

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
им. Беруни**



**МАШИНЫ И АППАРАТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

665.6(075)
А23

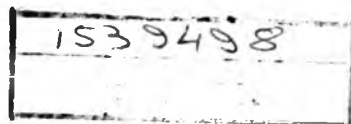
9

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
им. Беруни**

Ш.К. Агзамов

**МАШИНЫ И АППАРАТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ
И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ



Ташкент - 2007

УДК 66.023 (042.4)

Машины и аппараты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств: Учебное пособие. III. К. Агзамов.
-Ташкент: ТашГТУ, 2007. 82 с.

Учебное пособие составлено на основании типовой программы дисциплины «Машины и аппараты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств» по классификации основных процессов, включающих основные стадии производства: подготовка сырья, стадия химических превращений; разделение продуктов реакции, утилизация побочных продуктов. В нём содержатся основные сведения по технологии процесса, методам проведения, конструкциям основного оборудования, методам его расчета. Пособие представляет собой один из разделов курса, посвященного реакционному оборудованию, его проектированию, расчету и применению.

Учебное пособие предназначено для студентов магистратуры, обучающихся по направлению 5 А 540312 «Газонефтяное и газохимическое оборудование». Оно также может быть использовано студентами химико-технологических специальностей.

Рецензенты: д.т.н., проф. Каримов Р.Х (ТашГТУ).

ОАО «УзЛИТИнефтегаз», зав.

ОНиСО Мамедов А.Н.

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ПРОЦЕСС В РЕАКТОРЕ

1.1. Место реактора на нефтеперерабатывающем заводе

Развиваясь ускоренными темпами, нефтехимическая промышленность превратилась в разгитую отрасль химической промышленности, определяющую темпы и масштабы химизации народного хозяйства.

В недалёком прошлом местонахождение нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) определялось наличием нефти в этом районе, а схема переработки зависела от качества нефти. Так возникли районы переработки нефти в Баку, Грозном, Уфе. Широкое развитие транспорта, в особенности трубопроводного, сделало экономически целесообразным передачу нефти на большие расстояния. Учитывая также, что транспорт нефти более рентабелен, чем перевозка готовых нефтепродуктов, оказалось рентабельным строить заводы в районах, где совершенно отсутствуют нефтяные месторождения, но очень велика потребность в нефтепродуктах. Поэтому были построены заводы в Ярославле, Киришах (Ленинградская область), Москве.

С широким внедрением в нефтехимическую промышленность каталитических процессов возникла возможность путём проведения химических преобразований получать практически любые продукты нефтехимического синтеза из любой нефти, в результате чего выбор схемы переработки нефти стал определяться потребностью экономического района в нефтепродуктах того или иного ассортимента.

Независимо от схемы НПЗ на любом заводе имеют место три стадии производства:

- подготовка нефти;
- стадия химических превращений;
- разделение продуктов реакции.

Таким образом, на любом современном НПЗ имеются аппараты для осуществления химических превращений – реакторы. В настоящее время насчитывается более 100 нефтехимических процессов, многообразие их параметров (температура, давление, среда и т. д.) привели к необходимости создания большой серии

различных типов реакторных установок. При этом под установкой понимается система аппаратов и устройств, предназначенная для производства заданного продукта (продуктов). Аппарат же, являясь составной частью установки, в свою очередь, представляет систему устройств, заключённых в общий корпус и предназначенных для проведения заданного процесса. В зависимости от проводимого в аппаратах целевого процесса различают аппараты: реакторы, теплообменники, ректификационные колонны, адсорбционные колонны и т.д.

Ниже рассмотрены основные факторы, определяющие процесс в реакторе, конструктивные особенности реакторных установок, используемых в нефтехимической промышленности, и основные элементы их расчёта.

1.2. Процессы, происходящие в реакторе

Основным аппаратом любой реакторной установки является реактор. Назначением реактора является создание оптимальных условий для проведения процесса химического превращения с целью получения заданного выхода и качества целевых продуктов.

Часто объём реактора используется не только для проведения процессов химического превращения, но и для проведения подготовительных, промежуточных и после реакционных операций, проводимых в специальных устройствах, размещённых в корпусе реактора (т.е. в корпус реактора помещаются некоторые из аппаратов реакторной установки). В этом случае для анализа работы реактора в соответствии с целевым назначением этих устройств реактор условно разделяют на зоны, каждая из которых выполняет определённую целевую функцию: химические превращения, нагрев или охлаждения, смешение или сепарация и т.д.

Размеры и конструкция каждой из зон определяются процессами, протекающими в них, и необходимостью их размещения в общем для всех зон корпусе. В случае, если подготовительные, промежуточные или послереакционные операции выносятся за пределы корпуса реактора, каждая из таких зон выполняется в виде самостоятельного аппарата в составе реакторной установки (рис.1.1.)

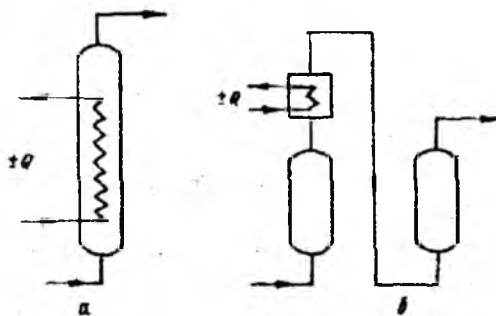


Рис. 1.1. Схемы организации теплообмена в реакторе:
 а- реактор с встроенным теплообменным устройством;
 б- реактор с выносным теплообменным устройством.

Ввиду многообразия процессов, протекающих в реакторе, целесообразно принять их классификацию. В качестве критериев классификации примем функциональное назначение процесса и степень его сложности. В качестве элементов сложных процессов примем основные процессы, проходящие в реакторе. К ним отнесём процессы химических превращений, теплообмена, массообмена, изменения фазового состояния и т.д.

Каждый из основных процессов, в свою очередь, может протекать в одной или нескольких формах, например: теплообмен может быть конвективным и излучением; массообмен - молекулярной или конвективной диффузией, химические превращения могут быть многостадийными и т.д. Таким образом, функция любого основного процесса может выполняться различным образом, принимая разные формы и механизмы.

Совокупность совместно протекающих взаимосвязанных процессов образует комплексный процесс. Все комплексные процессы, проходящие в одной зоне аппарата, образуют зональный

процесс, и, наконец, совокупность зональных процессов образует процесс в аппарате.

Наименование основного процесса определяется выполняемой им функцией и формой её исполнения, например: конвективный теплообмен – функция процесса, конвективный форма выполнения функции.

Наименование комплексного процесса определяется наименованием одного из составляющих его основных процессов, принятого за ключевой. В качестве ключевого процесса принимается основной процесс, определяющий функцию (назначение) комплексного процесса. Так комплексный процесс теплопередачи конвекцией может осуществляться в результате совместного протекания процессов передачи тепла конвекцией и лучиспусканием, сопровождающихся переносом массы веществ, где ключевым процессом будет процесс теплопередачи конвекцией; комплексный процесс производства вещества i в результате химического превращения может осуществляться в результате совместного протекания химических реакций с получением ряда веществ j ; k ; б-т.д., процесса выделения тепла, массообмена и т.д. ключевым процессом является процесс производства компонента i . Аналогично этому наименование зонального процесса определяется ключевым комплексным процессом, определяющим функцию (назначение) зон. Соответственно наименование процесса в аппарате определяется ключевым зональным процессом. Названия же зон в аппарате и самого аппарата обычно соответствуют названию проводимого в этой зоне или аппарате процесса.

Все комплексные процессы, протекающие в каждой из зон реактора, целесообразно также подразделить на две группы: полезные и вредные.

Полезные процессы – это процессы, определяющие основное назначение зоны реактора.

Вредные процессы – это процессы, приводящие к образованию нежелательных веществ, дополнительным энергетическим затратам и сокращению срока службы конструктивных материалов и катализатора.

При анализе процессов, происходящих в реакторе, каждая из его зон рассматривается как самостоятельный аппарат.

Поскольку процессы, происходящие во вспомогательных зонах реактора, также как теплообмен, сепарация, смешение и т.д., подробно рассматривались в курсах «Теплопередача» и «Процессы и аппараты», дальнейшее рассмотрение процессов в реакторе ограничим лишь процессами, происходящими в реакционных зонах.

1.3. Основные факторы, определяющие процесс в реакционной зоне

При анализе факторов, влияющих на комплексный процесс в реакционной зоне, всю совокупность протекающих в ней процессов условно подразделяют на два уровня: микроуровень и макроуровень [3], [9].

К микроуровню относят процессы, протекающие в локальном объёме зоны, характеризующейся явлениями, проходящими на молекулярном уровне. Протекание этих процессов во времени называют микрокинетикой.

К макроуровню относятся процессы, протекающие в масштабе зоны в целом. В этом случае на явления, определяемые микрокинетикой, накладываются гидродинамические, тепловые и диффузионные процессы, действие которых определяется конструктивными особенностями зоны, способом подвода к ней энергии и т.д. Протекание этих процессов во времени называют макрокинетикой.

1.3.1. Факторы, определяющие процесс на микроуровне.

Согласно принятому определению, комплексный процесс химического превращения на микроуровне происходит одинаково во всех точках локального объёма, т. е. изменение состава исходной смеси во всех точках рассматриваемого объёма во времени определяется скоростями происходящих реакций и механизмом их протекания. Для случая простых реакций, идущих до равновесия, состав конечных продуктов может быть предсказан из условий равновесия и определяется константой равновесия K_r , являющейся функцией термодинамических параметров.

Однако на практике состав конечных продуктов часто в большей мере, чем условиями равновесия определяется относительными скоростями конкурирующих реакций [8]. Так, изменяя исходные концентрации веществ и температуру реакций, а также используя различные катализаторы, можно менять состав

конечных продуктов.

На практике скорость реакции часто выражают через скорость изменения концентрации одного из исходных веществ или продуктов реакции:

$$V_i = \frac{dc_i}{dt},$$

где V_i – скорость реакции по компоненту i ;

C_i – концентрация компонента i ;

t – время процесса.

Однако при этом следует помнить, что такое определение скорости неприменимо в случае, если в системе образуются промежуточные вещества или в ходе реакции изменяется объём системы.

Зависимость скорости реакции от концентраций исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов называется кинетическим уравнением.

$$-\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_j^{n_j}, \quad (1.1)$$

где n_i, n_j – эмпирические коэффициенты;

k – константа скорости реакции.

При этом не все кинетические уравнения имеют форму (1.1), в них могут входить более сложные функции концентраций. В свою очередь константа скорости реакции является функцией температуры. В случае небольшого температурного интервала она может быть представлена эмпирическим уравнением Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT}, \quad (1.2)$$

где A – множитель; R – универсальная газовая постоянная;

E_0 – энергия активации; T – температура.

