

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Оптимизация установки каталитического риформинга»

Студент

В.А. Рябцев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

П.А. Глухов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

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

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

(личная подпись)

«_____» _____ 2018г.

Тольятти 2018

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 58 с., 6 рисунков, 20 таблиц, использовано 26 источников, 5 л. графического материала.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ, КАТАЛИЗАТОРЫ, АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ОПТИМИЗАЦИЯ, ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Объектом исследования является технология получения бензина на установке каталитического риформинга с повышенным содержанием ароматических соединений, используя новый цеолитный катализатор на оксиде алюминия, промотированный галлием и с изменением условий процесса.

Цель работы – производство бензина с повышенным содержанием ароматических соединений на установке каталитического риформинга с использованием нового цеолитного катализатора на оксиде алюминия, промотированного галлием при изменении условий процесса.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы каталитического риформинга нефти, механизм и кинетика реакции, а также типы и виды применяемых катализаторов. Проведена сравнительная характеристика исходного и нового катализаторов. Доказано, что предложенный катализатор дает большее содержание ароматических соединений в конечном продукте по-сравнению с исходным катализатором.

Проведены расчеты материального и теплового баланса при работе на разных катализаторах.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

ANNOTATION

Graduation qualification work 58 pp., 6 drawings, 20 tables, 26 sources, 5 liters. graphic material.

CATALYTIC REFORMING, CATALYSTS, AROMATIC COMPOUNDS, TECHNOLOGICAL CALCULATIONS, OPTIMIZATION, OIL REFINING

The object of the study is the technology of producing gasoline in a catalytic reformer with an increased content of aromatic compounds, using a new zeolite catalyst on alumina promoted by gallium and changing the process conditions.

The purpose of the work is to produce gasoline with an increased content of aromatic compounds in a catalytic reformer using a new zeolite catalyst on alumina promoted by gallium under varying process conditions.

In the theoretical part, the physicochemical basis of catalytic oil reforming, the mechanism and kinetics of the reaction, as well as the types of catalysts used, are considered. A comparative analysis of the initial and new catalysts is carried out. It is proved that the proposed catalyst gives a higher content of aromatic compounds in the final product compared to the starting catalyst. Calculations of the material and heat balance were carried out when working on different catalysts.

The final qualifying work was carried out in the text editor Microsoft Word 7.0 and presented on an electronic medium.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	6
1.1 Физико-химические основы каталитического риформинга.....	6
1.2 Механизм каталитического риформинга.....	7
1.3 Кинетика и термодинамика процесса каталитического риформинга	10
1.4 Катализаторы, применяемые в процессах риформинга.....	17
1.4.1 Биметаллические катализаторы.....	18
1.4.2 Триметаллические катализаторы.....	20
1.4.3 Регенерация катализатора и удаление примесей.....	20
1.5 Патентный обзор.....	22
1.6 Технологическое оформление риформинга.....	26
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	34
2.1 Обоснование выбора катализатора.....	34
2.2. Выбор и описание технологической схемы производства.....	36
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	39
3.1 Материальный баланс для исходного катализатора	39
3.2 Тепловой баланс для исходного катализатора	43
3.3 Материальный баланс для нового катализатора	46
3.4 Тепловой баланс для нового катализатора.....	50
3.5 Технологический расчет реактора.....	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	57

ВВЕДЕНИЕ

Каталитический риформинг является одним из важнейших методов увеличения глубины переработки нефти. Риформинг направлен в первую очередь на ароматизацию нефтяных фракций, т.е. на увеличения содержания ароматических углеводородов. По механизму риформинг близок к процессам дегидрирования с тем отличием, что в результате дегидрирование не останавливается на отщеплении одной молекулы водорода, а продолжается вплоть до образования аренов. Положительным эффектом риформинга является повышение октанового числа получаемых бензиновых фракций для получения высокооктановых неэтилированных бензинов. Из продуктов риформинга можно непосредственно выделить ароматические углеводороды, которые можно использовать не только в качестве топлива, но и в качестве самостоятельных органических реагентов (например, растворителей) или исходных веществ для различных областей химической промышленности. Кроме описанных выше продуктов одним из ценных получаемых в риформинге потоков является ВСГ (водород содержащий газ), применяемый в процессах гидроочистки, гидрокрекинга и т.д.

Целью данной работы является увеличение глубины ароматизации бензиновой фракции установки каталитического риформинга.

В соответствии с поставленной целью сформулированы следующие задачи:

1. Анализ литературных данных по теме выбранного направления
2. Выбор и обоснование способа оптимизации технологии риформинга
3. Осуществление необходимых расчётов и описание выбранной технологии
4. Анализ и сравнение результатов.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Процессы переработки нефти и нефтяных фракций являются жизненно важными процессами для нефтеперерабатывающих заводов за счет производства продуктов, которые интенсивно востребованы в нашей современной жизни. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, висбрекинг и многие другие процессы позволяют производить высококачественные продукты и сырьё, которое используется в дальнейшем для получения важных соединений. Каталитический риформинг является одним из ключевых процессов в нефтеперерабатывающей промышленности. Процесс каталитического риформинга используется для превращения углеводородов с низким содержанием октана на более ценные высокооктановые бензиновые компоненты без изменения диапазона кипения. Высокооктановые компоненты, которые получают при риформинге, активно используются как сырьё для синтеза ценных соединений, поэтому улучшение данного процесса является актуальным вопросом в настоящее время. В зависимости от типа сырья каталитический риформинг делят на: риформинг, в котором используют легкие фракции нефти (углеводороды C_5 и C_6), кипящие от $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и риформинг тяжелой фракции нефти (углеводороды C_7 - C_9), которые кипят при температуре от $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1-2].

1.1 Физико-химические основы каталитического риформинга

Процесс риформинга хорошо известен в нефтяной промышленности и относится к обработке бензиновых фракций для улучшения характеристик антидетонации. Главным сырьём в данном процессе служит нефть. Она представляет собой фракцию, кипящую в промежутках между $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта сложная смесь состоит из молекул углеводородов с 5-12 атомами углерода, в основном включающих парафины, олефины, нафтены и ароматические соединения. Каталитический риформинг идет при повышенной температуре (450 - $520\text{ }^{\circ}\text{C}$) и умеренном давлении (4 - 30 бар).

Процесс проводят в трех или четырех последовательно соединенных реакторах в присутствии водорода и катализатора, в результате чего происходит превращение нафтенов в ароматические соединения по реакции дегидрирования, а парафины с прямой цепью превращаются в разветвленные путем изомеризации. Парафины также подвергаются дегидроциклизации с образованием ароматических соединений. Другими важными реакциями являются гидрогенолиз и гидрокрекинг, которые приводят к образованию низкомолекулярных парафинов и кокса, которые в конечном итоге дезактивируют катализатор [2].

1.2 Механизм каталитического риформинга

В процессе каталитического риформинга осуществляются различные реакции и их количество зависит от параметров процесса и сырья. Главными реакциями считают реакции дегидрирования нафтеных углеводородов и дегидроциклизация парафинов. Остальные – побочные реакции: изомеризация нафтенов и парафинов, реакция гидрокрекинга, реакция гидрогенолиза (деметанирования), реакции деалкилирования ароматики, реакция уплотнения (коксообразования). Реакция уплотнения – самая вредная из всех побочных реакций [3].

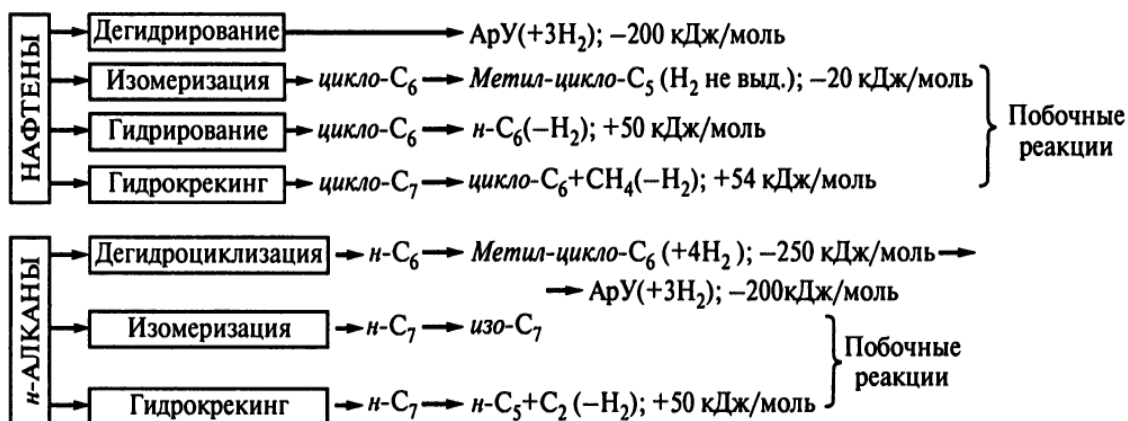


Рисунок 1 - Реакции, протекающие во время риформинга

Дегидрирование нафтеновых углеводородов. Наиболее полно и быстро осуществляются реакции дегидрирования у нафтеновых углеводородов, которые содержат в себе шестичленные соединения. В результате дегидрирования образуются ароматические углеводороды и водород, которые являются важными продуктами риформинга. Поэтому предпочтительно, чтобы сырьё обладало повышенным содержанием нафтенов. Реакция дегидрирования идет на металлических активных центрах катализатора, она обратима и ей способствует высокая температура и низкое давление.

Дегидроциклизация парафинов. Является самой трудной катализируемой реакцией в каталитическом риформинге. Механизм реакции состоит во внутримолекулярной перегруппировке парафина, в результате чего он превращается в нафтен. Образующийся нафтен после этого вступает в реакцию дегидрирования. Одновременно при реакции дегидрирования парафинов, идет также реакция циклизации углеводородов при той же температуре. Это приводит к тому, что при дегидрировании сначала образуются нафтеновые углеводороды, а затем они превращаются в ароматические соединения. При температурах, необходимых для протекания дегидрирования парафинов, одновременно идет и циклизация этих углеводородов. Поэтому при дегидрировании часть их вначале образует нафтеновые углеводороды, которые потом превращаются в ароматические. В ходе реакции идет поглощения тепла, поэтому реакция является эндотермической. Условиями протекания реакции дегидроциклизации является высокая температура и низкое давление. Протеканию дегидроциклизации способствует низкое давление и высокая температура. Катализируется реакции как кислотными, так и металлическими центрами катализатора.

Изомеризация нафтенов и парафинов. Изомеризация - это процесс, при котором легкие парафины с прямой цепью (C_6 , C_5 и C_4) преобразуются соответствующим катализатором в разветвленные цепи с одинаковым

числом атомов углерода и высокими октановыми числами. Гидроочищенная нефть фракционируется в тяжелую нефть между 90-190 °С, которая используется в качестве сырья для установок риформинга. Легкая нефть C_5 (80 °С) используется в качестве сырья для установки изомеризации. Реакции изомеризации немного экзотермичны, обратимы и реактор работает в равновесном режиме. В процессе реакции нет никакого изменения количества молей и, следовательно, реакция не зависит от изменения давления. Улучшение конверсии достигается при более низкой температуре. Переработка парафина существенно увеличивает конверсию. Конверсия в изопарафин не является полной, так как реакция является равновесной конверсией. Она не зависит от давления, но её можно увеличить, понизив температуру. Однако работа при низких температурах уменьшает скорость реакции. По этой причине необходимо использовать очень активный катализатор. Эти реакции катализируются кислотными центрами и практически не зависят от рабочего давления, так как в них не участвует водород.

