

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики  
(наименование института полностью)

Кафедра Химическая технология и ресурсосбережение  
(наименование)

18.03.01 Химическая технология  
(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ  
(профиль)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему Совершенствование промышленного процесса каталитического риформинга  
бензина путём применения технологии межступенчатого разделения риформата

Обучающийся

М.В. Благова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент И.В. Цветкова

(ученая степень, ученое звание, Инициалы Фамилия)

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа изложена на 75 страницах, включает 13 рисунков, 54 таблицы, 31 источник литературы и приложение графического материала.

Прямогонный бензин, риформинг, катализаторы, параметры процесса, межступенчатое разделение, технологические расчёты, высокооктановый бензин.

Объектом исследования является установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

Цель работы – модернизация установки каталитического риформинга с получением высокооктанового бензина.

Графическая часть выполнена в виде технологических схем стандартной и усовершенствованной установки каталитического риформинга.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы каталитического риформинга, проведена сравнительная характеристика различных способов усовершенствования технологической схемы. Выбраны наиболее эффективные методы разделения продуктов, что обеспечит более устойчивую работу установки и приведёт к увеличению выхода риформата.

Проведены расчёты материального и теплового баланса установки каталитического риформинга для стандартной и усовершенствованной технологической схемы.

## **Abstract**

The title of the graduation work is «Improvement of the industrial process of catalytic reforming of gasoline by applying the technology of interstage separation of the reformat».

The final qualifying work includes 75 pages, 13 figures, 54 tables and 31 literature sources were used for conducting the graduation paper.

The key words for the paper are the following: straight-run gasoline, reforming, catalysts, process parameters, interstage separation, technological calculations, high-octane gasoline.

The object of the study is the installation of catalytic reforming AT JSC "Syzran Oil Refinery".

The purpose of the work is to modernize the catalytic reforming unit with the production of high-octane gasoline.

The graphic part is made in the form of technological diagrams of a standard and advanced catalytic reforming unit.

In the theoretical part, the physicochemical foundations of catalytic reforming are considered, as well as comparative characteristics of various ways to improve the technological scheme are carried out. The most effective methods of raw material separation have been selected, it will ensure more stable operation of the installation and lead to an increase in the output of the reformat.

The calculations of the material and thermal balance of the catalytic reforming unit for the standard and advanced technological scheme are carried out.

## Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Механизм и химизм каталитического риформинга .....	7
1.2 Катализаторы риформинга.....	11
1.3 Технология процесса каталитического риформинга.....	14
1.4 Сырьё и продукты каталитического риформинга .....	16
1.5 Описание технологической схемы каталитического риформинга .....	19
1.6 Патентный поиск.....	23
2 Расчётная часть.....	26
2.1 Расчёт первого реактора.....	26
2.1.1 Расчёт материального и теплового баланса первого реактора .....	26
2.1.2 Расчёт основных размеров первого реактора .....	40
2.2 Расчёт второго реактора.....	44
2.2.1 Расчёт материального и теплового баланса второго реактора .....	44
2.2.2 Расчёт основных размеров второго реактора .....	50
2.3 Расчёт третьего реактора.....	51
2.3.1 Расчёт материального и теплового баланса третьего реактора .....	51
2.3.2 Расчёт основных размеров третьего реактора .....	56
2.4 Модернизация установки .....	57
2.5 Расчёт третьего реактора по усовершенствованной технологической схеме.....	60
3 Аналитический контроль производства .....	68
4 Экологичность производства .....	71
Заключение .....	72
Список используемых источников.....	73
Приложение А Технологические схемы установок .....	76
Приложение Б Таблицы расчётов теплового и материального балансов для усовершенствованной установки при повышении температуры.....	78

## Введение

Риформинг – процесс переработки лёгких и тяжёлых прямогонных бензиновых фракций с целью получения бензинов, обладающих высоким октановым числом, и углеводородов ароматического ряда.

В настоящее время каталитический риформинг является превалирующим, в сравнении с другими, промышленным процессом в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях по всему миру и позволяет получать не только высокооктановый бензин и ароматические соединения, но и обеспечивает другие нефтехимические промышленные процессы водородосодержащим газом.

Так, в США на процесс каталитического риформинга приходится 34 % от всего получаемого бензина, в странах Западной Европы этот показатель достигает 52 %, а в России – 54,1 %, что отражено на рисунке 1:

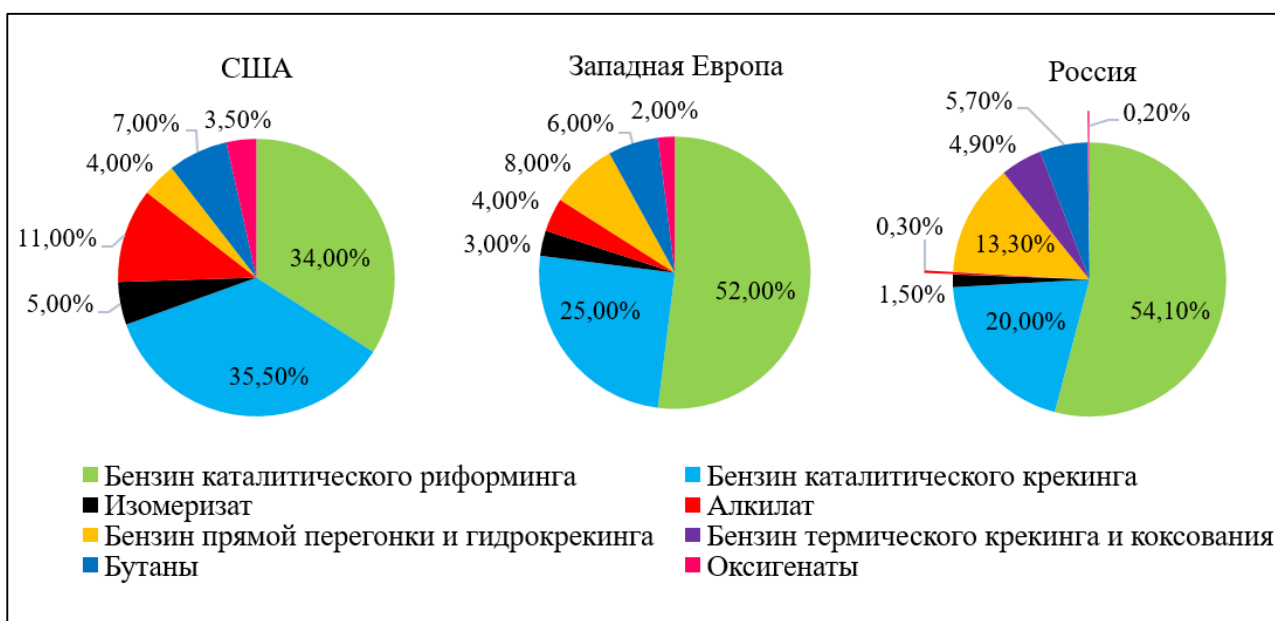


Рисунок 1 – Процентное соотношение бензинов различного происхождения в мире

Цель – модернизация установки каталитического риформинга с получением высокооктанового бензина.

Задачи:

- анализ современных тенденций развития в выбранной отрасли промышленности;
- проведение литературного и патентного поиска согласно выбранной теме;
- разработка усовершенствованной технологической схемы процесса каталитического риформинга;
- расчёт каскада реакторов для стандартной и усовершенствованной технологических схем;
- сравнительный анализ полученных данных.

В работе использованы данные установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

## 1 Теоретическая часть

### 1.1 Механизм и химизм каталитического риформинга

«Риформинг – химический процесс, в ходе которого линейные и нециклические углеводороды подвергаются ароматизации (дегидроциклизации) с последующим превращением в бензолподобные молекулы. Основной целью данного процесса является получение ксилолов, толуола, бензола и других ароматических углеводородов, а также современных высокооктановых бензинов» [1].

Существует два основных вида риформинга: термический и каталитический. В процессе термического риформинга показатели октанового числа (ОЧ) и выход бензиновых фракций ниже, чем в процессе каталитического риформинга. Разница показателей ОЧ составляет от 20 % до 27 %, разница выхода фракций – от 5 до 7 единиц соответственно. К тому же, бензин, являющийся продуктом этого процесса, отличается меньшей стабильностью. По этим причинам термический риформинг оказался менее выгодным процессом и впоследствии был полностью вытеснен.

«Каталитический риформинг – это каталитическая ароматизация (повышение содержания аренов в результате прохождения реакций образования ароматических углеводородов), относящаяся наряду с каталитической изомеризацией лёгких алканов к гидрокаталитическим процессам риформирования нефтяного сырья» [20].

По своей сути процесс каталитического риформинга не влияет на показатели и глубину переработки нефти, но при этом позволяет регулировать количество и качество получаемого продукта путём подбора условий проведения процесса, технологий, катализаторов и сырья.

Сам процесс осуществляют при давлении от 1,47 до 3,43 МПа и температуре от 480 °С до 520 °С в среде водородосодержащего газа (ВСГ). «Объёмная скорость подачи сырья составляет от 1,2 до 2,0 ч<sup>-1</sup>, кратность

циркуляции ВСТ составляет от 500 до 1500 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> сырья (соответствует мольному соотношению водород/сырьё, равному 3-8). Основные реакции протекают с поглощением большого количества тепла (эндотермические) и требуют подогрева газопродуктовой смеси после каждого реактора (всего 3-4 реактора) путём её пропускания через секцию печи. Реакция гидрокрекинга напротив является экзотермической» [3].

Далее представлены 4 основные и 2 побочные реакции процесса риформинга:

– изомеризация нормальных алканов в изоалканы показана на формуле 1: быстро протекающая экзотермическая реакция с незначительным выделением тепла и небольшим увеличением ОЧ. Сама реакция не зависит от количества атомов углерода в молекуле, а её термодинамическое равновесие зависит, в основном от температуры проведения процесса. Высокая температура способствует ускорению реакции. Реакции изомеризации протекают на кислотных центрах катализатора;



– дегидроциклизация (ароматизация) алканов, показанная на формуле 2, протекает в несколько стадий, основной из которых является дегидрирование с выделением 1 моля Н<sub>2</sub> и последующей перегруппировкой молекулы, образованием циклоалкана и последующим дегидрированием этого циклоалкана. Протекание реакции происходит на металлических и кислотных центрах катализатора. Наиболее быстро подвергаются этой реакции алканы с большей молекулярной массой, однако они же наиболее подвержены побочной реакции гидрокрекинга. Ускорению реакции способствуют высокая температура и низкое давление, но, в целом, эта скорость значительно ниже, чем скорость реакции дегидрирования циклоалкана;





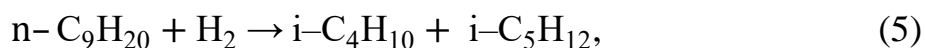
– «дегидрирование нафтенов в арены, показанное на формуле 3, протекает на металлических центрах катализатора. Это эндотермические реакции, протеканию которых способствуют высокая температура и низкое давление. Скорость этих реакций является высокой по сравнению с другими реакциями. Так как дегидрирование нафтенов обеспечивает получение высокооктановых компонентов, то интенсификация этой реакции является наиболее желательным процессом» [1];



– изомеризация пятичленных циклоалканов в производные циклогексана показана на формуле 4. Экзотермическая реакция, протекающая с относительно небольшой скоростью, возрастающей с увеличением количества атомов углерода в молекуле;



– «гидрокрекинг алканов: реакция, показанная на формуле 5, имеющая 2 стадии и протекающая как на металлических, так и на кислотных центрах катализатора. На первой стадии протекает реакция дегидрирования на металлических центрах, после чего происходит разрыв молекулы получаемого алкена на кислотном центре и гидрирование образующегося алкена с короткой цепью. Скорость реакции растёт с увеличением температуры и давления. Является нежелательной реакцией, так как за счет гидрокрекинга содержание алканов в риформате снижается, что приводит к увеличению концентрации ароматических углеводородов и снижению выхода риформата» [1];



– превращение нафтен в алканы: побочная экзотермическая реакция, показанная на формуле 6, ускоряющаяся с повышением температуры и давления.



«Октановое число – это показатель способности топлива сопротивляться искусственному сжатию до начала процесса детонации в камере сгорания двигателя». Чем выше октановое число, тем выше детонационная стойкость топлива. Для получения стабильных дебутанизированных фракций бензина из смеси выделяют фракции сухого газа ( $C_1$ - $C_2$  или  $C_1$ - $C_3$ ) и сжиженные газы ( $C_3$ - $C_4$ ). Другим не менее важным процессом является компаудирование – смешение полученной смеси с уже готовыми фракциями с целью получения товарного бензина, обладающего высоким октановым числом. Делается это по причине того, что в бензиновых фракциях, полученных каталитическим риформингом, присутствует довольно большое количество тяжёлых углеводородов ароматического ряда (от 60 % до 70 %), что делает их непригодными к эксплуатации в чистом виде.

Как было описано ранее, на процесс риформинга можно повлиять, изменяя те или иные условия протекания, например:

– давление (например, понижение давления ведёт к закоксовыванию и как следствие отравлению катализатора, повышение же наоборот, препятствует этому. В результате повышения давления наблюдается увеличение содержания газообразных продуктов и снижение –  $H_2$ );

– объёмная скорость подачи сырья (например, при увеличении расхода сырья отмечено усиление реакций изомеризации, гидрокрекинга и дегидрирования, и наоборот – снижение показателей для реакций dealкилирования и дегидроциклизации. Кроме того, замечено уменьшение нагрузки на катализатор и повышение выхода стабильного бензина с высоким октановым числом);

– температура (например, повышение температуры относительно стандартной (от 480 °С до 540 °С) приводит к увеличению выхода аренов и кокса, увеличению октанового числа и к уменьшению выхода стабильных продуктов и содержания  $H_2$  в ВСГ).

## 1.2 Катализаторы риформинга

Существует три основные группы катализаторов, основанные на их типе, а именно монометаллические, биметаллические и полиметаллические. Ранее широко использовались монометаллические катализаторы, которые приходилось часто подвергать регенерации из-за их быстрого закоксовывания, и впоследствии большой спрос обрели би- и полиметаллические катализаторы.

Используемые в настоящее время бифункциональные катализаторы состоят из матрицы, в роли которой выступает активный  $Al_2O_3$  [30], и тонко диспергированной на его поверхности чистой платины или платины с примесью рения, галлия, германия, олова или иридия, которые поддерживают её дисперсное состояние [31]. Чем тоньше слой, тем больше активность самого катализатора. В настоящее время в качестве добавки применяют только хлор в количестве от 0,4 до 2,0 % масс. На матрице, выполняющей кислотную функцию, протекают реакции изомеризации и гидрокрекинга, а поверхности платины – гидрирования и дегидрирования. Также в качестве катализаторов могут выступать цеолиты.

Диспергированная платина ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и замедляет процесс закоксовывания катализатора за счёт диссоциации адсорбированного на платине водорода, а затем распределением атомарного водорода по кислотным центрам, так как именно кислотные центры отвечают за закоксовывание катализатора. Коксогены, попадающие на поверхность катализатора, гидрируются атомарным водородом и удаляются путём десорбции. По этой причине давление водорода влияет на скорость закоксовывания катализатора, а минимальное содержание платины

определяется необходимостью удаления с поверхности катализатора коксогенов.

Наиболее популярными считаются платино-иридиевые и платиноворениевые катализаторы, так как образующиеся биметаллические сплавы препятствуют укрупнению кристаллов платины, обладают повышенной термостойкостью и активностью к диссоциации водорода и его распределению по поверхности. Из них платино-иридиевые катализаторы отличаются большей стабильностью и активностью в реакции ароматизации алканов. Помимо этого, процесс риформинга с использованием таких катализаторов можно проводить при меньшем давлении (от 1,5 до 2 МПа вместо 3 МПа). Также увеличивается процентное содержание бензина с высоким октановым числом примерно на 6 %.

«Поэтому происходят постоянные модернизация и улучшение таких катализаторов, создание новых образцов» [18].

«Так, новые катализаторы ПР-81А и ПР-81D по химическому составу (содержание платины, рения и хлора) являются аналогами ПР-51 и ПР-71, но обладают повышенной прочностью, пониженным содержанием примесей железа и оксида натрия» [18].

Полиметаллические катализаторы по сравнению с другими имеют более подходящие геометрически и более выгодные энергетически для протекания реакций структуры, и как следствие большую стабильность, активность и селективность, а также обеспечивают более высокий выход продукта. Связано это применением двух и более дополнительных металлов, служащих промоторами. Срок службы таких катализаторов составляет от 6 до 7 лет. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость [1].

Применение таких катализаторов требует соблюдения ряда условий по их эксплуатации:

- необходимо проводить глубокую предварительную гидроочистку сырья для достижения содержания в нём примесей серы 0,0001 % масс.;
- в циркулирующем газе допускается содержание влаги только от 0,002 % до 0,003 % мольн.;
- необходимо использование чистого азота N<sub>2</sub> при пуске установки на свежем и отрегенерированном катализаторе, выступающего в роли инертного газа;
- для регенерации катализатора рекомендуется использовать электролитический водород.

Далее в таблицах 1 и 2 представлены различные виды российских промышленных катализаторов и их основные характеристики:

Таблица 1 – Виды и основные характеристики российских промышленных катализаторов

Показатель	Катализатор							
	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Тип	моно-	моно-	би-	би-	поли-	поли-	поли-	поли-
Содержание, % масс.:								
Pt	0,55	0,62	0,60	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
F	0,32	–	–	–	–	–	–	–
Cl	–	0,70	0,75	1,35	1,20	1,35	1,35	1,35
Re	–	–	–	–	0,20	0,36	0,36	0,20
Число промоторов	–	–	1	1	2	2	2	2

Таблица 2 – Основные физико-химические характеристики катализатора ПР-81D

Показатель	Содержание, % масс.:			Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средняя механическая прочность, кг/мм	Насыпная плотность кг/м <sup>3</sup>	Диаметр гранул, мм
	Pt	Cl	Re				
Значение	0,3	1,0	0,3	≥ 200	≥ 1,5	≤ 800	1,6 ± 0,2

Катализатор ПР-81D применяется на установке каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

### 1.3 Технология процесса каталитического риформинга

Первые научные основы каталитического риформинга были созданы русским химиком Н. Д. Зелинским в начале 20-го века. Первые опытные установки в СССР появились в 1955 году, а производственные – в 1960-х годах.

«Эволюция процесса за последние 70 лет состояла в увеличении глубины превращения сырья, селективности ароматизации парафиновых углеводородов и стабильности работы катализаторов. Так, выход ароматических углеводородов и водорода увеличился более чем в 1,5 раза, а межрегенерационный цикл работы катализаторов в 4 раза» [18].

«Прогресс в технологии процесса выразился в снижении рабочего давления с 3,00 до 0,35 МПа за счёт разработки новых высокостабильных катализаторов и использования разновидности технологии с непрерывной регенерацией катализатора» [18].

«Мощности процесса в структуре мирового нефтеперерабатывающего комплекса составляют 11,8 % от первичной перегонки нефти, а в России – 11,3 %, то есть вся прямогонная бензиновая фракция (85-180) °С подвергается риформингу» [3].

«В настоящее время на НПЗ России эксплуатируется 51 установка риформинга суммарной мощностью около 30 млн. тонн в год, из них 45 установок по бензиновому варианту (мощность 27 млн. тонн в год) и 6 по ароматическому варианту (3 млн. тонн в год)» [18].

В зависимости от продуктов, получение которых является приоритетом, каталитический риформинг делят на два направления:

– получение высокооктановых компонентов (используется прямогонная фракция в интервале температур кипения от 85 °С до 180 °С). Данные компоненты в качестве присадок добавляют в базовые бензины с низким октановым числом. Повышение ОЧ позволяет улучшить качество исходного бензина и некоторых его свойств, в том числе увеличить КПД двигателей внутреннего сгорания без дополнительных затрат топлива, повысить

детонационную стойкость, снизить содержание в выхлопных газах различных вредных веществ и токсичных примесей, улучшить полноту сгорания топлива.

– получение индивидуальных ароматических соединений, в частности бензола [28], толуола и ксилола. Бензол получают для дальнейшего получения различных его алкильных производных. Наибольшая часть полученного бензола идёт на производство этилбензола, служащего сырьём для получения различных пластмасс и синтетического каучука. Кумол, хлорбензол или бензосульфокислота могут выступать в качестве сырья для производства фенола, используемого в синтезе капролактама (исходного сырья для получения синтетических волокон) и пластмасс. Из бензола также можно получить исходные реагенты для красителей и нитробензол. Толуол используют в качестве добавки к топливу, как растворитель в фармацевтике и в производстве тринитротолуола. Смесь изомеров ксилола используют как растворитель и для получения индивидуальных соединений.

