

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Модернизация установки изомеризации пентан-гексановой фракции за
счет замены теплообменного оборудования**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»
код и наименование направления, специальности

Института химии

Аубекирова Ильяса Ислямовича

Научный руководитель

к.х.н., доцент
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Т.В. Аниськова
инициалы, фамилия

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор
должность, уч. ст., уч. зв.

подпись, дата

Р.И. Кузьмина
инициалы, фамилия

Саратов 2016 год

В настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов ужесточились в связи с борьбой за сохранение окружающей среды. Чтобы ограничить вредные выбросы в атмосферу, необходимо снизить содержание ароматических углеводородов в бензинах и отказаться от добавления тетраэтилсвинца.

В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к ужесточению не только их эксплуатационных, но и экологических характеристик. При этом международные и отечественные нормативы на автобензины существенно ограничивают содержание бензола, ароматических углеводородов, олефиновых углеводородов и серы. В России утвержден специальный технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам», в котором устанавливаются сроки производства автомобильных бензинов экологических классов Евро- 2, 3, 4, 5. В частности, с 1 января 2012 года необходимо перейти на выпуск автомобильного бензина класса Евро-4 с содержанием ароматических углеводородов до 35 %, в том числе бензола до 1 %, а с января 2013 года на Евро-5. В связи с этим, процесс изомеризации пентан–гексановой фракции является наиболее перспективным способом получения высокооктановых компонентов бензина, позволяющий получать товарный бензин, соответствующий действующим и перспективным требованиям к топливам.

При этом международные и отечественные нормативы на автобензины существенно ограничивают содержание бензола, ароматических углеводородов, олефиновых углеводородов и серы.

Целью дипломного проекта является модернизация установки пентан – гексановой фракции за счет замены теплообменного оборудования. Актуальность данной работы подтверждается экономическими расчетами, согласно которым использование и внедрение пластинчатого теплообменного аппарата является не только более дешевым, но и эффективным способом

повышения производительности установки изомеризации пентан – гексановой фракции.

Работа состоит из 47 страниц, разбитых на 3 главы. В данной работе 7 рисунков, описывающих тот или иной теплообменный аппарат и зависимости температуры от конверсии парафинов. Работа написана на основе 36 литературных источников.

Реакции изомеризации, являясь равновесными, происходят без изменения объёма, поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры. Низкие температуры благоприятствуют образованию изопарафиновых углеводородов и получению смесей углеводородов с высокими октановыми числами. Изомеризация протекает с небольшим экзотермическим эффектом – от 2 до 20 кДж/моль; теплота изомеризации мало изменяется с температурой. При расчете равновесных составов по значениям констант равновесия учитывают лишь наиболее вероятно образующиеся изомеры. Изомеризация парафиновых углеводородов сопровождается побочными реакциями крекинга и диспропорционирования; для подавления этих реакций и поддержания активности катализатора на постоянном уровне процесс проводится при давлении водорода 2-4 Мпа и циркуляции водородсодержащего газа. Кинетика и механизм реакции зависят от типа катализатора и условий проведения реакции.

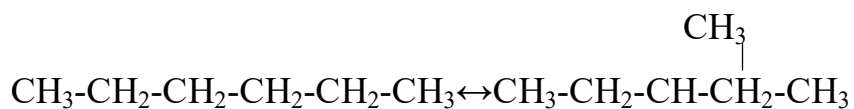
Наибольшее распространение в нефтепереработке получили низко- и высокотемпературные процессы изомеризации n-парафинов C4 – C6 на основе алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором или фтором.

Реакции изомеризации парафинов:

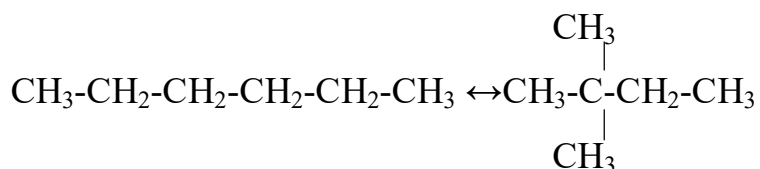




нормальный гексан (ОЧИМ 31,0) 2-метилпентан (ОЧИМ 74,4)



нормальный гексан (ОЧИМ 31,0) 3-метилпентан (ОЧИМ 75,5)



нормальный гексан (ОЧИМ 31,0) 2,2-диметилбутан (ОЧИМ 94,0)

В настоящее время разработано три типа промышленных процессов изомеризации:

- высокотемпературная изомеризация (360-440 °С) на алюмоплатиновых фторированных катализаторах;
- среднетемпературная изомеризация (250-300 °С) на цеолитных катализаторах;
- низкотемпературная изомеризация на оксиде алюминия, промотированном хлором (120-180 °С) и на сульфатированных оксидах металлов (180-210 °С).