Реакции гидрокрекинга. Гидрокрекинг парафиновых, и меньшей степени нафтеновых углеводородов происходит на кислотных центрах катализатора, по связи $C - C$, с образованием более низкомолекулярных углеводородов. Среди продуктов преобладают пропан, бутан (нормального и изо-строения). Протеканию реакций гидрокрекинга способствуют высокие температуры и давление, при этом падает выход катализата, снижается концентрация водорода в ВСТ, ускоряется коксообразование. Реакции гидрокрекинга имеют небольшую скорость при мягком режиме и сильно ускоряются при переходе к жесткому режиму. Гидрокрекингу подвергаются в первую очередь тяжелые парафиновые углеводороды, но при повышении температуры и давления происходит гидрокрекинг легких парафиновых углеводородов (C_5 - C_6) с образованием газа.

Реакции коксообразования. В результате реакций уплотнения, которые протекают на поверхности катализатора, происходит образование кокса,

который оседает на поверхности. Это приводит к снижению активности и ухудшению селективности процесса. Реакции гидрокрекинга также способствуют образованию кокса и дезактивации катализатора. Для того, чтобы продолжить использовать закоксованный катализатор, необходимо провести его активацию. Это проводят путем сжигания осажденного кокса на поверхности катализатора. Низкие парциальные давления водорода способствуют образованию кокса, поэтому условия процесса гидрокрекинга тщательно контролируются. В среднем давлении процесса соответствует 5-25 атм. Такое давление не вызывает отложение кокса и одновременно позволяет избежать крекинга и потери продуктов риформинга. Добавление металлических промоторов уменьшает скорость отложения кокса на поверхности катализатора риформинга, либо ведет к такому распределению кокса на поверхности, при котором почти не ухудшается селективность катализатора риформинга [4].

1.3 Кинетика и термодинамика процесса каталитического риформинга

Химические термодинамические уравнения, которые могут быть применены к реакциям углеводородов.

Изменение стандартной свободной энергии реакции:

$$\Delta F_R^0 = \sum \gamma_i \Delta F_{Fi}^0,$$

где ΔF_{Fi}^0 - стандартная свободная энергия образования для каждого из i -х реагирующих видов, γ_i - стехиометрический коэффициент каждого компонента в реакции, который является отрицательным для реагентов и положителен для продуктов.

Константа равновесия

$$K = \prod a_i^{\gamma_i}$$

где Π - математический продукт всех значений равновесной активности реагентов и продуктов, γ_i [5-6].

K представляет собой сравнение активности продуктов с активностью реагентов, и реакция возможна, когда K больше 1. K связано с изменением свободной энергии реакции как:

$$\Delta F_R^0 = -RT \ln K \quad (1.1)$$

ΔF_R^0 должен быть отрицательным, чтобы иметь значения K , превышающие 1. Для газообразных реагентов вместо активности используются фугитивность. Если система ведет себя как идеальный газ, то фугитивность может быть заменена парциальными давлениями, а константа равновесия выразится как:

$$K = K_p = \Pi P_i^{\gamma_i}$$

Для элементов, в данном случае углерода и водорода, свободная энергия образования углеводородов на атом углерода ΔF_F обычно принимается равным нулю при любой температуре. Как показано в уравнении (1.1), реакция термодинамически возможна при уменьшении свободной энергии, то есть ΔF_R^0 отрицательна. Это означает, что уровень свободной энергии продукта должен быть меньше уровня свободной энергии реагента. Так следует, что чем больше число атомов углерода для парафина, тем выше его свободная энергия образования. Поэтому возможны реакции крекинга, образующие углеводороды с меньшим числом атомов углерода. Метан представляет собой углеводород, показывающий самую низкую свободную энергию образования, и он должен быть основным компонентом, когда достигается полное равновесие реакции крекинга. Это означает, что полный гидрокрекинг в метане является наиболее возможной реакцией с термодинамической точки зрения и что олигомеризация метана не является термодинамически осуществимой. Для того, чтобы сделать её осуществимой, она должна сочетаться с другой реакцией, которая является

термодинамически возможной, как в случае окислительной димеризации метана [7].

Влияние температуры на константу равновесия:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2}, \quad (1.2)$$

где ΔH_R - теплота реакции при температуре T . K увеличивается с повышением температуры, когда реакция эндотермическая ($\Delta H_R > 0$) и уменьшается для экзотермических реакций.

Влияние полного давления и состава на равновесие

Если P_T - общее давление, то парциальное давление компонента i составляет $P_i = y_i * P_T$ и включает y_i в качестве мольной доли компонента i , то:

$$K_P = K_y P_T^{\sum y_i}, \quad (1.3)$$

$$K_y = \prod y_i^{n_i} \quad (1.4)$$

Если количество молей увеличивается по реакции, показатель P_T является положительным, и любое увеличение P_T (при температуре и, следовательно, константах K_P) приводит к уменьшению K_y или уменьшению мольной доли продуктов по сравнению с реагентами. В таблице 1.1 приведены термодинамические данные для нескольких реакций, возникающих при 500 °C, нормальной температуре для процесса риформинга нефти и с учетом $K = K_P$. Учитывая данные, представленные на рисунке 2 и в таблице 1.1, сделаны следующие наблюдения: реакция А представляет собой изомеризацию, которая имеет низкую выполнимость, поскольку ΔF_F положительна и K_P имеет небольшое значение, $8,6 * 10^{-2}$. Поскольку реакция экзотермична, согласно уравнению (1.2), осуществимость уменьшается с постепенным повышением температуры, но наклон изменения K_P мал из-за низкого значения ΔH_R . Реакция В представляет собой дегидроциклизацию с низкой осуществимостью ($\Delta F_R > 0$, $K_P = 1,3 \cdot 10^{-1}$), и она эндотермична.

Полученный циклогексан легко дегидрирует до бензола реакцией E ($K_p = 6 \cdot 10^5$), и равновесию благоприятствует повышение температуры (эндотермическая реакция). Равновесие отрицательно сказывается на увеличении водорода и на общем давлении (уравнения (1.3) и (1.4)). Увеличение молекулярной массы алкилциклогексана повышает его возможность дегидрирования до ароматического, что видно из сравнения реакций E и G. Реакции B, E и H показывают, что, хотя дегидроциклизация н-гексана в циклогексан имеет низкую выполнимость, большая возможность дегидрирования циклогексана в бензоле делает возможным дегидроциклизацию н-гексана до бензола. Пятиугольное кольцо изомеризуется в шестиугольное кольцо (реакция A), которое затем дегидрируют до ароматического кольца (реакция E). Из-за низкой осуществимости реакции A дегидроизомеризация метилциклопентана менее осуществима, чем дегидрирование циклогексана. Реакция C представляет собой дегидрирование парафина с низкой термодинамической осуществимостью, которая возрастает с повышением температуры, поскольку реакция является эндотермической. Реакция D представляет собой крекинг парафина, образующего олефин и парафин; эта реакция эндотермична и очень возможна при высоких температурах. Если полученный олефин гидрогенизирован, то получают только продукты парафинового гидрокрекинга. Гидрирование олефинов очень возможно и сильно экзотермично; по этой причине гидрокрекинг является очень осуществимым и экзотермическим, как показано для н-гептана в реакции J. Гидрогенолиз (разлом C-C с образованием метана) имеет сходное термодинамическое поведение с гидрокрекингом, как показано в реакции K [8-9].

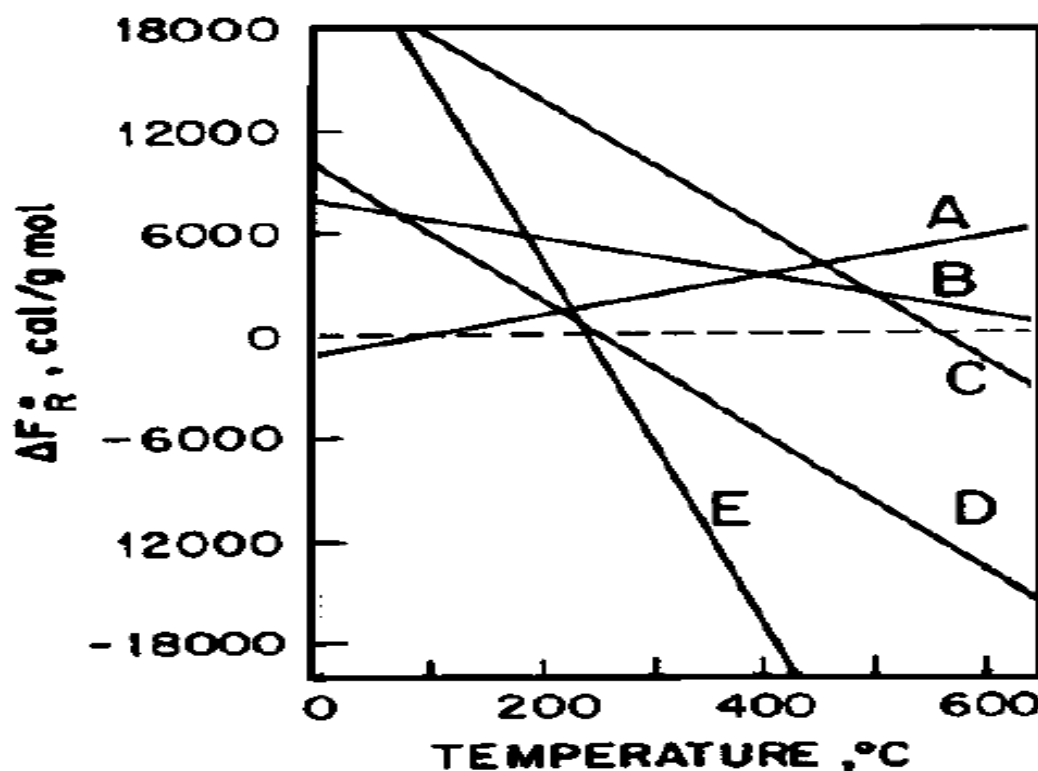


Рисунок 2 - Изменение стандартной свободной энергии для шестичленных атомов углерода нескольких реакций углеводородов в зависимости от температуры

ΔF_R^0 , cal/g* mol - изменение стандартной свободной энергии реакции, ккал/г*моль; temperature – температура.

Таблица 1.1 - Термодинамические данные о некоторых реакциях, возникающих при реформировании нефти при 500°C

Реакция	K_p (p в атм)	ΔH_R (ккал/моль)
А метилциклопентан $\rightarrow$ циклогексан	$8,6 \cdot 10^{-2}$	-3,800
В н-гексан $\rightarrow$ циклогексан + H_2	$1,3 \cdot 10^{-1}$	10,800
С н-гексан $\rightarrow$ 1-гексен + H_2	$3,7 \cdot 10^{-2}$	31,000
Д н-гексан $\rightarrow$ 1-бутен-этан	$5,2 \cdot 10^4$	49,000
Е циклогексан $\rightarrow$ бензол + 3H_2	$6,0 \cdot 10^5$	52,800
Ф н-гексан $\rightarrow$ 2-метилпентан	1,1	-1,400

Продолжение таблицы 1.1

Реакция	K_p (р в атм)	ΔH_R (ккал/моль)
G метилциклогексан $\rightarrow$ толуол + 3H ₂	2,0*10 ⁶	51,500
H н-гексан $\rightarrow$ бензол + 4H ₂	7,8*10 ⁴	63,600
J н-гептан + H ₂ $\rightarrow$ бутан + пропан	3,1*10 ³	-12,300
K н-гептан + H ₂ $\rightarrow$ н-гексан + метан	1,2*10 ⁴	-14,800

Крекинг должен быть селективным и не должен приводить к разложению обычно жидких углеводородов. Желаемый селективный крекинг обычно связывает удаление метильных, этильных и, в меньшей степени, пропильных групп в форме метана, этана и пропана. Однако удаление этих радикалов контролируется и происходит лишь удаление части из них. Например, гептан может быть восстановлен до гексана, нонан до октана или гептана. С другой стороны, неконтролируемый или неселективный крекинг приведет к разложению обычно жидких углеводородов в нормальные газообразные углеводороды, например, путем продолжения деметилирования нормального гептана для получения семи молекул метана. Еще одно важное возражение против неселективного или неконтролируемого крекинга заключается в том, что этот тип крекинга приведет к более быстрому образованию большего количества кокса или углеродистого материала, который осаждается на катализаторе и уменьшает или разрушает его активность. Это, в свою очередь, приводит к более коротким циклам обработки или периодам с необходимостью более частой регенерации катализатора путем сжигания углеродистых продуктов из него или, если активность катализатора будет разрушена, необходимостью отключения установки для удаления старого катализатора и замены его новым катализатором. Еще одной важной особенностью успешных процессов риформирования является производство и потребление водорода.