Установки каталитического риформинга могут разделять по разным показателям:

а) способ эксплуатации катализатора:

- 1) циклический (давление от 0,9 до 2,1 МПа; температура от 500 °С до 550 °С; ОЧ от 95 до 103; межрегенерационный цикл от 5 до 40 дней, количество возможных циклов регенерации – 600 циклов).
- 2) полурегенеративный (давление от 1,3 до 3 МПа; температура от 480 °С до 530 °С; ОЧ от 94 до 100; выход продукта от 80 % масс. до 88 % масс; межрегенерационный цикл от 1 до 3 лет);
- 3) с непрерывной регенерацией катализатора (давление от 0,35 до 0,90 МПа; температура не более 550 °С; ОЧ от 102 до 104); межремонтный пробег установок не менее трёх лет.

б) характеристика слоя катализатора:

- 1) установки со стационарным слоем (регенерация проводится 1 или 2 раза в год, сопряжена с остановкой производства);

2) установки с движущимся слоем (регенерация проводится в специальном аппарате, не сопряжена с остановкой производства).

Далее в таблице 3 представлены основные параметры технологий, используемых в России в зависимости от характеристики слоя катализатора.

Таблица 3 – Основные параметры технологий риформинга, реализуемых на НПЗ РФ

Параметр	Неподвижный слой катализатора с периодической регенерацией	Движущийся слой катализатора с непрерывной регенерацией
Давление, МПа	1,2-2,0	0,35-0,7
Температура, °С	470-520	500-550
Мольное соотношение водород/сырьё	5-8	2-5
Октановое число риформата, ИМ	95-98	100-106
Межрегенерационный цикл работы	1-2 года	От 5 сут. до 1 мес
Срок службы катализатора, лет	до 10	6-8

Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод» имеет неподвижный слой катализатора.

#### 1.4 Сырьё и продукты каталитического риформинга

В большинстве случаев в качестве сырья используют либо бензины прямой разгонки нормального и разветвлённого строения, либо специально подготовленные бензины вторичных процессов (термического крекинга, гидрокрекинга, гидроочистки, коксования и других) [27]. «Основными характеристиками, определяющими качество сырья, являются фракционный и углеводородный состав, а также остаточное содержание примесей. Чем более разветвленное строение имеют компоненты используемого сырья, тем большее октановое число (ОЧ) имеет целевой продукт. В сырье процесса риформинга присутствуют алканы, циклоалканы и арены, а также следы непредельных углеводородов. Соотношение этих углеводородов зависит от



качества исходной нефти. Тем не менее, в большинстве случаев углеводородный состав характеризуется следующими интервалами:

- алканы составляют (45-65) % масс.; циклоалканы – (25-45) % масс.;
- арены – (5-15) % масс.; непредельные углеводороды – не более 0,5 % масс..

Для производства компонента автобензина в качестве сырья используют фракции (85-180) °С или (105-180) °С, а для производства ароматических углеводородов используют узкие фракции, пределы выкипания которых определяются температурой кипения углеводородов. Фракции (62-85) °С, (85-105) °С и (105-140) °С превращаются соответственно в бензол, толуол и ксилолы» [3].

«Остаточное содержание примесей в сырье также имеет большое значение. Такие примеси, как сера, азот и некоторые элементы (медь, свинец, мышьяк), являются каталитическими ядами. Для предотвращения отравления катализатора прибегают к ограничению содержания серных и азотных примесей (не более (0,00005-0,0010) % и не более 0,0001 % соответственно в зависимости от выбранного катализатора) в сырье» [3].

Процесс каталитического риформинга позволяет получить множество различных продуктов, которые делят на три основные группы:

- а) высокоароматические дистилляты, используемые в качестве высокооктановых компонентов бензинов (на базе прямогонной фракции (80-180) °С).
- б) арены (углеводороды ароматического ряда) [29], являющиеся сырьём для нефтехимической и химической промышленности:
  - 1) на базе фракции (60-85) °С для выделения бензола;
  - 2) на базе фракции (85-105) °С для выделения толуола;
  - 3) на базе фракции (105-140) °С для выделения ксилола.
- в) водосодержащий газ (ВСГ) для процессов гидрокрекинга, изомеризации, гидроочистки и прочих.

Процесс каталитического риформинга также существенно влияет на изменение группового состава сырья, что отражено в таблице 4:

Таблица 4 – Пример изменения группового химического состава бензинового сырья при проведении процесса каталитического риформинга

Углеводороды	Сырьё, % об.	Продукты, % об.
Парафиновые	50	35
Нафтеновые	40	10
Ароматические	10	55

Групповой состав, в свою очередь, может изменяться по-разному и влиять на материальный баланс процесса в зависимости от типа слоя катализатора на установке, что отражено в таблице 5:

Таблица 5 – Влияние типа слоя катализатора на материальный баланс процесса

Тип слоя катализатора	Поступило	% масс	Получено	% масс.
Неподвижный	Сырьё (85-180) °С	100	Углеводородный газ	4,5
			Газ стабилизации	7,4
			Катализат	82,3
			ВСГ	5,8
Подвижный	Сырьё (85-180) °С	100	Углеводородный газ	5,1
			Газ стабилизации	3,4
			Катализат	88,0
			ВСГ (в том числе H <sub>2</sub> )	3,5 (3,1)

Получаемый в процессе каталитического риформинга ВСГ значительно дешевле специально получаемого водорода, поэтому его используют в других процессах нефтепереработки, таких, как гидроочистка и гидрокрекинг. Предварительная гидроочистка сырья риформинга от примесей направлена на увеличение срока жизни катализатора и его активности и эффективности.

Также увеличение содержания ВСГ в реакционной среде позволяет ускорить реакции ароматизации и изомеризации алканов и дегидрирования нафтенов, которые выход и качество целевого продукта.

## 1.5 Описание технологической схемы каталитического риформинга

На рисунке 2 представлена «принципиальная технологическая схема установки риформинга с неподвижным слоем катализатора, включающая в себя 4 блока» [17]:

- блок гидроочистки сырья (бензиновых фракций);
- нагревательно-реакторный блок;
- блок сепарации продуктовой смеси;
- блок стабилизации риформата.

Подаваемый насосом (Н.1) прямогонный бензин (85-180) °С смешивается с циркулирующим потоком ВСГ, подающимся из компрессора (К.1), и поступает в блок гидроочистки. Бензин проходит межтрубное пространство теплообменника (Т.1) и подогревается теплом газопродуктовой смеси из реактора гидроочистки, подаётся в трубчатую печь (П.1), нагревается до (290-350) °С и поступает в реактор гидроочистки (РГ). В реакторе в присутствии  $H_2$  и под давлением около 40 кгс/м<sup>2</sup> происходит очистка. После прохождения реактора и очистки от сернистых и азотистых примесей, а также влаги, сырьё вновь проходит через теплообменники (Т.1) и (Т.2) для отдачи тепла вновь поступающему бензину. После этого сырьё поступает в холодильник (Х.1), где охлаждается и конденсируется, а оттуда переходит в сепаратор высокого давления (С.1) с температурой около 45 °С, где ВСГ отделяется от катализата. ВСГ уходит на доочистку в секцию очистки газа (СО) и вновь поступает в компрессор (К.1). На этом этапе часть ВСГ выводится в виде отдувок. «Гидроочищенный катализат насосом (Н.2) проходит через теплообменник (Н.3), нагревается до (200-220) °С и подаётся в ректификационную колонну (РК.1). Очищается от воды, сероводорода и углеводородных газов. Примеси, выходящие через верх колонны, подаются на доочистку, конденсируются в холодильнике (Х.2), проходят сепарационную ёмкость (СЕ.1), насосом (Н.4) подаются в секцию очистки (СО) и выводятся из системы» [25].

Стабилизированный в колонне (РК.1) гидроочищенный бензин выходит через низ колонны с температурой 100 °С и насосом (Н.3) подаётся в теплообменник на отдачу тепла (Т.3). Далее он смешивается с циркулирующим ВСГ из компрессора (К.1) поступает в теплообменник (Т.4) где нагревается до 395 °С и подаётся в первую секцию трубчатой печи (П.2). Кратность циркуляции ВСГ поддерживается на уровне (6-10) моль/моль сырья ((900-1500) м<sup>3</sup> ВСГ на 1 м<sup>3</sup> сырья). Такая большая кратность нужна для того, чтобы поддерживать в системе высокое парциальное давление водорода и тем самым подавлять побочные реакции.

Далее бензин нагревается в первой секции печи (П.2) до температуры 510 °С, затем сверху подаётся в первый по ходу движения реактор риформинга (Р.1), в котором находится стационарный слой катализатора. При контакте бензина с катализатором часть его подвергается превращению, но из-за эндотермичности реакции температура получаемого в первом реакторе сырья снижается до (470-480) °С. Поэтому пары продуктов риформинга и сырья выводятся из реактора снизу, нагреваются во второй секции печи (П.2) до температуры 510 °С и также сверху подаются в следующий реактор (Р.2). Пары продуктов и сырья на выходе из реактора (Р.2) также имеют пониженную температуру, поэтому они вновь нагреваются в третьей секции печи (П.2) и поступают в третий по счёту реактор (Р.3).

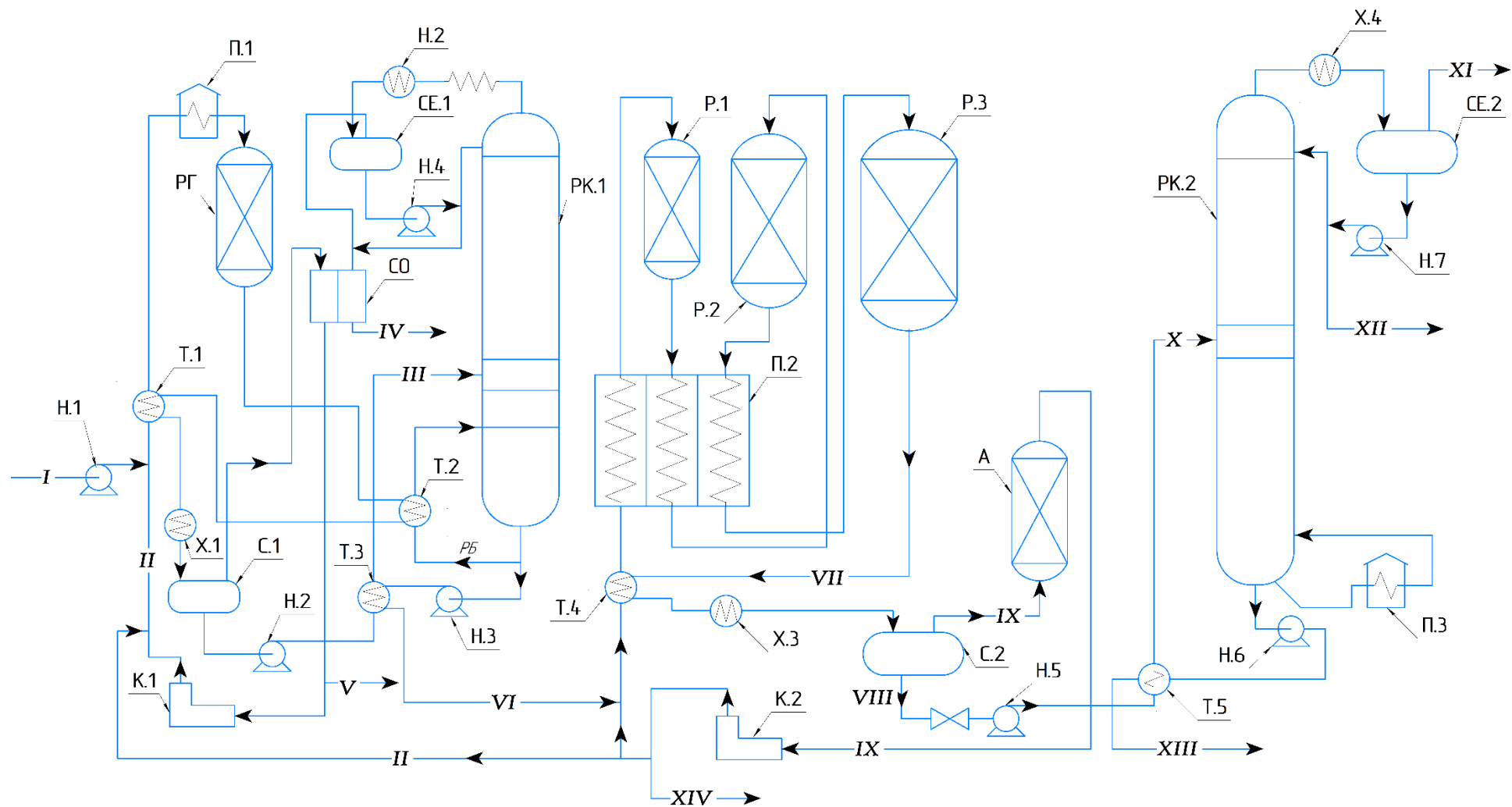
С целью обеспечения равной конверсии по всем трём реакторам и уменьшения степени отравления катализатора все они загружаются катализатором в соотношении 1:2:4. По мере закоксовывания катализатора приходится постепенно увеличивать температуру, чтобы поддерживать конверсию на прежнем уровне. Давление на выходе из реакторов поддерживается в диапазоне от 18 до 28 кгс/см<sup>2</sup>. Выходящая из блока риформинга газопродуктовая смесь содержит в своём составе, главным образом: парафиновые нормального строения, нафтеновые, циклопентановые и циклогексановые углеводороды и ароматические производные бензола.

Газопродуктовая смесь из реактора (Р.3) проходит через теплообменник (Т.4) и холодильник (Х.3), где охлаждается и затем поступают на разделение в сепаратор (С.2). Сверху сепаратора выводится ВСГ, который далее проходит через абсорбер (А) и переходит в компрессор (К.2). Из компрессора избыточная часть ВСГ выводится как товар, а циркулирующая часть возвращается на очистку и смешение с бензином. Из сепаратора (С.2) ещё нестабильный катализат насосом (Н.5) подаётся в теплообменник (Т.5) и нагревается до 100-150°C, а затем поступает в ректификационную колонну (РК.2), сверху которой выводятся пары, а снизу – риформат. Из катализата отгоняются алканы ряда  $C_1-C_4$  и  $H_2$ .

«Пары охлаждаются в холодильнике (Х.4), стекают в сепарационную ёмкость (СЕ.2), из верха ёмкости выводятся углеводородные газы ( $C_1-C_3$ ), из низа – головная фракция риформинга ( $C_3-C_4$ ), часть которой выводится из системы, а остальное – возвращается в колонну на орошение» [25].

«Часть выходящего из низа колонны (РК.2) риформата проходит через трубчатую печь (П.3), где подогрывается, и возвращается в колонну (РК.2) для поддержания температуры низа колонны. Основная же часть продукта насосом (Н.6) подаётся в теплообменник (Т.5) и выводится в виде стабильного высокооктанового бензина» [25].

Чертёж технологической схемы представлен в приложении А.



Аппараты: П.1-3 – трёхсекционная трубчатая печь; РГ – реактор гидроочистки; СЕ.1-2 – сепарационная ёмкость; РК.1-2 – ректификационная колонна; Р.1-3 – реактор риформинга; Х.1-4 – холодильник; СО – секция очистки газа; Н.1-7 – насос; С.1-2 – сепаратор высокого давления; Т.1-5 – теплообменник; К.1-2 – компрессор; А – абсорбер.

Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном слое катализатора [25]

## 1.6 Патентный поиск

Для определения технического уровня разрабатываемой выпускной работы проведен патентный поиск глубиной 20 лет, предметом которого явилось модернизация процесса каталитического риформинга.

Исследуемая тема индексируется согласно международной патентной классификации (МПК) по следующим классам:

- C10G 35/00 – Риформинг бензинолигроиновых фракций;
- C10G 35/04 – Каталитический риформинг;
- C10G 59/00 – Обработка бензино-лигроиновых фракций только путём двух или более процессов риформинга или путём по крайней мере одного процесса риформинга и по крайней мере одного процесса, не изменяющего существенно интервал кипения бензино-лигроиновой фракции;
- C10G 59/02 – Обработка бензино-лигроиновых фракций только путём двух или более процессов риформинга или путём по крайней мере одного процесса риформинга и по крайней мере одного процесса, не изменяющего существенно интервал кипения бензино-лигроиновой фракции только из нескольких последовательных ступеней;
- C10G 59/06 – Обработка бензино-лигроиновых фракций только путём двух или более процессов риформинга или путём по крайней мере одного процесса риформинга и по крайней мере одного процесса, не изменяющего существенно интервал кипения бензино-лигроиновой фракции только из нескольких только из нескольких параллельных ступеней.

Найденная патентная документация представлена в таблице 6:

Таблица 6 – Патентная документация

Объект исследования	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Автор, заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения, цель и сущность изобретения.
Модернизация процесса каталитического риформинга	РФ, патент №2553992, МПК: C10G 61/02 C10G 59/02 C10G 35/04 C07C 4/00	Веджерер Д.А., Ванден Буше К.М., Мозер М.Д. ЮОП ЛЛК США 2013145371/04 09.03.2012 20.06.2015	«Способ увеличения объёма производства ароматических соединений» «Сущность: пропускают исходный углеводородный поток в узел разделения, формируя таким образом лёгкий технологический поток, содержащий C <sub>7</sub> -углеводороды и имеющий пониженную концентрацию эндотермичных углеводородных компонентов, и тяжёлый технологический поток, содержащий C <sub>8+</sub> -углеводороды, а также C <sub>6</sub> и C <sub>7</sub> -нафтены и имеющий повышенную концентрацию эндотермичных компонентов; пропускают лёгкий технологический поток в первый реактор, при этом первый реактор имеет первую рабочую температуру более 540 °С; пропускают тяжёлый технологический поток во второй реактор, формируя таким образом выходной поток второго реактора, при этом второй реактор имеет вторую рабочую температуру, причём первая рабочая температура выше второй рабочей температуры; пропускают выходной поток второго реактора в первый реактор, формируя таким образом выходной поток первого реактора; пропускают выходной поток первого реактора в узел отделения ароматических соединений, формируя таким образом поток ароматических продуктов и поток рафината. При этом первый реактор и второй реактор содержит один и тот же катализатор, который содержит благородный металл VIII группы на носителе, и первый реактор и второй реактор работают при давлении ниже 580 кПа (абс). Использование настоящего изобретения позволяет увеличить количество получаемого бензола и толуола» [23].
	РФ, патент №2295557, МПК: C10G 59/06	Нискенс М.Ж.П.К. Ден Оттер Г.Я. Shell International Research Maatschappij B.V. Нидерланды 2004130866 /04 20.03.2002 20.03.2007	«Способ каталитического риформинга углеводородного сырья» «Сущность: осуществление реформинга, по меньшей мере, 5 % объёма и не более 50 % объёма сырья на первой установке риформинга, включающей неподвижный слой частиц катализатора; направление отходящего потока с первой установки риформинга к зоне разделения, включающей сепаратор и стабилизационную колонну, для получения обогащённого водородом газообразного потока, потока углеводородов C <sub>4</sub> <sup>-</sup> и первого продукта риформинга; проведение риформинга оставшейся части сырья и, по крайней мере, части первого продукта риформинга на второй установке риформинга, включающей одну или более последовательно соединённых зон реакции, в каждой из которых находится подвижный слой катализатора и которые работают в режиме непрерывной регенерации катализатора; направление отходящего потока со второй установки риформинга к зоне разделения, включающей сепаратор и стабилизационную колонну, для получения обогащённого водородом газообразного потока, потока углеводородов C <sub>4</sub> <sup>-</sup> и второго продукта риформинга. Технический результат: повышение производительности процесса получения высокооктанового бензина» [22].