Из уравнения (1.2) следует, что с увеличением температуры константа скорости любой реакции, следовательно, и её скорость возрастают.

Большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Даже в случае, если скорость реакции описывается простым кинетическим уравнением, реакция может быть

многостадийной.

Кинетические уравнения поддаются точному интегрированию только для немногих механизмов реакции (обратимые, последовательные и параллельные стадии первого и второго порядков реакции) [8].

Так, в простейшем случае для реакции первого порядка

$$\frac{dc_i}{dt} = kc_i . \quad (1.3)$$

Если концентрация $c_i = [c_i]_1$ при t_1 и $[c_i]_2$ при t_2 , то

$$- \int_{[c_i]_1}^{[c_i]_2} \frac{dc_i}{c_i} = k \int_{t_1}^{t_2} dt , \quad (1.4)$$

$$\ln \frac{[c_i]_1}{[c_i]_2} = k(t_2 - t_1) , \quad (1.5)$$

или, полагая $t_1=0$ и обозначив начальную концентрацию C_{i0}

$$\ln \frac{[c_{i0}]}{[c_i]} = kt , \quad (1.6)$$

откуда время реакции

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{i0}}{c_i} . \quad (1.7)$$

Введя понятие относительного количества исходного сырья, вступившего в реакцию

$$y_i = \frac{c_{i0} - c_i}{c_{i0}} , \quad (1.8)$$

конечных продуктов.

На практике скорость реакции часто выражают через скорость изменения концентрации одного из исходных веществ или продуктов реакции:

$$V_i = \frac{dc_i}{dt},$$

где V_i – скорость реакции по компоненту i ;

C_i – концентрация компонента i ;

t – время процесса.

Однако при этом следует помнить, что такое определение скорости неприменимо в случае, если в системе образуются промежуточные вещества или в ходе реакции изменяется объём системы.

Зависимость скорости реакции от концентраций исходных веществ, продуктов реакции, катализаторов и ингибиторов называется кинетическим уравнением.

$$-\frac{dc_i}{dt} = k \cdot c_i^{n_i} \cdot c_j^{n_j}, \quad (1.1)$$

где n_i, n_j – эмпирические коэффициенты;

k – константа скорости реакции.

При этом не все кинетические уравнения имеют форму (1.1), в них могут входить более сложные функции концентраций. В свою очередь константа скорости реакции является функцией температуры. В случае небольшого температурного интервала она может быть представлена эмпирическим уравнением Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-E_a / RT}, \quad (1.2)$$

где A – множитель;

R – универсальная газовая постоянная;

E_0 – энергия активации; T – температура.

Из уравнения (1.2) следует, что с увеличением температуры константа скорости любой реакции, следовательно, и её скорость возрастают.

Большинство химических реакций протекает в несколько стадий. Даже в случае, если скорость реакции описывается простым кинетическим уравнением, реакция может быть

многостадийной.

Кинетические уравнения поддаются точному интегрированию только для немногих механизмов реакции (обратимые, последовательные и параллельные стадии первого и второго порядков реакции) [8].

Так, в простейшем случае для реакции первого порядка

$$\frac{dc_i}{dt} = kc_i \quad (1.3)$$

Если концентрация $c_i = [c_i]_1$ при t_1 и $[c_i]_2$ при t_2 , то

$$- \int_{[c_i]_1}^{[c_i]_2} \frac{dc_i}{c_i} = k \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (1.4)$$

$$\ln \frac{[c_i]_1}{[c_i]_2} = k(t_2 - t_1) \quad (1.5)$$

или, полагая $t_1 = 0$ и обозначив начальную концентрацию C_{i0}

$$\ln \frac{[c_{i0}]}{[c_i]} = kt \quad (1.6)$$

откуда время реакции

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{c_{i0}}{c_i} \quad (1.7)$$

Введя понятие относительного количества исходного сырья, вступившего в реакцию

$$y_i = \frac{c_{i0} - c_i}{c_{i0}} \quad (1.8)$$

получим классическое уравнение кинетики для реакций второго порядка в форме

$$t_k = \frac{l}{k} \ln \frac{l}{l - y_i}, \quad (1.9)$$

где t_k – время контакта

Обычно величину s называют глубиной превращения.

При решении дифференциальных уравнений более сложных механизмов реакций обычно вводят приближения или используют ЭВМ. Микрокинетика нефтехимических процессов усложняется ещё и тем, что сырьё, подаваемое в реакторы, обычно состоит из большого числа индивидуальных компонентов. В результате этого в реакторе имеет место весьма сложный процесс химических превращений. Наряду с термическим распадом молекул часто идут реакции синтеза и изомеризации. Многие из этих реакций обратимы. Отдельные компоненты сырья реагируют в различных направлениях и с разной скоростью. Всё это приводит к весьма сложному механизму реакций, не поддающемуся точному математическому описанию.

Учитывая сложность процесса химических превращений, на практике о результатах процесса судят обычно по выходам комплексных целевых продуктов таких как газ, бензин, кокс, а также по групповому составу смеси. Кинетические же зависимости получают из опыта в виде интегральных кривых типа $c_i = \varphi(t_k)$ (рис.1.2).

Известно, что процесс химического превращения в общем случае сопровождается выделением или поглощением тепла. Это явление называют тепловым эффектом реакции. Тепловые эффекты реакции определяются экспериментально или по закону Гесса, согласно которому суммарный тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении не зависит от промежуточных стадий реакции и может быть определён как разность образования продуктов реакции и теплоты исходного сырья.

Некоторые процессы, представляющие собой сочетание реакций с различным знаком теплового эффекта, имеют эффект с переменным знаком в зависимости от глубины превращения

исходного сырья.

Примерим такого процесса является каталитический крекинг (рис.1.3.). Характер кривой изменения теплового эффекта процесса каталитического крекинга объясняется изменением относительного знания реакций различных типов, приходящих при каталитическом крекинге с изменением глубины превращения (реакции крекинга, полимеризации, изомеризации, ароматизации, коксообразования, переноса водорода и т.д.).

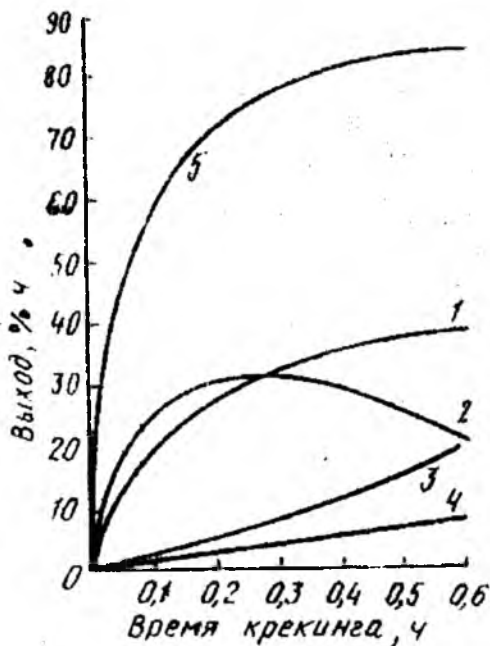


Рис. 1.2. Кинетические зависимости каталитического крекинга вакуумного газойля при 748 К: 1-бензин ; 2- лёгкий газойль; 3-газ ; 4-кокс; 5-глубина превращения

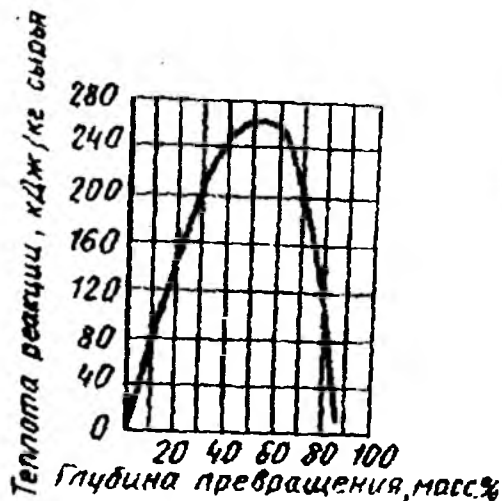
Таким образом, основной характеристикой процесса химического превращения теплового эффекта является его глубина Y . Величина Y может быть названа координатой процесса химического превращения. В случае достижения равновесия, K_p в

случае обрыва процесса до равновесного состояния определяется также константой скорости реакции K и временной константой t_k . Учитывая, что K_f и K зависят от давления (p) и температуры (T), а также и от типа катализатора, в общем случае

$$y = \varphi(t_k, P, T, \xi), \quad (1.10)$$

где ξ - некоторая величина, определяющая влияние типа катализатора на скорость реакции. Иначе, основными факторами, определяющими процесс химического превращения на микроуровне, являются время контакта t_k , давление P , температура T и тип катализатора.

Рис. 1.3. График для определения теплового эффекта реакции каталитического крекинга



Рассмотрим далее влияние этих факторов на глубину химического превращения.

Время контакта. В случае простейших реакций первого порядка, как это следует из уравнения (1.9.), глубина химического превращения растёт с увеличением времени контакта. Однако в случае, если целевой продукт является промежуточным в механизме химического превращения, то s_1 может иметь максимум.

Так, например, в процессе каталитического крекинга газойля (рис. 1.2) когда выход бензина с увеличением времени контакта сначала расчёт, а затем падает.

Температура. Температура является определяющим параметром процесса. В зависимости от теплового эффекта процесса изменения температуры по-разному влияет на теоретическую глубину превращения (при течении процесса до равновесия).

В то же время, с ростом температуры повышается скорость реакции и сокращается время, необходимое для проведения процесса с заданной глубиной превращения. Учитывая это, в случае уменьшения теоретической глубины превращения, с ростом температуры часто, даже в ущерб теоретической глубине превращения, приходится повышать температуру с тем, чтобы процесс проходил в технологически приемлемое время.

В случае обратимых экзотермических процессов, сопровождающихся побочными реакциями, зависимость глубины превращения от температуры ещё более усложняется. Это же относится и к обратимым эндотермическим реакциям, с той лишь разницей, что в последнем случае с ростом температуры возрастает не только скорость, но и степень превращения, т. е. при обратимых эндотермических реакциях следует стремиться к максимальной температуре, учитывая возрастающую при этом роль побочных реакций, которые в конечном счете определяют выбор оптимальной температуры.

Величина температуры также косвенно влияет на конструкцию и размеры реакционного пространства, поскольку с изменением температуры изменяются физические характеристики реагирующих веществ (удельный объем) и активность катализатора.

