МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

T.C. 1	1	سر ن
Кафедра	нефтехим	ии техногенной безопасности
тафодра	ποφιολιπι	m reamoremmen desendent

ПОВЫШЕНИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ РЕАКТОРНОГО БЛОКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Введение. Каталитический риформинг - один из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Он широко используется в целях производства высокооктановых бензинов и индивидуальных ароматических и индивидуальных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов), а так же для обеспечения водородом процессов гидроочистки нефтяных продуктов [1].

Научные основы процесса каталитического риформинга разработаны выдающимся русским химиком Николаем Дмитриевичем Зелинским в начале XX в.

Однако промышленная реализация этого процесса в нашей стране затянулась до 1950 - х годов. Первые опытные установки каталитического риформинга появились в 1955 г., а первые промышленные производства (Л-35-5 и Л-35-6) были введены в эксплуатацию в 1962–1963 гг. [2]

При этом большинство установок риформинга на отечественных нефтеперерабатывающих заводах построено по типовым проектам основного проектного института Советского союза – Ленгипронефтехима.

Сейчас одним из стимулов развития риформинга является постоянное введение новых требований к качеству моторных топлив и их химическому составу. Постоянное исследование и совершенствование каталитического риформинга оказывает огромное влияние на развитие гидрогенизационных и дегидрогенизационных процессов, а также процессов изомеризации.

Целью данной работы является: расчёт возможности увеличения количества сырья установки ЛЧ -35-11/600 до 700 тысяч тонн сырья в год.

Основное содержание работы. Описание принципиальной схемы процесса. Установки каталитического риформинга всех типов включают следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки водородсодержащего газа, реакторный блок, сепарации газа и стабилизации катализата.

Принципиальная технологическая схема установки платформинга (без блока гидроочистки сырья) со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 1.

Гидроочищенное и осущенное сырье смешивается с циркулирующим ВСГ, подогревается в теплообменнике, затем в секции печи П-1 и поступает в реактор первой ступени Р-1. На установке имеется 3 адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи П-1 для межступенчатого подогрева реакционной смеси.

На выходе из последнего реактора смесь охлаждается в теплообменнике и холодильнике до 20 -40 и поступает в сепаратор высокого давления С-1 для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере Р-4 поступает на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводится на блок предварительной гидроочистки бензина и передается другим потребителям водорода.

Нестабильный катализат из C-1 поступает в сепаратор низкого давления C-2, где от него отделяются легкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе C-2 газовая и жидкая фазы поступают во фракционирующий абсорбер K-1. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). Низ абсорбера подогревается горячей струей через печь П-2. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165 °C и вверху 40 °C отделяется сухой газ.

Нестабильный катализат, выводимый с низа К-1, после подогрева в теплообменнике поступает в колонну стабилизации К-2. Тепло в низ К-2 подводится циркуляцией и подогревом в печи П-2 части стабильного конденсата. Головная фракция стабилизации после конденсации и охлаждения поступает в приемник С-3, откуда частично возвращается в К-2 на орошение, а избыток выводится с установки.

Часть стабильного катализата после охлаждения в теплообменнике подается во фракционирующий абсорбер К-1, а балансовый его избыток выводится с установки.

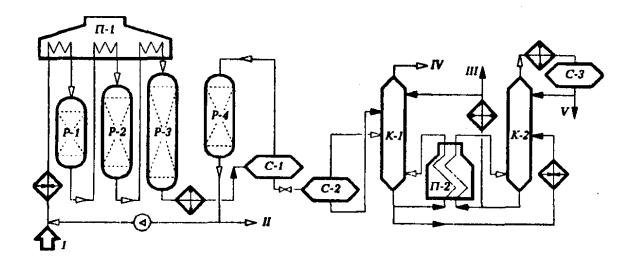


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора: I - гидроочищенное сырье: II - ВСГ: III - стабильный катализат; IV - сухой газ; V - головная фракция [2].

Расчет реакторного блока установки каталитического риформинга над неподвижным алюмоплатиновым катализатором. Производительность реакционного блока по сырью равна 1917,8 т/сутки.

Состав стабильного гидрогенизата – сырья для каталитического риформинга приведен в таблице 6.1.

Таблица 1 - Состав стабильного гидрогенизата

	Фракционный состав				В	Углеводородный состав, % мас.		
Относительная плотность	Н.	10%	50%	90%	К.к.	Ароматич.	Нафтенов	Парафин
0,7288	90	100	121	164	180	12	38	50

Н.к. – низкокипящие углеводороды. К.к. – конечное кипение.