Продолжение таблицы 6

Объект исследования	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Автор, заявитель (патентообладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения, цель и сущность изобретения.
Модернизация процесса каталитического риформинга	РФ, патент №2564528, МПК: C10G 59/02 C10G 35/04 C10G 45/68	Гайда Г. Дж. Веджерер Д.А., Ванден Буше К.М., Мозер М.Д. ЮОП ЛЛК США 2014128875/04 15.12.2011 10.10.2015	«Способ риформинга углеводородного потока» Изобретение относится к способу риформинга углеводородного потока, включающему его разделение на легкий углеводородный поток и более тяжелый поток с относительно высокой концентрацией нафтенов. Тяжелый поток подвергают риформингу для превращения нафтенов в ароматические соединения, а образовавшийся поток продуктов дополнительно подвергают риформингу вместе с легким углеводородным потоком для повышения выходов ароматических соединений. Катализатор пропускают через реакторы последовательно. Технический результат – повышение выходов ароматических соединений [24].
	РФ, патент №2280062, МПК: C10G 35/04 C10G 59/02	Кондрашев Д.О. Ахметов А.Ф. ГОУ ВПО «Уфимский ГНТУ» 2005101164/04 20.07.2006	«Способ получения высокооктанового бензина» «Сущность: прямогонную гидроочищенную бензиновую фракцию подвергают каталитическому риформингу. Бензиновую часть реакционной смеси перед подачей в последний реактор разделяют на головную, среднюю и остаточную фракции, выкипающие в интервале НК-(85-95) °С, (85-95)-(150-155) °С и (150-155) °С-КК соответственно. Среднюю фракцию контактируют с алюмоплатиновым катализатором в последнем реакторе и смешивают головную и остаточную фракции с продуктом последнего реактора. Результат: повышение выхода целевого продукта» [21].

Вывод: проведённый анализ современных тенденций развития отрасли по литературным и патентным источникам позволяет сделать вывод о том, что наиболее актуальными направлениями в развитии риформинга являются различные совершенствования технологических схем и создание новых, более активных и устойчивых катализаторов с целью увеличения селективности и производительности процесса. Различные предложения направлены на получение большего количества высокооктанового бензина, либо ароматических соединений, в зависимости от направленности производства.

## 2 Расчётная часть

### 2.1 Расчёт первого реактора

#### 2.1.1 Расчёт материального и теплового баланса первого реактора

Далее приведён расчёт материального и теплового баланса первого реактора установки каталитического риформинга [19] для повышения октанового числа смеси бензиновых фракций (70-140) °С и (140-180) °С на базе установки ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод». На рисунке 3 представлена схема материальных потоков процесса:



Рисунок 3 – Схема материальных потоков

Исходные данные для расчёта представлены ниже и в таблицах 7 и 8:

- $\Pi$  – производительность установки по сырью, равная 600 тыс. тонн/год;
- $v_0$  – объёмная скорость подачи сырья, равная  $1,5 \text{ ч}^{-1}$ ;
- $T_{\text{вход}}$  – температура на входе в реактор, равная 783 К;
- $T$  – температура в реакторе, равная 773 К;
- $T_{\text{выход}}$  – температура на выходе из реактора, равная 763 К;
- $n_{\text{г}}$  – кратность циркуляции водородсодержащего газа к сырью, равная  $1000 \text{ м}^3/\text{м}^3$  при нормальных условиях (0 °С; 0,1 МПа);
- $p$  – давление в системе, равное 2 МПа ( $2 \cdot 10^6 \text{ Па}$ );
- $\rho_{\text{с}}$  – относительная плотность сырья, равная  $735,92 \text{ кг}/\text{м}^3$ ;
- $\rho_{\text{к}}$  – насыпная плотность катализатора, равная  $800 \text{ кг}/\text{м}^3$ .

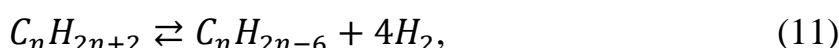
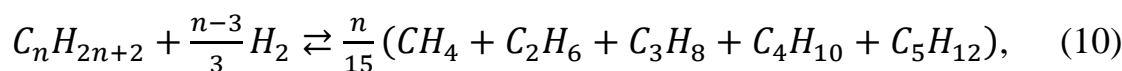
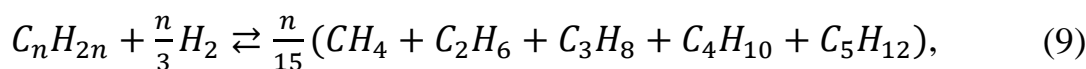
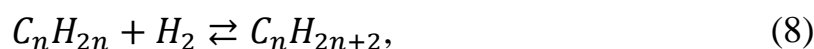
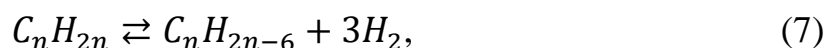
Таблица 7 – Характеристики и групповой состав исходного сырья [3]

Относительная плотность, $\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	Фракционный состав, К			Углеводородный состав, масс. %		
	н.к.	50 %	к.к.	Парафиновые (П)	Нафthenовые (Н)	Ароматические (А)
735,92	343	393	453	60	29	11

Таблица 8 – Характеристики, качественный и количественный состав циркулирующего газа (ЦГ)

Компоненты	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
Мольная доля, $y_{Gi}$	86,00	4,00	5,00	3,00	1,00	1,00
Молекулярная масса $M_{Gi}$ , кг/кмоль	2,02	16,04	30,07	44,01	58,12	72,15

Запишем основные реакции (7)-(12), протекающие в реакторах риформинга и кинетические дифференциальные уравнения этих реакций (13)-(18):



где  $n$  – углеводородное число.

$$-\frac{dN_{Hi}}{dv_{Ri}} = k_1 \cdot p_{Hi} - \frac{k_1}{k_{p1}} \cdot p_{Ai} \cdot p_{iH_2}^3, \quad (13)$$

$$-\frac{dN_{Hi}}{dv_{Ri}} = k_2 \cdot p_{Hi} \cdot p_{iH_2} - \frac{k_2}{k_{p2}} \cdot p_{Pi}, \quad (14)$$

$$-\frac{dN_{Hi}}{dv_{Ri}} = k_3 \cdot \frac{p_{Hi}}{p}, \quad (15)$$

$$-\frac{dN_{Pi}}{dv_{Ri}} = k_4 \cdot \frac{p_{Pi}}{p}, \quad (16)$$

$$-\frac{dN_{Pi}}{dv_{Ri}} = k_5 \cdot p_{Pi} - \frac{k_5}{k_{p5}} \cdot p_{Ai} \cdot p_{iH_2}^4, \quad (17)$$

$$-\frac{dN_{\Pi i}}{dv_{Ri}} = k_6 \cdot \frac{p_{\Pi i}}{p_{iH_2}}. \quad (18)$$

где  $N_{Hi}$ ,  $N_{\Pi i}$  – доля нафтенных и парафиновых в питании, подвергнутых превращению, кмоль/кмоль;

$v_{Ri}$  – величина, обратная объёмной скорости питания, кг катализатора/(кмоль/ч) сырья;

$k_1$  – константа скорости реакции (7), кмоль/(ч·Па·кг катализатора);

$p_{Hi}, p_{Ai}, p_{iH_2}, p_{\Pi i}$  – парциальные давления нафтенных, ароматических и парафиновых углеводородов и  $H_2$ , Па;

$k_{p1}$  – константа химического равновесия, Па<sup>3</sup>;

$k_2$  – константа скорости реакции (8), кмоль/(ч·Па<sup>2</sup>·кг катализатора);

$k_{p2}$  – константа химического равновесия, Па<sup>-1</sup>;

$k_3, k_4, k_6$  – константы скорости реакции (9), (10) и (12), кмоль/(ч·кг катализатора);

$k_5$  – константа скорости реакции (11), кмоль/(ч·Па·кг катализатора);

$k_{p5}$  – константа химического равновесия, равная  $8,79 \cdot 10^6$  Па<sup>4</sup>.

Уравнения (19) и (20) для констант химического равновесия [19]:

$$k_{p1} = 9,81^3 \cdot 10^{12} \cdot e^{46,15 - \frac{25600}{T_{\text{ВХОД}}}}, \quad (19)$$

$$k_{p2} = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{4450}{T_{\text{ВХОД}}} - 7,12}. \quad (20)$$

Рассчитаем среднюю молекулярную массу сырья и молекулярные массы компонентов по формулам (21)-(25):

$$M_c = 0,4 \cdot T_{50} - 45, \quad (21)$$

$$M_c = \frac{1}{\frac{y_a}{14n-6} + \frac{y_H}{14n} + \frac{y_{\Pi}}{14n+2}}, \quad (22)$$

$$M_{ai} = 14n - 6, \quad (23)$$

$$M_{Hi} = 14n, \quad (24)$$

$$M_{\Pi i} = 14n + 2. \quad (25)$$

где  $M_c$ ,  $M_{ai}$ ,  $M_{ni}$ ,  $M_{pi}$  – средние молекулярные массы сырья и углеводов, кг/кмоль;

$U_a$ ,  $U_n$ ,  $U_p$  – содержание аренов, нафтенов и парафинов в питании, масс. доли.

$$M_c = 0,4 \cdot 393 - 45 = 112,2 \text{ кг/кмоль.}$$

Пересчитаем производительность установки на кг/ч по формуле (26):

$$G_c = \frac{P \cdot 1000}{x \cdot \tau}, \quad (26)$$

где  $G_c$  – производительность установки, кг/ч;

$P$  – производительность установки, равная 100 тыс. тонн в год;

$x$  – 335 рабочих дней в году;

$\tau$  – 24 часа в сутках.

$$G_c = \frac{600000 \cdot 1000}{335 \cdot 24} = 74627 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитаем количество сырья по формуле (27):

$$n_{c1} = G_c / M_c, \quad (27)$$

где  $n_{c1}$  – количество сырья, кмоль/ч.

$$n_{c1} = 74627 / 112,2 = 665,125 \text{ кмоль/ч.}$$

Расчётные данные по количеству и составу сырья представлены в таблице 9:

Таблица 9 – Расчётные данные по количеству и составу сырья

Компоненты	Молекулярная масса, $M_{i1}$ , кг/кмоль	Содержание в сырье		Количество, $n_{ci1} = n_{c1} \cdot y'_{i1}$ , кмоль/ч
		Массовая доля, $y_{i1}$	Мольная доля, $y'_{i1} = \frac{y_{i1} \cdot M_c}{M_{i1}}$	
П	113,72	0,60	0,59	392,424
Н	111,72	0,29	0,29	192,886
А	105,72	0,11	0,12	79,815
Итого:	–	1,00	1,00	665,125

Рассчитаем количество ЦГ и его компонентов по формуле (28) и представим расчётные данные в таблице 10:

$$n'_Г = \frac{G_c \cdot n_Г}{\rho_c \cdot 22,4}, \quad (28)$$

где  $n'_Г$  – количество ЦГ, кмоль/ч.

$$n'_Г = \frac{74627 \cdot 1000}{735,92 \cdot 22,4} = 4527,072 \text{ кмоль/ч.}$$

Таблица 10 – Количество ЦГ и его компонентов

Компонент	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Итого:
Мольная доля, $y'_{i1}$	0,86	0,04	0,05	0,03	0,01	0,01	1,00
Молекулярная масса, $M_{Гi}$	2,02	16,04	30,07	44,01	58,12	72,15	–
$y'_{Гi1} \cdot M_{Гi}$	1,73	0,64	1,50	1,32	0,58	0,72	$M_{Г1} \approx 6,50$
Количество, $n_{Гi1} = n'_Г \cdot y'_{Гi1}$	3893,282	181,083	226,353	22,635	45,271	45,271	4527,072

Далее составляем таблицу 11 качественного и количественного состава газосырьевой смеси и парциальных давлений её компонентов на входе в первый реактор:

Таблица 11 – Качественный и количественный состав газосырьевой смеси и парциальные давления её компонентов на входе в первый реактор

Компонент	П	Н	А	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	Итого:
$n_{ci1}$ ,	392,424	192,886	79,815	3893,282	181,0830	226,353	135,812	45,271	45,271	5192,197
$y'_{ci1}$	0,0756	0,0371	0,0154	0,7498	0,0349	0,0436	0,0262	0,0087	0,0087	1,0000
$p_{i1} = p \cdot y'_{ci1} \cdot 10^6$ , Па	0,1512	0,0742	0,0308	1,4996	0,0698	0,0872	0,0524	0,0174	0,0174	2,0000

Найдём количество катализатора, необходимое для проведения процесса по формуле (29) и с учётом распределения катализатор между тремя реакторами, равного 1:2:4, составим таблицу распределения 12:

$$G_K = \frac{\rho_K \cdot G_c}{\rho_c \cdot v_0}, \quad (29)$$

где  $G_K$  – общее количество катализатора в расчёте на все 3 реактора, необходимое для проведения процесса, кг.

$$G_K = \frac{800 \cdot 74627}{735,92 \cdot 1,5} = 54083,415 \text{ кг.}$$

Таблица 12 – Распределение катализатора по реакторам

Номер реактора	Формула нахождения	Количество катализатора	
		$G_{ki}$ , кг	$V_{ki} = G_{ki} / \rho_K$ , м <sup>3</sup>
1	$G_K / 7$	7726,202	9,658
2	$G_K \cdot 2 / 7$	15452,404	19,315
3	$G_K \cdot 4 / 7$	30904,809	38,631
Итого:		54083,415	67,604

Найдём величину, обратную объёмной скорости питания для первого реактора по формуле (30):

$$v_{Ri} = G_{ki} / n_{ci}, \quad (30)$$

где  $v_{Ri}$  – величина, обратная объёмной скорости питания.

$$v_{R1} = \frac{7726,202}{665,125} = 11,616 \frac{\text{кг катализатора} \cdot \text{ч}}{\text{кмоль сырья}}$$

Зная  $T_{\text{вход}}$  и исходя из графиков, представленных на рисунках 4, 5 и 6 [19], найдём все константы скоростей и далее найдём по уравнениям (19) и (20) константы химического равновесия, а по уравнению (13) найдём долю нафтенов, подверженных ароматизации:

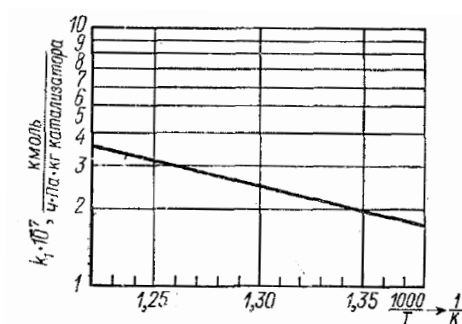


Рисунок 4 – График для определения константы  $k_1$  [19]

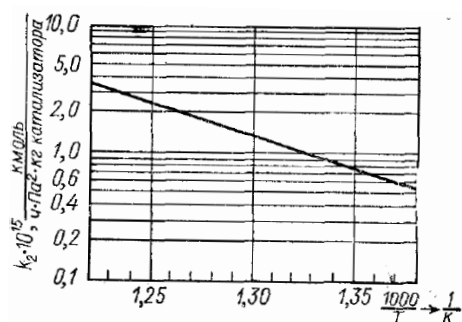


Рисунок 5 – График для определения константы  $k_2$  [19]

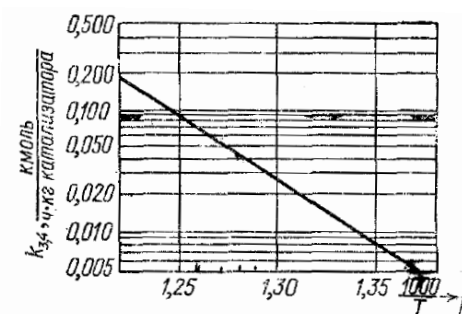


Рисунок 6 – График для определения констант  $k_3$  и  $k_4$  [19]

$$k_1 = 2,8 \cdot 10^{-7} \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{Па} \cdot \text{кг катализатора}},$$



$$k_2 = 1,8 \cdot 10^{-15} \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{Па}^2 \cdot \text{кг катализатора}},$$

$$k_3 = k_4 = 0,045 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}},$$

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

$$k_{p2} = 98,1^{-1} \cdot 10^{-3} \cdot e^{\frac{4450}{783} - 7,12} = 2,42 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1},$$

$$-\frac{dN_{H11}}{dv_{R1}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0742 \cdot 10^6 \cdot \frac{2,8 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0308 \cdot 10^6 \cdot (1,4996 \cdot 10^6)^3}{6,58 \cdot 10^{20}} = 0,0208 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{H11} = 0,0208 \cdot 11,616 = 0,2416.$$

Используя данные таблицы 9 рассчитаем количество подвергшихся ароматизации и оставшихся после неё нафтенов по формулам (31) и (32):

$$n_{H11} = n_{c1} \cdot (y'_{cH1} - N_{H11}), \quad (31)$$

$$n_{на1} = n_{cH1} - n_{H11}, \quad (32)$$

где  $n_{H11}$  – количество оставшихся после ароматизации нафтенов, кмоль/ч;

$n_{на1}$  – количество подвергшихся ароматизации нафтенов, кмоль/ч.

$$n_{H11} = 665,125 \cdot (0,2900 - 0,2416) = 32,192 \text{ кмоль/ч},$$

$$n_{на1} = 192,886 - 32,192 = 160,694 \text{ кмоль/ч}.$$

По формуле (14) найдём долю парафинов, превращённых в нафтены, по формуле (33) найдём количество нафтеновых после первых двух реакций и по формуле (34) найдём количество парафинов, превращённых в нафтены:

$$-\frac{dN_{H12}}{dv_{R1}} = 1,8 \cdot 10^{-15} \cdot 0,0742 \cdot 10^6 \cdot 1,4996 \cdot 10^6 - \frac{1,8 \cdot 10^{-15} \cdot 0,1512 \cdot 10^6}{2,42 \cdot 10^{-6}} =$$

$$= 0,0878 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$N_{H12} = 0,0878 \cdot 10^{-3} \cdot 11,616 = 0,0010,$$

$$n_{H12} = n_{c1} \cdot (y'_{CH1} - N_{H11} + N_{H12}), \quad (33)$$

$$n_{HP1} = n_{H12} - n_{H11}, \quad (34)$$

где  $n_{H12}$  – количество оставшихся после протекания первой и второй реакции нафтенов, кмоль/ч;

$n_{HP1}$  – количество парафинов, превратившихся в нафтены, кмоль/ч.

$$n_{H12} = 665,125 \cdot (0,2900 - 0,2416 + 0,0010) = 32,8572 \text{ кмоль/ч},$$

$$n_{HP1} = 32,8572 - 32,192 = 0,6652 \text{ кмоль/ч}.$$

Найдём долю нафтенов, подвергшихся гидрокрекингу по формуле (15), по формуле (35) найдём количество нафтенов после первых трёх реакций, а по формуле (36) найдём количество нафтенов, подвергшихся гидрокрекингу:

$$-\frac{dN_{H13}}{dv_{R1}} = 0,045 \cdot \frac{0,0742 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^6} = 0,00167 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{H13} = 0,00167 \cdot 11,616 = 0,0194,$$

$$n_{H13} = n_{c1} \cdot (y'_{CH1} - N_{H11} + N_{H12} - N_{H13}), \quad (35)$$

$$n_{HG1} = n_{H12} - n_{H13}, \quad (36)$$

где  $n_{H13}$  – количество оставшихся после протекания первых трёх реакций нафтенов, кмоль/ч;

$n_{HG1}$  – количество нафтенов, подвергшихся гидрокрекингу, кмоль/ч.

$$n_{H13} = 665,125 \cdot (0,2900 - 0,2416 + 0,0010 - 0,0194) = 19,9537 \text{ кмоль/ч},$$

$$n_{HG1} = 32,8572 - 19,9537 = 12,9035 \text{ кмоль/ч}.$$

Найдём долю парафинов, подвергшихся гидрокрекингу по формуле (16), по формуле (37) найдём количество парафинов после гидрокрекинга, а по формуле (38) найдём количество парафинов, подвергшихся гидрокрекингу:

$$-\frac{dN_{П1}}{dv_{R1}} = 0,045 \cdot \frac{0,1512 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^6} = 0,0034 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{П1} = 0,0034 \cdot 11,616 = 0,0395,$$

$$n_{П14} = n_{с1} \cdot (y'_{сп1} - N_{П1}), \quad (37)$$

$$n_{ПГ1} = n_{П1} - n_{П14}, \quad (38)$$

где  $n_{П14}$  – количество оставшихся после гидрокрекинга парафинов, кмоль/ч;

$n_{ПГ1}$  – количество парафинов, подвергшихся гидрокрекингу, кмоль/ч.

$$n_{П14} = 665,125 \cdot (0,5900 - 0,0395) = 366,151 \text{ кмоль/ч},$$

$$n_{ПГ1} = 392,424 - 366,151 = 26,273 \text{ кмоль/ч}.$$

Составляем материальный баланс реакций, протекающих в первом реакторе, в таблице 13 и рассчитываем количество образовавшихся углеводородных газов (УВГ) по уравнению (39):