Исследование показало, что присутствие водорода в зоне риформинга дополнительно приводит к уменьшению количества углеродистых отложений на катализаторе. Риформирующие процессы, происходящие в присутствии водорода, известны как гидроформинг. Водород служит для уменьшения образования углерода и для продления срока службы катализатора [7].

Таблица 1.2 – Скорости и тепловые эффекты важнейших реакций риформинга

Реакция	Относительная скорость	Влияние повышение общего давления	Тепловой эффект
Гидрокрекинг	самая медленная	скорость увеличивается	довольно экзотермична
Дегидроциклизация	медленная	от отсутствия влияния до незначительного уменьшения скорости	эндотермична
Изомеризация парафинов	быстрая	скорость уменьшается	слабо экзотермична
Изомеризация нафтенов	быстрая	скорость уменьшается	слабо экзотермична
Дегидрогенизация парафинов	довольно быстрая	конверсия уменьшается	эндотермична
Дегидрогенизация нафтенов	очень быстрая	конверсия уменьшается	очень эндотермична

1.4 Катализаторы, применяемые в процессах риформинга

Катализатор риформинга нефти представляет собой бифункциональный катализатор, состоящий из металлической функции, главным образом платины, и кислотной функции, обычно хлорид алюминия. Металлическая функция катализирует реакции гидрирования и дегидрирования и активирует кислотную функцию реакции изомеризации и реакции циклизации. Для достижения оптимальной производительности катализатора риформинга нефти необходим необходимый баланс между этими функциями. Повышение стабильности и селективности катализатора, а также его дезактивации являются жизненно важной задачей для повышения эффективности и производительности процесса. Это может быть достигнуто путем модификации как кислоты, так и функции металла. Добавление компонентов к кислотной функции, например хлорида, изменяет прочность и количество поддерживающих кислотных центров. Высокая кислотная прочность увеличивает скорость катализируемого кислотой коксования [10].

В процессах крекинга могут использоваться катализаторы как природные, так и синтетические, которые должны содержать платину или палладий. Природные катализаторы крекинга включают различные силикаты алюминия, особенно при обработке кислотой для увеличения активности. Синтетически полученные катализаторы крекинга включают в себя оксид кремния - оксид алюминия, диоксид кремния - диоксид циркония, диоксид кремния - оксид алюминия, диоксид кремния - оксид магния, диоксид кремния - оксид алюминия магния, диоксид кремния - оксид алюминия-тория. Эти катализаторы могут быть изготовлены любым подходящим способом, включая отдельные, последовательные или соосажденные способы производства. Предпочтительные катализаторы крекинга содержат оксид кремния - оксид алюминия или диоксид кремния - оксид алюминия - диоксид циркония, которые предпочтительно получают путем смешивания кислоты, такой как хлористоводородная кислота, серная кислота и других.

Катализатор олово - оксид алюминия - диоксид циркония может быть образован путем добавления солей алюминия и/или циркония вместе или отдельно. Катализатор может быть в форме гранул неправильного размера и формы или его формируют в гранулы одинакового размера и формы.

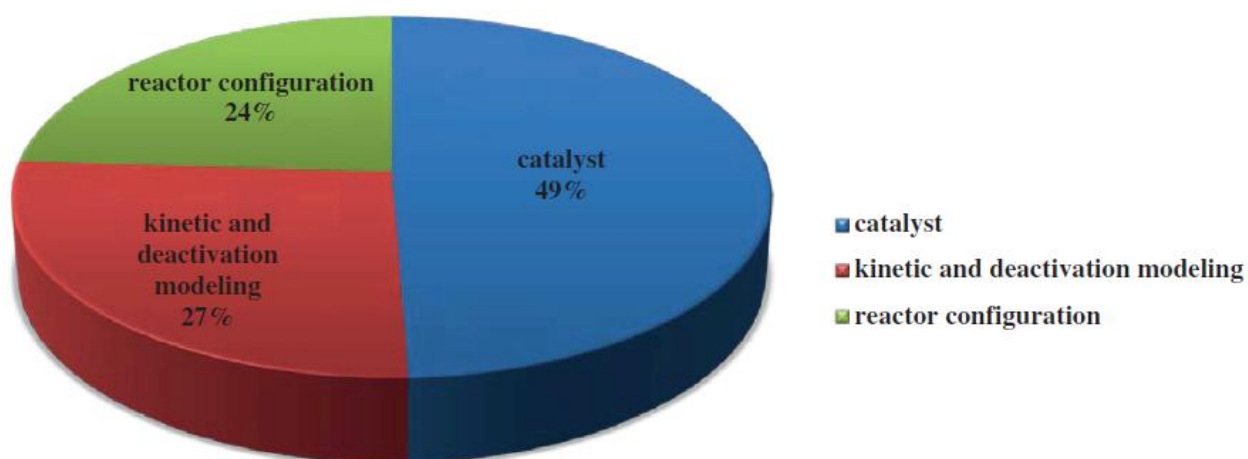


Рисунок 3 - Процент проведенных исследований в разных категориях с 1949 года по настоящее время

reactor configuration – конфигурация реактора, kinetic and deactivation modeling - кинетическое и дезактивационное моделирование, catalyst – катализатор.

1.4.1 Биметаллические катализаторы.

Первый катализатор риформинга нефти, который был введен в 1949 году, состоял из монометаллической платины, нанесенной на оксид алюминия ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Чтобы замедлить коксование для данного типа катализатора, использовалось высокое давление водорода, которое по термодинамическим параметрам было не благоприятно. Разработка биметаллических катализаторов позволила значительно улучшить каталитическую эффективность металла. В течение 1950-х и 1960-х годов платина на катализаторах на основе оксида алюминия использовалась почти исключительно в коммерческих единицах риформинга. Выдающиеся

характеристики этих катализаторов привели к широкому применению каталитического риформинга на нефтеперерабатывающих заводах. Начиная с конца 1960-х годов и до настоящего времени платиновые катализаторы на оксиде алюминия в значительной степени были замещены в коммерческой практике катализаторами, содержащими платину и второй металлический элемент. Добавление второго металла к платине было начато в 1968 году путем добавления рения. Это способствовало уменьшению скорости дезактивации катализатора и улучшению каталитических свойств, таких как поглощение водорода и повышение выхода ароматических соединений. В 1969 году был исследован эффект воздействия на металлическую функцию при добавлении олова. В результате уменьшилось осаждение кокса на частицы металла платины и на носитель, а также повысилась селективность по ароматическим соединениям и стабильность катализатора. Катализаторы Pt-Sn легко регенерируют, поэтому они используются в системах, в которых катализатор непрерывно регенерируется. В дальнейшем были изучены действия и других металлов на катализатор, таких как германий, иридий и индий. Двумя примерами таких биметаллических каталитических систем, которые широко использовались в коммерческих реформаторах, являются платина-рения и платина-иридий, поддерживаемые на оксиде алюминия. Применение этих катализаторов при риформинге привело к значительному улучшению процесса. Хотя в некоторых отношениях эти два катализатора имеют сходство с характеристиками по сравнению с более ранними платинами на катализаторах на основе оксида алюминия, существуют различия в характере катализаторов и их характеристиках при реформировании. Некоторые из добавленных металлов имеют свои каталитические свойства (иридий, родий, рений), в то время как другие, такие как олово, германий, каталитически неактивны [11].

1.4.2 Триметаллические катализаторы

Чтобы улучшить работу катализаторов, к биметаллическому катализатору начали добавлять третий металл. Первым таким металлом был германий, который был добавлен к катализатору Pt-Re/Al₂O₃ в 1982 году. Германий дополнительно модифицировал свойства металла и кислотную функцию биметаллических катализаторов. Модификация кислотности обусловлена осаждением части германия на носитель. Германий также добавляли к катализатору Pt-Ir/Al₂O₃. Исследования показали, что осадки германия дают большую модификацию металлической функции катализаторов Pt-Ir-Ge по сравнению с Pt-Re-Ge. В обоих случаях наблюдается сильное ингибирование дегидрирующей при добавлении германия. Германий также модифицирует кислотность исходных катализаторов Pt-Re и Pt-Ir. Добавление олова к биметаллическому Pt-Ir повышает стабильность катализаторов, а также селективность по отношению к толуолу. Исследования показали, что тот же выход толуола получается с катализаторами Pt-Sn/Al₂O₃ и Pt-Ir-Sn/Al₂O₃ после 65 часов реакции, но в случае триметаллического катализатора требуется меньшее количество олова. В случае триметаллического катализатора Pt-Re-Sn добавление Sn к Pt-Re уменьшает активность реакции гидрирования и увеличивает как активность изомеризации, так и стабильность. По результатам, наиболее лучшим является катализатор, который содержит 0,1% олова. Добавление цеолитов в катализатор риформинга также является потенциальным способом улучшения активности и стабильности катализатора [12-13].

1.4.3 Регенерация катализатора и удаление примесей

Регенерация дезактивированных катализаторов является важным процессом для восстановления первоначальной активности и осуществляется окислением в присутствии воздуха. Ранее процесс регенерации проводили на месте с использованием смеси воздуха и пара, кислорода и азота. Однако из-

за опасностей и загрязнения воздуха эта практика в значительной степени заменена регенерацией *ex-situ*. Кроме того, регенерация *ex-situ* предлагает лучшее восстановление активности из-за лучшего контроля температуры [14].

Процесс регенерации катализатора начинается сжиганием кокса в присутствии кислорода. Этот процесс называют регенерацией выгорания углерода и его широко используют в промышленности. В процессе регенерации вначале испаряется масло, присоединенное к отработанным катализаторам, и последующее окисление углеводородов происходит при более низких температурах (до 250 °C), и после углеродистые материалы сжигаются при температуре 350 °C. Сульфиды металлов также превращаются в оксиды. Поэтому важно учитывать экзотермическое окисление и избегать перегрева катализаторов. Соотношение восстановления активности при регенерации зависит от тяжести гидрообработки. Когда осаждение металла не происходит, и катализатор не используется в тяжелых условиях, активность отработавших катализаторов может быть восстановлена до уровня свежей активности катализатора путем регенерации. Во время регенерации физико-химические свойства, такие как площадь поверхности, кристалличность и распределение металла, значительно изменяются с температурой регенерации. Увеличение дисперсии промоторов наблюдалось в катализаторах, регенерированных при низких температурах, и это приводило к усилению активности по сравнению со свежим в некоторых случаях. С другой стороны, промоторы мигрируют в подслой носителя оксида алюминия при более высокой температуре, что приводит к образованию неактивных фаз CoAl_2O_4 или NiAl_2O_4 . На катализаторы, содержащие платину и палладий, оказывает неблагоприятное влияние сера, и поэтому предпочтительно, чтобы загрузочный материал в процессе риформинга не содержал примесей. Если прямой бензин, содержит сернистые соединения, он подвергается серной переработке любым подходящим способом, и после десульфуризованный

бензин отправляют на риформинг. В этом процессе может быть использован любой подходящий десульфуризирующие катализаторы, такие как оксиды и/или сульфиды никеля, молибдена, хрома и другие. Особенно подходящим для использования на стадии десульфурация комбинированным способом является использование катализатора типа кремнезем - оксид алюминия-никеля, который предпочтительно используют при температуре от примерно 205 до примерно 400 °C и при избыточном давлении от около 50 до около 1000 фунтов на квадратный дюйм [14].