От температуры ведения процесса изомеризации зависит основной показатель – октановое число получаемого изомеризата. Поэтому остановимся на термодинамике реакции изомеризации. Прежде всего, реакции изомеризации углеводородов – равновесные, и с понижением температуры процесса равновесный выход изопарафинов повышается, но приблизиться к его значениям можно только при бесконечном времени пребывания сырья в зоне

реакции или при очень низкой объемной скорости подачи сырья. С другой стороны, увеличение температуры всегда соответствует увеличению скорости реакции. Следовательно, при низкой температуре процесса действительный выход изокомпонентов будет намного ниже равновесного из-за низкой реакционной скорости. И, наоборот, при высоких температурах к равновесному выходу легче приблизиться из-за высокой скорости реакции. Таким образом, при высоких температурах выход изопарафинов ограничивается термодинамическим равновесием, а при низких температурах – низкой скоростью реакции (кинетическое ограничение).



Рисунок 1. Зависимость конверсии *n*-парафинов от температуры реакции

Параметры процесса во многом зависят от природы сырья и применяемого катализатора. Рассмотрим основные факторы технологического режима: температуру, давление и объемную скорость.

Влияние температуры.

С повышением температуры интенсивность изомеризации возрастает, но до определенного предела. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких углеводородов. Гидрокрекинг сопровождается увеличением расхода водорода; в продуктах реакции содержатся преимущественно компоненты нормального строения. С повышением температуры изомеризации *n*-пентана от 350 до 375°C выход

изопентана возрастает более чем в 1,5 раза. Однако дальнейшее повышение температуры-до 400°C приводит к возрастанию реакций гидрокрекинга и снижению выхода изопентана .

Влияние давления.

Теоретически давление не должно оказывать влияния на выход продуктов изомеризации n-пентана, так как реакция протекает без изменения объема реакционной смеси. Однако по некоторым данным с уменьшением давления в интервале от 30 атм. До атмосферного выход изопентана возрастает. Наиболее отчетливо это проявляется при пониженных температурах. По мере повышения температуры влияние давления на реакцию ослабевает. Так, над катализатором CaY + платина при 350 °C снижение давления с 30 до 15 атм. Способствует увеличению выхода изопентана на 7%, а при 375 °C – на 3,6%. При атмосферном давлении изомеризация практически не идет – происходит интенсивный крекинг. Отмечается, что продолжительная работа катализатора при пониженном давлении (15 атм.) заметно снижает его активность вследствие отложений кокса; при давлении же 30 атм. Через 110 ч работы активность катализатора остается на прежнем уровне.

Влияние объемной скорости.

При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают одинаковое влияние. В практически важном интервале увеличение объемной скорости вдвое равноценно повышению требуемой температуры процесса примерно на 8-11°C.

Катализаторы изомеризации

Цеолитные катализаторы

Цеолитные катализаторы наименее активны и используются при более высоких температурах по сравнению с катализаторами других типов, и как следствие – низкие октановые числа изомеризата. Однако они обладают высокой устойчивостью к отравляющим примесям в сырье и способностью к

полной регенерации в реакторе установки. В технологической схеме данного процесса предусматриваются огневые подогреватели для нагрева газо-сырьевой смеси до температуры реакции. Требуется высокое отношение водорода к углеводородному сырью (наряду с изомеризацией водород тратится на гидроочистку и деароматизацию сырья), поэтому необходим компрессор для подачи циркулирующего ВСГ.

Среди цеолитных катализаторов следует выделить катализатор Nysopar, который значительно превосходит все другие катализаторы по устойчивости к действию ядов в сырье (допустимое содержание серы составляет 100 ppm на постоянной основе и 200 ppm – в короткие промежутки времени) и является наиболее прогрессивным на мировом рынке цеолитных катализаторов .

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия.

Такие катализаторы наиболее активны и обеспечивают самый высокий выход и октановое число изомеризата. Следует отметить, что в ходе изомеризации катализаторы теряют хлор, в результате активность снижается. Поэтому предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно CCl_4) для поддержания высокой активности катализатора, и как следствие необходима щелочная промывка от органического хлорида в специальных скрубберах. Существенным недостатком является то, что данный тип катализатора очень чувствителен к каталитическим ядам (к кислородсодержащим соединениям, включая воду, к азоту) и требует обязательной предварительной гидроочистки и осушки сырья. Кроме того, возникают проблемы при регенерации.

Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов.

В последние годы получили повышенный интерес, так как они сочетают в себе основные достоинства среднетемпературных и низкотемпературных катализаторов: активны и устойчивы к действию каталитических ядов, способны к регенерации. Единственным недостатком, так же как и для цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи

циркулирующего ВСГ .

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия.

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия наиболее активны и обеспечивают высокий выход и октановое число изомеризата. Следует отметить, что в ходе изомеризации такие катализаторы теряют хлор, в результате активность снижается. Поэтому, предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно CCl_4) для поддержания высокой активности катализатора, после чего необходима щелочная промывка от органического хлора в специальных скрубберах. Существенным недостатком является то, что данный тип катализатора очень чувствителен к каталитическим ядам (кислородсодержащие соединения, вода, азот, сера, металлы) и требует очень тщательной подготовки сырья. Хлорированные катализаторы не регенерируются, а срок их службы составляет 3-5 лет.