Таблица 13 – Материальный баланс реакций, протекающих в первом реакторе

Количество прореагировавших компонентов, кмоль/ч	Количество образовавшихся продуктов, кмоль/ч
160,6940 Н	160,6940 А + 160,6940 · 3 Н <sub>2</sub>
0,6652 П	0,6652 Н + 0,6652 Н <sub>2</sub>
12,9035 Н + 12,9035 · $\frac{n}{3}$ Н <sub>2</sub>	12,9035 · $\frac{n}{15}$ УВГ
26,2730 П + 26,2730 · $\frac{n-3}{3}$ Н <sub>2</sub>	26,2730 · $\frac{n}{15}$ УВГ

$$n_{\text{УВГ}}^i = (n_{\text{нг}i} + n_{\text{пг}i}) \cdot \frac{n}{15}, \quad (39)$$

где  $n_{\text{УВГ}}^1$  – количество образовавшихся УВГ, кмоль/ч.

$$n_{\text{УВГ}}^1 = (12,9035 + 26,273) \cdot \frac{7,98}{15} = 20,84 \text{ кмоль/ч.}$$

Учитывая полученные данные из уравнений (31)-(39) и таблицы 13 составляем таблицу 14, сразу используя соответствующие числовые значения для наглядности и удобства расчёта:

Таблица 14 – Количественный и качественный состав газа, покидающего первый реактор

Компонент		Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
Сырьё	П	392,4240	$392,4240 - 0,6652 - 26,2730 = 365,4858$
	Н	192,8860	$192,8860 - 160,6940 + 0,6652 - 12,9035 = 19,9537$
	А	79,8150	$79,8150 + 160,6940 = 240,5090$
Циркулирующий газ	H <sub>2</sub>	3893,2820	$3893,2820 + 160,6940 \cdot 3 + 0,6652 - 12,9035 \cdot 7,98 / 3 - 26,2730 \cdot (7,98 - 3) / 3 = 4298,0930$
	CH <sub>4</sub>	181,0830	$181,0830 + 20,8400 = 201,9230$
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	226,3530	$226,3530 + 20,8400 = 247,1930$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	135,8120	$135,8120 + 20,8400 = 156,6520$
Циркулирующий газ	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	45,2710	$45,2710 + 20,8400 = 66,1110$
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	45,2710	$45,2710 + 20,8400 = 66,1110$
Итого:		5192,1970	5662,0315

Составляем таблицу 15 количественного и качественного состава для обогащённого ЦГ, покидающего первый реактор:

Таблица 15 – Количественный и качественный состав обогащённого ЦГ, покидающего первый реактор

Компонент	M <sub>гi</sub>	y' <sub>гi2</sub>	y' <sub>гi2</sub> ·M <sub>гi</sub>	n <sub>гi2</sub>
H <sub>2</sub>	2,02	0,8535	1,72	4298,093
CH <sub>4</sub>	16,04	0,0401	0,64	201,923
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	0,0491	1,48	247,193
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,01	0,0311	1,37	156,652
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	0,0131	0,76	66,111
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	0,0131	0,94	66,111
Итого:	–	1,0000	M <sub>г2</sub> ≈ 6,90	5036,083

Количество обогащённого ЦГ считаем по формуле (40) и составляем таблицу 16 материального баланса первого реактора:

$$G_{Гi} = \sum n_{Гi} \cdot M_{Гi}, \quad (40)$$

где  $G_{Гi}$  – количество обогащённого ЦГ на выходе из реактора, кг/ч;

$$G_{Г2} = 5036,083 \cdot 6,9 = 34749 \text{ кг/ч.}$$

Таблица 16 – Материальный баланс первого реактора

Компонент	Приход				Расход			
	$n_{ci1}$	$y'_{i1}$	$M_{i1}$	$G_{i1}$	$n_{ci2}$	$y'_{i2}$	$M_{i2}$	$G_{i2}$
П	392,4240	0,0756	113,720	44627	365,4858	0,0646	113,835	41605
Н	192,8860	0,0371	111,720	21549	19,9537	0,0035	111,835	2232
А	79,8150	0,0154	105,720	8438	240,5090	0,0425	105,835	25454
H <sub>2</sub>	3893,2820	0,7498	6,500	29426	4298,0930	0,7591	6,900	34749
УВ газы	633,7900	0,1221			737,9900	0,1303		
Итого:	5192,1970	1,0000	–	104040	5662,0315	1,0000	–	$G_{общ} = 104040$

Рассчитываем количество углеводородов (УВ) по формуле (41):

$$G_{УВи} = G_{общ} - G_{Гi}, \quad (41)$$

где  $G_{УВи}$  – количество углеводородов на выходе из реактора, кг/ч.

$$G_{УВ2} = 104040 - 34749 = 69291 \text{ кг/ч.}$$

Составляем уравнение (42) материального баланса для углеводородов и по формуле (43) рассчитываем углеводородное число. Далее рассчитываем молекулярные массы парафинов, нафтенов и аренов на выходе из первого реактора в по уравнениям (23)-(25):

$$G_{УВи} = n_{cai} \cdot (14n - 6) + n_{chni} \cdot 14n + n_{cпи} \cdot (14n + 2), \quad (42)$$

$$n = \frac{G_{УВи} + n_{cai} \cdot 6 - n_{cпи} \cdot 2}{14 \cdot (n_{cai} + n_{chni} + n_{cпи})}, \quad (43)$$

$$n = \frac{69291 + 240,5090 \cdot 6 - 365,4858 \cdot 2}{14 \cdot (240,5090 + 19,9537 + 365,4858)} = 7,9882,$$

$$M_{a2} = 14 \cdot 7,9882 - 6 = 105,835 \text{ кг/кмоль},$$

$$M_{H_2} = 14 \cdot 7,9882 = 111,835 \text{ кг/кмоль},$$

$$M_{п2} = 14 \cdot 7,9882 + 2 = 113,835 \text{ кг/кмоль}.$$

Составляем таблицу 17 для газовой смеси, покидающей первый реактор:

Таблица 17 – Состав газовой смеси и парциальные давления её компонентов на выходе из первого реактора

Компонент	$n_{ci2}$	$y'_{ci2}$	$M_{i2}$	$M_{i2} \cdot y'_{ci2}$	$y_{i2}$	$p_{i2} \cdot 10^6$
П	365,4858	0,0646	113,835	7,35	0,400	0,1292
Н	19,9537	0,0035	111,835	0,39	0,021	0,0070
А	240,5090	0,0425	105,835	4,50	0,245	0,0850
H <sub>2</sub>	4298,0930	0,7591	2,020	1,53	0,083	1,5182
СН <sub>4</sub>	201,9230	0,0357	16,040	0,57	0,031	0,0714
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	247,1930	0,0436	30,070	1,31	0,071	0,0872
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	156,6520	0,0276	44,010	1,21	0,066	0,0552
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	66,1110	0,0117	58,120	0,68	0,037	0,0234
С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub>	66,1110	0,0117	72,150	0,84	0,046	0,0234
Итого:	5662,0315	1,0000	–	18,38	1,000	2,0000

Основные реакции риформинга (7) и (8) – эндотермические. Уравнение теплового баланса в реакторе (44) имеет общий вид:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4, \quad (44)$$

где  $Q_1$  – приход тепла с сырьём и ЦГ, кДж/ч;

$Q_2$  – расход тепла на реакции риформинга, кДж/ч;

$Q_3$  – расход тепла с продуктами и ЦГ, кДж/ч;

$Q_4$  – потери тепла в окружающую среду, кДж/ч.

Составляем таблицу 18 энтальпии питающей смеси для первого реактора:

Таблица 18 – Энтальпия питающей смеси для первого реактора

Компонент	Количество, кмоль/ч $n_{ci1}$	Молекулярная масса, кг/кмоль $M_{i1}$	Содержание, мол. доли $y'_{ci1} = \frac{n_{ci1}}{\sum n_{ci1}}$	$M_i \cdot y'_{ci1}$	Содержание, масс. доли $y_{i1} = \frac{M_{i1} \cdot y'_{ci1}}{\sum M_{i1} \cdot y'_{ci1}}$	Энтальпия, кДж/кг	
						$y'_{Ti1}$	$y'_{Ti1} \cdot y_{i1}$
П	392,424	113,72	0,0756	8,60	0,42914	1626,0	697,8
Н	192,886	111,72	0,0371	4,14	0,20659	1630,0	336,7
А	79,815	105,72	0,0154	1,63	0,08134	1637,5	133,2
H <sub>2</sub>	3893,282	2,02	0,7498	1,51	0,07535	7351,0	553,9
CH <sub>4</sub>	181,083	16,04	0,0349	0,56	0,02794	1494,0	41,7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	226,353	30,07	0,0436	1,31	0,06537	1323,0	86,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	135,812	44,01	0,0262	1,15	0,05738	1294,0	74,2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	45,271	58,12	0,0087	0,51	0,02545	1283,0	32,7
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	45,271	72,15	0,0087	0,63	0,03144	1281,5	40,3
Итого:	5192,197	–	1,0000	20,04	1,00000	–	1997,0

Рассчитываем количество полученного в результате риформинга H<sub>2</sub> по формуле (45), по формуле (46) рассчитываем выход H<sub>2</sub> в расчёте на исходное сырьё и по формуле (47) рассчитываем тепловой эффект реакции:

$$G_{H_2}^i = (n_{H_2(i+1)} - n_{H_2(i)}) \cdot M_{H_2}, \quad (45)$$

где  $G_{H_2}^i$  – количество полученного в результате риформинга H<sub>2</sub> кг/ч;

$n_{H_2(i)}$  и  $n_{H_2(i+1)}$  – количество H<sub>2</sub> на входе и выходе из реактора, кмоль/ч.

$$G_{H_2}^1 = (4298,093 - 3893,282) \cdot 2,02 = 817,72 \text{ кг/ч},$$

$$b_i = \frac{G_{H_2}^i \cdot 100}{G_c}, \quad (46)$$

где  $b_i$  – выход H<sub>2</sub> в расчёте на исходное сырьё в % масс..

$$b_1 = \frac{817,72 \cdot 100\%}{74627} = 1,096 \% \text{ масс.},$$

$$q_{pi} = -335 \cdot b_i, \quad (47)$$

где  $q_{pi}$  – тепловой эффект реакции, кДж/кг;

$$q_{p1} = -335 \cdot 1,096 = -367,16 \text{ кДж/кг.}$$

Отрицательное значение теплового эффекта подтверждает эндотермичность реакции, в дальнейшем оно будет использоваться с положительным знаком. Находим  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  и  $Q_4$  по уравнениям (48)-(51):

$$Q_1 = \sum(y_{Ti}^r \cdot y_i) \cdot G_{\text{общ}}, \quad (48)$$

$$Q_1 = 1997 \cdot 104040 = 207,77 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_2 = q_{pi} \cdot G_{\text{общ}}, \quad (49)$$

$$Q_2 = 367,16 \cdot 104040 = 38,2 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_4 = 0,01 \cdot Q_1, \quad (50)$$

$$Q_4 = 0,01 \cdot 207,77 \cdot 10^6 = 2,0777 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_3 = Q_1 - Q_2 - Q_4, \quad (51)$$

$$Q_3 = 207,7700 \cdot 10^6 - 38,2000 \cdot 10^6 - 2,0777 \cdot 10^6 = 167,4923 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}.$$

Составляем таблицу 19 теплового баланса первого реактора:

Таблица 19 – Тепловой баланс первого реактора

Компонент	Приход		Компонент	Расход	
	$G_i$ , кг/ч	$Q_i \cdot 10^6$ , кДж/ч		$G_i$ , кг/ч	$Q_i \cdot 10^6$ , кДж/ч
$Q_1$	104040	207,7700	$Q_2$	–	38,2000
–	–	–	$Q_3$	104040	167,4923
–	–	–	$Q_4$	–	2,0777
Итого:	104040	207,7700	Итого:	104040	207,7700

### 2.1.2 Расчёт основных размеров первого реактора

Исходные данные:

- $d_{\text{гранул}}$  – диаметр гранул катализатора, равный 1,6 мм;
- $H_{\text{гранул}}$  – высота гранул катализатора, равная 2,5 мм.

Находим объём шара, эквивалентный объёму частицы катализатора цилиндрической формы по формуле (52), эквивалентный диаметр шара по формуле (53) и порозность слоя катализатора по формуле (54):



$$V_{\text{шара}} = \frac{\pi \cdot d_{\text{гранул}}^2 \cdot H_{\text{гранул}}}{4}, \quad (52)$$

где  $V_{\text{шара}}$  – объём шара,  $\text{м}^3$ .

$$V_{\text{шара}} = \frac{3,14 \cdot 0,0016^2 \cdot 0,0025}{4} = 5,024 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3,$$

$$d_{\text{шара}}^{\text{экв}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{\text{шара}}}{\pi}}, \quad (53)$$

где  $d_{\text{шара}}^{\text{экв}}$  – эквивалентный диаметр шара, м.

$$d_{\text{шара}}^{\text{экв}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 5,024 \cdot 10^{-9}}{3,14}} = 2,12 \cdot 10^{-3} \text{ м},$$

$$\lambda = \frac{V_{\text{шара}}}{d_{\text{шара}}^{\text{экв}^3}}, \quad (54)$$

где  $\lambda$  – порозность слоя катализатора.

$$\lambda = \frac{5,024 \cdot 10^{-9}}{(2,12 \cdot 10^{-3})^3} = 0,55.$$

Рассчитываем объём газов, проходящих через свободное сечение реактора по формуле (55):

$$v_{\text{сек } i} = \frac{G_{\text{общ}} \cdot z \cdot V_0 \cdot T \cdot p_0}{M_{\text{ср,выход } i} \cdot 3600 \cdot 273 \cdot p}, \quad (55)$$

где  $v_{\text{сек } i}$  – объём газов, проходящих через свободное сечение реактора,  $\text{м}^3/\text{с}$ ;

$z$  – коэффициент сжимаемости газа, значительно разбавленного  $\text{H}_2$ ;

$V_0$  – молярный объём идеального газа при нормальных условиях, равный 22,4 л/моль;

$p_0$  – нормальное давление, равное 0,1 МПа.

$$v_{\text{сек } 1} = \frac{104040 \cdot 1 \cdot 22,4 \cdot 773 \cdot 0,1}{18,38 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot 2} = 4,97 \text{ м}^3/\text{с}.$$

Диаметр реактора  $D_{p1}$  принимаем равным 2,0 м, диаметр сетки  $D_{c1}$  равным 0,5 м. Находим площадь кольцевого сечения между стаканами по формуле (56), высоту слоя катализатора по формуле (57) высоту сетки по формуле (58) и площадь сетки у трубы по формуле (59), скорость фильтрации газовой смеси в наиболее узком сечении у сетки трубы по формуле (60):

$$F_i = \frac{\pi \cdot ((D_{pi} - 2 \cdot 0,04 - 2 \cdot 0,02)^2 - D_{ci}^2)}{4}, \quad (56)$$

где  $F_i$  – площадь кольцевого сечения между стаканами,  $m^2$ .

$$F_1 = \frac{3,14 \cdot ((2,00 - 2 \cdot 0,04 - 2 \cdot 0,02)^2 - 0,5^2)}{4} = 2,578 m^2, \\ H_{сл.к i} = V_{ki} / F, \quad (57)$$

где,  $H_{сл.к i}$  – высота слоя катализатор, м.

$$H_{сл.к 1} = 9,658 / 2,578 = 3,75 m, \\ H_{ci} = H_{сл.к i} - 0,4, \quad (58)$$

где  $H_{ci}$  – высота сетки, м.

$$H_{c1} = 3,75 - 0,40 = 3,35 m, \\ F_{ci} = \pi \cdot D_{ci} \cdot H_{ci}, \quad (59)$$

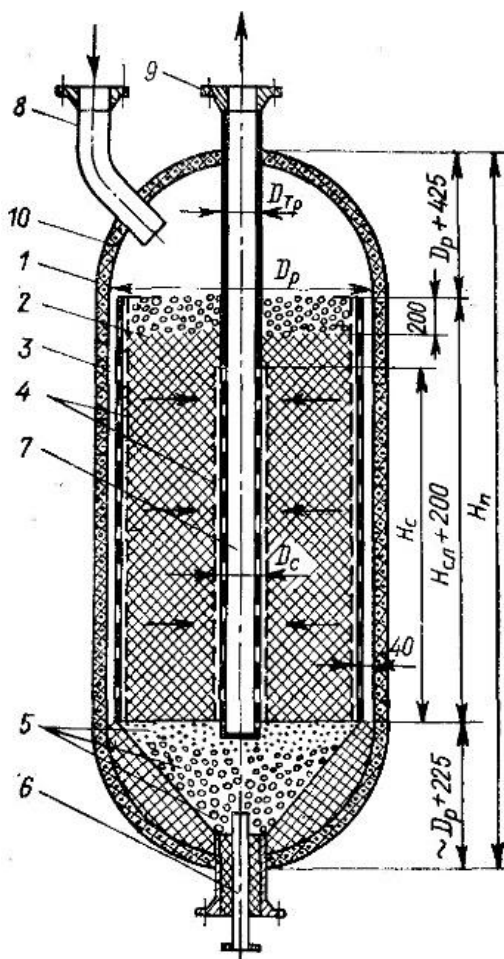
где  $F_{ci}$  – площадь сетки у трубы,  $m^2$ .

$$F_{c1} = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 3,35 = 5,26 m^2, \\ \omega_i = v_{сек i} / F_{ci}, \quad (60)$$

где  $\omega_i$  – скорость фильтрации газовой смеси в наиболее узком сечении у сетки трубы, м/с.

$$\omega_1 = 4,97 / 5,26 = 0,945 m/c.$$

Используя схему к расчёту основных размеров реактора, изображённую на рисунке 7 [19], рассчитаем полную высоту реактора по формуле (61):



1 – корпус; 2 – катализатор; 3 – перфорированный стакан с сеткой; 4 – сетка; 5 – шарики фарфоровые; 6 – штуцер для эжекции газов; 7 – перфорированная труба; 8 – штуцер для входа сырья; 9 – штуцер выход продуктов реакции; 10 – футеровка.

Рисунок 7 – Схема к расчёту основных размеров реактора

$$H_{\text{пi}} = H_{\text{сл.кi}} + 0,200 + D_{\text{pi}} + 0,225 + D_{\text{pi}} + 0,425, \quad (61)$$

где  $H_{\text{пi}}$  – полная высота реактора, м.

$$H_{\text{п1}} = 3,750 + 0,200 + 2,000 + 0,225 + 2,000 + 0,425 = 8,6 \text{ м.}$$

Полная высота первого реактора составила 8,6 метров.

