 387 К

по второму потоку:

- начальная температура, 234 °С = 507 К
- конечная температура, 133 °С = 406 К

2. Поверхность нагрева теплообменника F , м², находится из уравнения теплопередачи [28]:

$$F = Q / (k \cdot \Delta t_{cp}),$$

где Q - тепловая нагрузка, Вт;

k - коэффициент теплопередачи, Вт \cdot (м²·К);

Δt_{cp} - средний температурный напор между теплоносителями, К (°С).

Таким образом, для определения F необходимо рассчитать Q , Δt_{cp} , k ;

По таблице «Энтальпия нефтяных жидкостей» [29] найдем теплосодержание теплоносителей.

Для первого потока:

$$i_{T_1}^{\text{ж}} = 108,27 \text{ кДж/кг}$$

$$i_{T_1}^{\text{ж}'} = 232,49 \text{ кДж/кг}$$

Для второго потока:

$$i_{T_2}^{\text{ж}} = 529 \text{ кДж/кг}$$

$$i_{T_2}^{\text{ж}'} = 278,26 \text{ кДж/кг}$$

Тепловая нагрузка теплообменника определяется по формуле:

$$Q = G \cdot (i_{T_1}^{\text{ж}'} - i_{T_1}^{\text{ж}})$$

$$1 \text{ кВт} = 3600 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_1 = 40192,93 \cdot (232,49 - 108,27) = 4992765,8 \text{ кДж/ч} = 1386 \text{ кВт}$$

$$Q_2 = 36643,08 \cdot (529 - 278,26) = 9187885 \text{ кДж/ч} = 2552 \text{ кВт}$$

$$3938 \text{ кВт} = 3938000 \text{ Вт}$$

Уравнение теплового баланса [30]:

$$G_1 \cdot i_{T_1}^{\text{ж}'} - q_{T_1}^{\text{ж}'} \cdot \eta = G_2 \cdot i_{T_2}^{\text{ж}'} - q_{T_2}^{\text{ж}'},$$

где η - коэффициент использования тепла, равный 1,7– 1,9

Для расчета принято значение 1,84.

Уравнение теплового баланса:

$$4992765,8 \cdot 1,84 = 9187885$$

$$9187885 = 9187885$$

3. Определяем средний температурный напор в теплообменнике. Имея в виду, что в аппарате осуществляется противоток теплоносителей (ГПС-газопродуктовой смеси; ГСС-газосырьевой смеси) по схеме:

$$\begin{array}{c}
 \text{ГПС} \\
 507 \text{ К} \longrightarrow 406 \text{ К} \\
 \text{ГСС} \\
 378 \text{ К} \longleftarrow 328 \text{ К} \\
 \Delta T_{\max} = T_1 - T_1'' = 507 - 378 = 12 \text{ К} \\
 \Delta T_{\min} = T_2 - T_2'' = 406 - 328 = 78 \text{ К} \\
 \Delta T_{\max} = 129 \text{ К}; \Delta T_{\min} = 78 \text{ К} \\
 \Delta T_{\text{cp}} = (\Delta T_{\max} + \Delta T_{\min}) / 2 = 103,5 \text{ К}
 \end{array}$$

5. Выбор теплообмена

Коэффициент теплопередачи находим по уравнению [31]:

$$K = \frac{Q}{F \cdot \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{4992765,8}{350 \cdot 103,5} = 137,80 \text{ Вт (м}^2 \cdot \text{К)}$$

Поверхность теплообмена определяется по формуле:

$$F = \frac{Q}{K \cdot t_{\text{cp}}} = \frac{4992765,8}{137,80 \cdot 103,5} = \frac{4992765,8}{14262,3} = 350 \text{ м}^2$$

Поверхность трех последовательных кожухотрубчатых теплообменника составила 350 м². По техническому паспорту общая поверхность теплообмена составляет 350 м².

Проверочный расчёт пластинчатого теплообменника компании Ридан

Поверхность теплообмена составляет 500 м²

Исходные данные к работе:

Первый продукт ГСС:

- количество, кг/ч - 40192,93
- отн. плотность, ρ_4^{20} - 0,840
- начальная температура, °С - 55
- конечная температура, °С - 125

Второй продукт ГПС с Р-1:

- количество, кг/ч - 36643,08
- отн. плотность, ρ_4^{20} - 0,800
- начальная температура, °С - 234
- конечная температура, °С - 115

Поверочный расчет

1. Выбор конечной температуры.

Переведем температуру продуктов из °С в К

по первому потоку:

- начальная температура, 55 °С = 328 К

- конечная температура, 125 °С = 398 К

по второму потоку:

- начальная температура, 234 °С = 507 К

- конечная температура, 115 °С = 388 К

2. Поверхность нагрева теплообменника F , m^2 , находится из уравнения теплопередачи [28]:

$$F = Q / (k \cdot \Delta t_{cp}),$$

Где Q - тепловая нагрузка, Вт;

k - коэффициент теплопередачи, Вт \cdot (м²·К);

Δt_{cp} - средний температурный напор между теплоносителями, К (°С).