Существует множество теплообменных аппаратов. Наиболее часто используемые это кожухотрубные теплообменники.

Коэффициент теплопередачи в пластинчатых теплообменниках (ПТО) в 3–4 раза больше, чем в кожухотрубных (КТТО), благодаря специальному гофрированному профилю проточной части пластины, обеспечивающему высокую степень турбулизации потоков теплоносителя [27]. Соответственно, площадь теплопередающей поверхности теплообменников в 3–4 раза меньше, чем кожухотрубных. Вследствие этого пластинчатые теплообменники имеют малую металлоемкость, компактны, их можно установить в небольшом помещении. В отличие от кожухотрубных они легко разбираются и быстро чистятся, при этом не требуется демонтаж подводящих трубопроводов. В пластинчатом теплообменнике можно легко и быстро заменить пластину или прокладку, а также увеличить поверхность теплообмена, если со временем возросла тепловая нагрузка.

Пластинчатые теплообменники набираются из отдельных пластин, поверхность нагрева которых, как правило, не превышает 2 м². Это обстоятельство в

сочетании с оптимально выбранным типом пластины позволяет точно, без лишнего запаса, выбрать теплопередающую поверхность теплообменника.

Стоимость монтажа ПТО составляет 2-4 % от стоимости оборудования соответственно. Что ниже на порядок, чем у кожухотрубчатого теплообменника.

Простота применения. Пластинчатый теплообменник состоит из рамы и определенного числа пластин, имеющих теплопередающие поверхности [28,29].

Из вышесказанного можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является пластинчатый теплообменник.

Расчет теплообменного аппарата включает определение необходимой поверхности теплопередачи, выбор типа аппарата и нормализованного варианта конструкции, удовлетворяющих заданным технологическим условиям оптимальным образом. Далее представлен алгоритм расчета теплообменного аппарата:

1. Определение количества тепла Q , передаваемого в единицу времени.

2. Определение расхода стабильного и нестабильного изомеризата:

$$G_1 = Q/c_1 * (t_{1н} - t_{1к}) .$$

3. Расчет ориентировочной поверхности теплопередачи: $F_{ор} = Q/R_{ор} * \Delta t_{ср}$.

4. Средняя разность температур теплоносителей $\Delta t_{ср}$ определяется как средняя логарифмическая между большей $\Delta t_б$ и меньшей $\Delta t_м$ разностями температур теплоносителей на концах аппарата.

5. Расчет скорости изомеризата: $w_1 = G_1/m_1 * \rho_1 * S$.

6. Определение критерия Прандтля Pr :

$$Pr = \mu c / \lambda .$$

7. Определение коэффициента теплоотдачи: $Nu_1 = \alpha_1 * d_3 / \lambda_1 = 0,135 * Re_1^{0,73} * Pr_1^{0,43}$.

8. Также необходимо рассчитать критерий Рейнольдса:

$$Re_1 = w_1 * d_3 * \rho_1 / \mu_1$$

9. Термическое сопротивление: $R_{\text{ит}} = 1/r_1 + \delta_{\text{ст}}/\lambda_{\text{ст}} + 1/r_2$.

10. Расчет коэффициент теплопередачи K , Вт/(м²К):

$$1/K = 1/\alpha_1 + R_{\text{ит}} + 1/\alpha_2.$$

11. Коэффициент гидравлического сопротивления при турбулентном режиме по формуле:

$$\xi = 15/Re^{0,25}$$

12. Расчет скорости движения воды в штуцерах $w_{\text{шт}}$, м/с:

$$w_{\text{шт}} = G/\rho * 0,785d_{\text{шт}}^2$$

13. Определение скорости движения теплоносителя в штуцерах, гидравлического сопротивления : $\Delta P = \xi * L_{\text{шт}}/d_{\text{шт}} * \rho * w^2/2$

14. Определение гидравлического сопротивления:

$$\Delta P = \xi * L_{\text{шт}}/d_{\text{шт}} * \rho * w^2/2$$

15. Для сравнения эффективности определяем показатель тепловой мощности:

$$Q = F \cdot K \cdot \Delta t_{\text{ср}}$$

16. В тепловом расчете определяем количество тепла, расходуемого на нагревание нестабильного изомеризата на входе и выходе из теплообменного аппарата, общее количество тепла Q . $Q = G * C * \Delta t$.

Разработан проект модернизации установки изомеризации пентан – гексановой фракции. Произведен расчет пластинчатого теплообменного аппарата. Основные параметры теплообменного аппарата составили: $F = 31\text{м}^2$; поверхность одной пластины $0,6\text{м}^2$; число пластин 35 штук

Экономическая оценка показывает, что срок окупаемости данного проекта составляет примерно 4 года, полученная прибыль при внедрении пластинчатого теплообменного аппарата составляет 158 тыс. рублей в год.