



Бензол является одним из основных продуктов органического синтеза, его мировое потребление исчисляется десятками миллионов тонн в год. Постоянно возрастающие потребности нефтехимической промышленности в бензоле привели к появлению новых, усовершенствованных процессов его производства – каталитического риформинга, деалкилирования толуола, а также более нового – диспропорционирования толуола.

Производство бензола основано на переработке целого ряда сырьевых компонентов: нефти, толуола, тяжелой фракции пиролиза, смолы коксования угля, поэтому выпуск бензола ведется как на предприятиях нефтехимии, так и на металлургических заводах. В зависимости от технологии получения и назначения бензол подразделяют на бензол нефтяной и каменноугольный «высшей очистки», «для синтеза», «высшего сорта», «первого сорта», «для нитрации», «технический», «сырой».

Несмотря на значительные абсолютные объемы производства коксохимического бензола, а также огромные потенциальные возможности получения бензола из продуктов переработки природного газа, основным источником сырья для производства бензола в настоящее время являются углеводородные фракции нефтяного происхождения.

Сырье (пироконденсат) имеет в своем составе непредельные углеводороды, которые отрицательно влияют на катализаторы, качество и количество чистого продукта на выходе. Для уменьшения концентрации олефинов на установке есть узел предварительной гидрообработки, где в реакторе происходит гидрирование непредельных углеводородов.

Существуют технологические сложности при поддержании узкого рабочего диапазона температур реактора гидрирования. Регламент требует поддержания диапазона рабочих температур, но зависимость термической стабильности реактора и степени превращения олефинов от температуры реактора регламентом не предусмотрены.

Расчетным путем была произведена оценка влияния температуры на степень превращения олефинов и температурную устойчивость работы реактора гидрирования фракции сырого бензола.

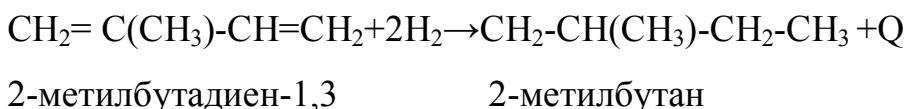
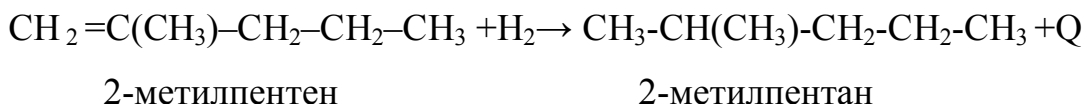
### Основное содержание работы.

#### В первой главе:

- рассмотрены промышленные методы получения бензола:
  - а) Получение бензола из каменноугольного сырья
  - б) Получение бензола каталитическом риформингом нефтяных фракций
  - в) Получение бензола из смолы пиролиза
  - в) Получение бензола из смолы пиролиза
  - г) Получение бензола диспропорционированием толуола
  - д) Получение бензола деалкилированием толуола
- Катализаторы процесса гидрирования.
- Химизм процесса гидрирования непредельных углеводородов:
 

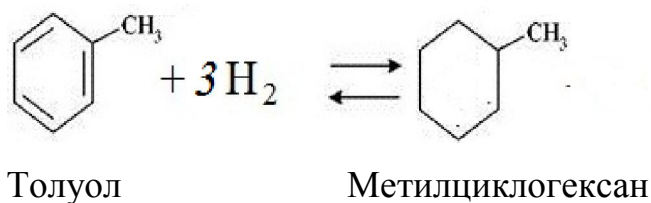
непредельные углеводороды, присутствующие в бензол-толуол-ксилольной фракции, до подачи в реактора гидродеалкилирования должны быть насыщены водородом для уменьшения образования кокса.

Реакции гидрирования:

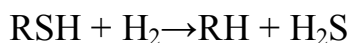


Реакции идут при температуре 210÷370 °С в присутствии катализатора гидрирования (алюмо-кобальт (никель) - молибденовый).

Теоретически в реакторе предварительного гидрирования может иметь место реакция гидрирования ароматических систем:



Однако селективность катализатора и условия в реакторе практически подавляет эту реакцию. Кроме вышеуказанных реакций в реакторе происходит частичное гидрообессеривание сырья.



**Вторая глава работы** посвящена расчету тепловыделению в реакторе и рассеиванию теплоты в окружающую среду через стенки реактора.

Для оценки термической устойчивости реактора гидрирования в производстве бензола необходимо определить теплоту химической реакции  $Q_{xp}$  в реакторе и теплоту рассеивания  $Q_{pacc}$  от поверхности реактора в зависимости от температуры сырья. Построить графики:  $Q_{xp}=f(T)$  и  $Q_{pacc}=f(T)$ . Реактор предназначен для гидрирования олефинов с целью снижения коксообразования при последующей переработке. Реактор представляет собой цилиндрический аппарат колонного типа, заполненный алюмо-кобальт-молибденовым катализатором. Все реакции, протекающие в реакторе экзотермические. Тепловой эффект равен 115 кДж/моль.