1.5 Патентный обзор

В патенте [15] предлагают использование катализатора, содержащий хром, оксид алюминия и незначительную часть бора. Данный катализатор контактирует с сырьем, который либо состоит из неароматических углеводородов, либо не содержит их вообще, при температуре от 450 до 580 °C и давлении до 50 фунтов на квадратный дюйм, чтобы получить продукт с более высоким содержанием ароматических веществ, чем исходное сырье, причем в реакционную зону не добавляется водород, будь то посторонний или рециркулированный. Также, помимо получения обычно жидкого продукта с заметным содержанием ароматических соединений и некоторых олефинов, образуются значительные количества богатого водородом газа, который доступен в качестве ценного продукта. Бор в катализаторе предпочтительно присутствует в виде оксида, и предпочтительно также имеется незначительная доля соединения щелочного металла, например, соединение калия, в частности оксид. Относительные пропорции компонентов катализатора по массе от общего каталитического материала предпочтительно находятся в пределах:

- Оксид хрома от 5 до 25 %
- Бор (как оксид) от 0,1 до 5 %
- Щелочной металл (как оксид) от 0,1 до 5 %
- Оксид алюминия – балансное количество

Этот процесс позволяет получить большое количество газа, богатого водородом, в качестве ценного побочного продукта. Посредством обработки в соответствии с настоящим изобретением из такого исходного сырья могут быть получены смеси с бензином с высоким октановым числом и высокой летучестью, в частности компоненты для смешивания бензина, имеющие октановое число по исследовательскому методу в пределах 90 и летучесть по меньшей мере 70 % выпаривают при 100 °С.

Изобретение иллюстрируется следующим примером: Платформат был разделен на легкие и тяжелые фракции. Легкая фракция имела конечную точку кипения 108 °С и исследовательское октановое число 76,1. Этот легкий платформат был дополнительно реформирован в следующих условиях:

Давление – атмосферное, объемная скорость- 0,2 ч⁻¹. рециркулирующий газ – нет, период обработки – 5 часов, температура реакции -530 °С.

В этих условиях проводились четыре прогона с различными катализаторами:

- (1) 10% оксида хрома на оксиде алюминия;
- (2) 10% оксида хрома на оксиде алюминия с 1% оксида церия и 1% оксида калия;
- (3) 10% оксида хрома на оксиде алюминия с 1% оксидным бором;
- (4) 10% оксида хрома на оксиде алюминия с 1% оксида бора и 1% оксида калия.

Сравнительные данные для четырех прогонов показаны в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Результаты прогонов с различными типами катализаторов

Состав катализатора	Дебутанизированный жидкий продукт		Выходящий газ	
	Выход, % масс.	Октановое число по исследовательскому методу	Расход, s.c.f./b.	Содержание водорода, % об.
1. 10% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	67	100.0	1865	77

Продолжение таблицы 2.1

Состав катализатора	Дебутанизированный жидкий продукт		Выходящий газ	
	Выход, % масс.	Октановое число по исследовательском у методу	Расход, s.c.f./b.	Содержание водорода, % об.
2. 10% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ +1% Ce+ 1% K	62	102.2	1790	81
3. 10% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ +1% B	64	101.2	1665	77
4. 10% Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ +1% B+ 1% K	68	103.3	1920	73

В патенте [16] предлагается способ риформинга насыщенной бензиновой фракции в присутствии конкретного катализатора и при определенных условиях эксплуатации. Насыщенная бензиновая фракция, подлежащая обработке содержит бензины с прямым ходом, природные бензины и другие. Бензиновая фракция может быть бензином с полной температурой кипения, имеющим начальную точку кипения в диапазоне от примерно 50 до примерно 90 °F и конечную температуру кипения в диапазоне от примерно 375 до примерно 425 °F. В конкретном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу риформинга фракции бензина с прямым ходом, который включает в себя взаимодействие указанной бензиновой фракции при температуре от примерно 500 до примерно 875 °F и давлении от примерно атмосферного до примерно 1000 фунтов на квадратный дюйм, при скорости потока от около 0,1 до около 5, в присутствии от примерно 0,5 до примерно 10 молей водорода, с катализатором, полученным путем компоновки от примерно 0,2 до примерно 2 г платины на 100 кубических сантиметров сухого композита из двуокиси кремния-оксида алюминия. Из-за высокой стоимости платины и палладия основным фактором в использовании катализаторов, содержащих эти

металлы, является их количество. Улучшенный способ по настоящему изобретению требует небольших количеств этих металлов. Также было обнаружено, что компонент, который должен быть составлен с платиной или палладием, должен обладать существенной активностью для каталитического осаждения крекинга, если это возможно. Катализатор типа олово-оксид алюминия-диоксид циркония может быть образован путем добавления солей алюминия и/или циркония вместе или отдельно. Компонент крекинга, который должен быть составлен с платиной или палладием, может содержать любой подходящий катализатор крекинга, как природный, так и синтетический. Предпочтительные катализаторы крекинга содержат оксид кремния-оксид алюминия или диоксид кремния-оксид алюминия-диоксид циркония, которые предпочтительно получают путем смешивания кислоты, например хлористоводородной кислоты или серной кислоты. Катализатор с оловом-оксид алюминием-диоксид цирконием может быть образован путем добавления солей алюминия или циркония вместе или отдельно.

Нафту подвергали риформингу в присутствии различных катализаторов, содержащих диоксид кремния-оксид алюминия-циркония, составленный с различным процентом платины. Операцию риформинга осуществляли при температуре около 695 °F, давлении 50 фунтов на квадратный дюйм, часовой объемной скорости жидкости 0,5 и соотношении водорода и углеводорода 2,7: 1. Результаты этих прогонов показаны в таблице 2.2. Следует отметить, что октановое число лигроина было увеличено с 32,7 до 64 и от 61,3 до 77 при добавлении 3 см³. тетраэтилсвинца [17].

Таблица 1.4 - Результаты прогона катализатора с различными количествами компонентов

Номер прогона	Итого	1	2	3	4	5
Платина, г/100 см ³ конечного катализатора	-	0.35	0.7	1.0	1.5	2.1

Продолжение таблицы 1.4

Номер прогона	Итого	1	2	3	4	5
Восстановление жидкости, в процентах по объему	-	93.2	91.9	93.4	92.8	93.2
Октановое число по моторному методу	61.3	77.7	79.0	79.1	80.2	80.0
5%-ная точка кипения (по разгонке Энглера)	257	214	208	208	192	202
Произведенный водород, кубический фут на баррель шихты	-	630	801	802	783	897

1.6 Технологическое оформление риформинга

Таблица 1.5 - Примеры процессов риформинга нефти

Название процесса	Лицензиар	Тип процесса и ключевые особенности	Количество установок
платформинг	UOP	полурегенеративный и непрерывный; CycleMax регенератор; система восстановления продукта	более 800 установок с производством 8 млн баррель/день
октанайзинг, ароматизинг	Axens	полурегенеративный и непрерывный; двойное преобразование компонентов	более 100 установок

Продолжение таблицы 1.5

Название процесса	Лицензиар	Тип процесса и ключевые особенности	Количество установок
гудриформинг	Houndry Div Air Products	полурегенеративный; высокооктановый бензин и ароматические соединения	0.3 млн баррель/день
магнаформинг	Engelhard	полурегенеративный или полуциклический	1.8 млн баррель/день
пауэрформинг	ExxonMobil	полурегенеративный или циклический	1.4 млн баррель/день
ультраформинг	Amoco	полурегенеративный или циклический	0.5 млн баррель/день
зеоформинг	SEC Zeosit	полурегенеративный; катализатор на основе цеолита	небольшое количество

Блоки риформинга каталитической нефти обычно классифицируются в соответствии с процедурой регенерации катализатора. Эти процедуры можно разделить на три основные группы:

- 1.Полурегенераторный каталитический риформинг (SRR);
- 2.Циклический каталитический риформинг;
- 3.Непрерывная каталитическая регенерации катализатора (CCR).

Во всем мире полурегенеративная схема доминирует в способности к реформированию примерно на 60 % от общей емкости, за которой следуют непрерывные регенеративные при 28 % и циклические при 12 % [18].

Непрерывная регенерации катализатора. Непрерывная регенерации катализатора является самым современным типом каталитических реформаторов. Непрерывный процесс представляет собой ступенчатое

изменение технологии риформинга по сравнению с полурегенеративными и циклическими процессами. В этом устройстве катализатор непрерывно регенерируется в специальном регенераторе и добавляет к работающим реакторам. Преимущества данного процесса против традиционных методов:

- Производство высокооктанового риформата, даже при низком качестве сырья;
- Использование катализатора с меньшей стабильностью, но с более высокой селективностью и выходом;
- Снижение требуемого коэффициента рециркуляции и более низкое рабочее давление с высоким выходом водорода.

Этот процесс может быть разработан по-разному. Реакторы могут располагаться отдельно друг от друга или складываться друг над другом. Катализатор перемещается со дна одного реактора в верхнюю часть следующего реактора. Регенерированный катализатор добавляют в первый реактор, а отработанный катализатор извлекают из последнего реактора и транспортируют обратно в регенератор. Расчетное октановое число в этом процессе находится в диапазоне 95-108. Используемый катализатор в процессе непрерывной регенерации в основном относится к типу оксида алюминия - платина/олово, поскольку добавление олова повышает селективность по ароматическим веществам, стабильность и способность к регенерации Pt / Al₂O₃. Следует отметить, что в катализатор непрерывно регенерируется, поэтому селективность по ароматическим соединениям катализатора более важна, чем его устойчивость к дезактивации. Для этого типа процесса риформинг-установки был предложен только трубчатый ректор с осевым и радиальным потоком [19].

Платформинг с непрерывной регенерацией катализатора. Чтобы удовлетворить спрос на повышенное потребление продуктов производства,

UOP улучшил производительность обычного процесса платформинга, включив систему непрерывной регенерации катализатора [20-21]. В этом процессе используются стоечные реакторы с радиальным потоком и секция непрерывной регенерации катализатора для поддержания операции стабилизации риформинга в оптимальных технологических условиях: поступление свежего катализатора, низкое давление в реакторе и минимальная циркуляция рециркулирующего газа. Структура потока через платформенный блок с непрерывной регенерацией катализатора по существу такая же, как у обычных блоков с неподвижным слоем. Отходящий поток из последнего реактора подвергают тепловому обмену с комбинированной подачей, охлаждением и разделением фаз на пары и жидкие продукты в сепараторе. Схематическая блок-схема процесса платформинга с непрерывной регенерацией катализатора представлена на рисунке 13 [21].

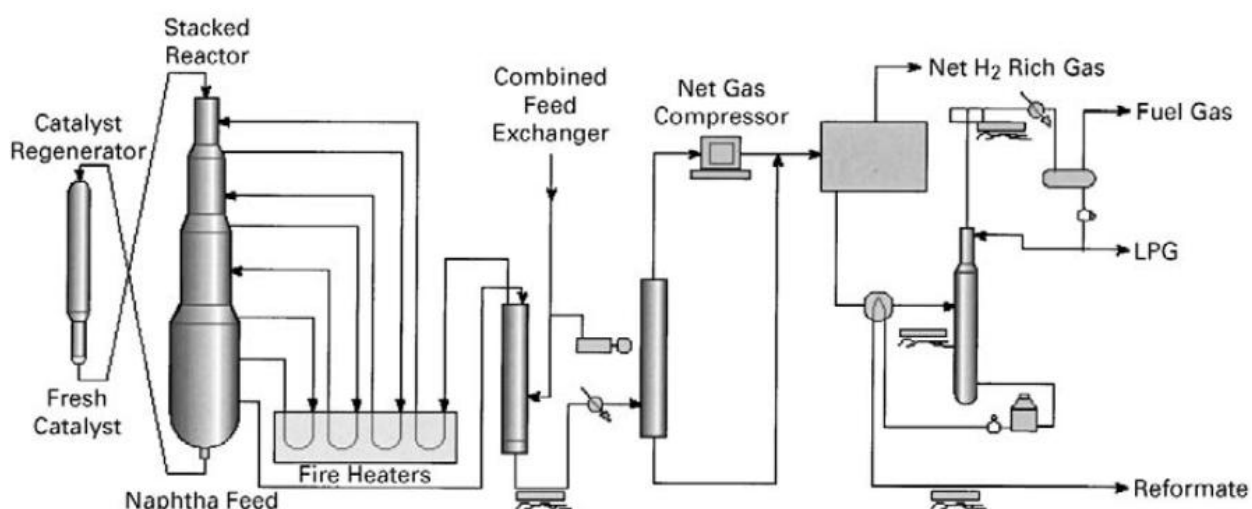


Рисунок 4 - Схема процесса платформинга с непрерывной регенерацией катализатора

catalyst regenerator – регенератор катализатора, fresh catalyst – свежий катализатор, stacked reactor – сложенный реактор, naphtha feed – нефтя, fire heaters – нагревательный печи, combined feed exchanger – комбинированный теплообменник, net gas compressor – чистый газовый компрессор, net H₂ rich gas – чистый богатый водородом газ, fuel gas – топливный газ, LPG – сжиженные углеводородные газы, reformatе – риформат.