Давление. Давление оказывает влияние на состояние равновесия для реакций, идущих с изменением объема. В соответствии с принципом Ле - Шателье повышение давления способствует реакциям, идущим с уменьшением объема (гидрирование, алкилирование, полимеризация и др.).

Повышение давления увеличивает скорость бимолекулярных реакций синтеза (полимеризация, гидрирование, алкилирование) и не влияет на скорость мономолекулярных

реакций (распад, изомеризация, дегидрирование).

Очевидно влияние давления на конструкцию и размеры реакционного пространства. С изменением давления значительно меняется удельный объём веществ, реагирующих в газовой фазе. При высоких давлениях конструкция и размеры пространства ограничиваются свойствами материала.

Катализатор. Большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляется в присутствии катализаторов. Сущность катализатора заключается в снижении энергии активации химических реакций и тем самым значительным повышением их скорости. Увеличение скорости реакции в присутствии катализатора позволяет компенсировать ее уменьшение с изменением температуры и резко снижать температуру процесса. Последнее особенно важно для низкотемпературных реакций, характеризующихся положительным тепловым эффектом. Следует, однако, не забывать, что сдвигать положение равновесия катализаторы не могут, они в равной степени ускоряют как прямые, так и обратные реакции.

Различает гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества образует однородную систему, например, газовые смеси или жидкие растворы. При гетерогенном катализе катализатор и реагирующие вещества разделены границей раздела.

В нефтехимической промышленности чаще всего осуществляются гетерогенные каталитические процессы. При этом катализатор находится в твёрдой фазе, а реагирующие вещества в газообразном или парообразном состоянии. При гетерогенном катализе все изменения и превращения веществ происходят на поверхности раздела катализатора и реагирующих веществ.

Процесс можно разделить на пять этапов:

движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора;

активированная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ поверхности катализатора;

химическая реакция на поверхности катализатора;

десорбция (снятие с поверхности катализатора) продуктов реакции;

диффузия продуктов реакции вглубь фазы реагирующих веществ.

Очевидно, что скорость всего процесса определяется скоростью самого медленного этапа.

Различает два случая:

лимитирующие 2-3- 4 стадии – кинетическая область;

лимитирующие 1 и 5 стадии - диффузионная область.

В случае нахождения в кинетической области целесообразно увеличение поверхности пор зёрен катализатора, на котором идёт процесс. Последнее может быть достигнуто увеличением зёрен катализатора. Наоборот, в случае диффузионной области следует сократить длину пор в зёрнах катализатора, уменьшая диаметр зёрен. При этом следует также учитывать гидравлическое сопротивление слоя, увеличивающееся с измельчением катализатора.

Применяющиеся в нефтехимии катализаторы характеризуются следующими свойствами.

Селективность. Под селективностью (избирательностью) катализатора понимают его способность ускорять только одну или несколько химических реакций определённого типа их числа термодинамически вероятных в данных условиях для данного сырья.

Активность катализатора характеризует его производительность и измеряется количеством превращённого исходного вещества (сырья) в единицу времени на единицу массы (объёма) катализатора.

Стабильность катализатора – его способность сохранять активность и селективность во времени в условиях промышленной эксплуатации.

Регенерируемость – способность катализатора восстанавливать активность после соответствующей обработки, включая количественные характеристики процесса регенерации, прежде всего его скорость.

Гранулометрический состав катализатора характеризует распределение его частиц (зёрен) по размерам и определяется ситовым анализом.

Плотность катализатора характеризует пористую

структуру и формы частиц катализатора. Различает насыпную, кажущую и истинную плотности катализатора.

Механическая прочность катализатора характеризует его способность не изменять форму и размеры частиц в процессе эксплуатации.

Катализаторы обычно применяются в виде таблеток, шариков или зёрен небольших размеров (от 40 мкм до 4 мм).

Для увеличения поверхности часто катализатор наносят на носитель, обладающий пористой поверхностью. В качестве носителей применяют активированный уголь, пемзу, кизельгур, окись алюминия, силикагель и искусственные цеолиты различных марок. Носитель повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход. Активность многих катализаторов удаётся повысить добавлением небольшого количества паромоторов или активаторов.

В качестве катализаторов применяются разнообразные вещества: восстановленные металлы, окислы, кислоты, основания, соли, сульфиды металлов, некоторые органические соединения.

1.3.2. Факторы, определяющие процесс на макроуровне.

В результате протекания процесса во времени и пространстве в реакционной зоне образуется неравномерность значений термодинамических параметров, определяющих процесс на микроуровне. Так, в результате теплового эффекта реакции возникает изменение температуры реакционного пространства, требующее организации теплообмена. Изменяются концентрации компонентов реагентов. Изменяется агрегатное состояние, а следовательно, и давление. Изменяются свойства катализатора во времени (причем по-разному в различных реакционного объема), т.е. в аппарате имеют место поля концентраций, температур и давлений. Существование этих полей усложняет и без того сложную картину протекания процесса, приводя к возникновению вторичных процессов в зоне реакции [2].

Вторичные процессы заключаются в диффузионном и турбулентном перемещении частиц в направлениях, параллельном и перпендикулярном потоку реагирующих веществ. Продольное перемещение (перемешивание) приводит к изменению распределения времени контакта реагирующих веществ.

Характер указанных полей зависит от способа организации теплообмена в реакторе, организации контактирующих потоков реагентов и катализатора, конструкции контактных устройств, выбора места ввода, предварительной тепловой обработки сырья и других факторов, определяющих процесс на макроуровне.

Среди решающих факторов, определяющих процессы на макроуровне, являются схемы относительного движения потоков веществ и тепла в реакционной зоне. Выбор этих схем во многом определяет процессы переноса массы и тепла в реакционной зоне, следовательно, и выравнивание температурных и концентрационных полей. Далее рассмотрим некоторые из схем материальных и тепловых потоков в реакционной зоне.

Схемы материальных потоков. Учитывая тепловой эффект реакции, свойства катализатора и природу реагирующих веществ, выбирают различные схемы относительного движения вещества в реакционной зоне аппарата.

В зависимости от схемы движения вещества и их перемешивания в реакционном пространстве все аппараты условно подразделяют на:

1) аппараты идеального перемешивания – все участки объема реакционного пространства характеризуются одинаковыми величинами параметров процесса (рис.1.4,а);

2) аппараты идеального вытеснения – значения всех параметров процесса изменяются по ходу потока вещества в сечениях, перпендикулярных направлению потока вещества в «поперечных сечениях» (поршневой режим потока). При этом можно различить прямоточные (рис.1.4,б) и противоточные (рис.1.4,в) схемы потоков веществ;

3) аппараты идеального перекрёстного тока- значения всех параметров различны как по ходу, так и в поперечном сечении потока вещества (рис.1.4). Частным случаем перекрёстного тока может быть одинаковость параметров в поперечном сечении потока одного из веществ (рис.1.4,д);

4) ступенчатые аппараты представляет собой каскад контактных устройств, работающих по принципу аппаратов идеального смешения, идеального вытеснения или перекрёстного тока. Причём, в общем каскаде контактных устройств вещества, в

свою очередь, могут двигаться, прямоточно или перекрёстно (рис.1.4,е).

Рассмотрим простейшие математические модели изменения концентрации вещества в некоторых из разобранных схем материальных потоков в реакторе [2]:

а) реакторы периодического действия полного смешения. Реакторы такого типа представляют собой обычно ёмкостные аппараты с эффективным перемешиванием, в которые загружаются реагирующие вещества, после чего реакция ведётся до заданного результата. Процесс в таком реакторе полностью определяется скоростью реакции (рис.1.5.).

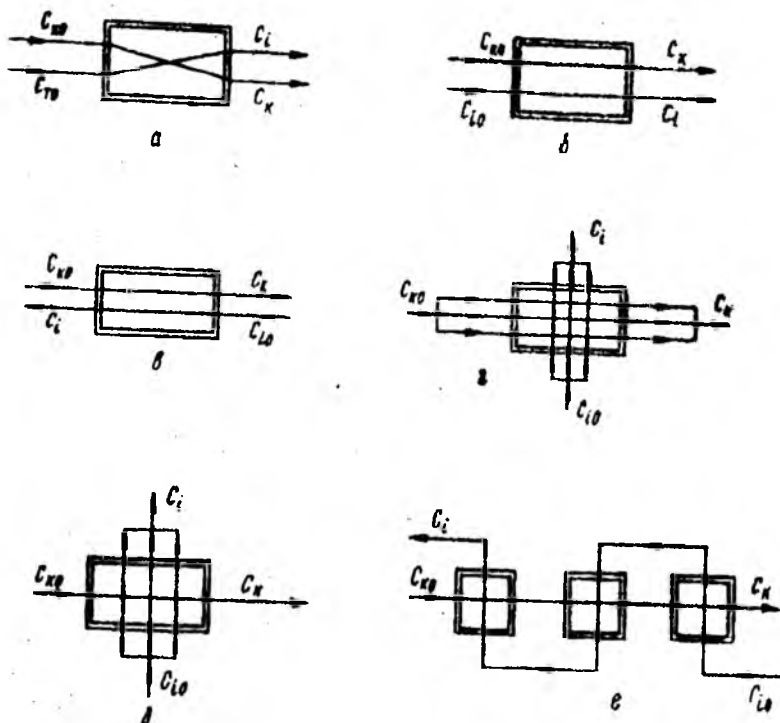


Рис.1.4. Схемы материальных потоков:
 а – полное перемешивание; б- прямоток;
 в- противоток; г- перекрёстный ток;
 д- перекрёстный ток с перемешиванием
 одного из потоков; е - ступенчатый противоток

б) реакторы непрерывного действия полного смешения. Реактор этого типа - проточный аппарат, в котором обеспечивается мгновенное полное смешение поступающего вещества с уже имеющимся в нём. В результате концентрация исходных веществ в реакционной массе C_i будет отличаться от их концентрации на входе и равна концентрации в уходящем из реактора потока продукта (рис.1.4.б). Математическая модель такого реактора выводится из материального баланса по компоненту i :

$$C_i = C_{i0} + V_i^2 t_{ep}, \quad (1.11)$$

где V_i^2 - условная скорость реакции;

$t_{ep} = V_i / G_v$ - среднее время пребывания компонентов в реакторе;

V_i - объём, занимаемый смесью в реакционной зоне аппарата;

G_v - объёмная производительность аппарата;

в) реакторы непрерывного действия полного вытеснения. Реактор полного вытеснения - проточный аппарат, в котором отсутствует перемешивание вещества по ходу потока (вследствие конвекции или диффузии). Примером такого движения может служить перемещение поршня в цилиндре, поэтому концентрации вещества в любом сечении реактора всегда постоянны, но изменяются по длине (рис.1.5,в). Характеристикой скорости процесса служит уравнение

$$V_i = \frac{dl}{dt} \cdot \frac{dC_i}{dl} = V \cdot \frac{dC_i}{dl}, \quad (1.12)$$

где l - длина пути реагентов;

V - линейная скорость потока.