Над платиновым катализатором при риформинге протекают следующие реакции:

превращение нафтеновых углеводородов в ароматические:

$$C_nH_{2n}=C_nH_{2n-6}+3H_2;$$

превращение нафтеновых углеводородов в парафиновые:

$$C_nH_{2n}+H_2=C_nH_{2n+2};$$

гидрокрекинг нафтеновых углеводородов:

$$C_n H_{2n} + \frac{n}{3} H_2 \rightarrow \frac{n}{15} (CH_4 + C_2 H_6 + C_6 H_8 + C_4 H_{10} + C_5 H_{12});$$

гидрокрекинг парафиновых углеводородов:

$$C_n H_{2n+2} + \frac{n-3}{3} H_2 \rightarrow \frac{n}{15} (CH_4 + C_2 H_6 + C_6 H_8 + C_4 H_{10} + C_5 H_{12})$$

где n — углеродное число (число углеродных атомов в молекуле углеводорода) [15].

Процесс каталитического риформинга протекает под повышенным давлением. Примем давление в первом реакторе равным $3,43\cdot 10^6$ Па.

Примем температуру в первом реакторе - 803 К.

В промышленных реакторах объёмная скорость подачи сырья (ОСПЧ) равна 1-3 ч⁻¹. В расчете используем числовое значение ОСПС равное 1,5 ч⁻¹. Циркуляцию ВСГ поддерживают в интервале 900-1850 м³ при нормальных условиях на 1 м³ сырья. Примем кратность циркуляции газа равной 1500 м³/м³. Содержание водорода в ВСГ достигает 70 – 93 об.%. Примерный состав циркулирующего газа приведем в таблице 2.

Таблица 2 – Примерный состав циркулирующего газа

Компоненты	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C5H ₁₂
Содерж. об.%	86	4	5	3	1	1

Таблица 3 – Числовое значение молекулярных масс углеводородов

Компоненты	Молекулярная	Содержание в сырье		
Компоненты	масса	Масс. доли	Мольные доли	
Араматические	101,8	0,12	0,127	
Нафтеновые	107,8	0,38	0,382	
Парафиновые	109,8	0,50	0,491	
Сумма	-	1,00	1,000	

Парциальное давление компонентов в сырье ввиду не очень высокого давления и значительного разбавлением водородом, рассчитываем следующим образом:

$$p_a = 3,43 \cdot 10^6 \cdot 0,127 = 0,436 \cdot 10^6 \,\Pi a;$$

 $p_H = 3,43 \cdot 10^6 \cdot 0,382 = 1,31 \cdot 10^6 \,\Pi a;$
 $p_n = 3,43 \cdot 10^6 \cdot 0,491 = 1,684 \cdot 10^6 \,\Pi a.$ (1)

Рассчитываем величину G_c:

$$G_{\rm c} = \frac{1917,8\cdot1000}{24} = 79908,33 \text{ кг/ч.}$$
 (2)

Количество сырья (в кмоль) равно:

$$n_{c1} = \frac{G_c}{M_c}; (3)$$

где G_c – расход сырья, кг/ч;

 M_c – средняя молекулярная масса сырья.

$$n_{c1} = \frac{79908,3}{108,8} = 734,4$$
 кмоль/час.

Расчетные данные количества и состава сырья приведем в таблице 4.

Таблица 4 – Количество и состав сырья

Компоненты	Мольная доля	Количество сырья кмоль/ч
Ароматические	0,127	93,3
Нафтеновые	0,382	280,6
Парафиновые	0,491	360,6
сумма	1,000	734,4

Количество ВСГ G_r равно:

$$G_{\Gamma} = \frac{G_c}{\rho} n \tag{4}$$

где ρ – плотность сырья;

n – кратность циркуляции ВСГ.

$$G_{\Gamma} = \frac{79908,3}{728,8} \cdot 1500 = 164465,5 \frac{\text{M}^3}{\text{Y}}.$$

Количество циркулирующего газа в кмоль равно:

$$n_{\varepsilon}^{\prime} = \frac{G_{\Gamma}}{22.4} \tag{5}$$

$$n_{\scriptscriptstyle \Gamma} = \frac{164465,5}{22,4} = 7342,2$$
 кмоль.

Данные по составу циркулирующего газа приведем в таблице 5.

Таблица 5 – Данные по составу циркулирующего газа

Компоненты	Молекуляр. масса	Содержание в мол.доли	Произведение мол. массы на содерж. сырья	Количество, кмоль/ч
Водород	2	0,86	1,72	6314,30
Метан	16	0,04	1,64	293,69
Этан	30	0,05	1,50	367,11
Пропан	44	0,03	1,32	220,27
Бутан	58	0,01	0,58	73,42
Пентан	72	0,01	0,72	73,42
Сумма	-	1,00	6,5	7344,21

Таблица 6 - Данные расчета по определению состава смеси сырья и водорода

Компоненты	Количество сырья, кмоль	Содержание сырья в мол. д.	Парциальное давление, Па
Ароматические	93,27	0,01160	$39,79 \cdot 10^3$
Нафтеновые	280,56	0,03506	$120,26\cdot10^3$
Парафиновые	360,61	0,04506	$154,56\cdot10^3$
Водород	6314,30	0,78896	$2706,13\cdot10^3$
Общие парафиновые	1027,91	0,12727	436,53·10³
Сумма	8076,65	1,000	$3457,27\cdot10^3$

Общее количество парафиновых углеводородов в циркулирующем газе равно:

$$7342,21 - 6314,30 = 1027,91$$
 кмоль/ч

Данные расчета по определению состава смеси сырья и водорода и парциальных давлений ее компонентов приведены в таблице 6.6.