Типичными рабочими условиями для текущего проектирования процесса UOP с непрерывной регенерацией катализатора являются: давление в реакторе 6,8 бар; часовая объемная скорость жидкости $1,6 \text{ ч}^{-1}$; H_2/HC молярное отношение 2-3; и октановое число по исследовательскому методу = 100-107. В таблице 4 показаны относительные эксплуатационные показатели полурегенеративных и блоков с непрерывной регенерацией UOP [22].

Таблица 1.6 - Сравнение параметров для полурегенеративных установок и установок платформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Параметр	Полурегенеративный	Непрерывный
Тип катализатора	R-56	R-134
Размер выхода, баррель/день	20.000	20.000
Объемная скорость, ч^{-1}	стандартная	стандартная * 1.8
H_2/HC	стандартная	стандартная * 0.5
Октановое число по исследовательскому методу	97	102
Давление, кПа	стандартное	стандартное - 1085
Жизненный цикл, месяцы	12	непрерывный

В патенте [23] предлагается установка для получения чистых ароматических соединений из риформированного бензина. Задача изобретения состоит в том, чтобы обеспечить процедуру для производства ароматических соединений с высоким уровнем чистоты, где процесс удовлетворяет всем отраслевым требованиям, касающимся уровней чистоты, особенно показателя брома и цвета кислотной промывки. Еще одна цель изобретения - обеспечить простой, недорогой и функционально надежный процесс. Изобретение относится к способу получения чистых ароматических соединений из риформированного бензина, в котором

риформированный бензин селективно гидрируется на первой стадии процесса, для которого условия гидрирования установлены таким образом, что главным образом неароматические и, в частности, олефины, диолефины и триолефины гидрированы и в которых впоследствии на второй стадии процесса продукты с селективным гидрированием и ароматическими соединениями из первой стадии процесса разделяют экстракционной дистилляцией и/или жидкостно-жидкостной экстракцией на ароматические соединения и неароматические соединения. Изобретение основано на знании того, что путем сочетания селективного гидрирования ненасыщенных неароматических веществ в реформированном бензине, в частности олефинов, диолефинов и триолефинов, с экстракционной дистилляцией и/или жидко-жидкостной экстракцией продукта из гидрирования, ароматических соединений с чрезвычайно высоким уровнем чистоты.

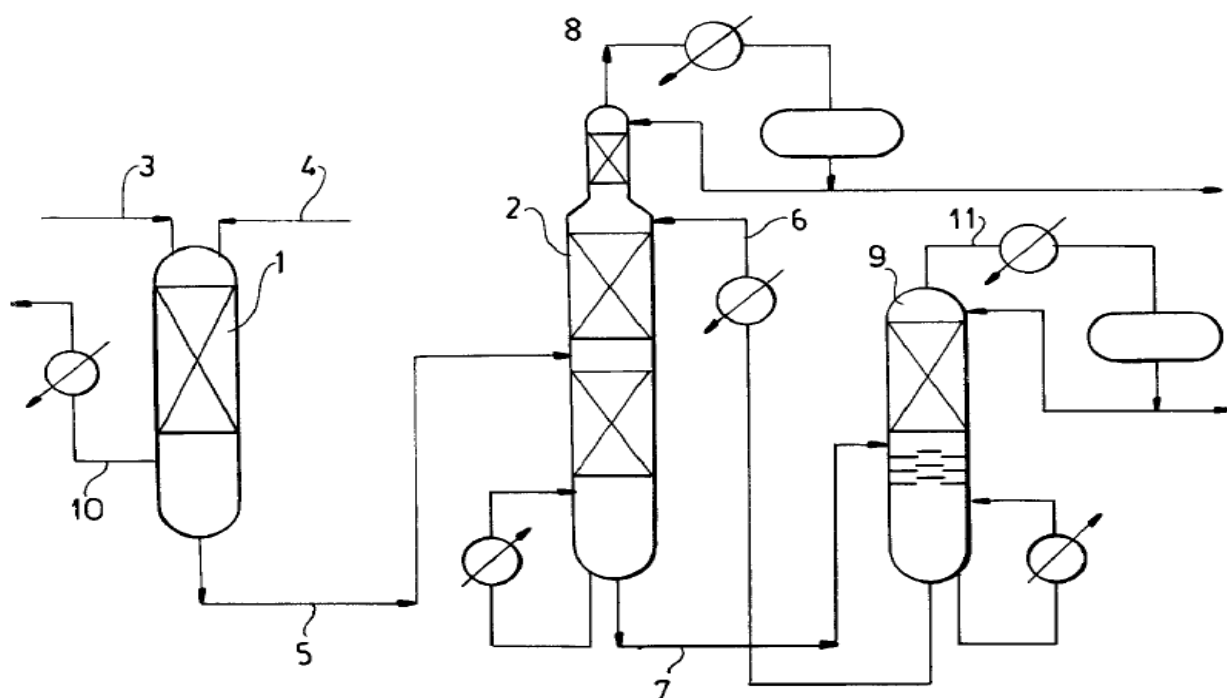


Рисунок 5 - Принципиальная схема устройства

На рисунке 14 показано устройство для реализации способа согласно изобретению, включающего реактор 1 гидрирования и последующий экстрагирующий блок 2. Реактор гидрирования 1 содержит первую подающую трубу 3, которая осуществляет подачу реформированного

бензина. Реформированная часть, образованная фракционной перегонкой из реформированного бензина, проходит через подающую трубу 3 в реактор гидрирования 1. Реактор гидрирования 1 содержит вторую подающую трубу 4, подающую водород. Реакция гидрогенизации 1 содержит, кроме того, неподвижный слой, состоящий из катализатора гидрирования. В качестве катализаторов используют никель или палладий на носителе из оксида алюминия. Концентрации процессов для селективного гидрирования, такие как температура, предварительная обработка, соотношение водород /углеводород, а также пропускная способность и объем слоя в реакторе гидрирования 1 устанавливаются в зависимости от желаемой реакции гидрирования и желаемой конверсии гидрирования. Газообразные компоненты выходят из реактора гидрирования 1 через выпускную трубу 10. Жидкость, продукты селективного гидрирования и ароматические соединения из селективного гидрирования покидают реактор гидрирования 1 вместе с неподвижными остаточными газами через соединительную трубу 5. Блок экстракции 2 соединен с реактором гидрирования 1 через соединительную трубу 5 для жидкости, селективно гидрированной и ароматически содержащей продукты из селективного гидрирования. Экстракционная установка 2 является экстрактивной дистилляционной колонной. Как показано на рисунке 5 продукт из гидрирования поступает в центральную секцию колонны экстракционной дистиляции через соединительную трубу 5. В колонне экстракционной дистиляции ароматические соединения выделяют из неароматических соединений. Для этой цели блок экстракции 2 содержит прикрепленную к его верхней секции подающее устройство 6 для избирательного растворителя. Селективный растворитель влияет на дистилляцию. Разделение неароматических и ароматических соединений происходит растворением в селективных растворителях (экстракте). С этой целью блок экстракции 2 содержит первую выпускную трубу 7 для экстракта из селективного растворителя и ароматических соединений. Блок экстракции 2 также содержит вторую

выпускную трубу 8 для рафината и неароматических соединений. Дистилляционная установка 9 предназначена для дистилляционного разделения селективных растворителей и чистых ароматических соединений. Она соединена с первой выпускной трубой 7. Выбранный растворитель, удаленный дистилляцией в дистилляционной установке 9, возвращается в колонну экстракционной дистилляции через подающее устройство 6. Чистые ароматические соединения, разделенные дистилляцией в дистилляционной установке 9, выпускаются через чистую ароматическую трубу 11 и передаются для дальнейшего использования.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Обоснование выбора катализатора

На установках каталитического риформинга использовались разные катализаторы: АП-64 (алюмоплатиновый), который является одним из первых используемых катализаторов или биметаллический катализатор КР (платинорениевый), который более рационально и экономичнее использует ресурсы. Одним из более перспективных и используемых катализаторов является катализатор риформинга ПР-81 марки D, представляющий собой пластину, равномерно распределённую на внешней и внутренней поверхности гранул оксида алюминия цилиндрической формы, модифицированного оксидом циркония.

Таблица 2.1 - Условия процесса каталитического риформинга при разных катализаторах

Тип катализатора	Температура процесса, °С	Давление процесса, МПа	Объемная скорость, ч ⁻¹	Октановое число бензина (исследовательский метод)
Алюмомолибденовый	500-700	2,5	0,5-1	85-88
Алюмоплатиновый	480-530	3,0-4,0	1,5-4,0	93-95
Платинорениевый	470-500	1,4-2,0	3,0	94-96

Таблица 2.2 - Показатели катализатора ПР-81 марки D

Показатель	Катализатор ПР-81 марки D
Диаметр гранул, мм	(1,6±0,2)
Массовая доля компонентов катализатора в пересчёте на прокалённый при 850 °С продукт, %: 1) платины 2) рения 3) хлора	1) (0,3±0,02) 2) (0,3±0,02) 3) (1,0±0,30)

Продолжение таблицы 2.2

Показатель	Катализатор ПР-81 марки D
Массовая доля примесей в пересчете на прокаленный при 850°C продукт, %:	
1)оксида натрия, не более	1)0,02
2)железа, не более	2)0,02
Массовая доля потерь при прокаливании при 850 °С, %, не более	7,0
Коэффициент прочности, кг/мм:	1)1,2
1) средний, не менее	
2) минимальный, не менее	2)0,6
Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,75
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	200
Активность–массовая доля ароматических углеводородов в дебутанизованном бензине, полученном при 490 °С, %, не менее	70
Селективность – выход дебутанизованного бензина с массовой долей ароматических углеводородов 65 %, %, не менее	82

В таблице 2.1 показано сравнение условий процесса каталитического риформинга при разных катализаторах. Из таблицы можно сделать вывод, что процесс при использовании платинорениевого катализатора идет при более низкой температуре, давлении, а также процесс идет при более высокой объемной скорости и продукт получается с более высоким октановым числом.

В таблице 2.2 показаны характеристики катализатора ПР-81 марки D. Катализатор ПР-81 является более совершенным катализатором, по сравнению с катализаторами, которые использовались ранее. Это выражается в получении продукта с более высоким октановым числом (до 84,5 пунктов по моторному методу), а также обеспечение более высокого выхода стабильного катализата (на 0,5 %). Также сам катализатор повысил свою стабильность, активность, селективность и уменьшил процесс осаждения кокса на поверхность [24].

2.2 Выбор и описание технологической схемы производства.