Модели идеального вытеснения в первом приближении соответствуют процессы, происходящие в трубчатых аппаратах при отношении длины трубы к диаметру более 100. В случае более сложных схем потока либо усложняется модель, отражающая особенности схемы, либо в приближённых практических расчётных используются модели описанных простейших схем с соответствующей поправкой на особенности реальной схемы.

Схемы тепловых потоков. В зависимости от

термодинамического характера процесса, протекающего в реакторе, и требований эффективности его проведения в оптимальном температурном режиме, возникает необходимость подвода (или отвода) тепла до, после и во время проведения процесса. В зависимости от способа теплообмена во время процесса можно подразделить реакторы на адиабатические, с непрерывным и ступенчатым теплообменом:

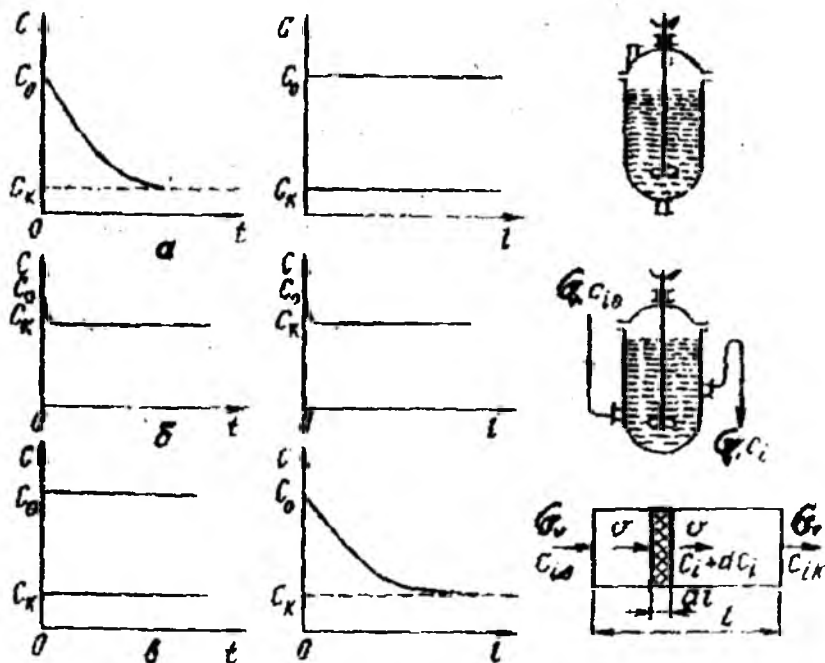


Рис. 1.5. Изменение концентрации компонента во времени и по длине в реакторах периодического действия (а), непрерывного действия полного смешения (б) и непрерывного действия полного вытеснения (в).

а) адиабатическими реакторами называют реакторы, в которых отсутствует подвод или отвод тепла в процессе реакции. Адиабатические реакторы обычно применяются в случае отсутствия или незначительного теплового эффекта реакции:

б) реакторы с непрерывным теплообменом характеризуются

наличием устройства, позволяющего производить отвод или подвод тепла во всём реакционном объёме (рис. 1.6, *а*). Наиболее характерным типом такого реактора является проточный реактор идеального смешения. В случае небольших тепловых эффектов реакции схема такого теплообмена применяется также в реакторах, работающих по принципу идеального вытеснения или промежуточному принципу;

в) реакторы со ступенчатым теплообменом выполняются в виде каскада последовательно работающих адиабатических аппаратов (часто объединённых в один многосекционный аппарат, рис. 1.6, *б*),

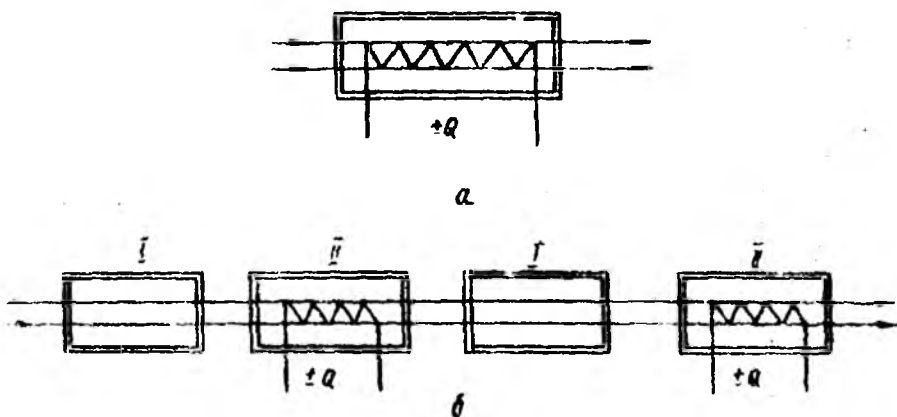


Рис. 1.6. Схемы тепловых потоков:

а – непрерывный теплообмен;

б – ступенчатый теплообмен

(*I* – реактор; *II* – теплообменник)

Секции такого аппарата разделены между собой устройствами для промежуточного теплообмена.

Реакторы с промежуточным теплообменом обычно используются для процессов с высокими тепловыми эффектами.

1.4. Основные элементы расчёта реакционной зоны.

Для расчета и проектирования реакторов, для обеспечения эффективного ведения процессов и управления процессами, протекающими в реакторах, необходимо располагать совокупностью математических зависимостей, отражающих

сущность химического процесса и связывающих его физико-химические, режимные и управляющие параметры с конструктивными особенностями реакторов. Эта совокупность зависимостей называется математической моделью процесса в реакторе.

Математическая модель реактора (точное его реакционной зоны) включает в себя большое число переменных, определяющих процесс. В зависимости от фиксирования тех или иных переменных в заданных различают два типа расчёта:

проектный, когда заданы начальные и конечные концентрации целевого продукта и производительность, а искомыми являются параметры процесса, конструкция и размеры реактора;

поверочный, когда заданы начальные концентрации целевого продукта, конструкция и основные размеры реактора, параметры процесса и производительность реактора, а искомыми являются конечные концентрации целевого продукта.

Очевидно, однако, что оба эти расчёта в одинаковой мере предполагают наличие математической модели процесса. Последнее время [9] при математическом моделировании реакторных установок используется блочный принцип, когда модель формируется по её составляющим, отражающим процессы, протекающие на микро- и макроуровнях.

Отдельные блоки представляют собой математическое описание кинетики химических превращений, гидродинамической обстановки, теплопередачи, материальных и тепловых балансов и т.д. В свою очередь блоки объединяются в полную математическую модель реактора. Однако ввиду сложности процессов в химическом реакторе детализированное описание отдельных блоков в настоящее время не всегда представляется возможным.

В зависимости от конструкции и назначения реактора применяются различные методики и последовательность приближённых расчётов всех зон реактора. Многие из этих методик описаны в различных монографиях, учебных пособиях и справочных изданиях. Ввиду большого многообразия процессов и конструкций реакторов, применяемых в нефтехимии, не представляется возможным рассмотреть в рамках настоящей

работы все эти методики.

Несмотря на сложность процессов в химических реакторах и на индивидуальность их математического описания в расчёте разнообразных реакторов можно выделить некоторые основные элементы. При этом их значимость и последовательность для реакторов различного назначения и производительности может меняться. Так, проектный вариант расчёта реактора может включать в себя следующие элемента.

Выбор схемы установки. На основании предварительного анализа преимуществ и недостатков известных схем и их возможных вариантов с учётом места строительства, свойств сырья, требований к продукту, свойств различных типов катализатора, конструкционных материалов и т.д. делают выбор схемы установки.

Выбор схемы материальных и тепловых потоков в реакторе.

На основании выбранной схемы установки, особенностей процесса, свойств сырья и теплоносителей, типа катализатора, конструкционных материалов и анализа известных конструкций реакторов принимается схема материальных и тепловых потоков в реакторе.

Предварительный выбор параметров процесса.

На основании анализа лабораторных исследований процесса и материалов эксплуатация установок-аналогов с учётом свойств сырья, требований к продукту и типа катализатора предварительно принимаются средние значения параметров процесса (температура, давление, время контакта).

Нагрузка (производительность) реактора.

Количество веществ, проходящих через реактор в единицу времени, определяет нагрузку реактора по этим веществам. В зависимости от роли выполняемой веществом в реакторе, все вещества, подаваемые в реактор, могут быть подразделены на три группы: реагенты - исходные вещества продукты реакции; добавки - вещества, способствующие проведению процесса: катализаторы, растворители и т.д. теплоносители — вещества, приносящие (или выводящие) избыточное (или недостающее) тепло. Часто роль теплоносителя выполняется наряду с основным назначением добавками и реагентами. Соответственно принятому подразделению вводимых в реактор веществ следует и различать

нагрузку реактора по этим группам веществ (рис.1.7).

а) Нагрузка реактора по реагентам. Для увеличения глубины превращения сырья при условии уменьшения нежелательных

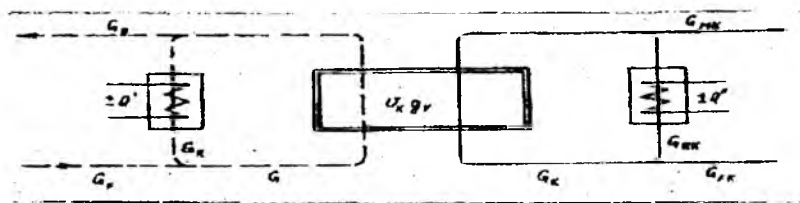


Рис.1.7. Схемы материальных потоков в химическом реакторе:

----- поток реагентов;

..... поток вспомогательных веществ (катализатор)

процессов производят многократное прохождение реакционной смеси через зону реакций в аппарате. Для этого часть прошедшей через аппарат реакционной смеси подмешивают к исходному сырью и возвращают снова в зону реакции, в результате чего поток реагентов в аппарат отличается по величине от потока, поступающего в аппарат сырья. а их соотношение определяется коэффициентом рециркуляции реагирующей смеси: G_R - масса циркулирующей смеси; G_F - масса исходного сырья. Очевидно, что нагрузка аппарата по реагентам составит сумму

$$G = G_F + G_R. \quad (1.14)$$

б. Нагрузка реактора по добавкам. В процессах с быстрой дезактивацией катализатора (каталитический крекинг) приходится постоянно выводить из зоны реакции отработанный (закисший) катализатор и заменять его активным регенерированным катализатором. Процесс замены катализатора в реакторе называют рециркуляцией катализатора, которую количественно оценивают отношением массы регенерированного катализатора G_K (кг/с), вводимого в реактор в единицу времени (нагрузка реактора по добавкам) к массе, поступающей в него за то же время реакционной смеси G (кг/с)

$$N = \frac{G_K}{G}, \quad (1.15)$$

где N - массовая (весовая) кратность циркуляции катализатора.