## 2.2 Расчёт второго реактора

### 2.2.1 Расчёт материального и теплового баланса второго реактора

Расчёт материального баланса ведётся аналогично расчёту первого реактора, учитывая одинаковые температурные режимы во всех трёх реакторах, значения констант скоростей реакций и константы химического равновесия остаются неизменными. Составляем таблицу 20 состава и количества сырья на входе во второй реактор:

Таблица 20 – Состав и количество сырья на входе во второй реактор

Компонент	$M_{i2}$	$n_{ci2}$	$y'_{ci2}$
П	113,835	365,4858	0,5839
Н	111,835	19,9537	0,0319
А	105,835	240,5090	0,3842
Итого:	–	625,9485	1,0000

По формуле (30) находим величину, обратную объёмной скорости питания для второго реактора, по уравнению (13) находим долю нафтенов, подвергшихся ароматизации во втором реакторе, используя данные таблицы 17:

$$\begin{aligned}v_{R2} &= 15452,404/625,9485 = 24,686 \frac{\text{кг катализатора}\cdot\text{ч}}{\text{кмоль сырья}}, \\ -\frac{dN_{H21}}{dv_{R2}} &= 2,8 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0070 \cdot 10^6 - \frac{2,8 \cdot 10^{-7} \cdot 0,0850 \cdot 10^6 \cdot (1,5182 \cdot 10^6)^3}{6,58 \cdot 10^{20}} = \\ &= 0,00183 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч}\cdot\text{кг катализатора}}.\end{aligned}$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{H21} = 0,00183 \cdot 24,686 = 0,0452.$$

Теоретический расход нафтенов на реакцию ароматизации во втором реакторе превышает практическое содержание нафтенов в сырье,

следовательно, реакция протекает до конца. Нафтенов в сырье не остаётся, поэтому реакции (7) и (8) не протекают. Тогда приравняем  $-N_{H21}$  к  $y'_{CH2}$  и найдём новую обратную величину по формуле (62) для второго реактора:

$$v'_{R2} = \frac{y'_{CH2} \cdot v_{R2}}{-N_{H21}}, \quad (62)$$

где  $v'_{R2}$  – новая обратная величина для второго реактора, кг катализатора/(кмоль/ч) сырья.

$$v'_{R2} = \frac{0,0319 \cdot 24,686}{0,0452} = 17,42 \frac{\text{кг катализатора} \cdot \text{ч}}{\text{кмоль сырья}}$$

Пересчитаем количество катализатора, которое необходимо загрузить во второй реактор по формуле (63):

$$G'_{K2} = v'_{R2} \cdot n_{CH2}, \quad (63)$$

где  $G'_{K2}$  – количество катализатора которое необходимо загрузить во второй реактор, кг.

$$G'_{K2} = 17,42 \cdot 625,9485 = 10904,023 \text{ кг.}$$

По формуле (16) находим долю парафинов, подвергшихся гидрокрекингу по формуле (64) находим количество оставшихся после гидрокрекинга парафинов, а по формуле (65) считаем количество парафинов, подвергшихся гидрокрекингу:

$$-\frac{dN_{П2}}{dv'_{R2}} = 0,045 \cdot \frac{0,1292 \cdot 10^6}{2,000 \cdot 10^6} = 0,002907 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{П2} = 17,42 \cdot 0,002907 = 0,0506.$$

$$n_{п24} = (y'_{сп2} - N_{п2}) \cdot n_{с2}, \quad (64)$$

где  $n_{п24}$  – количество оставшихся после гидрокрекинга парафинов, кмоль/ч.

$$n_{п24} = (0,5839 - 0,0506) \cdot 625,9485 = 333,818 \text{ кмоль/ч},$$

$$n_{пг2} = n_{сп2} - n_{п24}, \quad (65)$$

где  $n_{пг2}$  – количество парафинов, подвергшихся гидрокрекингу, кмоль/ч.

$$n_{пг2} = 365,4858 - 333,8180 = 31,6678 \text{ кмоль/ч}.$$

Составляем материальный баланс реакций, протекающих во втором реакторе, в таблице 21 и рассчитываем количество образовавшихся углеводородных газов (УВГ) по уравнению (66):

Таблица 21 – Материальный баланс реакций, протекающих во втором реакторе

Количество прореагировавших компонентов, кмоль/ч	Количество образовавшихся продуктов, кмоль/ч
19,9537 Н	19,9537 А + 19,9537 · 3 Н <sub>2</sub>
31,6678 П + 31,6678 · $\frac{n-3}{3}$ Н <sub>2</sub>	31,6678 · $\frac{n}{15}$ УВГ

$$n_{УВГ}^i = n_{пгi} \cdot \frac{n}{15}, \quad (66)$$

где  $n_{УВГ}^i$  – количество образовавшихся УВГ, кмоль/ч.

$$n_{УВГ}^2 = \frac{31,6678 \cdot 7,9882}{15} = 16,86 \text{ кмоль/ч}.$$

Учитывая полученные данные из уравнений (62)-(66) и таблицы 21 составляем таблицу 22 с расчётом количественного и качественного состава газа, покидающего второй реактор, сразу используя соответствующие числовые значения для наглядности и удобства расчёта:

Таблица 22 – Количественный и качественный состав газа, покидающего второй реактор

Компонент		Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
Сырьё	П	365,4858	$365,4858 - 31,6678 = 333,8180$
	Н	19,9537	–
	А	240,5090	$240,5090 + 19,9537 = 260,4627$
Циркулирующий газ	H <sub>2</sub>	4298,0930	$4298,0930 + 19,9537 \cdot 3 - 31,6678 \cdot (7,9882 - 3) / 3 = 4305,2990$
	CH <sub>4</sub>	201,9230	$201,9230 + 16,8600 = 218,78300$
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	247,1930	$247,1930 + 16,8600 = 264,0530$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	156,6520	$156,6520 + 16,8600 = 173,5120$
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	66,1110	$66,1110 + 16,8600 = 82,9710$
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	66,1110	$66,1110 + 16,8600 = 82,9710$
Итого:		5662,0315	5721,8697

Составляем таблицу 23 качественного и количественного состава для обогащённого ЦГ, покидающего второй реактор:

Таблица 23 – Количественный и качественный состав обогащённого ЦГ, покидающего второй реактор

Компонент	M <sub>Гi</sub>	y' <sub>Гi3</sub>	y' <sub>Гi3</sub> · M <sub>Гi</sub>	n <sub>Гi3</sub>
H <sub>2</sub>	2,02	0,8396	1,70	4305,299
CH <sub>4</sub>	16,04	0,0427	0,68	218,783
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	0,0515	1,55	264,053
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,01	0,0338	1,49	173,512
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	0,0162	0,94	82,971
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	0,0162	1,17	82,971
Итого:	–	1,0000	M <sub>Г3</sub> ≈ 7,50	5127,589

Количество обогащённого ЦГ на выходе из второго реактора считаем по формуле (40):

$$G_{Г3} = 5127,589 \cdot 7,5 = 38457 \text{ кг/ч.}$$

Составляем таблицу 24 материального баланса второго реактора:

Таблица 24 – Материальный баланс второго реактора

Компонент	Приход				Расход			
	$n_{ci2}$	$y'_{i2}$	$M_{i2}$	$G_{i2}$	$n_{ci3}$	$y'_{i3}$	$M_{i3}$	$G_{i3}$
П	365,4858	0,0646	113,835	41605	333,8180	0,05834	113,863	27573
Н	19,9537	0,0035	111,835	2232	–	–	–	–
А	240,5090	0,0425	105,835	25454	260,4627	0,04552	105,863	38010
H <sub>2</sub>	4298,0930	0,7591	6,900	34749	4305,2990	0,75243	7,500	38457
УВ газы	737,9900	0,1303			822,2900	0,14371		
Итого:	5662,0315	1,0000	–	104040	5721,8697	1,0000	–	104040

Рассчитываем количество УВ по формуле (41):

$$G_{УВ3} = 104040 - 38457 = 65583 \text{ кг/ч.}$$

С учётом уравнения (42) по формуле (43) рассчитываем  $n$ . Далее рассчитываем молекулярные массы парафинов и аренов на выходе из реактора по уравнениям (23) и (25) и составляем таблицу 25 для газовой смеси, покидающей второй реактор с учётом её состава и парциальных давлений её компонентов.

$$n = \frac{65583 + 260,4627 \cdot 6 - 333,8180 \cdot 2}{14 \cdot (260,4627 + 333,8180)} = 7,9902,$$

$$M_{a3} = 14 \cdot 7,9902 - 6 = 105,863 \text{ кг/кмоль,}$$

$$M_{п3} = 14 \cdot 7,9902 + 2 = 113,863 \text{ кг/кмоль.}$$

Таблица 25 – Состав газовой смеси и парциальные давления её компонентов на выходе из второго реактора

Компонент	$n_{ci3}$	$y'_{ci3}$	$M_{i3}$	$M_{i3} \cdot y'_{ci3}$	$y_{i3}$	$p_{i3} \cdot 10^6$
П	333,8180	0,05834	113,863	6,64	0,365	0,11668
А	260,4627	0,04552	105,863	4,82	0,265	0,09104
H <sub>2</sub>	4305,2990	0,75243	2,020	1,52	0,084	1,50486
CH <sub>4</sub>	218,7830	0,03824	16,040	0,61	0,033	0,07648
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	264,0530	0,04615	30,070	1,39	0,076	0,09230
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	173,5120	0,03032	44,010	1,33	0,073	0,06064
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	82,9710	0,01450	58,120	0,84	0,046	0,02900
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82,9710	0,01450	72,150	1,05	0,058	0,02900
Итого:	5721,8697	1,00000	–	18,20	1,00	2,00000



Расчёт теплового баланса для второго реактора выполняется аналогично расчёту для первого реактора. Составляем таблицу 26 энтальпии питающей смеси для второго реактора:

Таблица 26 – Энтальпия питающей смеси для второго реактора

Компонент	Количество, кмоль/ч $n_{ci2}$	Молекулярная масса, кг/кмоль $M_{i2}$	Содержание, мол. доли $y'_{ci2} = \frac{n_{ci2}}{\sum n_{ci2}}$	$M_i \cdot y'_{ci2}$	Содержание, масс. доли $y_{i2} = \frac{M_{i2}}{\sum M_{i2}}$	Энтальпия, кДж/кг	
						$y_{Ti2}$	$y_{Ti2} \cdot y_{i2}$
П	365,4858	113,835	0,0646	7,35	0,400	1626,0	650,4
Н	19,9537	111,835	0,0035	0,39	0,021	1630,0	34,2
А	240,5090	105,835	0,0425	4,50	0,245	1637,5	401,2
H <sub>2</sub>	4298,093	2,020	0,7591	1,53	0,083	7351,0	610,1
СН <sub>4</sub>	201,9230	16,040	0,0354	0,57	0,031	1494,0	46,3
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub>	247,1930	30,070	0,0436	1,31	0,071	1323,0	93,9
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub>	156,6520	44,010	0,0276	1,21	0,066	1294,0	85,4
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub>	66,1110	58,120	0,0117	0,68	0,037	1283,0	47,5
С <sub>5</sub> Н <sub>12</sub>	66,1110	72,150	0,0117	0,84	0,046	1281,5	58,9
Итого:	5662,0315	–	1,0000	18,38	1,000	–	2027,9

Рассчитываем количество полученного в результате риформинга H<sub>2</sub> по формуле (45), по формуле (46) рассчитываем выход H<sub>2</sub> в расчёте на исходное сырьё и по формуле (47) рассчитываем тепловой эффект реакции:

$$G_{H_2}^2 = (4305,299 - 4298,093) \cdot 2,02 = 14,56 \text{ кг/ч,}$$

$$b_2 = \frac{14,56 \cdot 100\%}{74627} = 0,02 \text{ \% масс.,}$$

$$q_{p2} = -335 \cdot 0,02 = -6,7 \text{ кДж/кг.}$$

Находим Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub> и Q<sub>4</sub> по уравнениям (48)-(51):

$$Q_1 = 2027,9 \cdot 104040 = 210,98 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_2 = 6,7 \cdot 104040 = 0,7 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_4 = 0,01 \cdot 210,98 \cdot 10^6 = 2,1098 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_3 = 210,9800 \cdot 10^6 - 0,7000 \cdot 10^6 - 2,1098 \cdot 10^6 = 208,1702 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

Составляем таблицу 27 теплового баланса второго реактора.

Таблица 27 – Тепловой баланс второго реактора

Компонент	Приход		Компонент	Расход	
	G <sub>i</sub> , кг/ч	Q <sub>i</sub> ·10 <sup>6</sup> ,кДж/ч		G <sub>i</sub> , кг/ч	Q <sub>i</sub> ·10 <sup>6</sup> ,кДж/ч
Q <sub>1</sub>	104040	210,9800	Q <sub>2</sub>	–	0,7000
–	–	–	Q <sub>3</sub>	104040	208,1702
–	–	–	Q <sub>4</sub>	–	2,1098
Итого:	104040	210,9800	Итого:	104040	210,9800

### 2.2.2 Расчёт основных размеров второго реактора

Расчёт второго реактора проводим по аналогии с расчётом первого. Объём шара  $V_{\text{шара}}$ , эквивалентный объёму частицы катализатора цилиндрической формы, эквивалентный диаметр шара  $d^{\text{экв}}_{\text{шара}}$  и порозность слоя катализатора  $\lambda$  являются одинаковыми для всех трёх реакторов, поэтому повторный их расчёт не требуется.

Находим объём газов, проходящих через свободное сечение реактора. площадь кольцевого сечения между стаканами, высоту слоя, высоту сетки, площадь сетки у трубы, скорость фильтрации и полную высоту второго реактора по формулам (55)-(61):

$$v_{\text{сек } 2} = \frac{104040 \cdot 1,22,4 \cdot 773 \cdot 0,1}{18,20 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot 2} = 5,04 \text{ м}^3/\text{с},$$

$$F_2 = \frac{3,14 \cdot ((2,4 - 2 \cdot 0,04 - 2 \cdot 0,02)^2 - 0,5^2)}{4} = 3,884 \text{ м}^2,$$

$$H_{\text{сл.к } 2} = \frac{19,315}{3,884} = 4,97 \text{ м},$$

$$H_{\text{с}2} = 4,97 - 0,4 = 4,57 \text{ м},$$

$$F_{\text{с}2} = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 4,57 = 7,17 \text{ м}^2,$$

$$\omega_2 = 5,04/7,17 = 0,703 \text{ м/с},$$

$$H_{\text{п}2} = 4,970 + 0,200 + 2,400 + 0,225 + 2,400 + 0,425 = 10,62 \text{ м}.$$

Полная высота второго реактора составила 10,62 метров.

## 2.3 Расчёт третьего реактора

### 2.3.1 Расчёт материального и теплового баланса третьего реактора

В третьем реакторе протекают реакции гидрокрекинга (16) и ароматизации (17) парафинов. Зная константу скорости реакции гидрокрекинга и селективность  $S$  [2], найдём константу скорости ароматизации по формуле (67) [2]:

$$k_5 = k_4 \cdot S, \quad (67)$$

где  $S$  – селективность, выраженная отношением констант  $k_4$  и  $k_5$ , равная 0,765.

$$k_5 = 0,045 \cdot 0,765 = 0,0344 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{Па} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

Составляем таблицу 28 состава и количества сырья на входе в третий реактор:

Таблица 28 – Состав и количество сырья на входе в третий реактор

Компонент	$M_{i3}$	$n_{i3}$	$y'_{ci3}$
П	113,863	333,8180	0,5617
А	105,863	260,4627	0,4383
Итого:	–	594,2807	1,0000

По формуле (30) находим величину, обратную объёмной скорости питания для третьего реактора, по уравнению (16) находим долю парафинов, подвергшихся гидрокрекингу в третьем реакторе, используя данные таблицы 25:

$$v_{R3} = 30904,809/594,2807 = 52 \frac{\text{кг катализатора} \cdot \text{ч}}{\text{кмоль сырья}},$$
$$-\frac{dN_{пз4}}{dv_{R3}} = 0,045 \cdot \frac{0,11668 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^6} = 0,0026253 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{п34} = 0,0026253 \cdot 52 = 0,13652.$$

Далее по формулам (68) и (69) находим количество подвергшихся гидрокрекингу и оставшихся после него парафинов:

$$n_{п34} = (y'_{сп3} - N_{п34}) \cdot n_{с3}, \quad (68)$$

где  $n_{п34}$  – количество оставшихся после гидрокрекинга парафинов, КМОЛЬ/Ч.

$$n_{п34} = (0,56170 - 0,13652) \cdot 594,2807 = 252,676 \text{ кмоль/ч},$$

$$n_{пг3} = n_{сп3} - n_{п34}, \quad (69)$$

где  $n_{пг3}$  – количество парафинов, подвергшихся гидрокрекингу, кмоль/ч.

$$n_{пг3} = 333,818 - 252,676 = 81,142 \text{ кмоль/ч}.$$

Найдём долю парафинов, подвергшихся ароматизации по уравнению (17). Далее по формулам (70) и (71) находим количество подвергшихся ароматизации и оставшихся после неё парафинов:

$$-\frac{dN_{п35}}{dv_{R3}} = 0,0344 \cdot 0,11668 - \frac{0,0344}{8,79 \cdot 10^6} \cdot 0,09104 \cdot 1,50486^4 = 0,004014 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N_{п35} = 0,004014 \cdot 52 = 0,2087,$$

$$n_{п35} = (y'_{сп3} - N_{п34} - N_{п35}) \cdot n_{с3}, \quad (70)$$

где  $n_{п35}$  – количество парафинов, оставшихся после ароматизации, КМОЛЬ/Ч.

$$n_{п35} = (0,56170 - 0,13652 - 0,20870) \cdot 594,2807 = 128,65 \text{ кмоль/ч,}$$

$$n_{пa3} = n_{п34} - n_{п35}, \quad (71)$$

где  $n_{пa3}$  – количество подвергшихся ароматизации парафинов, кмоль/ч.

$$n_{пa3} = 252,676 - 128,650 = 124,026 \text{ кмоль/ч.}$$

Составляем материальный баланс реакций в таблице 29 и рассчитываем количество образовавшихся УВГ в по уравнению (66):

Таблица 29 – Материальный баланс реакций, протекающих в третьем реакторе

Количество прореагировавших компонентов, кмоль/ч	Количество образовавшихся продуктов, кмоль/ч
$81,142 \text{ П} + 81,142 \cdot \frac{n-3}{3} \text{ H}_2$	$81,142 \cdot \frac{n}{15} \text{ УВГ}$
124,026 П	$124,026 \text{ А} + 124,026 \cdot 4 \text{ H}_2$

$$n_{\text{УВГ}}^3 = \frac{81,142 \cdot 7,9902}{15} = 43,22 \text{ кмоль/ч.}$$

Составляем таблицу 30 с расчётом количества и состава газа и таблицу 31 для ЦГ, покидающего реактор:

Таблица 30 – Количественный и качественный состав газа, покидающего третий реактор

Компонент		Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
Сырьё	П	333,8180	$333,8180 - 81,1420 - 124,0260 = 128,6500$
	А	260,4627	$260,4627 + 124,0260 = 384,4887$
Циркулирующий газ	H <sub>2</sub>	4305,2990	$4305,2990 + 124,0260 \cdot 4 - 81,1420 \cdot (7,9902 - 3) / 3 = 4666,4314$
	CH <sub>4</sub>	218,7830	$218,7830 + 43,2200 = 262,0030$
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	264,0530	$264,0530 + 43,2200 = 307,2730$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	173,5120	$173,5120 + 43,2200 = 216,7320$
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	82,9710	$82,9710 + 43,2200 = 126,1910$
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82,9710	$82,9710 + 43,2200 = 126,1910$
Итого:		5721,8697	6217,9601

Таблица 31 – Количественный и качественный состав обогащённого ЦГ, покидающего третий реактор

Компонент	$M_{Гi}$	$y'_{Гi(кон)}$	$y'_{Гi(кон)} \cdot M_{Гi}$	$n_{Гi(кон)}$
H <sub>2</sub>	2,02	0,8180	1,65	4666,4314
CH <sub>4</sub>	16,04	0,0459	0,74	262,0030
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	0,0539	1,62	307,2730
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,01	0,0380	1,67	216,7320
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	0,0221	1,28	126,1910
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	0,0221	1,59	126,1910
Итого:	–	1,0000	$M_{Г(кон)} \approx 8,55$	5704,8214

Количество обогащённого ЦГ на выходе из третьего реактора считаем по формуле (40):

$$G_{Г(кон)} = 5704,8214 \cdot 8,55 = 48776 \text{ кг/ч.}$$

Рассчитываем количество УВ по формуле (41):

$$G_{УВ(кон)} = 104040 - 48776 = 55264 \text{ кг/ч.}$$

Составляем таблицу 32 материального баланса третьего реактора.