Для расчета реактора были приняты следующие исходные данные: производительность установки по сырью – 15 тыс. т в час; степень превращения сырья – 90%; мольное соотношение водород/сырье – 5/1. В основе расчета реактора была положена модель каскада реакторов идеального смешения. Для этого аппарат условно разделяется на 10 ячеек.

Для расчета каждой ячейки используется проектное уравнение для реактора идеального смешения с учетом того, что реакция протекает на поверхности катализатора объемом  $V$ . Объем каждой ячейки равен объему помещенного в нее катализатора, который составляет  $2,27 \text{ м}^3$ .

Результаты расчета представлены в таблице

Таблица – Расчет мольных долей и парциальных давлений компонентов

Компонент	Массовый расход $G_i$ , кг/с	Мольный расход $F_i$ , моль/с	Мольная доля $n_i$	Парциальное давление $p_i$ , атм
сырье				
2-метилпентен	0,83	9,88	0,0324	1,782
2-метилбутадиен-1,3	0,63	9,26	0,0304	1,672
$C_6-C_7$	2,71	29,46	0,0967	5,319
ВСГ				
$H_2$	0,49	243,00	0,7978	43,879
$CH_4$	0,21	13,00	0,0427	2,348
всего	4,87	304,6	1,000	55,000

На входе в реактор  $F_{A0} = 19,14$  моль/с,  $p_{A_0} = 3,454$  атм,  $p_{H_2_0} = 43,879$  атм.

Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса]:

$$k_s = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

где  $k_0$  – эмпирический множитель, выраженный в единицах измерения константы скорости реакции;

$E_a$  – энергия активации реакции, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$T$  – температура, К.

$$k_s = 3,2 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{150000}{498 \cdot 8,31}\right) = 0,009 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{с} \cdot \text{М}^3(\text{катализатора})} \cdot \text{атм}^{-1}.$$

Для гидрирования непредельных углеводородов  $k_0 = 3,2 \cdot 10^{13}$ , энергия активации каталитической реакции на АКМ-катализаторе составляет 150 кДж/моль.

$$\omega = \frac{0,009 \cdot 0,08 \cdot 43,879 \cdot 3,454}{(1 + 0,08 \cdot 3,454)^2} = 0,07 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^3 (\text{катализатора})}$$

Степень превращения определяется по формуле

$$\alpha = \frac{\omega \cdot a \cdot V}{F_{A0}}$$

где  $a$  – относительная активность катализатора, равная отношению скоростей реакций, протекающих на закоксованном и на свежем катализаторе;

$V$  – объем катализатора, м<sup>3</sup>;

$F_{A0}$  – мольный расход сырья, моль/с;

$\omega$  – скорость химической реакции, моль/с · м<sup>3</sup>(катализатора).

Относительная активность катализатора зависит от содержания на нем кокса. В модели реактора с неподвижным слоем используется средняя активность катализатора за межрегенерационный период, которая определяется уравнением [22-23]:

$$a = A_0 \cdot \exp(\beta \cdot C_{\text{кокс}})$$

где  $A_0$  – линейная составляющая, определяющая число активных центров;

$\beta$  – коэффициент отравления, нелинейная составляющая, зависящая от соотношения кислотных и основных центров катализатора;

$C_{\text{кокс}}$  – концентрация кокса на катализаторе в середине межрегенерационного цикла, масс. %.

Среднюю активность катализатора рассчитаем по формуле:

$$a = 0,791 \cdot \exp(0,4 \cdot 0,05) = 0,81.$$

По данным [24] для алюмо-кобальт-молибденового катализатора  $A_0 = 0,791$ ;  $\beta = 0,4$ ; концентрация кокса на катализаторе в середине межрегенерационного цикла составляет 5 % [25].

Рассчитаем степень превращения сырья в первой ячейке:

$$\alpha = \frac{0,07 \cdot 0,81 \cdot 2,27}{19,14} = 0,0067.$$

Изменение температуры в каждой ячейке реактора вычисляется из выражения для теплового баланса, которое имеет вид

$$Q_1 + Q_2 - Q_3 = Q_4$$

где  $Q_1$  – тепло, поступающее в реактор с сырьем, Дж/с;

$Q_2$ – тепло, выделяющееся в процессе реакции, Дж/с;

$Q_3$ – потери теплоты в окружающую среду, Дж/с;

$Q_4$  – тепло, уносимое продуктами из реактора, Дж/с.

Найдем температуру на выходе из первой ячейки по следующей формуле

$$T = \frac{Q_1 + Q_2 - Q_3}{F \cdot c_p}$$

Количество теплоты, поступающее в реактор с сырьем, определяем по формуле:

$$Q_1 = G_1 \cdot t \cdot c_1$$

где  $G_1$  – производительность, кг/ч;

$t = 225$  °С – температура сырья, поступающего в реактор;

$c_1 = 2,2$  кДж/(кг·К) – теплоемкость сырья.