При замене в приведенном отношении единиц массы на объёмные ($\text{м}^3/\text{ч}$) получают значение объёмной кратности циркуляции:

$$N_v = \frac{\rho_f}{\rho_k}, \quad (1.16)$$

ρ_k - насыпная масса регенерированного катализатора;

ρ_f - плотность жидкого холодного сырья.

Величина N является важным технологическим показателем, влияющим не только на режим процесса, но при проектировании, на размеры реактора, катализаторопроводов, регенератора, расход энергии на передвижение катализатора.

Увеличение кратности циркуляции катализатора ведёт к сокращению продолжительности пребывания катализатора в зоне реакции, следовательно, к уменьшению степени его дезактивации. В результате этого средняя активность катализатора возрастает, что способствует увеличению степени превращения сырья. Однако рост кратности циркуляции катализатора увеличивает размеры катализаторопроводов и энергетические затраты на перемещение катализатора. Таким образом, изменением кратности циркуляции катализатора можно регулировать степень превращения сырья и степень дезактивации катализатора. Помимо этого, изменяя кратность циркуляции катализатора, можно регулировать тепловой режим работы реактора.

в.Нагрузка реактора по теплоносителю. Исходя из материальных потоков, термофизических свойств и параметров веществ в реакторе из теплового баланса определяется необходимый теплосъём (нагрев) в реакторе. Учитывая термофизические свойства теплоносителя и задавшись его температурой на входе и выходе из реактора, определяется нагрузка реактора по теплоносителю.

Объём реакционной зоны. Объём реакционной зоны V_p включает в себя объём реагентов, одновременно находящиеся в зоне реакции V_c , объём катализатора V_k , объём теплообменных устройств V_t и объём конструктивных элементов, находящихся в

зоне реакции $V_{\text{кон}}$ (подводящие трубопроводы, насадка, элементы крепления и т.д.), т.е.

$$V_p = V_c + V_k + V_t + V_{\text{кон}} \quad (1.17)$$

Поделив (1.17) на V_p , получим выражение

$$1 = \lambda_c + \lambda_k + \lambda_t + \lambda_{\text{кон}},$$

где $\lambda_c; \lambda_k; \lambda_t; \lambda_{\text{кон}}$ - доля реакционного пространства, соответственно занятые реагентами, катализатором теплообменниками и конструкционными элементами.

Исходя из определения,

$$V_c = V_p \cdot \lambda_c$$

Положив в основу расчёта время контакта (пробывание реактора в зоне реакции)

$$t = \frac{V_p \cdot \lambda_c}{G_p}, \quad (1.18)$$

где G_p - м³/с - объемный расход реагирующих веществ (нагрузка реактора по реагентам). Отсюда объём реакционной зоны

$$V_p = \frac{t G_p}{\lambda_c}, \quad (1.19)$$

λ_c определяется конструкцией реактора, количеством катализатора и объёмом теплообменных устройств. В простейшем случае адиабатического реактора, работающего без катализатора и внутренних конструкций, $\lambda_c = 1$.

Во многих случаях оказалось более удобным пользоваться не временем пребывания продукта в зоне реакции, которое часто трудно определить, а производительностью единицы реакционного объема

$$u = \frac{G_c}{V_p} = \frac{\lambda_c}{t}. \quad (1.20)$$

Обычно u называют объёмной скоростью. Для жидких продуктов u выражается объёмом холодного сырья в секунду, для газообразных - объёмом газовой смеси в секунду при нормальных условиях. Иногда удобно пользоваться также массовой скоростью - количеством массы сырья, пропускаемого

через единицу массы катализатора в секунду. В этом случае

$$u_m = \frac{G}{g_k}, \quad (1.21)$$

где G - производительность реактора по сырью, кг/с;
 g_k - масса катализатора в реакционной зоне, кг.

Между массовой и объёмной скоростью существует зависимость

$$u_m = u \frac{\rho_o}{\rho_H (\lambda_k + \lambda_c)}, \quad (1.22)$$

где ρ_o - плотность сырья; ρ_H - насыпная масса катализатора.

Обратная величина объёмной или массовой скорости, имеющая размерность времени, называется фиктивным временем контакта и иногда используется для построения опытных конических графиков:

$$\omega_o = \frac{1}{u} \quad \text{и} \quad \omega_k = \frac{1}{u_m}$$

Соотношение основных размеров зоны реакций.

Основными размерами зоны реакции являются её протяжённость по ходу реагентов и поперечное сечение их потока. Зная объём реакционной зоны и задавшись её конфигурацией (конструкцией) и величиной поперечного сечения S или протяжённостью зоны определяются все её геометрические размеры. При этом принимается во внимание допустимое гидравлическое сопротивление зоны реакции и равномерность распределения реагентов по сечению их потока. С увеличением S уменьшается равномерность распределения реагентов, гидравлическое сопротивление зоны реакции.

Расчет поверхности теплообмена в зоне реакции. Зная величину потоков и их гидродинамическую характеристику, а также теплофизические свойства, рассчитывается поверхность теплообмена и решается вопрос о возможности её размещения в зоне реакции.

Поверочный расчёт. Поскольку для некоторых из элементов расчёт производится на основании предварительного выбора параметров процесса и некоторых размеров реакционной зоны, необходима проверка достоверности выбранных параметров и размеров. Для этого проводится поверочный расчёт выбранных

технологического режима.

Однако эти реакторы обладают недостатками, связанными с наличием движущихся деталей и трудностями тепловой и коррозионной защиты (рис. 2.2).

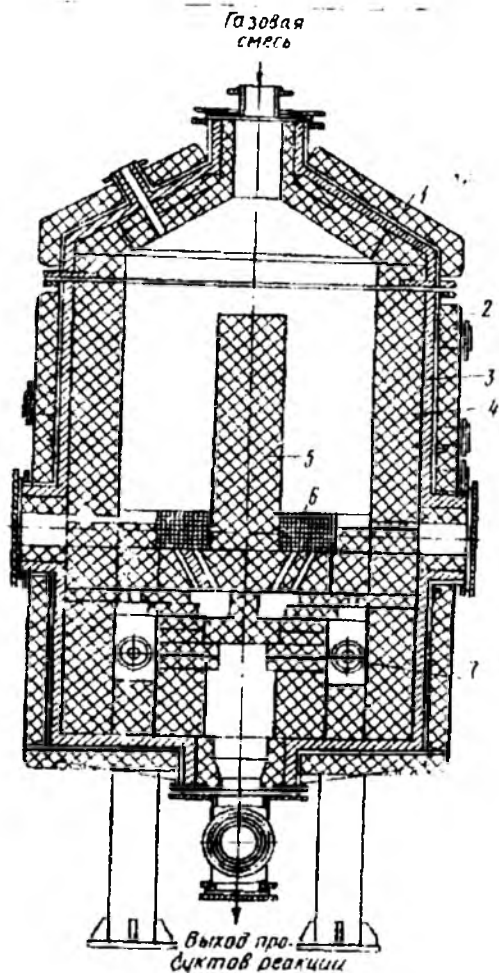


Рис.2.1. Реактор для хлорирования метана:

1 - изоляция; 2 - стальной корпус; 3 - диабазовые плитки; 4 - шамотный кирпич; 5 - внутренняя насадка (шамотный кирпич); 6 - керамические кольца (50x50); 7 - горелки.

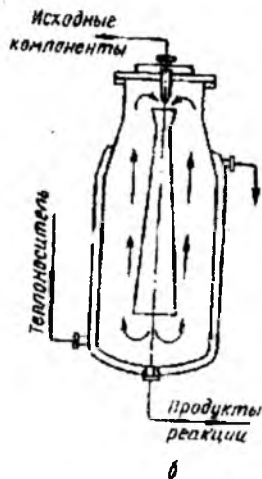
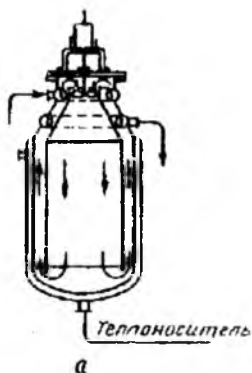


Рис.2.2. Схемы реакторов для процесса в газовой (паровой) фазе с внутренней циркуляцией;

а - вентилятором; б - эжектором

Реакторы вытеснения. Наиболее часто встречающимися аппаратами этого типа являются трубчатые реакторы для пиролиза и термического крекинга углеводородного сырья трубчатых печей (рис.2.3).

Основные достоинства трубчатых реакторов: интенсивный теплообмен через стенку; обеспечение оптимального температурного режима процесса; отсутствие продольного перемешивания (глубокое превращение и селективность).

К недостаткам таких реакторов следует отнести: ограниченность температур процесса пределом жаростойкости материала трубок; большое гидравлическое сопротивление трубок; отложение кокса на внутренней поверхности трубок.

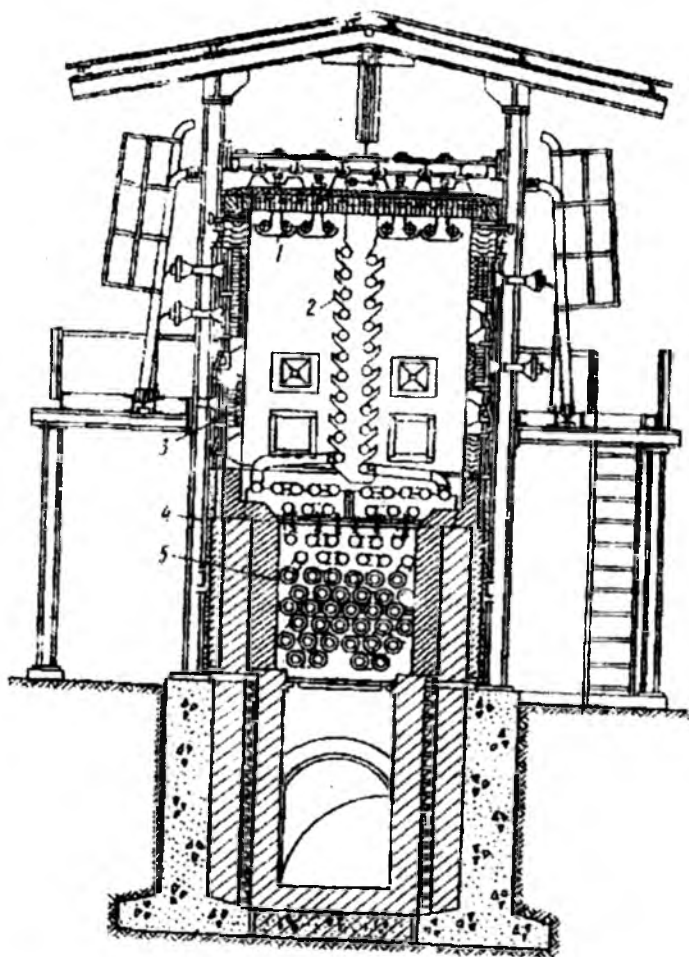


Рис.2.3.Трубчатая печь пиролиза с экранами двустороннего облучения:

1 – потолочный экран; 2 – экран двустороннего облучения; 3 – панельные горелки; 4 – каркас; 5 – конвекционная камера

2.2. Реакторы для проведения процессов в гомогенной жидкой фазе

Аппараты этого типа используются в нефтехимии для процессов получения альдоля из ацетальдегида и процессов гидролиза. Основная техническая трудность при осуществлении

жидкофазных процессов состоит в обеспечении хорошего теплообмена для отвода теплоты реакции.