Таблица 32 – Материальный баланс третьего реактора

Компонент	Приход				Расход			
	$n_{ci3}$	$y'_{i3}$	$M_{i3}$	$G_{i3}$	$n_{ci(кон)}$	$y'_{i(кон)}$	$M_{i(кон)}$	$G_{i(кон)}$
П	333,8180	0,05834	113,863	27573	128,6500	0,0207	113,692	14627
А	260,4627	0,04552	105,863	38010	384,4887	0,0618	105,692	40637
H <sub>2</sub>	4305,2990	0,75243	7,500	38457	4666,4314	0,7505	8,550	48776
УВ газы	822,2900	0,14371			1038,3900	0,1670		
Итого:	5721,8697	1,00000	–	104040	6217,9601	1,0000	–	104040

С учётом уравнения (42) по формуле (43) рассчитываем  $n$ . Далее рассчитываем молекулярные массы парафинов и аренов на выходе из реактора по уравнениям (23) и (25) и составляем таблицу 33 для газовой смеси, покидающей третий реактор с учётом её состава и парциальных давлений её компонентов.

$$n = \frac{55264 + 384,4887 \cdot 6 - 128,6500 \cdot 2}{14 \cdot (384,4887 + 128,6500)} = 7,978,$$

$$M_{a(\text{кон})} = 14 \cdot 7,978 - 6 = 105,692 \text{ кг/кмоль},$$

$$M_{\Pi(\text{кон})} = 14 \cdot 7,978 + 2 = 113,692 \text{ кг/кмоль}.$$

Таблица 33 – Состав газовой смеси и парциальные давления её компонентов на выходе из третьего реактора

Компонент	$n_{ci(\text{кон})}$	$y'_{ci(\text{кон})}$	$M_{i(\text{кон})}$	$M_{i(\text{кон})} \cdot y'_{ci(\text{кон})}$	$y_{i(\text{кон})}$	$p_{i(\text{кон})} \cdot 10^6$
П	128,6500	0,0207	113,692	2,35	0,14	0,0414
А	384,4887	0,0618	105,692	6,53	0,39	0,1236
H <sub>2</sub>	4666,4314	0,7505	2,020	1,52	0,09	1,5010
CH <sub>4</sub>	262,0030	0,0421	16,040	0,68	0,04	0,0842
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	307,2730	0,0494	30,070	1,49	0,09	0,0988
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	216,7320	0,0349	44,010	1,54	0,09	0,0698
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	126,1910	0,0203	58,120	1,18	0,07	0,0406
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	126,1910	0,0203	72,150	1,46	0,09	0,0406
Итого:	6217,9601	1,0000	—	$M_{i(\text{кон})} \approx 16,75$	1,00	2,0000

Расчёт теплового баланса для третьего реактора выполняется аналогично расчёту для первого реактора. Составляем таблицу 34 энтальпии питающей смеси для третьего реактора:

Таблица 34 – Энтальпия питающей смеси для третьего реактора

Компонент	Количество, кмоль/ч $n_{ci3}$	Молекулярная масса, кг/кмоль $M_{i3}$	Содержание, мол. доли $y'_{ci3} = \frac{n_{ci3}}{\sum n_{ci3}}$	$M_{i3} \cdot y'_{ci3}$	Содержание, масс. доли $y_{i3} = \frac{M_{i3}}{\sum M_{i3}}$	Энтальпия, кДж/кг	
						$y_{i3}^r$	$y_{i3}^r \cdot y_{i3}$
П	333,8180	113,863	0,05834	6,64	0,365	1626,0	593,5
А	260,4627	105,863	0,04552	4,82	0,265	1637,5	433,9
H <sub>2</sub>	4305,2990	2,020	0,75243	1,52	0,084	7351,0	617,5
CH <sub>4</sub>	218,7830	16,040	0,03824	0,61	0,033	1494,0	49,3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	264,0530	30,070	0,04615	1,39	0,076	1323,0	100,6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	173,5120	44,010	0,03032	1,33	0,073	1294,0	94,7
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	82,9710	58,120	0,01450	0,84	0,046	1283,0	59,0
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82,9710	72,150	0,01450	1,05	0,058	1281,5	74,3
Итого:	5721,8697	—	1,00000	18,20	1,000	—	2022,8

Рассчитываем количество полученного в результате риформинга H<sub>2</sub> по формуле (45), по формуле (46) рассчитываем выход H<sub>2</sub> в расчёте на исходное

сырьё и по формуле (47) рассчитываем тепловой эффект реакции. Находим  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  и  $Q_4$  по уравнениям (48)-(51):

$$G_{H_2}^3 = (4666,4314 - 4305,2990) \cdot 2,02 = 729,49 \text{ кг/ч,}$$

$$b_3 = \frac{729,49 \cdot 100\%}{74627} = 0,986 \% \text{ масс.,}$$

$$q_{p3} = -335 \cdot 0,98 = -328,3 \text{ кДж/кг.}$$

$$Q_1 = 2022,8 \cdot 104040 = 210,45 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_2 = 328,3 \cdot 104040 = 34,16 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_4 = 0,01 \cdot 210,45 \cdot 10^6 = 2,1045 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч,}$$

$$Q_3 = 210,4500 \cdot 10^6 - 34,1600 \cdot 10^6 - 2,1045 \cdot 10^6 = 174,1855 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч.}$$

Составляем таблицу 35 теплового баланса третьего реактора.

Таблица 35 – Тепловой баланс третьего реактора

Компонент	приход		Компонент	расход	
	$G_i$ , кг/ч	$Q_i \cdot 10^6$ , кДж/ч		$G_i$ , кг/ч	$Q_i \cdot 10^6$ , кДж/ч
$Q_1$	104040	210,4500	$Q_2$	–	34,1600
–	–	–	$Q_3$	104040	174,1855
–	–	–	$Q_4$	–	2,1045
Итого:	104040	210,4500	Итого:	104040	210,4500

### 2.3.2 Расчёт основных размеров третьего реактора

Расчёт третьего реактора проводим по аналогии с расчётом первого. Объём шара  $V_{\text{шара}}$ , эквивалентный объёму частицы катализатора цилиндрической формы, эквивалентный диаметр шара  $d_{\text{шара}}^{\text{ЭКВ}}$  и порозность слоя катализатора  $\lambda$  являются одинаковыми для всех трёх реакторов, поэтому повторный их расчёт не требуется.

Находим объём газов, проходящих через свободное сечение реактора. площадь кольцевого сечения между стаканами, высоту слоя, высоту сетки, площадь сетки у трубы, скорость фильтрации и полную высоту второго реактора по формулам (55)-(61):



$$v_{\text{сек } 3} = \frac{104040 \cdot 1,22,4 \cdot 773 \cdot 0,1}{16,75 \cdot 3600 \cdot 273 \cdot 2} = 5,47 \text{ м}^3/\text{с},$$

$$F_3 = \frac{3,14 \cdot ((2,95 - 2 \cdot 0,04 - 2 \cdot 0,02)^2 - 1^2)}{4} = 6,091 \text{ м}^2,$$

$$H_{\text{сл.к } 3} = 38,631 / 6,091 = 6,34 \text{ м},$$

$$H_{\text{с}3} = 6,34 - 0,40 = 5,94 \text{ м},$$

$$F_{\text{с}3} = 3,14 \cdot 0,5 \cdot 5,94 = 9,33 \text{ м}^2,$$

$$\omega_3 = 5,47 / 9,33 = 0,586 \text{ м/с},$$

$$H_{\text{п}3} = 6,34 + 0,200 + 2,950 + 0,225 + 2,950 + 0,425 = 13,09 \text{ м}.$$

Полная высота третьего реактора составила 13,09 метров.

## 2.4 Модернизация установки

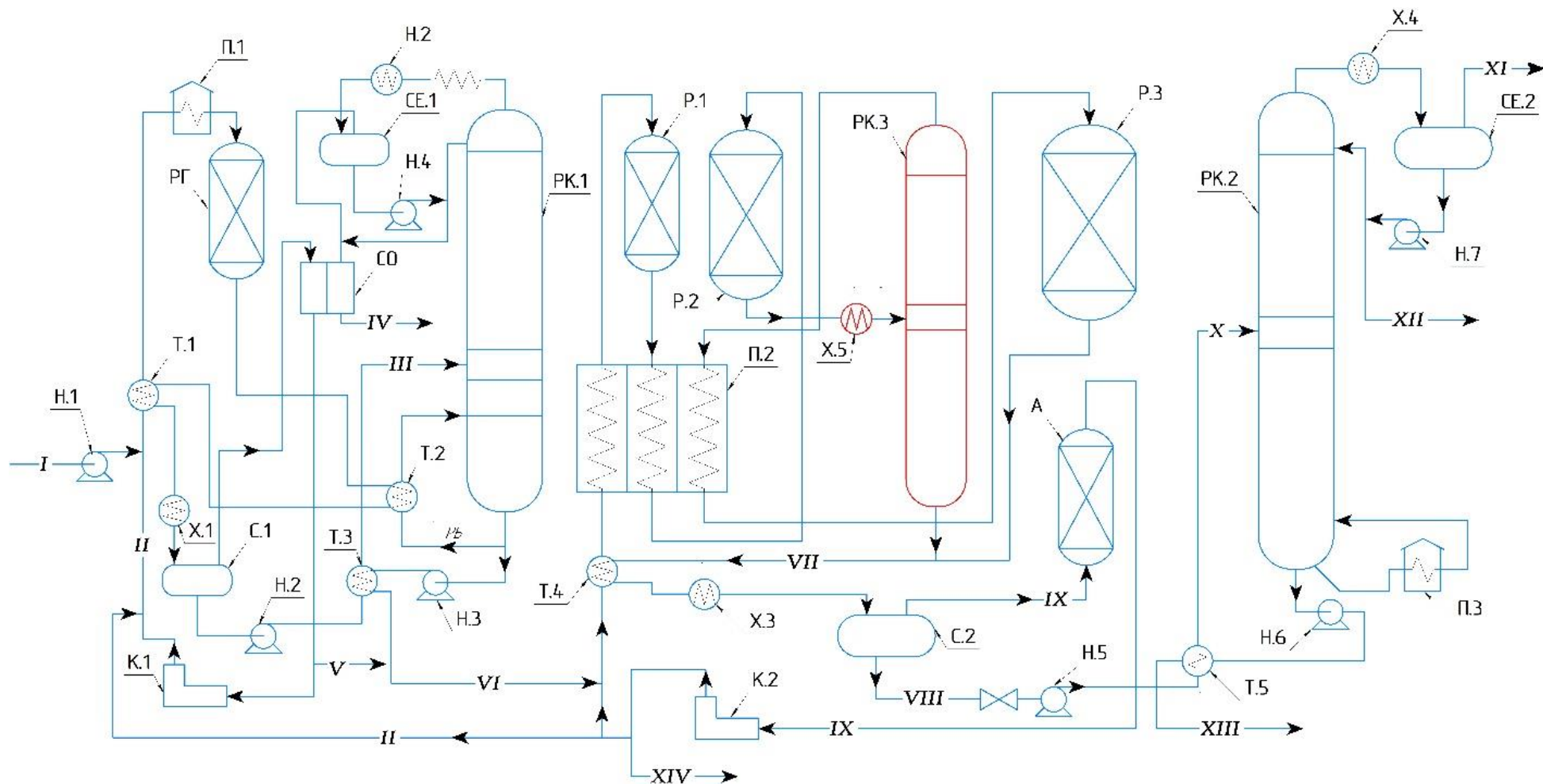
После проведения патентного поиска и изучения предлагаемых технологий для совершенствования процесса каталитического риформинга, было сформировано предложение по усовершенствованию на основе патента № 2280062 [21]. А именно установка воздушного холодильника и ректификационной колонны между вторым и третьим реакторами риформинга для разделения парафинов и аренов в газосырьевой смеси. После охлаждения газосырьевой смеси и её подачи в колонну, тяжёлая фракция, содержащая в себе арены, будет выведена из низа колонны сразу в теплообменник (Т.4), минуя третью секцию трубчатой печи (П.2) и третий реактор (Р.3). Лёгкая фракция, содержащая в себе парафины и ЦГ, будет направлена в третью секцию трубчатой печи (П.2) и далее в третий реактор (Р.3).

Далее в таблице 36 представлены основные технологические характеристики предлагаемых к установке аппаратов [25].

Таблица 36 – Основные технологические характеристики предлагаемых к установке аппаратов

Воздушный холодильник газопродуктовой смеси (Х.5)	
Характеристика	Значение
Длина, мм	6745
Давление, кгс/см <sup>2</sup>	6
Температура, °С	150
Трубки	25×3×4830
Число трубок	4×147
Объём, м <sup>3</sup>	4×0,31
Ректификационная колонна (РК.3)	
Диаметр, мм	1200
Высота с юбкой, мм	36080
Число тарелок, шт.	30
Вид тарелок	Трапециевидно-клапанные
Объём, м	35,35
Температура расчётная, °С	90
Температура верха, °С	≤ 45
Температура куба, °С	≤ 85
Давление расчётное, кгс/см <sup>2</sup>	16

На рисунке 8 представлена усовершенствованная технологическая схема. Чертёж схемы представлен в приложении А.



Аппараты: П.1-3 – трёхсекционная трубчатая печь; РГ – реактор гидроочистки; СЕ.1-2 – сепарационная ёмкость; РК.1-3 – ректификационная колонна; Р.1-3 – реактор риформинга; Х.1-5 – холодильник; СО – секция очистки газа; Н.1-7 – насос; С.1-2 – сепаратор высокого давления; Т.1-5 – теплообменник; К.1-2 – компрессор; А – абсорбер.

Рисунок 8 – Усовершенствованная принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном слое катализатора

## 2.5 Расчёт третьего реактора по усовершенствованной технологической схеме

После разделения газосырьевой смеси в реактор поступает меньшее количество сырья, что влияет на долевое количество веществ, вступающих в реакции. Далее будет представлен перерасчёт реактора с учётом новых условий.

Составляем таблицу 37 состава и количества сырья на входе в третий реактор и таблицу 38 газовой смеси и парциальных давлений её компонентов:

Таблица 37 – Состав и количество сырья на входе в третий реактор

Компонент	$M_{i3}$	$n_{i3}$	$y'_{i3}$
П	113,863	333,818	1

Таблица 38 – Состав газовой смеси и парциальные давления её компонентов на входе в третий реактор

Компонент	$n'_{ci3}$	$y'_{i3}$	$p'_{i3}$
П	333,818	0,0611	0,1222
H <sub>2</sub>	4305,299	0,7883	1,5766
УВ газы	822,290	0,1506	0,3012
Итого:	5461,407	1,0000	2,0000

По формуле (30) находим величину, обратную объёмной скорости питания для третьего реактора, по уравнению (16) находим долю парафинов, подвергшихся гидрокрекингу в третьем реакторе, используя данные таблицы 38:

$$v'_{R3} = 30904,809/333,818 = 92,6 \frac{\text{кг катализатора} \cdot \text{ч}}{\text{кмоль сырья}},$$

$$-\frac{dN'_{ПЗ4}}{dv'_{R3}} = 0,045 \cdot \frac{0,1222 \cdot 10^6}{2 \cdot 10^6} = 0,0027495 \frac{\text{кмоль}}{\text{ч} \cdot \text{кг катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N'_{ПЗ4} = 0,0027495 \cdot 92,6 = 0,2546.$$

Далее по формулам (72) и (73) находим количество подвергшихся гидрокрекингу и оставшихся после него парафинов:

$$n'_{ПЗ4} = (y'_{спЗ} - N'_{ПЗ4}) \cdot n'_{сЗ}, \quad (72)$$

где  $n'_{ПЗ4}$  – количество оставшихся после гидрокрекинга парафинов, КМОЛЬ/Ч.

$$n'_{ПЗ4} = (1,0000 - 0,2546) \cdot 333,818 = 248,828 \text{ КМОЛЬ/Ч},$$

$$n'_{ПЗ3} = n'_{спЗ} - n'_{ПЗ4}, \quad (73)$$

где  $n'_{ПЗ3}$  – количество парафинов, подвергшихся гидрокрекингу, КМОЛЬ/Ч.

$$n'_{ПЗ3} = 333,818 - 248,828 = 84,99 \text{ КМОЛЬ/Ч}.$$

Найдём долю парафинов, подвергшихся ароматизации по уравнению (17). Далее по формулам (74) и (75) находим количество подвергшихся ароматизации и оставшихся после неё парафинов:

$$-\frac{dN'_{ПЗ5}}{dv_{RЗ}} = 0,0344 \cdot 0,1222 = 0,0042037 \frac{\text{КМОЛЬ}}{\text{Ч·КГ катализатора}}.$$

После разделения и интегрирования переменных имеем:

$$-N'_{ПЗ5} = 0,0042037 \cdot 92,6 = 0,3893,$$

$$n'_{ПЗ5} = (y'_{спЗ} - N'_{ПЗ4} - N'_{ПЗ5}) \cdot n'_{сЗ}, \quad (74)$$

где  $n'_{ПЗ5}$  – количество парафинов, оставшихся после ароматизации, КМОЛЬ/Ч.

$$n'_{ПЗ5} = (1,0000 - 0,2546 - 0,3893) \cdot 333,818 = 118,873 \text{ КМОЛЬ/Ч},$$

$$n'_{ПЗ3} = n'_{ПЗ4} - n'_{ПЗ5}, \quad (75)$$

где  $n'_{\text{паз}}$  – количество подвергшихся ароматизации парафинов, кмоль/ч.

$$n'_{\text{паз}} = 248,828 - 118,873 = 129,955 \text{ кмоль/ч.}$$

Составляем материальный баланс реакций в таблице 39 и рассчитываем количество образовавшихся УВГ по уравнению (66).

Таблица 39 – Материальный баланс реакций, протекающих в третьем реакторе

Количество прореагировавших компонентов, кмоль/ч	Количество образовавшихся продуктов, кмоль/ч
$84,990 \text{ П} + 84,990 \cdot \frac{n-3}{3} \text{ H}_2$	$84,990 \cdot \frac{n}{15} \text{ УВГ}$
129,955 П	$129,955 \text{ А} + 129,955 \cdot 4 \text{ H}_2$

$$n_{\text{УВГ}}^3 = \frac{84,99 \cdot 7,9902}{15} = 45,27 \text{ кмоль/ч.}$$

Составляем таблицу 40 с расчётом количества и состава газа, покидающего третий реактор

Таблица 40 – Количественный и качественный состав газа, покидающего третий реактор

Компонент		Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
Сырьё	П	333,8180	$333,8180 - 84,9900 - 129,9550 = 118,8730$
	А	260,4627	$260,4627 + 129,9550 = 390,4177$
Циркулирующий газ	H <sub>2</sub>	4305,2990	$4305,2990 + 129,9550 \cdot 4 - 84,9900 \cdot (7,9902 - 3) / 3 = 4683,7466$
	CH <sub>4</sub>	218,7830	$218,78300 + 45,2700 = 264,0530$
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	264,0530	$264,0530 + 45,2700 = 309,3230$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	173,5120	$173,5120 + 45,2700 = 218,7820$
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	82,9710	$82,9710 + 45,2700 = 128,2410$
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82,9710	$82,9710 + 45,2700 = 128,2410$
Итого:		5721,8697	6241,6773

Составляем таблицу 41 количественного и качественного состава для ЦГ, покидающего реактор:

Таблица 41 – Количественный и качественный состав обогащённого ЦГ, покидающего третий реактор

Компонент	$M_{Гi}$	$y'_{Гi(кон)}$	$y'_{Гi(кон)} \cdot M_{Гi}$	$n'_{Гi(кон)}$
H <sub>2</sub>	2,02	0,81707	1,65	4683,7466
CH <sub>4</sub>	16,04	0,04606	0,74	264,0530
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	0,05396	1,62	309,3230
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,01	0,03817	1,68	218,7820
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	0,02237	1,30	128,2410
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	0,02237	1,61	128,2410
Итого:	–	1,00000	$M'_{Г(кон)} \approx 8,60$	5732,3866

Количество обогащённого ЦГ на выходе из третьего реактора считаем по формуле (40):

$$G'_{Г(кон)} = 5732,3866 \cdot 8,6 = 49299 \text{ кг/ч.}$$

Составляем таблицу 42 материального баланса третьего реактора:

Таблица 42 – Материальный баланс третьего реактора

Компонент	Приход				Расход			
	$n_{сiз}$	$y'_{iз}$	$M_{iз}$	$G_{iз}$	$n'_{сi(кон)}$	$y'_{i(кон)}$	$M'_{i(кон)}$	$G'_{i(кон)}$
П	333,8180	0,05834	113,863	27573	118,8730	0,0190	113,618	13506
А	260,4627	0,04552	105,863	38010	390,4177	0,0626	105,618	41235
H <sub>2</sub>	4305,2990	0,75243	7,500	38457	4683,7466	0,7504	8,600	49299
УВ газы	822,2900	0,14371			1048,6400	0,1680		
Итого:	5721,8697	1,00000	–	104040	6241,6773	1,0000	–	104040

Рассчитываем количество УВ по формуле (41):

$$G'_{УВ(кон)} = 104040 - 49299 = 54741 \text{ кг/ч.}$$

С учётом уравнения (42) по формуле (43) рассчитываем  $n$ . Далее рассчитываем молекулярные массы парафинов и аренов на выходе из реактора по уравнениям (23) и (25):

$$n = \frac{54741 + 390,4177 \cdot 6 - 118,8730 \cdot 2}{14 \cdot (390,4177 + 118,8730)} = 7,9727,$$

$$M_{a(\text{кон})} = 14 \cdot 7,9727 - 6 = 105,618 \text{ кг/кмоль},$$

$$M_{п(\text{кон})} = 14 \cdot 7,9727 + 2 = 113,618 \text{ кг/кмоль}.$$

Рассчитываем количество полученного в результате риформинга  $\text{H}_2$  по формуле (45), по формуле (46) рассчитываем выход  $\text{H}_2$  в расчёте на исходное сырьё и по формуле (47) рассчитываем тепловой эффект реакции:

$$G_{\text{H}_2}^3 = (4683,7466 - 4305,299) \cdot 2,02 = 764,46 \text{ кг/ч},$$

$$b'_3 = \frac{764,46 \cdot 100\%}{74627} = 1,02 \text{ \% масс.},$$

$$q'_{p3} = -335 \cdot 1,02 = -341,7 \text{ кДж/кг}.$$

Находим  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  и  $Q_4$  по уравнениям (48)-(51):

$$Q_1 = 2022,8 \cdot 104040 = 210,45 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_2 = 341,7 \cdot 104040 = 35,55 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_4 = 0,01 \cdot 210,45 \cdot 10^6 = 2,1045 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч},$$

$$Q_3 = 210,4500 \cdot 10^6 - 35,5500 \cdot 10^6 - 2,1045 \cdot 10^6 = 172,7955 \cdot 10^6 \text{ кДж/ч}.$$