Таким образом, для определения F необходимо рассчитать Q , Δt_{cp} , k ;

По таблице «Энтальпия нефтяных жидкостей» [29] найдем теплосодержание теплоносителей.

Для первого потока:

$$i_{T_1}^{\text{ж}} = 108,27 \text{ кДж/кг}$$

$$i_{T_1}^{\text{ж}''} = 260,70 \text{ кДж/кг}$$

Для второго потока:

$$i_{T_2}^{\text{ж}} = 529 \text{ кДж/кг}$$

$$i_{T_2}^{\text{ж}'} = 235,49 \text{ кДж/кг}$$

Тепловая нагрузка теплообменника определяется по формуле:

$$Q = G \cdot (i_{T_1}^{\text{ж}'} - i_{T_1}^{\text{ж}''})$$

$$1 \text{ кВт} = 3600 \text{ кДж/ч}$$

$$Q_1 = 40192,93 \cdot (260,70 - 108,27) = 6126608,32 \text{ кДж/ч} = 1701 \text{ кВт}$$

$$Q_2 = 36643,08 \cdot (529 - 235,49) = 10755110,41 \text{ кДж/ч} = 2987,5 \text{ кВт}$$

$$4688,5 \text{ кВт} = 4688500 \text{ Вт}$$

Уравнение теплового баланса:

$$G_1 \cdot i_{T_1'}^{\text{ж}} - q_{T_1'}^{\text{ж}} \cdot \eta = G_2 \cdot i_{T_2'}^{\text{ж}} - q_{T_2'}^{\text{ж}},$$

где η - коэффициент использования тепла, равный 1,7 - 1,9

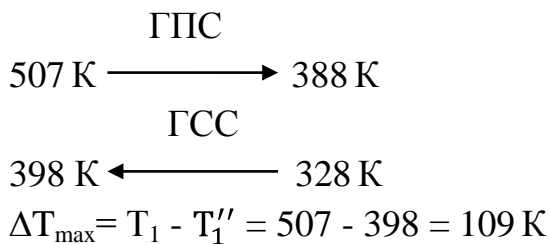
Для расчета принято значение 1,75.

Уравнение теплового баланса [30]:

$$6126608,32 \cdot 1,75 = 10755110,41$$

$$10755110,41 = 10755110,41$$

3. Определяем средний температурный напор в теплообменнике. Имея в виду, что в аппарате осуществляется противоток теплоносителей по схеме:



$$\Delta T_{\text{min}} = T_2 - T_2'' = 388 - 328 = 60 \text{ К}$$

$$\Delta T_{\text{max}} = 109 \text{ К}; \Delta T_{\text{min}} = 60 \text{ К}$$

$$\Delta T_{\text{cp}} = (\Delta T_{\text{max}} + \Delta T_{\text{min}}) / 2 = 84,5 \text{ К}$$

4. Выбор теплообмена

Коэффициент теплопередачи находим по уравнению [31]:

$$K = \frac{Q}{F \cdot \Delta t_{\text{cp}}} = \frac{6126608,32}{500 \cdot 84,5} = 145 \text{ Вт} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{К})$$

Поверхность теплообмена определяется по формуле:

$$F = \frac{Q}{K \cdot t_{\text{cp}}} = \frac{6126608,32}{145 \cdot 84,5} = \frac{6126608,32}{12253,2} = 500 \text{ м}^2$$

По поверочному расчету пластинчатого теплообменника компании Ридан поверхность теплообмена составила 500 м². Наиболее близким по характеристикам является пластинчатый аппарат таблица (3.4.11 [32]).

Таблица 3.4.11 - Характеристики пластинчатого теплообменника

№	Наименование	Параметр
1	Давление, кгс/см ²	40
2	Температура, °С	350
3	Давление гидроиспытаний, кгс/см ²	80
4	Поверхность теплообмена, м ²	500
5	Площадь одной пластины, м ²	1,25
6	Количество пластин, шт.	200
7	Масса теплообменника, кг	2764
8	Толщина пластин, мм	0,5
9	Рисунок пластин	гофра
10	Материал пластин	высоколегированная сталь SMO 254

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы процесса гидроочистки, проведен анализ источников технической и патентной информации, рассмотрены каталитические системы, применяемые в процессе гидроочистки нефтяных фракций.

Проведен анализ технологической схемы производства АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод». На основании изученного материала предложена модернизация узла гидроочистки, а именно: рекомендован модифицированный фосфором алюмокобальтмолибденовый катализатор, который имеет высокую механическую прочность, селективность и длительный срок службы.

Для обеспечения эффективного теплообмена предложена замена трех кожухотрубчатых теплообменников блока гидроочистки на более эффективный и менее металлоемкий сварной пластинчатый теплообменник.

В работе проведен расчет материального и теплового баланса, расчеты реактора гидроочистки, поверочные расчеты поверхности теплообмена кожухотрубчатых и пластинчатого теплообменников.