Реакторы смешения. В аппаратах этого типа используются механические перемешивающие устройства, с помощью которых достигается однородность состава и температур в реакционном объёме и увеличивается теплоотдача через стенку. Реакторы перемешивания чаще используются в каскаде (рис.2.4).

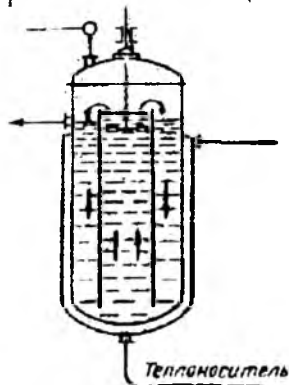


Рис. 2.4. Схема реактора с внутренней циркуляцией жидкой фазы, осуществляемой мешалками

Реакторы вытеснения. Наиболее часто в нефтехимической промышленности можно встретить трубчатые реакторы (рис.2.5). В этих реакторах используются теплообменные устройства "труба в трубе", что позволяет интенсифицировать процесс теплообмена. В каждой из секций каскада последовательно соединенных аппаратов с помощью насоса создаётся многократная циркуляция. Каскадное соединение таких аппаратов позволяет приблизить их до эффективности к аппарату идеального вытеснения.

2.3. Реакторы для проведения процессов в системе газ-жидкость

Процессы этого типа широко распространены в нефтехимической промышленности (окисление, гидрогенизация, алкилирование, нитрование, гидратация и т.д.). Контактрование газа и жидкости осуществляется при малой и средней скорости химической реакции диспергированием газа с помощью барботёров. При быстром протекании реакции применяется интенсивное механическое перемешивание фаз или

диспергирование жидкости в виде пленки в газовой фазе.

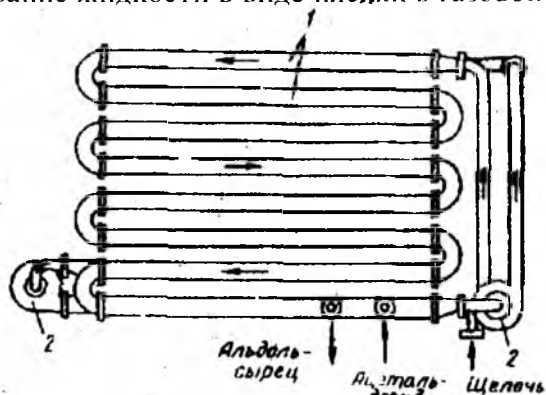


Рис.2.5. Схема трубчатого реактора с проекционной циркуляцией жидкой фазы (альдолизатор):

1 - трубы; 2 - центробежные насосы

Реакторы смешения. Реакторы с механическим перемешиванием (преимущественно турбинными мешалками) применяются в основном в аппаратах небольшой мощности (рис.2.6). Для перемешивания в газожидкостных реакторах также используются гидродинамические эффекты – газоподъем или ижекция. В первом случае используется энергия всплывающих пузырьков газа, во втором - энергия струи жидкости.

Реакторы вытеснения. Для ведения процесса в этом случае используются барботажные реакторы колонного типа с ситчатыми в колпачковыми тарелками, аналогичными используемыми в массообменных аппаратах.

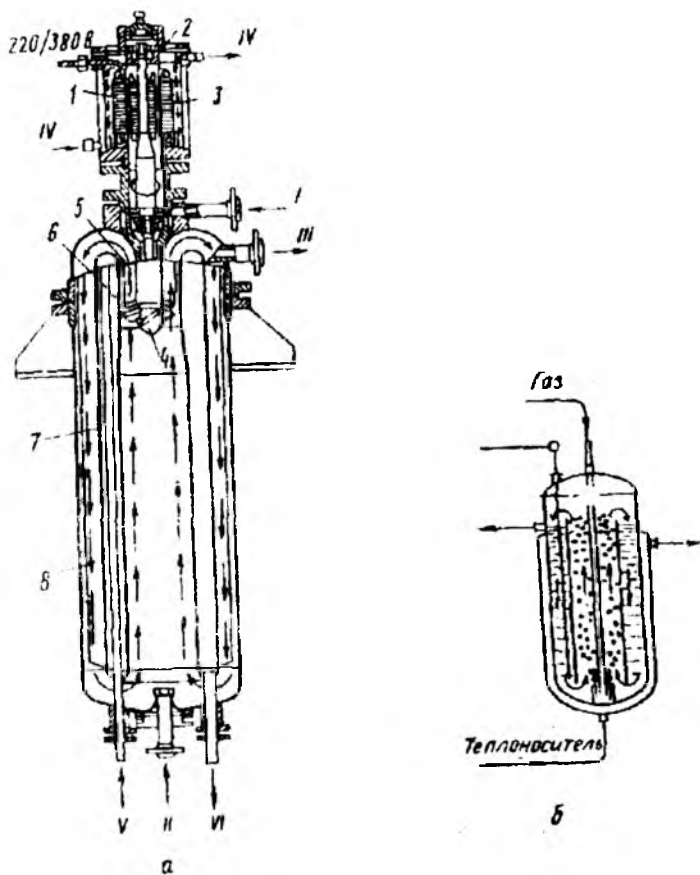


Рис.2.6. Схемы реакторов для проведения процессов в системе газ – жидкость с принудительным перемешиванием:
 а - реактор высокого давления с герметичным электромагнитным приводом: 1 - ротор; 2-экранирующая гильза; 3-статор; 4-мешалка; 5-направляющий аппарат; 6-диффузор; 7-теплообменная камера; 8-вертикальные ребра: I -сырье А; II-сырье В; III -продукты; IV - вода; V,VI - тепловой агент; б - реактор эрлифта

2.4. Реакторы для проведения процессов в системе жидкость – жидкость

Примерами проведения таких процессов могут служить некоторые процессы алкилирования ароматических и парафиновых углеводородов.

Реакторы смешения. Применяются реакторы с механическим перемешивающим устройствами, чаще пропеллерного или турбинного типа.

Реакторы вытеснения. В случае небольшого теплового эффекта реакции используются аппараты типа экстракционных колонн с внутренними теплообменными устройствами. Для сильно экзотермических процессов чаще используются трубчатые реакторы.

2.5. Реакторы для проведения процессов в системе жидкость – твёрдый катализатор

В нефтехимии редко встречаются процессы, осуществляемые в такой системе. Главная трудность их осуществления заключается в обеспечении хорошего теплоотвода.

Реакторы смешения. Находят применение в основном аппараты ёмкостного типа с механическими мешалками (чаще используются для перемешивания суспензий турбинные мешалки).

Реакторы вытеснения. С учётом величины теплового эффекта применяются аппараты трубчатого типа, колонные с неподвижным слоем катализатора и колонные с суспендированным катализатором. Конструкция и технологические обвязки этих реакторов такие же, как и в случае аппаратов для системы газ – твердый катализатор.

2.6. Реакторы для проведения процессов в системе газ – твёрдый катализатор

Для этого наиболее распространённого в нефтехимии вида процессов существует большое число разнообразных реакторных устройств. В зависимости от стабильности катализатора, определяющей необходимость его регенерации, всё разнообразие этой группы реакторов целесообразно разбить на две подгруппы:

реакторы с длительным периодом дезактивации катализатора и периодической его регенерацией;

реакторы с быстро дезактивирующимся катализатором с непрерывной регенерацией катализатора.

Реакторы первой подгруппы работают циклически. Каждый цикл работы в этом случае включает в себя стадию продуктивной работы, продувку, регенерацию, продувку и снова продуктивную работу. Причём, регенерация катализатора может производиться как в самом реакторе, так и вне его (рис. 2.7). В реакторах с непрерывной рециркуляцией все эти стадии осуществляются одновременно в двух технологически связанных реакторах, в одном из которых происходит целевой процесс (реактор) и во втором — процесс регенерации катализатора (регенератор, рис.2.8).

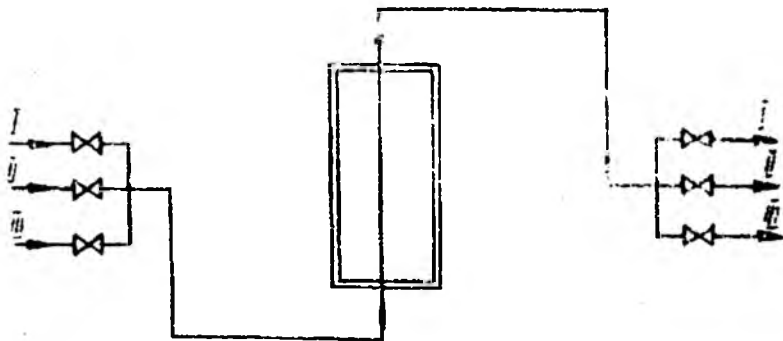


Рис. 2.7. Схема циклической работы реактора:

I — продуктивная работа; II — продувка (водяной пар); III — регенерация (воздух)

2.6.1. Реакторы без циркуляции катализатора.

Реакторы смешения. Реакторы этого типа выполняются с неподвижным слоем катализатора и с интенсивной циркуляцией газа через слой; с псевдооживленным слоем катализатора. Ни одна из этих конструкций не обеспечивает постоянства состава и температур по всему реакционному объёму. Аппараты первого типа (рис.2.9) применяются в небольших производствах, где не требуются больших затрат на циркуляцию газа. Аппараты с псевдооживленным слоем (рис.2.10) широко используются в промышленности.