Составляем таблицу 43 теплового баланса третьего реактора:

Таблица 43 – Тепловой баланс третьего реактора

Компонент	Приход		Компонент	Расход	
	$G_i$ , кг/ч	$Q_i \cdot 10^6$ , кДж/ч		$G_i$ , кг/ч	$Q_i \cdot 10^6$ , кДж/ч
$Q_1$	104040	210,4500	$Q_2$	–	35,5500
–	–	–	$Q_3$	104040	172,7955
–	–	–	$Q_4$	–	2,1045
Итого:	104040	210,4500	Итого:	104040	210,4500

При сравнении материальных балансов для третьего реактора наблюдается, что при усовершенствовании установки происходит небольшое снижение количества катализата, но при этом увеличивается содержание в нём



аренов. Исходя из полученных результатов был выполнен дополнительный перерасчёт реактора для усовершенствованной установки с учётом поднятия температуры на входе в реактор до 515 °С, основные таблицы которого представлены в приложении Б. Рассчитаем количество образовавшегося в результате риформинга ВСГ без учёта ЦГ по формуле (76):

$$G_{\text{ВСГ}}^i = G_{\text{Г3}}^i - G_{\text{Г1}}, \quad (76)$$

где  $G_{\text{ВСГ}}^i$  – общее количество образовавшегося ВСГ, кг/ч;

$G_{\text{Г3}}^i$  – количество выходящего из третьего реактора газа, кг/ч;

$G_{\text{Г1}}$  – количество ЦГ на входе в первый реактор, кг/ч.

$$G_{\text{ВСГ}} = 48776 - 29426 = 19350 \text{ кг/ч,}$$

$$G'_{\text{ВСГ}} = 49299 - 29426 = 19873 \text{ кг/ч,}$$

$$G_{\text{ВСГ}}^{515} = 51797 - 29426 = 22371 \text{ кг/ч.}$$

Далее представлены сводные таблицы 44 и 45 результатов всех трёх расчётов третьего реактора. На основе этих таблиц сформированы диаграммы, изображённые на рисунках 9, 10 и 11, отражающие изменения в составе газопродуктовой смеси при усовершенствовании технологической схемы:

Таблица 44 – Сводная таблица результатов расчётов на газопродуктовую смесь

Показатель	Компонент	Приход	Расход		
			Стандартный при 510 °С	Усовершенствованный при 510 °С	Усовершенствованный при 515 °С
$G_i$ , кг/ч	П	44627	14627	13506	7525
	Н	21549	–	–	–
	А	8438	40637	41235	44718
	ВСГ	–	19350	19873	22371
	Итого:			74614	
$y_i$ , % масс.	П	59,81	19,61	18,10	10,09
	Н	28,88	–	–	–
	А	11,31	54,46	55,27	59,93
	Н <sub>2</sub> и УВГ	–	25,93	26,63	29,98
	Итого:			100	

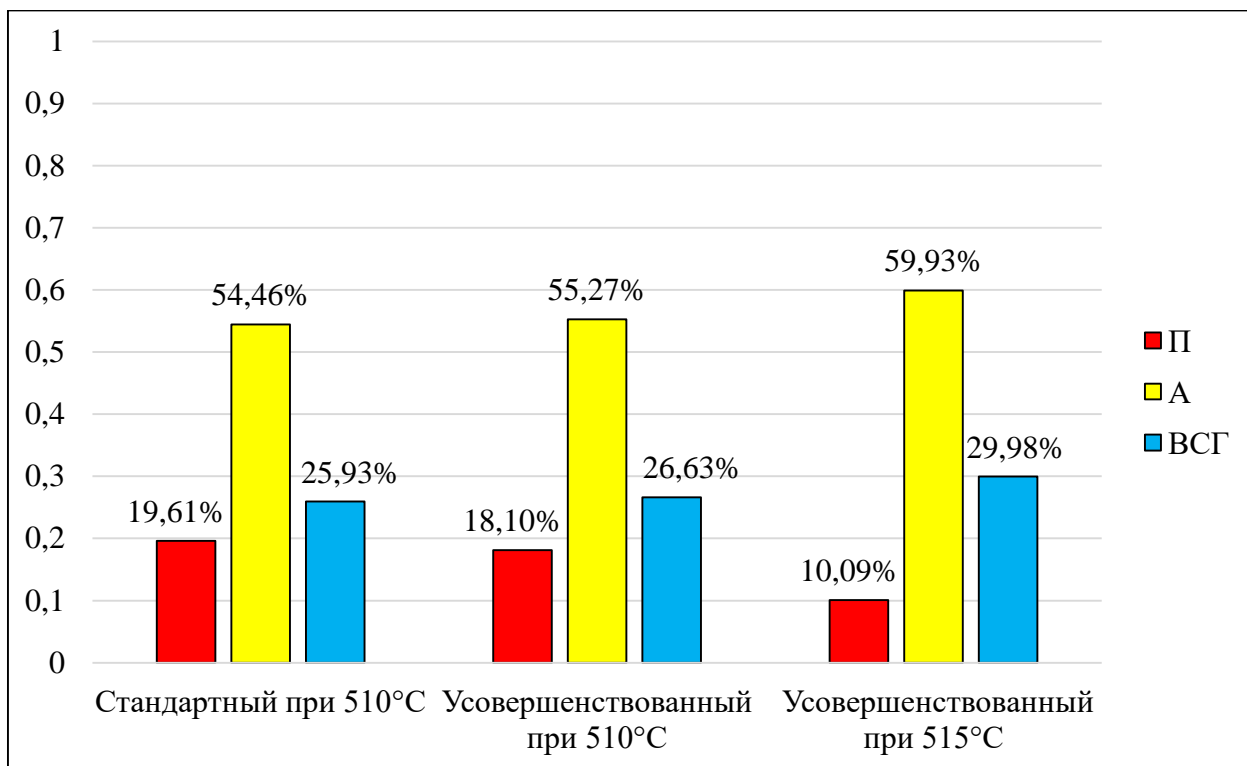


Рисунок 9 – Процентное соотношение компонентов газопродуктовой смеси

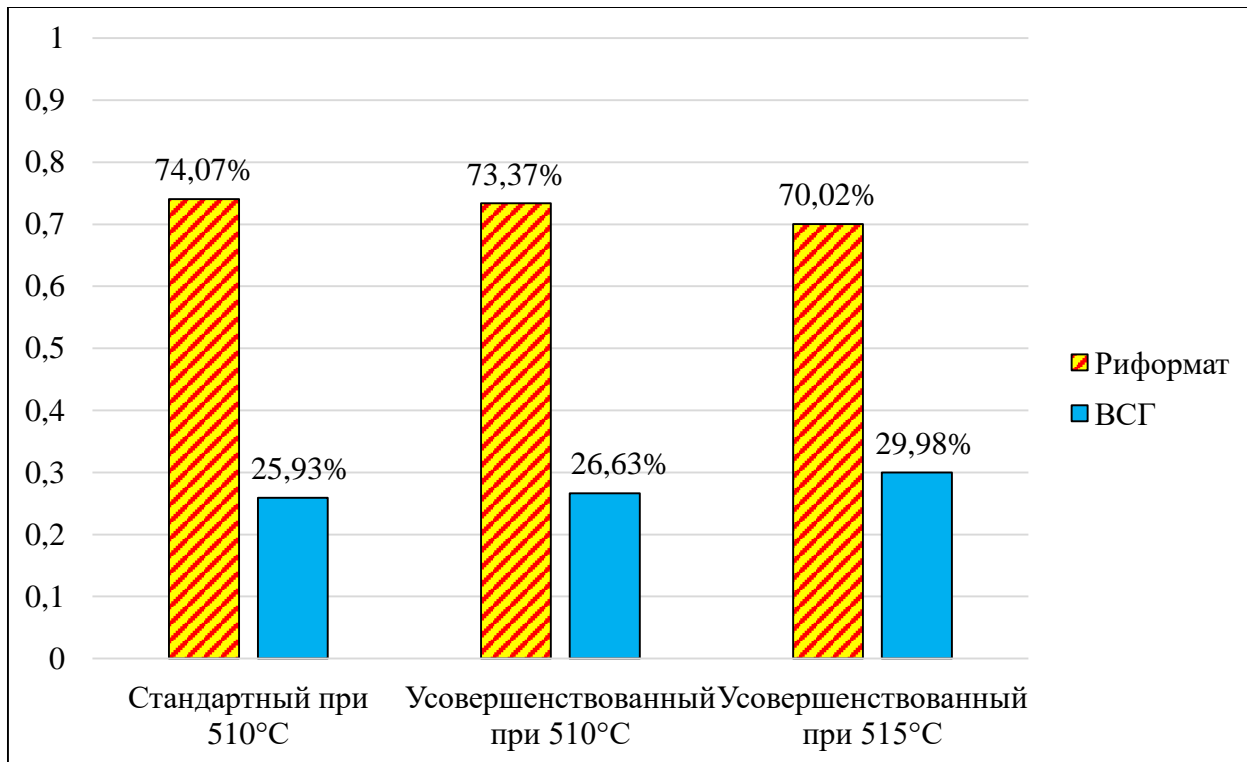


Рисунок 10 – Процентное соотношение полученных риформата и ВСГ

Таблица 45 – Сводная таблица результатов расчётов на риформат

Показатель	Компонент	Расход		
		Стандартный при 510 °С	Усовершенствованный при 515 °С	Усовершенствованный при 515 °С
G <sub>i</sub> , кг/ч	П	14627	13506	7525
	А	40637	41235	44718
	Итого:	55264	54741	52243
y <sub>i</sub> , % масс.	П	26,47	24,67	14,40
	А	73,53	75,33	85,60
	Итого:	100		

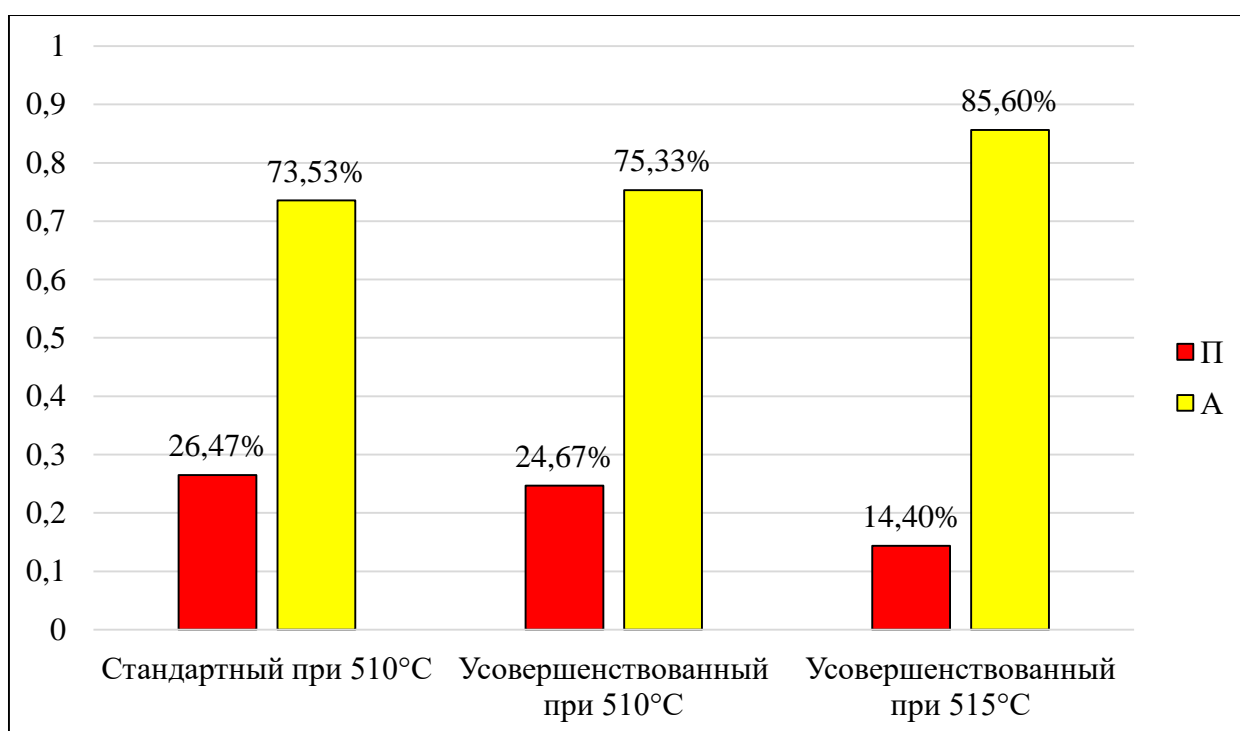


Рисунок 11 – Процентное содержание парафинов и аренов в риформате

Вывод: согласно проведённому расчёту выход риформата снижается на 4,05 %, однако это повышает содержание в нём аренов на 12,07 %. Также повышается выход дешёвого ВСГ, применяемого в других процессах и производствах, на 4,05 %. При этом снижается нагрузка на катализатор в третьем реакторе примерно 50 %, снижение нагрузки увеличивает срок его службы. Проведённый расчёт также позволяет снизить количество загружаемого во второй реактор катализатора на 4548,381 кг (на 29,43 %).

### 3 Аналитический контроль производства

Далее в таблицах 46 и 47 представлен аналитический контроль сырья и продуктов поризводства.

Таблица 46 – Аналитический контроль сырья

Анал изиру емый прод укт	Мест о отбор а	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, ГОСТ)	Норма	Частота контроля		
Фракция 70-140 °С и 140-180 °С (сырьё предгидроочистки риформинга) СТП СМК-05-2004	Резервуары сырья (не учтены в принципиальных схемах), (трупобпровод сырья на установку - по требованию)	1. Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	«ГОСТ 3900-85» [13]; «ГОСТ Р 51069» [16]	≤ 755	по заполнению резервуара		
		2. Фракционный состав: – температура начала кипения, °С – 50 % перегоняется при температуре, °С – конец кипения, °С	«ГОСТ 2177-99» [11]	≥ 70 ≤ 120 ≤ 180			
		3. Механические примеси и Н <sub>2</sub> О	«ГОСТ 2084-77» п.4.4 [10]	отс.			
				4. Октановое число	–	не норм.	1 раз в месяц
				5. Содержание непредельных углеводородов, % масс.	«ГОСТ 2070-82» [9]	≤ 2,0	
				6. Массовая доля S, % масс,	«ГОСТ 19121-73» [8]	≤ 0,06	1 раз в декаду
				7. Массовая доля Cl <sub>2</sub> , ppm	–	не норм.	по требованию
				8. Массовая доля N <sub>2</sub> , % масс	–	не норм.	на режиме – 1 раз в декаду
				9. Содержание Pb, мг на кг топлива	–	не норм.	
				10. Водорастворимые кислоты и щелочи	«ГОСТ 6307-75» [14]	отс.	по требованию
				11. Групповой углеводородный состав, % масс.: – суммарное содержание метилпентанов – содержание бутанов – содержание бензола	–	не норм. ≤ 4,0 не норм. не норм.	1 раз в декаду 1 раз в месяц
				12. Испытание на медной пластинке	«ГОСТ 6321-92» [15]	выдерж.	
Гидрогенизат – сырьё риформинга СТП СМК-24-2003	Приём Н.3	1. Плотность при 15°С, кг/м <sup>3</sup>	«ГОСТ 3900-85» [13]; «ГОСТ Р 51069» [16]	не норм.	1 раз в сутки		
		2. Фракционный состав: – температура начала кипения, °С – 50 % перегоняется при температуре, °С – температура конца кипения, °С	«ГОСТ 2177-99» [11]	≥ 80 не норм. не норм.	1 раз в смену		
		3. Механические примеси и Н <sub>2</sub> О	«ГОСТ 2084-77» п.4.4 [10]	отс.			
		4. Массовая доля S, ppm, не более	«ГОСТ 13380-81» [4]	≤ 0,5		на режиме – 1 раз в сутки	
				5. Массовая доля непредельных углеводородов, %	«ГОСТ 2070-82» [9]	≤ 0,5	1 раз в декаду
				6. Массовая доля Cl <sub>2</sub> , ppm	–	не норм.	
				7. Массовая доля N <sub>2</sub> , ppm	–	≤ 1,0	
				8. Испытание на медной пластине	«ГОСТ 6321-92» [15]	выдерж.	1 раз в смену
				9. Групповой углеводородный состав, % масс.	–	не норм.	1 раз в декаду

Таблица 47 – Аналитический контроль продуктов

Анализируемый продукт	Место отбора	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, ГОСТ)	Норма				Частота контроля
				АИ-92	Регуляр-92 Класс			
					1	2	3-5	
Стабильный риформат – компонент автомобильного бензина АИ-92, Регуляр-92 СТП СМК-25-2004	Из трубопровода после Т.5	1. Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	«ГОСТ Р 51069» [16]; «ГОСТ 3900-85» [13]	≤ 774	≤ 780			1 раз в сутки
		2. Фракционный состав: – температура начала перегонки, °C – 50 % перегоняется при температуре, °C – температура конца кипения, °C – остаток и потери, % об.	«ГОСТ 2177-99» [11]	Не норм	≤ 35	≤ 35	Не норм	1 раз в смену
			≤ 120	≤ 120	≤ 115			
			≤ 215 ≤ 4,0					
		3. Октановое число: – по исследовательскому методу – по моторному методу	– –	≥ 92,3 ≥ 83,0				1 раз в смену По требованию
		4. Испытание на медной пластине	«ГОСТ 6321-82» [15]	выдерж.				1 раз в смену
		5. Групповой углеводородный состав	–	не норм.				2 раза в месяц
		6. Объемная доля бензола, %	–	≤ 5				
		7. Массовая доля Cl <sub>2</sub> , ppm	«ASTM D 4929, метод Б» [26]	не норм.				1 раз в неделю
		8. Давление насыщенных паров, кПа: мин: макс:	«ГОСТ 1756-2000» [7] «ГОСТ 28781-90» [12]	35,5 79,9	35	45	55	1 раз в смену
9. Массовая доля S, %	«ГОСТ 19121-73» [8]	≤ 0,02				1 раз в декаду		
Стабильный риформат – компонент автомобильного бензина Премиум-95 СТП СМК-25-2003	Из трубопровода после Т.5			Класс				
				1	2	3-5		
		1. Плотность при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	–	≤ 780			1 раз в смену	
		2. Фракционный состав: – температура начала перегонки, °C – 50 % перегоняется при температуре, °C – температура конца кипения, °C – остаток и потери, % об.	–	≥ 35	≥ 35	Не норм.		
			≤ 120	≤ 115				
		≤ 215 ≤ 4,0						
3. Октановое число: – по исследовательскому методу – по моторному методу	–	≥ 93,3 ≥ 83,5				1 раз в смену По требованию		

Продолжение таблицы 47

Анализируемый продукт	Место отбора	Контролируемые показатели	Методы контроля (методика анализа, ГОСТ)	Норма	Частота контроля
Стабильный риформат – компонент автомобильного бензина Премиум-95 СТП СМК-25-2003	Из трубопровода после Т.5	4. Испытание на медной пластине	–	выдерж.	1 раз в смену
		5. Групповой углеводородный состав	–	не норм.	2 раза в месяц
		6. Объемная доля бензола, %	–	≤ 5	
		7. Массовая доля Cl <sub>2</sub> , ppm	–	не норм.	1 раз в неделю
		8. Давление насыщенных паров, кПа:	–	–	1 раз в смену
		мин:		35	
		макс:	70	80	100
		9. Массовая доля S, %	–	≤ 0,02	1 раз в декаду
		ВСГ риформинга СТП СМК-53-2003	С.2	1. Компонентный состав, % об. – содержание Н <sub>2</sub>	Заводская методика
2. Содержание Н <sub>2</sub> S, об.	«ГОСТ 11382-76» [5]			≥ 70	
3. Вес 1 литра газа, г	расчётно			≤ 0,0007	
4. Влажность, ppm *	влажомер			не норм.	от 10 до 60
УВГ СЕ.2	СЕ.2	1. Компонентный состав, % об. – содержание С <sub>5</sub>	«ГОСТ 14920-79» [6]	не норм. отс.	1 раз в неделю
Стабильная головка (газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления)	После СЕ.2	1. Массовая доля компонента, % – сумма СН <sub>4</sub> , С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> , С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> – сумма С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> и С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub> – сумма С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> и С <sub>4</sub> Н <sub>8</sub>	–	не норм. не норм. ≤ 60	1 раз в неделю (при выработке сжиженного газа – 1 раз в смену)
		2. Объемная доля жидкого остатка при 20°С, %	–	≤ 1,6	
		3. Избыточное давление насыщенных паров, МПа, при температуре плюс 45°С	–	≤ 1,6	
		4. Массовая доля Н <sub>2</sub> S и меркаптановой серы, % – в том числе Н <sub>2</sub> S	–	≤ 0,013 ≤ 0,003	
		5. Содержание свободной Н <sub>2</sub> O и щёлочи	–	отс.	