Самой распространенной и простой установкой в каталитическом риформинге является установка с периодической регенерацией катализатора. Это связано с тем, что данная установка является очень простой в плане устройства и имеет простую схему, в отличие от процесса с непрерывной регенерацией катализатора. Также преимуществом являются небольшие эксплуатационные затраты и легкость проведения процесса [25].

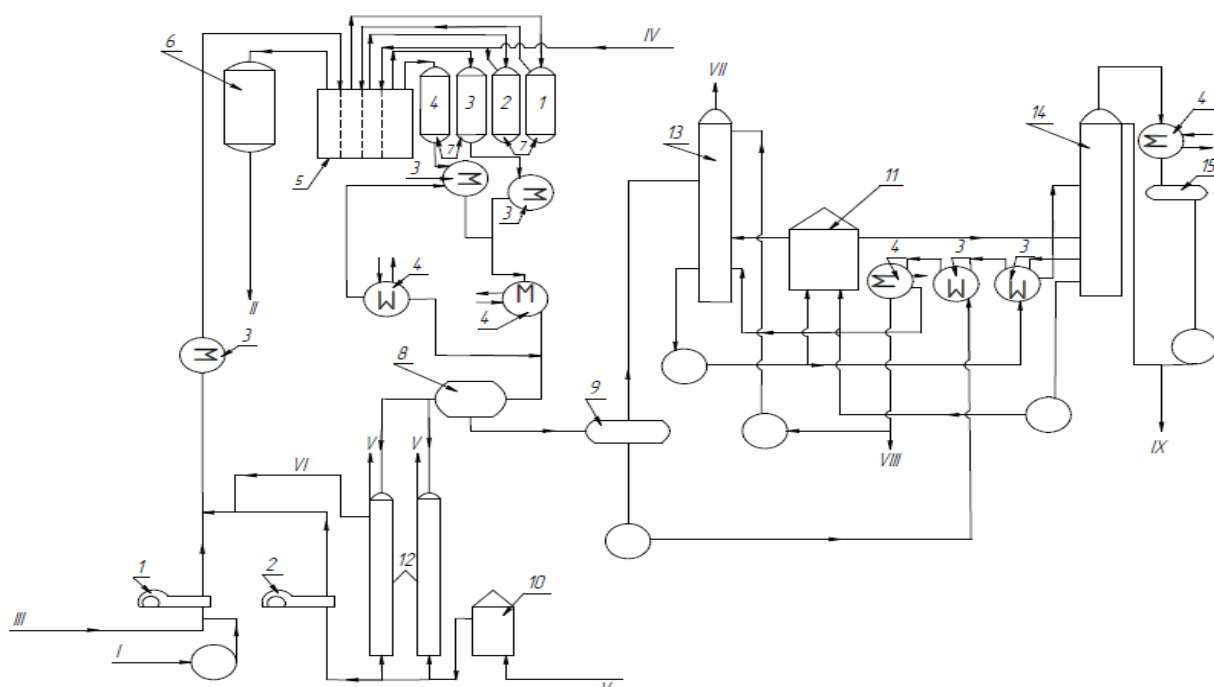


Рисунок 6 - Технологическая схема установки с периодической регенерацией катализатора

Сырье компрессором 1 под давлением (4,7 МПа) подается на смешивание с водородсодержащим газом. Эта газосырьевая смесь подогревается в теплообменнике 3 и в секции печи 5 до 330 °С и под давлением 3,2—3,4 МПа поступает в реактор гидроочистки 6. После реактора смесь сырья, очищенного от сернистых соединений, циркуляционного газа, сероводорода и продуктов разложения, идет на стабилизацию и очистку от сероводорода. Очищенный стабилизированный бензин, пройдя теплообменник 3, идет непосредственно на риформинг в блок риформинга 7. Посредством печи 5, состоящей из отдельных секций (количество секции печи соответствует количеству реакторов), нагретая смесь сырья и ВСТ направляется в первый реактор. После чего сырьё возвращается обратно в печь для нагрева и далее идет в следующий реактор. Блок риформинга состоит из четырех последовательно соединенных реакторов. В первом реакторе происходит превращение в основном нафтеновых углеводородов, во втором — дегидроциклизация парафиновых углеводородов, в третьем и четвертом гидрокрекинг. Условия в этих реакторах несколько различаются, для наиболее эффективного протекания всех типов реакций. Температура в реакторах варьируется от 480 до 520 °С. Для повышения парциального давления водорода в блоке риформинга также применяется циркуляция водородсодержащего газа, подаваемого на смешение с сырьем компрессором 2. Продукты реакции из третьего и четвертого реактора, проходят теплообменники 3 и большая их часть сжижается в холодильнике 4 (температура – 30 °С). После продукты направляются в газосепаратор высокого давления 8 (3,2-3,6 МПа), где идет отделение водородсодержащего газа, который после осушки в адсорберах 12 возвращается в систему циркуляции. Избыток газа обычно используется на заводе для гидроочистки нефтепродуктов, в частности, на блоке гидроочистки описываемой установки. Далее катализат направляется в газосепаратор низкого давления 9 (давление 1,9 МПа) для отделения сухого газа. После этого катализат проходит теплообменник 3 и холодильник 4, где смесь идет на отделение

сухого газа в газофракционирующую колонну 13. Очищенный от газа катализат направляется в теплообменник 3 для подогрева и далее в верх колонны стабилизации 14. На колонне осуществляется отделение от углеводородных газов вплоть до бутанов. Из низа стабилизирующей колонны стабильный катализат, пройдя теплообменники 3 и холодильник 4, выводится с установки. Обогрев колонн осуществляется за счет циркуляции части нижних продуктов через печь 11. Стабильная головная фракция после конденсации и охлаждения в холодильнике 4 поступает в емкость отгона стабилизации 15, откуда частично возвращается в колонну стабилизации 14 на орошение, а избыток выводится с установки [25].

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс для исходного катализатора.

Исходные данные для катализатора представлены в таблице 3.1.

Каталитический риформинг. На капитальный ремонт, текущий ремонт и перегрузку катализатора в год выделяется 30 дней.

Таблица 3.1 – Данные для расчета материального баланса

Производительность установки по сырью, G_c	600000 т/год=74626,86кг/ч.
Количество рабочих дней, b	335дн.=8040 ч.
Исходное сырье:	
Бензин прямогонный, $w_{б.п.}$	100 % масс.
Состав получаемого продукта:	
Катализат отбензольный $w_{к.о.}$	48,98 % масс.
Стабильный катализат $w_{с.к.}$	37,35 % масс.
Бензол содержащая фракция $w_{б.с.ф.}$	6,37 % масс.
Газ водородосодержащий $w_{г.в.}$	2,29 % масс.
Сухой газ $w_{с.г.}$	1,1 % масс.
Рефлюкс риформинга $w_{р.р.}$	0,77 % масс.
Кокс $w_{кок.}$	3,14 % масс.

Для сравнения результатов расчета материального баланса с предлагаемым катализатором, необходимо провести перерасчет состава получаемого продукта исходного катализатора.

Перерасчёт состава получаемого продукта при использовании исходного катализатора.

Стабильный катализат:

$$w_{\text{с.к.}} = w_{\text{ар.с.}} + w_{\text{б.фр.}} = 36,58 + 0,77 = 37,35 \% \text{ масс.}$$

$$w_{\text{ар.с.}}' = w_{\text{ар.с.}} + w_{\text{б.с.ф.}} = 36,58 + 6,37 = 42,95 \% \text{ масс.}$$

$$w_{\text{с.к.}}' = w_{\text{ар.с.}}' + w_{\text{б.фр.}} = 42,95 + 0,77 = 43,72 \% \text{ масс.}$$

где $w_{\text{ар.с.}}$ – выход ароматических соединений, $w_{\text{б.фр.}}$ – выход бензиновой фракции.

Катализат отбензольный:

$$w_{\text{к.о.}}' = w_{\text{б.фр.}} + w_{\text{ар.с.}}'' = 48,28 + 0,7 = 48,98 \% \text{ масс.}$$

Сухой газ:

$$w_{\text{с.г.}}' = w_{\text{с.г.}} + w_{\text{р.р.}} = 1,1 + 0,77 = 1,87 \% \text{ масс.}$$

Результаты пересчета сведены в таблицу 4.2.

Таблица 3.2 – Данные для материального баланса после перерасчета

Состав получаемого продукта:	
Катализат отбензольный $w_{\text{к.о.}}'$:	48,98 % масс.
бензиновая фракция $w_{\text{б.фр.}}$	48,28 % масс.
ароматические соединения $w_{\text{ар.с.}}''$	0,7 % масс.
Стабильный катализат $w_{\text{с.к.}}'$:	43,72 % масс.
ароматические соединения $w_{\text{ар.с.}}'$	42,95 % масс.
бензиновая фракция $w_{\text{б.фр.}}$	0,77 % масс.
Газ водородосодержащий $w_{\text{г.в.}}$	2,29 % масс.
Сухой газ $w_{\text{с.г.}}'$	1,87 % масс.
Кокс $w_{\text{кок.}}$	3,14 % масс.

Расчёт материального баланса

Катализат отбензольный:

$$G'_{\text{к.о.}} = \frac{G_c * w_{\text{к.о.}}'}{100} = 600000 * 0,4898 = 293880 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{к.о.}} = \frac{G_c * w_{\text{к.о.}}'}{100} = 74626,86 * 0,4898 = 36552,24 \text{ кг/ч}$$

Стабильный катализат:

$$G'_{\text{с.к.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.к.}}'}{100} = 600000 * 0,4372 = 262320 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{с.к.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.к.}}'}{100} = 74626,86 * 0,4372 = 32626,87 \text{ кг/ч}$$

Газ водородосодержащий:

$$G'_{\text{г.в.}} = \frac{G_c * w_{\text{г.в.}}}{100} = 600000 * 0,0229 = 13740 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{г.в.}} = \frac{G_c * w_{\text{г.в.}}}{100} = 74626,86 * 0,0229 = 1708,95 \text{ кг/ч}$$

Сухой газ:

$$G'_{\text{с.г.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.г.}}'}{100} = 600000 * 0,0187 = 11220 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{с.г.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.г.}}'}{100} = 74626,86 * 0,0187 = 1395,52 \text{ кг/ч}$$

Кокс:

$$G'_{\text{кок.}} = \frac{G_c * w_{\text{кок.}}}{100} = 600000 * 0,0314 = 18840 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{кок.}} = \frac{G_c * w_{\text{кок.}}}{100} = 74626,86 * 0,0314 = 2343,28 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.3 – Результаты расчета материального баланса

Статьи прихода	Ма сс. про ц.	т/год	кг/ч	Статьи расхода	Масс. проц.	т/год	кг/ч
Прямогонный бензин	100	600000	74626,86	Катализат отбензольный	48,98	293880	35805,97
				Стабильный катализат	43,72	262320	27873,13
				Газ водородосодержащий	2,29	13740	2455,22
				Сухой газ	1,87	11220	820,89
				Кокс	3,14	18840	2343,29
Итого	100	600000	74626,86	Итого	100	600000	74626,86

3.2 Тепловой баланс для исходного катализатора

Исходные данные для расчёта представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Данные для расчета теплового баланса

Содержание кокса на отработанном катализаторе	$S_k=3 \text{ \% мас.}$
Содержание кокса на регенерированном катализаторе	$S_p=0,85 \text{ \% масс.}$
Температура на входе в реактор	$t_1=400^\circ\text{C}$
Температура на выходе из реактора	$t_2=410^\circ\text{C}$
Теплота процесса риформинга	$Q_p=586 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость катализатора	$c_{кат}=4,08 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость кокса	$c_{кок.}=1,01 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость прямогонного бензина	$c_{п.б.}=2,1 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость стабильного катализата	$c_{с.к.}=2,5 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость катализата отбензоленного	$c_{о.к.}=2,6 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость сухого газа	$c_{с.г.}=2,07 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость водородосодержащего газа	$c_{в.с.г.}=2,11 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Потери тепла	$t_{п}=7\%$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6$$

Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор

Q_2 – тепловой поток катализатора на входе в реактор

Q_3 – тепловой поток катализатора на выходе из реактора

Q_4 – теплота процесса риформинга

Q_5 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора

Q_6 – потери тепла

Расчёт теплового баланса

Допустимое отложение кокса на катализаторе:

$$X'_k = S_k - S_p = 3 - 0,25 = 2,75 \%$$

Определим весовую кратность катализатора:

$$n = \frac{w_{\text{кок}}}{X'_k} = \frac{3,14 \%}{2,75 \%} = 1,14$$

Количество закоксованного катализатора:

$$R_k = n * G_c = 1,14 * 74626,86 \text{ кг/ч} = 85074,62 \text{ кг/ч}$$

Количество регенерированного катализатора:

$$R_p = R_k - G''_{\text{кок}} = 85074,62 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 2343,28 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 82731,34 \text{ кг/ч}$$

Чистый вес катализатора составляет:

$$P_{\text{кат.}} = R_p * \left(1 - \frac{S_p}{100}\right) = 82731,34 \text{ кг/ч} * \left(1 - \frac{0,25 \%}{100}\right) = 82524,51 \text{ кг/ч}$$

Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор:

$$Q_1 = \frac{G_c * c_{\text{п.б.}} * t_1}{3,6} = \frac{74626,86 * 2,1 * 400}{3,6} = 17,4129 * 10^6 \text{ Вт}$$

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

Тепловой поток катализатора на входе в реактор:

$$Q_2 = \frac{P_{\text{кат.}} * c_{\text{кат.}} * t_k}{3,6} = \frac{82524,51 * 4,08 * t_k}{3,6} = (0,1164 * t_k * 10^6) \text{ Вт}$$

Тепловой поток катализатора на выходе из реактора:

$$Q_3 = \frac{P_{\text{кат.}} * c_{\text{кат.}} * t_2}{3,6} = \frac{82524,51 * 4,08 * 410}{3,6} = 38,3464 * 10^6 \text{ Вт}$$

Теплота процесса риформинга:

$$Q_4 = \frac{Q_p * G_c}{3,6} = \frac{586 * 74626,81}{3,6} = 13,2519 * 10^6 \text{ Вт}$$

Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора:

$$Q_5 = \frac{t_2 * (G''_{с.к.} * c_{с.к.} + G''_{к.о.} * c_{к.о.} + G''_{с.г.} * c_{с.г.} + G''_{в.с.г.} * c_{в.с.г.})}{3,6}$$

$$= \frac{410 * (27873,13 * 2,5 + 35805,97 * 2,6 + 820,89 * 2,07 + 2455,22 * 2,11)}{3,6}$$

$$= 19,3222 * 10^6 \text{Вт}$$

Потери тепла:

$$Q_6 = \frac{G_c * c_{п.б.} * t_1 * t_{п.}}{3,6} = \frac{74626,86 * 2,1 * 400 * 0,07}{3,6} = 1,2189 * 10^6 \text{Вт}$$

Из равенства прихода и расхода тепла находим температуру катализатора:

$$0,1164 * t_k + 17,4129 = 73,9246$$

$$t_k = \frac{72,1394 - 17,4129}{0,1164} = 470,16^\circ\text{C}$$

$$Q_2 = 0,1164 * t_k = 0,1164 * 470,16 = 54,72$$

Таблица 3.5 – Результаты расчета теплового баланса

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	Статьи расхода	Вт*10 ⁶
Тепловой поток катализатора на входе в реактор	54,72	Тепловой поток катализатора на выходе из реактора	38,3464
Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор	17,4129	Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора	19,3222
		Теплота процесса риформинга	13,2519
		Потери тепла	1,2189
Итого	72,1395	Итого	72,1394

3.3 Материальный баланс для нового катализатора.

Исходные данные для катализатора представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Данные предлагаемого катализатора

Состав получаемого продукта:	
Топливо w_T	72,26 % масс.
LPG (Сжиженные углеводородные газы) w_{LPG}	5,94 % масс.
Сухой газ $w_{с.г.}$	16,61 % масс.
Кокс $w_{кок.}$	5,19 % масс.
Газ водородосодержащий $w_{г.в.}$	3,07 % масс.
Ароматические соединения $w_{ар.с.}$	71,02 % масс.
<i>ароматические соединения с C_6, w_{C6}</i>	15,57 % масс.
<i>ароматические соединения с C_7, w_{C7}</i>	31,62 % масс.
<i>ароматические соединения с C_8, w_{C8}</i>	12,35 % масс.
<i>ароматические соединения с C_9, w_{C9}</i>	3,66 % масс.

Для сравнения результатов расчета материального баланса с исходным катализатором, необходимо провести перерасчет состава получаемого продукта предлагаемого катализатора.

Перерасчёт состава получаемого продукта при использовании нового катализатора.

Стабильный катализат:

$$w_{ар.с.}' = w_{ар.с.} - w_{C6} = 71,02 - 15,57 = 55,45 \text{ \% масс.}$$

$$w_{ар.с.}'' = w_{ар.с.}' - w_{ар.с.}''' = 55,45 - 0,7 = 54,75 \text{ \% масс.}$$

$$w_{с.к.} = w_{ар.с.}'' + w_{б.фр.} = 54,75 + 0,2 = 54,95 \text{ \% масс.}$$

Катализат отбензольный:

$$w_{\text{к.о.}} = w_{\text{б.фр.}}' + w_{\text{ар.с.}}''' = 1,04 + 0,7 = 1,74 \% \text{ масс.}$$

LPG:

$$w_{\text{LPG}}' = w_{\text{LPG}} + w_{\text{C6}} = 5,94 + 15,57 = 21,51 \% \text{ масс.}$$

Сухой газ:

$$w_{\text{с.г.}}' = w_{\text{с.г.}} - w_{\text{г.в.}} = 16,61 - 3,07 = 13,54 \% \text{ масс.}$$

Результаты пересчета сведены в таблицу 3.5.

Таблица 3.7 – Данные для материального баланса после перерасчета

Состав получаемого продукта:	
Катализат отбензольный $w_{\text{к.о.}}$:	1,74 % масс.
<i>бензиновая фракция $w_{\text{б.фр.}}'$</i>	1,04 % масс.
<i>ароматические соединения $w_{\text{ар.с.}}'''$</i>	0,7 % масс.
Стабильный катализат $w_{\text{с.к.}}$:	54,95 % масс.
<i>ароматические соединения $w_{\text{ар.с.}}''$</i>	54,75 % масс.
<i>бензиновая фракция $w_{\text{б.фр.}}$</i>	0,2 % масс.
Газ водородосодержащий $w_{\text{г.в.}}$	3,07 % масс.
Сухой газ $w_{\text{с.г.}}'$	13,54 % масс.
LPG w_{LPG}'	21,51 % масс.
Кокс $w_{\text{кок.}}$	5,19 % масс.

Расчёт материального баланса

Катализат отбензольный:

$$G_{\text{к.о.}}' = \frac{G_{\text{с}} * w_{\text{к.о.}}}{100} = 600000 * 0,0174 = 10440 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{к.о.}} = \frac{G_c * w_{\text{к.о.}}}{100} = 74626,86 * 0,0174 = 1298,51 \text{ кг/ч}$$

Стабильный катализат:

$$G'_{\text{с.к.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.к.}}}{100} = 600000 * 0,5495 = 329700 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{с.к.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.к.}}}{100} = 74626,86 * 0,5495 = 41007,46 \text{ кг/ч}$$

Газ водородосодержащий:

$$G'_{\text{г.в.}} = \frac{G_c * w_{\text{г.в.}}}{100} = 600000 * 0,0307 = 18420 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{г.в.}} = \frac{G_c * w_{\text{г.в.}}}{100} = 74626,86 * 0,0307 = 2291,04 \text{ кг/ч}$$

Сухой газ:

$$G'_{\text{с.г.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.г.}}'}{100} = 600000 * 0,1354 = 81240 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{с.г.}} = \frac{G_c * w_{\text{с.г.}}'}{100} = 74626,86 * 0,1354 = 10104,48 \text{ кг/ч}$$

Кокс:

$$G'_{\text{кок.}} = \frac{G_c * w_{\text{кок.}}}{100} = 600000 * 0,0519 = 31140 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{кок.}} = \frac{G_c * w_{\text{кок.}}}{100} = 74626,86 * 0,0519 = 3873,13 \text{ кг/ч}$$

LPG:

$$G'_{\text{кок.}} = \frac{G_c * w_{\text{LPG}}'}{100} = 600000 * 0,2151 = 129060 \text{ т/год}$$

$$G''_{\text{кок.}} = \frac{G_c * w_{LPG}'}{100} = 74626,86 * 0,2151 = 16052,24 \text{ кг/ч}$$

Таблица 3.8 – Результаты расчета материального баланса

Статьи прихода	Ма сс. про ц.	т/год	кг/ч	Статьи расхода	Масс. проц.	т/год	кг/ч
Прямогонный бензин	100	600000	74626,86	Катализат отбензольный	1,74	10440	1298,51
				Стабильный катализат	54,95	329700	41007,46
				Газ водородосодержащий	3,07	18420	2291,04
				Сухой газ	13,54	81240	10104,48
				Кокс	5,19	31140	3873,13
				LPG	21,51	129060	16052,24
Итого	100	600000	74626,86	Итого	100	600000	74626,86

3.4 Тепловой баланс для нового катализатора

Исходные данные для расчёта представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Данные для расчета теплового баланса

Содержание кокса на отработанном катализаторе	$S_k=4 \text{ \% мас.}$
Содержание кокса на регенерированном катализаторе	$S_p=0,77 \text{ \% масс.}$
Температура на входе в реактор	$t_1=500^\circ\text{C}$
Температура на выходе из реактора	$t_2=550^\circ\text{C}$
Теплота процесса риформинга	$Q_p=586 \text{ кДж/кг}$
Теплоёмкость катализатора	$c_{кат}=5,35 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость кокса	$c_{кок.}=1,01 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость прямогонного бензина	$c_{п.б.}=2,1 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость стабильного катализата	$c_{с.к.}=2,5 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость катализата отбензоленного	$c_{о.к.}=2,6 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость сухого газа	$c_{с.г.}=2,07 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость водородосодержащего газа	$c_{в.с.г.}=2,11 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Теплоёмкость LPG	$c_{LPG}=3,07 \text{ кДж/кг}^\circ\text{C}$
Потери тепла	$t_{п}=7\%$

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6$$

Q_1 – тепловой поток газовой смеси на входе в реактор

Q_2 – тепловой поток катализатора на входе в реактор

Q_3 – тепловой поток катализатора на выходе из реактора

Q_4 – теплота процесса риформинга

Q_5 – тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора

Q_6 – потери тепла

Допустимое отложение кокса на катализаторе:

$$X'_k = S_k - S_p = 4 - 0,77 = 3,23 \%$$

Определим весовую кратность катализатора:

$$n = \frac{w_{\text{кок}}}{X'_k} = \frac{5,19 \%}{3,23 \%} = 1,60$$

Тогда количество закоксованного катализатора:

$$R_k = n * G_c = 1,60 * 74626,86 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 119911,27 \text{ кг/ч}$$

Количество регенерированного катализатора:

$$R_p = R_k - G''_{\text{кок}} = 119911,27 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} - 3873,13 \frac{\text{кг}}{\text{ч}} = 116038,14 \text{ кг/ч}$$

Чистый вес катализатора составляет:

$$P_{\text{кат.}} = R_p * \left(1 - \frac{S_p}{100}\right) = 11603,14 \text{ кг/ч} * \left(1 - \frac{0,77 \%}{100}\right) = 115144,65 \text{ кг/ч}$$

Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор:

$$Q_1 = \frac{G_c * c_{\text{п.б.}} * t_1}{3,6} = \frac{74626,86 * 2,1 * 500}{3,6} = 21,8955 * 10^6 \text{ Вт}$$