Реакторы вытеснения. В этой группе реакторов с неподвижным катализатором можно выделить трубчатые, колонные со сплошной загрузкой катализатора и колонные секционированные (полочные) аппараты.

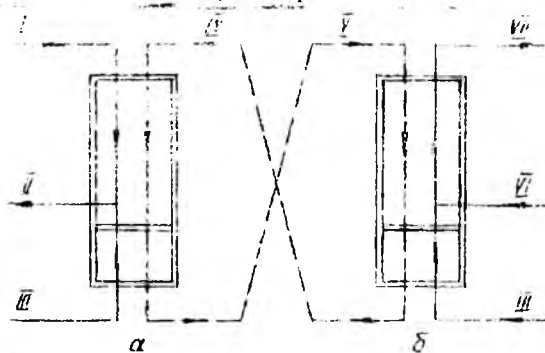


Рис.2.8. Схема непрерывной работы реактора: *а* - реактора; *б* - регенератор;
I — исходные вещества; *II* - продукты реакции;
III - продувка (водяной пар); *IV-V*- регенерированный катализатор; *VI* - воздух; *VII* - газы регенерации

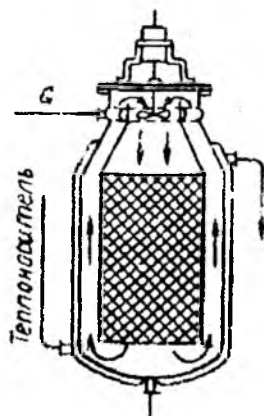


Рис.2.9. Схема реактора для протыкающего на поверхности раздела фаз твёрдое тело-газ с внутренней циркуляцией, осуществляемой при помощи вентилятора

Трубчатые реакторы используются для проведения процессов с большим тепловым эффектом (окислительные, гидрогенизационные, синтез углеводородов из CO и H_2 , дегидрирование этилбензола и изопропилбензола) (рис. 2.11). Катализатор обычно загружается в трубки, а через межтрубное пространство пропускается теплоноситель. Достоинства трубчатых реакторов: режим потока близок к полному вытеснению; развитая поверхность теплообмена; высокие коэффициенты теплоотдачи; однородная работа всех трубок, достигаемая их калибровкой; возможность использования стандартной теплообменной аппаратуры. К недостаткам, ограничивающим область применения трубчатых теплообменников, следует отнести: невысокую долю полезного объема ($40 + 45\%$); большой расход металла; сложность загрузки и выгрузки катализатора.

Ввиду недостатков трубчатых реакторов последнее время они постепенно вытесняются в крупнотоннажных процессах более экономичными реакторами со сплошным слоем катализатора.

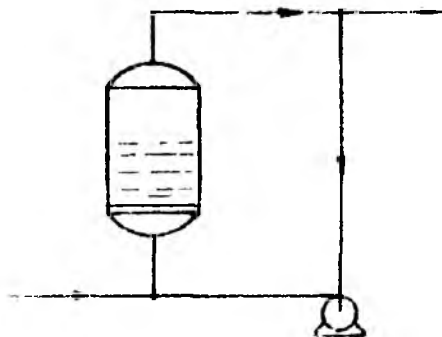


Рис.2.10. Схема реактора с псевдоожиженным слоем катализатора

Реакторы со сплошным слоем катализатора, несекционированные (так называемые адиабатические) широко используются в нефтехимических производствах. В таких аппаратах проводят реакции гидрокрекинга, риформинга, изомеризации парафинов и т.д.

Достоинством адиабатических реакторов являются: полнота использования объема реактора; простота конструкции и удобство эксплуатации; небольшой удельный расход металла. К их недостаткам следует отнести ограниченность процессами с

небольшим адиабатическим перепадом температур (этот недостаток можно компенсировать каскадным расположением реакторов с промежуточным теплообменом); невозможность достижения по слою катализатора оптимального профиля температур; трудности равномерного распределения подачи газа.

Подробно этот тип реакторов рассмотрен на примере риформинга в разделе III. Процессы, протекающие с большим адиабатическим изменением температуры смеси, проводят в реакторах секционного типа (полочных, рис. 2.12). Эти аппараты имеют следующие достоинства: простота поддержания оптимального температурного режима (в том числе при постепенном изменении свойств катализатора; невысокий расход металла; простота конструкции и удобство эксплуатации).

Общим недостатком всех реакторов с неподвижным слоем катализатора является неудобство их использования в случае процессов, приводящих к быстрой дезактивации катализатора, требующей его регенерации (каталитический крекинг, дегидрирование углеводородов, синтез углеводородов из CO и H_2 и т.д.)

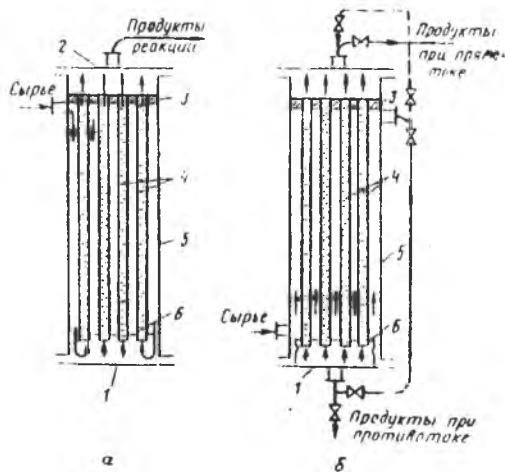


Рис. 2.11. Схема трубчатого реактора

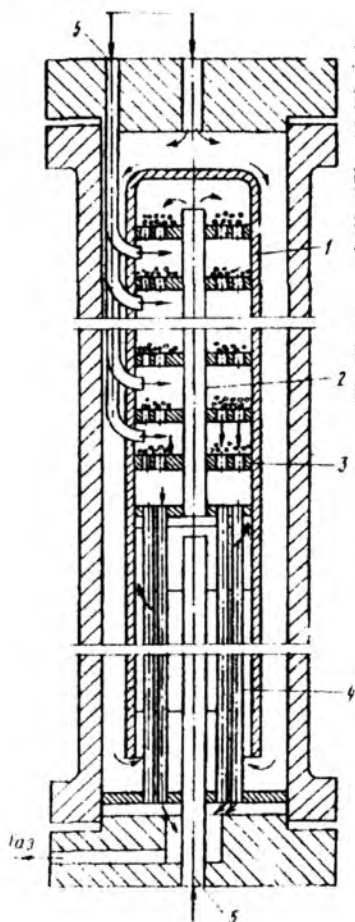


Рис. 2.12. Реактор для синтеза метанола: 1- корпус катализаторной коробки; 2 – труба для электроподогревателя; 3 – полка для катализатора; 4 – теплообменник; 5 – ввод холодного газа.

2.6.2. Реакторы с циркулирующим катализатором.

В случае быстро дезактивирующегося катализатора более пригодны аппараты с подвижным циркулирующим катализатором: с медленно движущимся плотным слоем; псевдоожиженным (кипящим) слоем; с катализатором, с движущимся в режиме пневмотранспорта.

Конструктивные особенности реакторов, обеспечивающих эти виды контактирования, рассмотрены в разделе 3 на примере процесса каталитического крекинга.

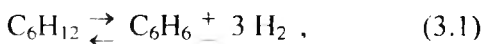
В установках с циркулирующим катализатором в зависимости от размеров частиц катализатора в настоящее время применяются две пары основных конструкций реакционных зон реактора и регенератора. Это – установки со сплошным слоем движущегося шарикового катализатора и установки с псевдоожиженным слоем пылевидного или микросферического катализатора.

3. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ И РАСЧЁТА РЕАКТОРОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

С развитием автомобильного моторостроения и повышением требований к бензинам получили широкое распространение термокаталитические процессы переработки нефтяных фракций. Сначала (сороковые годы) внедрялись процессы каталитического крекинга тяжёлых нефтяных фракций и позже (пятидесятые годы) каталитический реформинг бензина. В настоящее время эти процессы являются основными многотоннажными производствами нефтепереработки.

3.1. Реакторы риформинга

Каталитический риформинг – один из важнейших процессов нефтеперерабатывающий и нефтехимический промышленности (производство высокооктановых бензинов, бензола, толуола, ксилола). Из уравнений реакции дегидрирования и дегидроциклизации следует, согласно принципу Ле – Шателье, что увеличение давления должно сместить равновесие этих реакций справа налево.



Вместе с тем опыты показывают, что чем выше давление

водорода, тем меньше отложение кокса. Этими двумя противоречивыми обстоятельствами и диктуется выбор оптимального давления водорода в промышленных установках платформинга.

В настоящее время все установки каталитического платформинга работают на платиновом катализаторе, а сам процесс получил название платформинга или риформинга на алюмоплатиновом катализаторе (окись алюминия, на которую нанесено не более 0,6% платины).

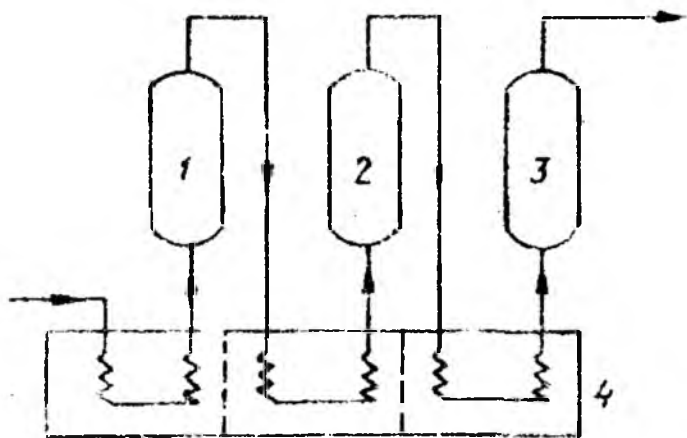


Рис. 3.1. Схема движения реакционной смеси в установке каталитического риформинга бензина:

1, 2, 3 – реакторы; 4 – блок печей

Процесс платформинга осуществляется при температуре порядка 500 К и под давлением водородсодержащего газа 2 – 4 МПа. Содержание водорода в циркулирующем газе от 75 до 90%. Окисление при этом сильно тормозится. Срок службы катализатора от 6 мес. до 1 года, что позволяет вести процесс без постоянной регенерации катализатора. Тепловой эффект отрицательный и составляет $300 \div 650$ кДж на 1 кг сырья. Наличие столь большого теплового эффекта вынуждает распределять катализатор в несколько реакторов и между реакторами подогревать газо-сырьевую смесь в секциях печи (рис.3.1.). Чтобы сделать подвод тепла равномерным, катализатор размещают в

реакторах неравномерно, в первом – наименьшее, в последнем – наибольшее (1;2;4 или 1;3;7; и др.).