Вывод: аналитический контроль производится на всех этапах производства для сырья, а также промежуточных и конечных продуктов.

#### 4 Экологичность производства

В процессе риформинга, очень малое количество сырья нефти преобразуется в кокс, что требует регенерации катализатора. Периодически отходящий газ регенерации катализатора изменяется количественно и качественно в зависимости от применяемой технологии риформинга и распределения отходящего газа. Газ регенерации может содержать воздух с содержанием разбавленного кислорода, пар, CO<sub>2</sub>, следы HCl, Cl<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, углеводороды и следы диоксинов и фуранов. В зависимости от технологии и конструкции системы отдувочный газ может быть очищен через слой адсорбента, через щелочной скруббер или промывкой водой. Выбросы в воздух остаточных компонентов значительно варьируют в зависимости от конфигурации установки.

Выбросы в воздух от каталитического риформинга образуются в печах при сжигании топлива, от неорганизованных выбросов (углеводороды из клапанов понижении давления и утечек) и регенерации. Эмиссии углеводородов и твердых частиц могут происходить при замене катализатора и во время операций очистки.

В случае, когда на установке присутствует водный или щелочной скруббер, то образуется примерно 1-3 литра сточных вод на тонну сырья. В них содержатся углеводороды, взвешенные частицы и небольшие количества хлоридов, сульфидов, меркаптанов и аммиака. К твёрдым отходам можно отнести уловленные при загрузке-выгрузке пылевидные частицы катализатора, собираемые и отправляемые на восстановление платины. Помимо этого, к твёрдым отходам относят отработанные цеолиты, а также адсорбент на основе алюминия, используемый в качестве уловителя хлоридов в выбросах.

## Заключение

В представленной выпускной квалификационной работе рассмотрен процесс каталитического риформинга и обоснована актуальность выбранной темы.

Проанализированы современные тенденции в развитии процесса каталитического риформинга, направленного на получение высокооктанового бензина. На основании проведённого литературного и патентного поиска по модернизации процесса каталитического риформинга предложена модернизация установки каталитического риформинга прямогонного бензина ЛЧ-35-11/600 АО «Сызранский НПЗ».

Модернизация заключается в разделении газосырьевой смеси, выходящей из второго реактора на лёгкую, содержащую парафины, и тяжёлую фракцию, содержащую арены, за счёт установки дополнительных аппаратов. Это позволит направить лёгкую фракцию на дальнейшее риформирование в третий реактор, а тяжёлую направить сразу в блок сепарации.

Был произведён расчёт материального и теплового балансов для каскада из 3 реакторов для стандартной схемы. Рассчитаны основные размеры для каждого реактора. Были произведены 2 перерасчёта третьего реактора для усовершенствованной схемы: с сохранением стандартной температуры на входе в реактор и с повышением температуры до 515 °С. Проведён сравнительный анализ полученных результатов.

На основании проведенных расчётов и сравнительного анализа полученных данных рекомендовано провести разделение реакционной смеси путём установки воздушного холодильника и ректификационной колонны между вторым и третьим реакторами. Также рекомендуется повысить температуру на входе в третий реактор до 515 °С.

Представлен аналитический контроль производства.

Оценена экологичность производства.



## Список используемой литературы и используемых источников

1. Ахметов С.А., Технология глубокой переработки нефти и газа [Текст] – Уфа: издательство Гилем, 2002. – 672 с.
2. Белый А.С., Новые катализаторы риформинга института катализа имени борескова и АООТ "Рязанский НПЗ" // ОНВ. 1998. №4.
3. Белый А.С., Современное состояние, перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти. Катализ в промышленности. 2014. №5. С.23-28.
4. ГОСТ 13380-81. Нефтепродукты. Метод определения микропримесей серы [Текст] – Введ. 1982-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 16 с.
5. ГОСТ 11382-76. Газы нефтепереработки. Метод определения сероводорода [Текст] – Введ. 1977-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 11 с.
6. ГОСТ 14920-79. Газ сухой. Метод определения компонентного состава [Текст] – Введ. 1980-07-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 10 с.
7. ГОСТ 1756-2000 (ИСО 3007-99). Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров [Текст] – Введ. 2001-07-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 25 с.
8. ГОСТ 19121-73. Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе [Текст] – Введ. 1974-07-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 7 с.
9. ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов – Введ. 1983-07-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 7 с.
10. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия [Текст] – Введ. 1979-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Издатво стандартов, 2003 – 8 с.

11. ГОСТ 2177-99. (ИСО 3405-88). Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава [Текст] – Введ. 2001-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : ФГБУ "РСТ", 2021 – 34 с.

12. ГОСТ 28781-90. Нефть и нефтепродукты. Метод определения давления насыщенных паров на аппарате с механическим диспергированием [Текст] – Введ. 1991-07-01. – Государственный стандарт союза ССР. – М. : Издательство стандартов, 1991 – 6 с.

13. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности [Текст] – Введ. 1987-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 71 с.

14. ГОСТ 6307-75. Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей [Текст] – Введ. 1977-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : Стандартиформ, 2006 – 4 с.

15. ГОСТ 6321-92 (ИСО 2160-85) Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке [Текст] – Введ. 1993-01-01. – Межгосударственный стандарт. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2004 – 12 с.

16. ГОСТ Р 51069. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром [Текст] – Введ. 1998-07-01. – Государственный стандарт РФ. – М. : Стандартиформ, 2006 – 9 с.

17. Капустин, В. М. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы / Капустин В. М., Гуреев А. А. – Москва: КолосС, 2013 – 334 с.

18. Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Голинский Д.В., Белопухов Е.А., Затолокина Е.В., Удрас И.Е., Белый А.С., История развития и современное состояние процесса каталитического риформинга в России. Опыт промышленного производства и эксплуатации новых катализаторов риформинга серии ПР // Российский химический журнал. 2018. №1-2.

19. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности/ Изд. 2-е пер. и доп., Л., "Химия" – 1974 г.
20. Маслянский Г.Н., Каталитический риформинг бензинов. Химия и технология [Текст] / Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро – Л. : Химия, 1985. – 221с.
21. Патент РФ № 2280062. Способ получения высокооктанового бензина. Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф./ ФГБОУ ВО «Уфимский ГНТУ». Публ. 20.07.2006
22. Патент РФ № 2295557. Способ каталитического риформинга углеводородного сырья. Нискенс М.Ж.П.К., Ден Оттер Г.Я./ Shell International Research Maatschappij Б.В. (NL). Публ. 20.03.2007
23. Патент РФ № 2553992. Способ увеличения объема производства ароматических соединений. Веджерер Д.А., Ванден Буше К.М., Мозер М.Д./ ЮОП ЛЛК (US). Публ. 20.06.2015
24. Патент РФ № 2564528. Способ риформинга углеводородного потока. Гайда Г. Дж., Веджерер Д.А., Ванден Буше К.М., Мозер М.Д./ ЮОП ЛЛК (US). Публ. 10.10.2015
25. ПР 02.02ТР-0017-2018ЮЛ-039. Технологический регламент АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод». Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600. Цех № 15. Сызрань. 2018 г.
26. ASTM D4929. Стандартные методы испытаний для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти (метод Б). – 2019.
27. Balasubramanian Viswanathan, Petroleum, in Energy Sources, 2017
28. Francis A. C., Benzene. – Encyclopaedia Britannica, Inc. – 2019
29. Francis A.C., Aromatic compound. – Encyclopaedia Britannica, Inc. – 2008
30. James G. Speight The Refinery of the Future second edition, 2020.
31. Antos G.J., Aitani A.M. Catalytic Naphtha Reforming, Revised and Expanded second edition. Taylor & Francis, 2004 – 617 с.

## Приложение А

### Технологические схемы установок

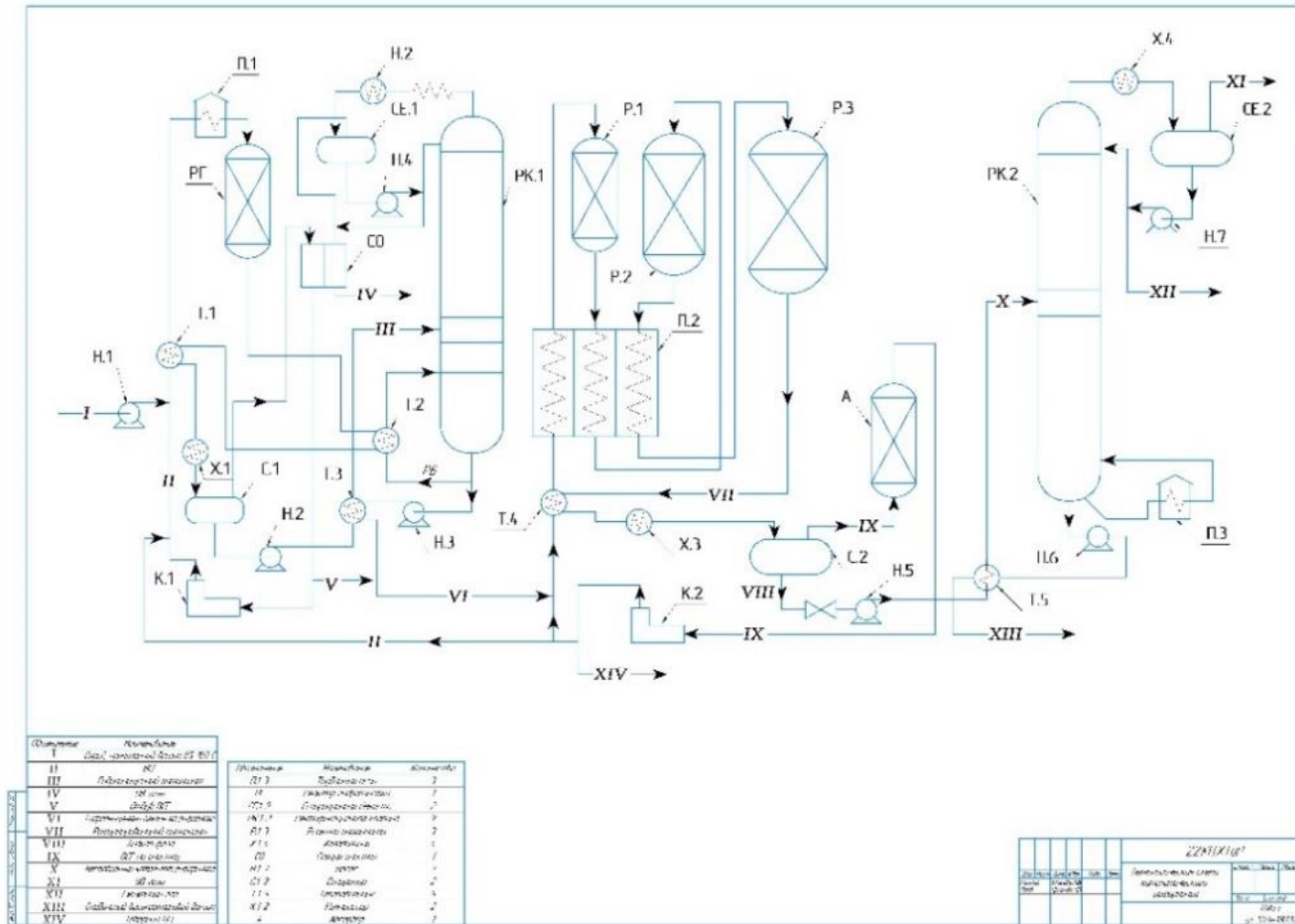


Рисунок А.1 – Чертёж принципиальной технологической схемы установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном слое катализатора

Продолжение Приложения А

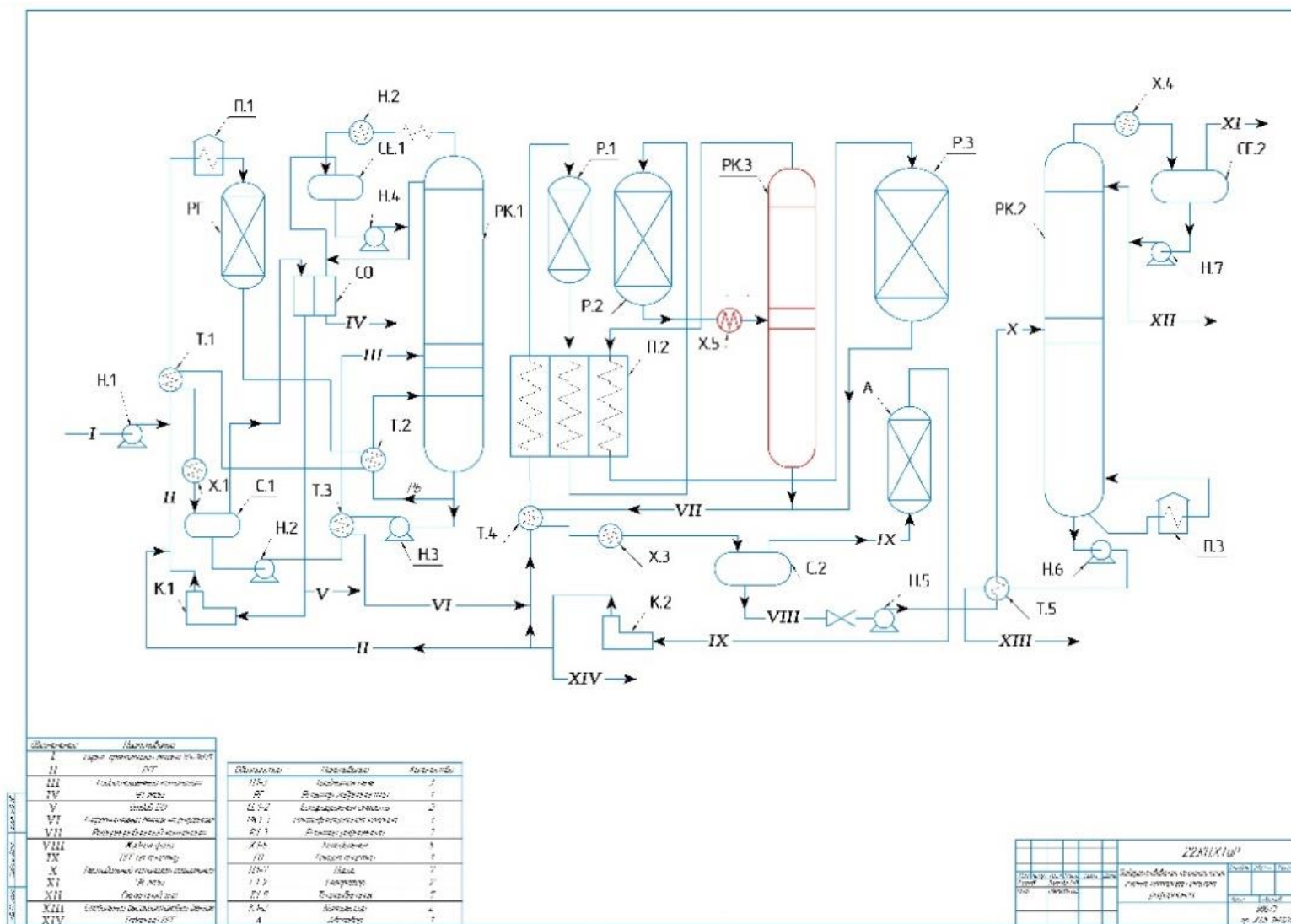


Рисунок А.2 – Чертёж усовершенствованной принципиальной технологической схемы установки каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина на стационарном слое катализатора

## Приложение Б

### Таблицы расчётов теплового и материального балансов для усовершенствованной установки при повышении температуры

Таблица Б.1 – Состав и количество сырья на входе в третий реактор

Компонент	$M_{i3}$	$n_{i3}$	$y'_{i3}$
П	113,863	333,818	1

Таблица Б.2 – Состав газовой смеси и парциальные давления её компонентов на входе в третий реактор

Компонент	$n'_{ci3}$	$y'_{i3}^{515}$	$p_{i3}^{515}$
П	333,818	0,0611	0,1222
H <sub>2</sub>	4305,299	0,7883	1,5766
УВ газы	822,290	0,1506	0,3012
Итого:	5461,407	1,0000	2,0000

Таблица Б.3 – Материальный баланс реакций, протекающих в третьем реакторе

Количество прореагировавших компонентов, кмоль/ч	Количество образовавшихся продуктов, кмоль/ч
$103,884 \text{ П} + 103,884 \cdot \frac{n-3}{3} \text{ H}_2$	$103,884 \cdot \frac{n}{15} \text{ УВГ}$
163,604 П	163,604 А + 163,604 · 4 H <sub>2</sub>

Таблица Б.4 – Количественный и качественный состав газа, покидающего третий реактор

Компонент		Приход, кмоль/ч	Расход, кмоль/ч
Сырьё	П	333,8180	$333,8180 - 103,8840 - 163,6040 = 66,3300$
	А	260,4627	
Циркулирующий газ	H <sub>2</sub>	4305,2990	$4305,2990 + 163,6040 \cdot 4 - 103,8840 \cdot (7,9902 - 3) / 3 = 4786,9140$
	CH <sub>4</sub>	218,7830	$218,7830 + 55,3400 = 274,2130$
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	264,0530	$264,0530 + 55,3400 = 319,3930$
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	173,5120	$173,5120 + 55,3400 = 228,8520$
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	82,9710	$82,9710 + 55,3400 = 138,3110$
	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	82,9710	$82,9710 + 55,3400 = 138,3110$
Итого:		5721,8697	6376,3907

Продолжение Приложения Б

Таблица Б.5 – Количественный и качественный состав обогащённого ЦГ, покидающего третий реактор

Компонент	$M_{Gi}$	$y'_{Gi(кон)}^{515}$	$y'_{Gi(кон)}^{515} \cdot M_{Gi}$	$n^{515}_{Gi(кон)}$
H <sub>2</sub>	2,02	0,81327	1,64	4683,7466
CH <sub>4</sub>	16,04	0,04659	0,75	264,0530
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	0,05426	1,63	309,3230
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,01	0,03888	1,71	218,7820
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,12	0,02350	1,37	128,2410
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72,15	0,02350	1,70	128,2410
Итого:	–	1,00000	$M^{515}_{Gi(кон)} \approx 8,80$	5732,3866

Таблица Б.6 – Материальный баланс третьего реактора

Компонент	Приход				Расход			
	$n_{ciз}$	$y'_{iз}$	$M_{iз}$	$G_{iз}$	$n^{515}_{ci(кон)}$	$y'_{i(кон)}^{515}$	$M^{515}_{i(кон)}$	$G^{515}_{i(кон)}$
П	333,8180	0,05834	113,863	27573	66,3300	0,0104	113,45	7525
А	260,4627	0,04552	105,863	38010	424,0667	0,0665	105,45	44718
H <sub>2</sub>	4305,2990	0,75243	7,500	38457	4786,9140	0,7507	8,80	51797
УВ газы	822,2900	0,14371			1099,0800	0,1724		
Итого:	5721,8697	1,0000	–	104040	6376,3907	1,0000	–	104040

Таблица Б.7 – Тепловой баланс третьего реактора

Компонент	Приход		Компонент	Расход	
	$G_i, \text{кг/ч}$	$Q_i \cdot 10^6, \text{кДж/ч}$		$G_i, \text{кг/ч}$	$Q_i \cdot 10^6, \text{кДж/ч}$
Q <sub>1</sub>	104040	210,4500	Q <sub>2</sub>	–	163,0455
–	–	–	Q <sub>3</sub>	104040	45,3000
–	–	–	Q <sub>4</sub>	–	2,1045
Итого:	104040	210,4500	Итого:	104040	210,4500