Предлагаемые модернизации обеспечат увеличение степени обессеривания прямогонной бензиновой фракции на установке ЛГ-35-11/300.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сулимов А.Д., Каталитический риформинг бензинов, М: Химия, 2015, - 152 с.
2. Суханов В. П., И. Т. Козлов., Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд., М., 2016, - 290 с.
3. George J. Antos, Catalytic Naphtha Reforming, 2015, - p.473.
4. Солодова, А. И. Абдулин, Е. А. Емельянычева, Каталитический риформинг, уч. пособие, Казань, 2016, - 83 с.
5. Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н., Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке, М., 2017, - 158 с.
6. Jorge Gamarra, Catalytic Reforming (Training Material), 2016, - p.14.
7. O.S.Kukrina, Y.V.Rzanova English for specific purposes oil-refining, 2013, - p.67.
8. Richard H.Nielsen, Heavy Oil Hydrotreating, California, 2015, p.127.
9. Ахметов С.А., Физико-химическая технология глубокой переработки нефти, ч.1, Уч.пос. - Уфа: УГНТУ, 2016, - 304 с.
10. Hydrotreating of oil fractions, Jorge Ancheyta, Anton Alvarez-Majmutov, Carolina Leyva, 2016, p.231.
11. Havard Devold, Oil and gas production handbook. An introduction to oil and gas production, transport, refining and petrochemical industry, 2006, p 145.
12. Авторский коллектив РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина под руководством к.т.н. Л.Н. Багдасарова, Популярная нефтепереработка, «Газпром нефть», 2017, -17 с.
13. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов, Москва: Химия, 1981. - 224 с.
14. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология Л.: Химия, 2018.- 213 с.
15. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. - М., 2016. - 455 с.

16. Н. Л. Солодова, А. И. Абдулин, Е. А. Емельянычева, Каталитический риформинг, уч. пособие, Казань, 2016, - 83 с.
17. Гидроочистка топлив: учебное пособие /Н.Л. Солодова, Н.А.Терентьева. Казань: Изд-во Казань. гос. технол. ун-та, 2017. 8-18 с.
18. Старцев А.Н. Сульфидные катализаторы гидроочистки: синтез, структура, свойства Новосибирск: Акад. Изд-во "Гео", 2017. - 206 с.
19. Н.Н. Томина, А. А. Пимерзин, И. К. Моисеев Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2015, т. LII, № 4 - 46-48 с.
20. Крылов О.В., Гетерогенный катализ, «Академкнига», 2017, - 679 с.
21. Патент 98117824/04 Россия, В01J 23/883 (2000.01), В01J 37/04 (2000.01). Катализатор гидроочистки нефтяных фракций и способ его приготовления / Голубев А.Б., Левин О.В., Вязков В.А., Маркова М.Г.; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью "Новокуйбышевский завод катализаторов" заявл.: 29.09.1998; опубл.: 10.04.2000.
22. Патент 95105673/04 Украина, В01J 37/02 (1995.01), В01J 37/08 (1995.01). Способ приготовления фосфорсодержащего алюминийкобальтмолибденового катализатора гидроочистки углеводородного сырья / Вишницкий Анатолий Борисович, Левченко Александр Леонидович; патентообладатели: Вишницкий Анатолий Борисович, Левченко Александр Леонидович; заявл.: 29.09.1998; опубл.: 10.04.2000.
23. Патент 2157827 Россия, С10G59/02. Способ каталитического риформинга прямогонных бензиновых фракций / Шакун А.Н., Федорова М.Л.; патентообладатель: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-внедренческая фирма «Катализатор»»; заявл.: 17.12.1998; опубл.: 20.10.2000.
24. Ермилов В.Г. Теплообменные аппараты и конденсационные установки, 3-е издание, переработанное. - Л.: Судостроение, 2016. - 224 с.
25. Ивановец К.Я., Лейбо А.Н. Оборудование нефтеперерабатывающих заводов и его эксплуатация. - М.: Химия, 2015. - 540 с.

26. Таранова Л.В. Теплообменные аппараты и методы их расчета, Тюмень: ТюмГНГУ, 2016. - 152 с.
27. Технологический регламент ПАО «СНПЗ», Сызрань, 2018.
28. А. Г. Сарданашвили, А. И. Львова, Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа, 2-е изд., пер. и доп.- М., Химия, 2016, -173 с.
29. Дытнерский Ю.И., Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. Под ред. М: Химия 2018,- 423с.
30. Бухмиров В.В., Ракутина Д.В., Солнышкова Ю.С., Пророкова М.В. Тепловой расчет рекуперативного теплообменного аппарата, Иваново: ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина». 2016. - 124 с.
31. Адельсон С.В. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. - Гостоптехиздат, 2017. - 345с.
32. Каталог теплообменного оборудования производственно-инжиниринговой компании «Ридан» [Электронный источник] - URL: <http://www.ridan.ru/>