Количество катализатора, необходимое для проведения реакции:

$$\nu_{\kappa} = \frac{G_c}{\rho \nu_0} = \frac{79908,33}{728,8\cdot 1,5} = 73,1 \text{ M}^3$$
 (6)

где v_{κ} – необходимый объём катализатора; ρ – плотность сырья кг/м³.

Насыпная плотность алюмоплатинового катализатора равна $\rho_{\kappa} = 550\text{-}650$ кг/м³. Приняв насыпную массу катализатора равную 580 кг/м³, найдем количество катализатора:

$$G_{k} = \nu_{\kappa} \cdot \rho_{\kappa} \tag{7}$$

где G_k – необходимая масса катализатора.

$$G_k = 73,1 \cdot 600 = 43867,5$$
 кг.

Заключение.

По результатам выпускной квалификационной работы можно сделать следующий вывод.

Увеличения производительности реакторного блока установки ЛЧ -35-11/600 до 700 тысяч тонн в год, возможно, если размеры рассчитанных реакторов достаточно близки к размерам реакторов на существующей установке. В другом случае для запланированного улучшения необходима реконструкция реакторного блока, сложность которой определяется разницей в габаритах и необходимости замены некоторых элементов установки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Имашев У.Б. Особенности развития процесса каталитического риформинга в России / У.Б. Имашев, А.А.Тюрин, Е.А. Удалова. // Башкирский химический журнал. № 4, 2009. 203 с.
- 2 Ахметов С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / С.А.Ахметов. Санкт-Петербург: Недра, 2006. 868c
- 3 Реутов О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. М.: Бином. Лаборатория знаний. 2012. 2293с.
- 4 Бесков В.С., Флок В. Моделирование каталитических процессов и реакторов. / В.С. Бесков, В.М. Флок. Новосибирск: Химия, 1991. 256с.
- 5 Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов / А.Д. Сулимов М.: Химия, 1973. 152c.
- 6 Каминский Э.Ф. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин. М.: Техника, 2001. 384с.
- 7 Нефедов Б. К. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти / Е. Д. Радченко Р. Р. Алиев. М., Химия, 1992. 265 с.
- 8 Гуляев В. А. Промышленные установки каталитического риформинга / В.А. Гуляев, Г.А. Ластовкин, Е.М. Ратнер. Л.: Химия, 1984. 226 с.
- 9 Соколов В.Н. Машины и аппараты химических производств / В.Н. Соколов Л. : Машиностроение, 1982. 364 с.
- 10 Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа / Е.В. Смидович. М.: Химия, 1968. 231с.
- 11 Дударева А.А. Гидродинамические процессы в реакторах каталического риформинга / А.А. Дударева, Т.В. Смольникова, А.З. Давлетшина.// Нефтегазохимия. №2 2017. 61с.
- 12 Маслянский Г.Н. Каталитический риформинг бензинов / Г.Н. Маслянский, Р.Н. Шапиро. Л.: Химия. 1985. 213с.
- 13 Фарамазов С. А. Оборудование нефтеперерабатывающих заводов и его эксплуатация / С.А. Фарамазов. М.: Химия, 1978. 352с.

- 14 Владимиров А.И. Установки каталитического риформинга / А.И. Владимиров. Учебное пособие, М.: Нефть и газ, 1993. 60с.
- 15 Кузнецов А.А. Кагерманов С.М., Судаков Е.Н. Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / А.А. Кузнецов, С.М. Кагерманов, Е.Н. Судаков. Л.:Химия, 1974. 338 с.
- 16 Лащинский А.А. Конструирование сварных химических аппаратов / А.А. Лащинский. Справочник. Л.: Машиностроение, 1981. 382 с.
- 17 Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов (рекомендуемые значения) / В.М. Татевский. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.
- 18 Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин / А.А. Равдель, А.М. Пономарёва. Справочное пособие, Санкт-Петербург: Химия, 2002. 240с.
- 19 Кондрашёва Н.К. Технологические расчёты и теория каталитического риформинга бензина / Н.К. Кондрашёва, Д.О. Кондрашёв, К.Г. Абдульминев. Учебное пособие, Уфа: Монография, 2008. 159 с.
- 20 Шапиро Р.Н. Эффективность производства ароматических углеводородов на установках каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора / Р.Н. Шапиро. Л.: Химия и технология топлив и масел,1987. 213с.