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

Тепловой поток катализатора на входе в реактор:

$$Q_2 = \frac{P_{\text{кат.}} * c_{\text{кат.}} * t_k}{3,6} = \frac{115144,65 * 4,08 * t_k}{3,6} = (0,1164 * t_k * 10^6) \text{ Вт}$$

Тепловой поток катализатора на выходе из реактора:

$$Q_3 = \frac{P_{\text{кат.}} * c_{\text{кат.}} * t_2}{3,6} = \frac{115144,65 * 4,08 * 550}{3,6} = 71,7731 * 10^6 \text{ Вт}$$

Теплота процесса риформинга:

$$Q_4 = \frac{Q_p * G_c}{3,6} = \frac{586 * 74626,86}{3,6} = 13,2519 * 10^6 \text{Вт}$$

Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора:

$$Q_5 = \frac{t_2 * (G_{\text{с.к.}} * c_{\text{с.к.}} + G_{\text{к.о.}} * c_{\text{к.о.}} + G_{\text{с.г.}} * c_{\text{с.г.}} + G_{\text{в.с.г.}} * c_{\text{в.с.г.}} + G_{\text{LPG}} * c_{\text{LPG}})}{3,6}$$

$$= \frac{550 * (41007,46 * 2,5 + 1298,51 * 2,6 + 10104,48 * 2,07 + 2291,04 * 2,11 + 16052,24 * 3,07)}{3,6}$$

$$= 27,8525 * 10^6 \text{Вт}$$

Потери тепла:

$$Q_6 = \frac{G_c * c_{\text{п.б.}} * t_1 * t_{\text{п}}}{3,6} = \frac{74626,86 * 2,1 * 400 * 0,07}{3,6} = 1,2189 * 10^6 \text{Вт}$$

Из равенства прихода и расхода тепла находим температуру катализатора:

$$0,1164 * t_{\text{к}} + 17,4129 = 73,9246$$

$$t_{\text{к}} = \frac{120,04 - 17,4129}{0,1164} = 540^\circ \text{C}$$

$$Q_2 = 0,1164 * t_{\text{к}} = 0,1164 * 540 = 98,1445$$

Таблица 3.10 – Результаты расчета теплового баланса

Статьи прихода	Вт*10 ⁶	Статьи расхода	Вт*10 ⁶
Тепловой поток катализатора на входе в реактор	21,8955	Тепловой поток катализатора на выходе из реактора	77,7131
Тепловой поток газовой смеси на входе в реактор	98,1445	Тепловой поток газовой смеси на выходе из реактора	13,2519
		Теплота процесса риформинга	27,8525
		Потери тепла	1,2189
Итого	120,04	Итого	120,04

3.5 Технологический расчёт реактора

Исходные данные для расчёта представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Данные для расчета реактора с исходным катализатором

Плотность сырья	$\rho_c = 650 \text{ кг/м}^3$
Насыпная плотность равновесного катализатора	$\rho_{\text{нас.}} = 600 \text{ кг/м}^3$
Объемная скорость подачи сырья в реактор	$w = 1,5 \text{ ч}^{-1}$
Линейная скорость движения катализатора в реакторе	$u = 0,006 \text{ м/с}$
Объём паров	$V = 0,033 \text{ м}^3/\text{с}$

Технологический расчёт реактора для исходного катализатора

Объем загрузки реактора вычисляем по формуле:

$$V_c = \frac{G_c}{\rho_c} = \frac{74626,86 \text{ кг/ч}}{650 \text{ кг/м}^3} = 115 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Вычислим объём и массу катализатора, находящегося в реакторе, по формулам:

$$V_{\text{к.р}} = \frac{V_c}{w} = \frac{115}{1,5} = 76,67 \text{ м}^3$$

$$G_{\text{к.р}} = V_{\text{к.р}} * \rho_{\text{нас.}} = 76,67 * 600 = 46000 \text{ кг}$$

Массу циркулирующего катализатора рассчитаем по формуле:

$$G_{\text{к.ц}} = \frac{G_c * w_{\text{кок}}}{X'_k} = \frac{74626,86 * 3,14}{2,75} = 85210,3 \text{ кг/ч}$$

Продолжительность пребывания катализатора в зоне реакторе:

$$\tau_{\text{кат.}} = \frac{G_{\text{к.р}}}{G_{\text{к.ц}}} * 60 = \frac{46000}{85210,3} * 60 = 32,39 \text{ мин.}$$

Высота слоя катализатора:

$$H = 60 * u * \tau = 60 * 0,006 * 32,39 = 11,66 \text{ м}$$

Площадь поперечного сечения реактора:

$$F = \frac{V_{\text{к.р}}}{H} = \frac{76,67}{11,66} = 6,57 \text{ м}^2$$

Диаметр реактора:

$$d = 1,128 \sqrt{\frac{V}{u}} = 1,128 \sqrt{\frac{0,033}{0,006}} = 2,64 \text{ м}$$

Таблица 3.12 – Данные для расчета реактора с новым катализатором

Плотность сырья	$\rho_c = 650 \text{ кг/м}^3$
Насыпная плотность равновесного катализатора	$\rho_{\text{нас.}} = 650 \text{ кг/м}^3$
Объемная скорость подачи сырья в реактор	$w = 1,5 \text{ ч}^{-1}$
Линейная скорость движения катализатора в реакторе	$u = 0,006 \text{ м/с}$
Объём паров	$V = 0,033 \text{ м}^3/\text{с}$

Объем загрузки реактора вычисляем по формуле:

$$V_c = \frac{G_c}{\rho_c} = \frac{74626,86 \text{ кг/ч}}{650 \text{ кг/м}^3} = 115 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Вычислим объём и массу катализатора, находящегося в реакторе, по формулам:

$$V_{\text{к.р}} = \frac{V_c}{w} = \frac{115}{1,5} = 76,67 \text{ м}^3$$

$$G_{\text{к.р}} = V_{\text{к.р}} * \rho_{\text{нас.}} = 76,67 * 650 = 49835,5 \text{ кг}$$

Массу циркулирующего нового катализатора рассчитаем по формуле:

$$G_{\text{к.ц}}' = \frac{G_c * w_{\text{кок}}}{X'_k} = \frac{74626,86 * 5,19}{3,23} = 119911,3 \text{ кг/ч}$$

Продолжительность пребывания исходного катализатора в зоне реакторе:

$$\tau_{\text{кат.}} = \frac{G_{\text{к.р}}}{G_{\text{к.ц}}} * 60 = \frac{46000}{119911,3} * 60 = 23,02 \text{ мин.}$$

Высота слоя катализатора:

$$H = 60 * u * \tau = 60 * 0,006 * 23,02 = 8,29 \text{ м}$$

Площадь поперечного сечения реактора:

$$F = \frac{V_{\text{к.р}}}{H} = \frac{76,67}{8,29} = 9,25 \text{ м}^2$$

Диаметр реактора:

$$d = 1,128 \sqrt{\frac{V}{u}} = 1,128 \sqrt{\frac{0,033}{0,006}} = 2,64 \text{ м}$$

Результаты расчетов: полученные данные показывают, что различие между полученными результатами исходного и нового катализаторов незначительны. Поэтому замена реактора при использовании предлагаемого катализатора не требуется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы достигнута поставленная цель, а именно увеличение глубины ароматизации бензиновой фракции установки каталитического риформинга. Полученные ароматические углеводороды обладают более высокой промышленной ценностью по сравнению с бензиновой фракцией, используемой в качестве сырья.

По итогам работы можно сделать следующие выводы

1. Показана возможность увеличения степени ароматизации бензиновой фракции с помощью замены катализатора и изменений условий протекания процесса.
2. Рассчитан материальный и тепловой балансы, произведен расчет реактора для базового и проектного варианта.
3. Оценена эффективность предлагаемого решения применительно к процессам ароматизации бензиновой фракции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1) Ciapetta F, Wallace D, Catalytic naphtha reforming. Catal. Rev. **1972**, 5(1), 67-158.
- 2) George J. Antos, Abdullah M. Aitani, Jose' M. Parera, Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology. MarcelDekker. **1995**, 61.
- 3) Meyers RA, Handbook of petroleum refining processes. New York: McGraw-Hill. **1986**, 847.
- 4) Dachos N., Kelly A., Felch D. Reis Handbook of Petroleum Refining Processes Meyers, R. ed., McGraw-Hill: New York. **1997**, 43.
- 5) Badiea S. Babaqi, Mohd S., Takriff, Siti K. Kamarudin, Nur Tantiyani A. Othman Mathematical modeling, simulation, and analysisfor predicting improvement opportunities in thecontinuous catalytic regeneration reformingprocess, Chemical Engineering Research and Design. **2018**, №132, P.235-251.
- 6) Ancheyta-Juarez J, Villafuerte-Macias E Kinetic modeling of naphtha catalytic reforming reactions, Energy Fuels. **2000**, V.103, №14, P.2–7.
- 7) Rodriguez MA, Ancheyta J Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming, Fuel. **2011**, V.90, №3, P.492–508.
- 8) Rossini F.D., Pitzer K.S., Arnett R.L., Braum R.M., Pimentel G.C Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, API Res. Project 44, **1953**.
- 9) Wojciechowski B.W., Corma A Catalytic Cracking Catalysts, Chemistry and Kinetics, Marcel Dekker: New York, **1986**, P.34.
- 10) Benitez VM, Pieck CL Influence of indium content on the properties of Pt–Re/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, Catal Lett, **2010**, №136, P.45–51.
- 11) J.L. Carter, G.B. McVicker, W. Weissman, W.S. Kmak, J.H. Sinfelta, Bimetallic catalysts: Application in catalytic reforming, Applied Catalysis, **1982**, P.321-346.
- 12) Epron F, Carnevillier C, Marecot P, Catalytic properties in n-heptane

reforming of Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al₂O₃ catalysts prepared by surface redox reaction, *Appl Catal A Gen*, **2005**, P.57–69.

13) Viviana Benitez MB, Mazzieri VA, Especel C, Epron F, Vera CR, Mare' cot P, Preparation of trimetallic Pt–Re–Ge/Al₂O₃ and Pt–Ir–Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction, *Appl. Catal.*, **2007**.

14) Lee JW, Ko YC, Jung YK, Lee KS, Yoon ES A modeling and simulation study on a naphtha reforming unit with a catalyst circulation and regeneration system, *Comput Chem Eng*, **1997**.

15) Catalytic reforming of petroleum hydrocarbons with an alumina-chromium oxide catalyst comprising boron oxide US Patent 2,967,822, 1961.

16) Reforming process US Patent 2.478,916, 1949.

17) Meyers RA Handbook of petroleum refining processes, New York: McGraw-Hill, **1986**, №3.

18) Bell L, Worldwide refining, *Oil Gas J*, **2001**, №46.

19) Mahdavian M, Ftemi S, Fazeliz A, Modeling and simulation of industrial continuous naphtha catalytic reformer accompanied with delumping the naphtha feed, *Int. J Chem. React. Eng.*, **2010**.

20) Srinivasan R, Davis BH The structure of platinum–tin reforming catalysts, *Platinum Metals Rm*, **1992**.

21) Haensel V. US Patent 2,479,101, UOP, 1949.

22) Hill JM, Cortright RD, Dumesic JA, Silica- and L-zeolite-supported Pt, Pt/Sn and Pt/Sn/K catalysts for isobutane dehydrogenation, *Appl. Catal.* **1998**, P.21.

23) Process for generating pure benzene from reformed gasoline, US Patent 6,124,514, 2000.

24) Постоянный технологический регламент ТР установки риформинга цеха №15 установки ЛЧ-11-35/600 АО “Сызранский НПЗ”

25) О.Ф.Глаголевой и В.М.Капустина Технология переработки нефти. В двух частях. Ч.1. Первичная переработка нефти.// М.: Химия, Колосс. - 2005. – С.400.