Таблица – Результаты расчета

Температура сырья на входе, °С	Степень превращения в реакторе, %	Количество теплоты, выделяющееся в процессе реакции, кДж/с	Потери теплоты в окружающую среду, кДж/с	Температура сырья на выходе, °С
220	0,46	10,23	187,20	206
230	0,95	20,98	196,56	217
240	1,90	41,84	205,92	228
250	3,69	81,27	215,28	242
260	6,99	153,95	224,64	258
266	10,46	230,26	230,72	271
270	12,92	284,86	234,00	279
280	23,42	515,48	243,36	310
290	41,50	913,36	252,72	356
300	72,07	1586,38	262,08	426
305	94,30	2075,76	266,76	499
306	99,99	2200,87	267,79	510

На рисунке приведены результаты расчетов в виде графиков зависимости  $Q_{xp} = f(T)$  и  $Q_{pacc} = f(T)$ .

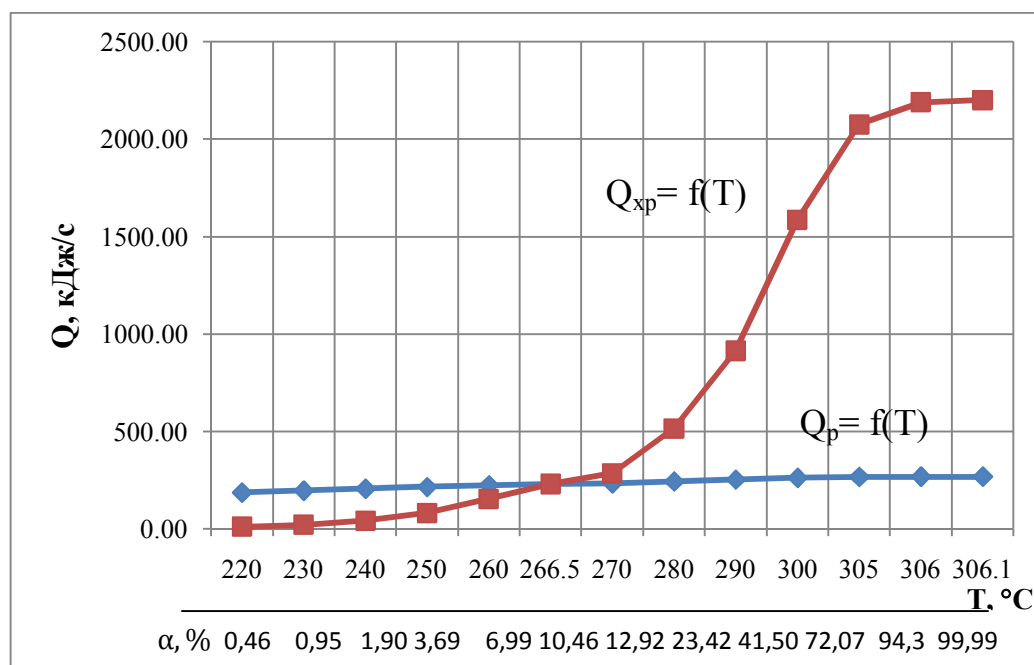


Рисунок – График зависимости теплоты реакции и теплоты рассеивания от температуры.



## Заключение

Рассчитаны температурная устойчивость реактора гидрирования олефинов в процессе получения бензола с высотой 6,5 м и диаметром 2,105 м.

Использовался алюмо-кобальт-молибденовый катализатор, объем составил 22,7 м<sup>3</sup>. Установлено что при температуре 266°С выделенная в результате реакции теплота 230 кДж/с полностью рассеивается в окружающую среду. Температура среды учитывалась как 20°С. При этом степень превращения олефинов составила 10,5%.

Для достижения более высокой степени превращения реактор гидрогенизации необходимо подогревать до температуры около 300°С, в этом случае теплота реакции в реакторе составит около 1600кДж/моль, а теплосъем составит около 260 кДж/с. При таких условиях степень превращения будет составлять более 72%, что является хорошим показателем. Но при этой температуре реактор термически не стабилен и способен к самопроизвольному перегреву.

При температуре выше 266°С тепловыделение превышает теплосъем, и повышение входной температуры приведет к самопроизвольному нагреву реактора и будут возможны побочные реакции не учитываемые нами в расчете. При этом степень превращения может быть увеличена и близка к значению 100%. Самопроизвольный нагрев реактора может привести к разгерметизации и в последующем к аварии на производстве. Это означает, что требуется усиленный контроль над режимом работы реактора, для этого установлена многозонная термопара.

При температуре меньше 266°С теплосъем превышает тепловыделение, и поэтому снижение входной температуры приведет к самопроизвольному остыванию реактора, уменьшения степени превращения олефинов.