Конструкция реактора платформинга определяется характеристикой технологического режима: высокая температура, давление и водородная среда.

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из стали. Газовая смесь вводится через верхний штуцер (рис. 3.2.). Принимаются реакторы как с аксиальным (осевым) вводом газосырьевой смеси, так и с радиальным вводом. В первом случае газосырьевая смесь проходит через катализатор сверху вниз. Входной штуцер снабжается устройством для равномерного распределения потока по всему сечению аппарата. Во втором случае от штуцера вниз по центру аппарата спускается перфорированная труба, конец которой заглушен. Поток газа сырья движется через катализатор от стенок аппарата к центру по радиусам. Реакторы с радиальным вводом имеют значительно меньшее гидравлическое сопротивление по сравнению с реакторами с аксиальным вводом. Водород при 800 К и 2-4 МПа вызывает водородную коррозию металла. Поэтому изнутри металлическая стенка реактора защищена футеровкой из торкретбетона. Кроме того, между стенкой реактора и стаканом с катализатором находится газовый слой. Нарушение футеровки приводит к перегреву и разрушению стенки реактора. Поэтому необходимо постоянно контролировать с помощью наружных термопар температуру внешней поверхности металла (должно быть не более 420 К). Для изготовления корпуса и днищ реактора применяют сталь 12Х. Катализатор находится в стальном стакане сплошным слоем. Над и под слоем для предотвращения уноса катализатора находятся фарфоровые шары диаметром 16 + 20 мм.

Внутренние детали реактора выполняются из легированной хромоникелевой стали. Сверху в реактор вводится шести зонная термопара, контролирующая температуру внутри реактора. Диаметр реактора 2200 – 3000 мм; высота 9500 – 11500 мм. В настоящее время имеются нормали на реакторы каталитического риформинга.

Далее рассмотрим основные этапы проектного варианта расчета каталитического риформинга бензина.

Исходными данными расчета является производительность установки по сырью G ; состав исходного сырья C_i и степень превращения сырья U . Целью расчёта явится определение основных размеров реактора.

Расчёт ведётся методом последовательных итераций [10].

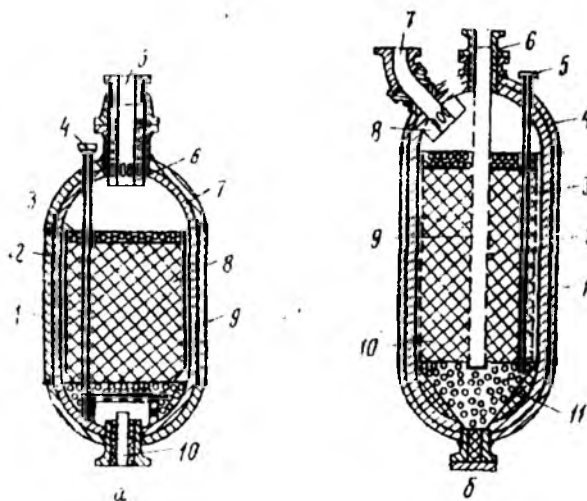


Рис.3.2. Схемы реакторов риформинга:

а - с аксиальным вводом газосырьевой смеси: 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – фарфоровые шары; 4 – штуцер для термомпары; 5 – штуцер для ввода газосырьевой смеси; 6 – распределитель; 7 – днище; 8 – катализатор; 9 – перфорированный стакан с сеткой; 10 – штуцер для вывода газопродуктовой смеси;

б – с радиальным вводом газосырьевой смеси: 1 – корпус реактора; 2 – футеровка; 3 – перфорированный стакан с сеткой; 4 – днище; 5 – штуцер для термомпары; 6 – штуцер для вывода газопродуктовой смеси; 7 – штуцер для ввода газосырьевой смеси; 8 – распределитель; 9 – перфорированная труба с сеткой; 10 – катализатор; 11 – фарфоровые шары.

1 этап. Выбор схемы установки. Выбирается схема установки с учётом характера реакций риформинга. В последнее время получила распространение схема, состоящая из 3 – 4 последовательных реакторов сплошного неподвижного слоя платинового катализатора с промежуточным подогревом продуктовой смеси (рис.3.1).

2 этап. В результате исследований реакций риформинга на платиновом катализаторе в настоящее время накоплен большой материал, характеризующий кинетику этих реакций. Результаты исследований доступны в литературе в виде графиков и аналитических выражений зависимостей констант скорости химического равновесия основных реакций от температуры [10].

3 этап. Выбор технологических параметров и расчёт материальных потоков. На основе промышленных и лабораторных данных предварительно применяются: $P = (2 + 4) \text{ Мпа}$ - давление в начале процесса (первый реактор блока); $T_{\text{гх4}} = (740 + 810 \text{ К})$ – температура, с которой сырьё и циркулирующий газ подаются в первый реактор (по мере отработки катализатора температуру повышает до $800 + 810 \text{ К}$); $U = (2,77 + 8,32) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ - объёмная скорость; K – циркуляция водородсодержащего газа в интервале $900 + 1850 \text{ м}^3$ (при нормальных условиях) на 1 м^3 сырья; содержание водорода в водородсодержащем газе $85 \div 93 \text{ объем \%}$. Рассчитываем мольный состав питания и количества каждого компонента в циркулирующем газе.

4 этап. Количество катализатора и его распределение по реакторам. Зная объёмную скорость, определим количество катализатора

$$g_k = V_k p_k , \quad (3.3)$$

где V_k - объём катализатора;

$p_n = (550 - 650 \text{ кг} / \text{м}^3$ – насыпная масса катализатора);

$$V_k = \frac{G_f}{p_f u} , \quad (3.4)$$

где p_f - плотность сырья.

Катализатор между реакторами распределяет в отношении 1:2:4.

5 этап. Конструкция и расчёт реакторов. Приняв реактор с аксиальным или радиальным вводом, последовательно производим расчёт 1,2 и 3 реакторов. С помощью кинетических зависимостей последовательно составляются материальные и тепловые балансы реакторов. Основные размеры реакционного пространства рассчитываются из условия неперевышения допустимого перепада давления в слое катализатора. В случае несовпадения давления с принятым предварительно расчёт повторяется.

6 этап. Расчёт вспомогательных узлов реакторов. Исходя из допустимых скоростей потоков, определяются размеры штуцеров, распределительных устройств и т. д.

7 этап. Механический расчёт реактора. Зная основные размеры реактора и внутреннее давление, производится механический расчёт, из которого определяется толщина стенок реактора. При этом учитывается материал стенок и его сопротивляемость коррозии.

3.2. Реакторы каталитического крекинга.

Каталитический крекинг является ведущим процессом в нефтеперерабатывающей промышленности. Целевым продуктом каталитического крекинга является бензиновая фракция с высоким октановым числом. В качестве сырья каталитического крекинга используются керосино–газойлевые фракции, вакуумный газойль прямой гонки и продукты вторичных процессов.

Процесс каталитического крекинга проводят в паровой фазе при 720–800К под давлением выше 0,15 МПа в присутствии алюмосиликатного катализатора.

Основными параметрами процесса каталитического крекинга является температура, время контакта сырья с катализатором (определяемое объёмной скоростью) и краткость циркуляции катализатора.

В настоящее время применяются два типа установок каталитического крекинга:

- с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора и реактором и регенератором непрерывного действия;
- с псевдооживленным слоем циркулирующего

микросферического катализатора и реактором непрерывного действия.

Конструкции современных установок каталитического крекинга сложились в итоге постепенного их изменения с учётом опыта их эксплуатации.

Особенностью каталитического крекинга является быстрая (10 – 15 мин) дезактивация катализатора в результате отложения кокса на его поверхности.

Регенерация катализатора производится непрерывно в регенераторе выжигом в потоке воздуха. Для циркуляции катализатора между реактором и регенератором применяется ряд схем. Наиболее распространенными из них являются «нулевой» контур (рис.3.3) и контур «опрокинутой восьмерки» (рис. 3.4)

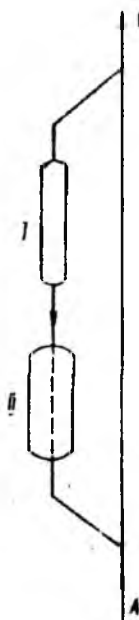


Рис.3.3. Схема циркуляции катализатора по «нулевому контуру»: I – реактор; II – регенератор; А и В - вход и выход транспортного агента

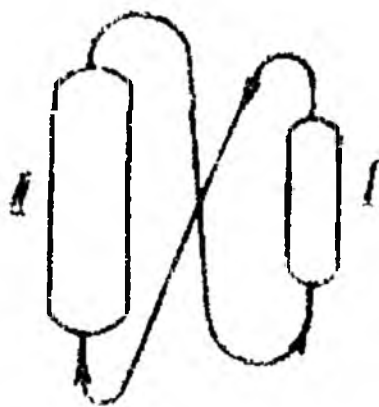


Рис. 3.4. Схема циркуляции катализатора по контуру «опрокинутой восьмёрки»:

I – реактор; II – регенератор;

Циркуляция катализатора осуществляется пневмотранспортом. Транспортирующими агентами являются воздух, пары сырья и смеси продуктов сгорания с водяным паром.

Рассмотрим далее наиболее характерные конструкции реакторов и регенераторов, применяющихся в современных схемах каталитического крекинга.

3.2.1. Реактор с циркулирующим шариковым катализатором.

В настоящее время почти все установки каталитического крекинга работают на синтетических кристаллических алюмосиликатных катализаторах, содержащих цеолиты (соли алюмокремниевых кислот с чрезвычайно тонкопористой структурой). В реакторах с циркулирующим шариковым катализатором используется катализатор на основе цеолитов – «цекар-2» (насыпная плотность $\rho_n=690$ кг/кг; цеолиты составляют 16 % к общей массе; размер гранул 4 – 5 мм).

Первоначально были сконструированы и применялись реакторы противоточного движения реакционной смеси и катализатора, однако вскоре они были полностью вытеснены реакторами проточного типа, обладающими рядом технологических преимуществ. В проточном реакторе

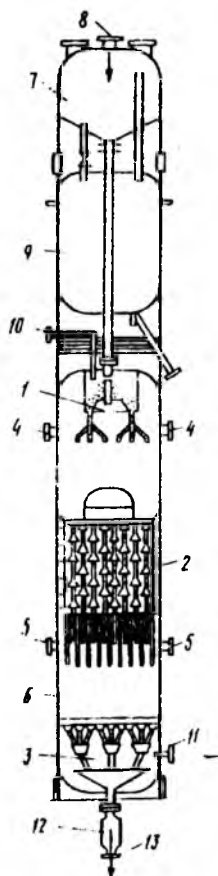
крекируемое сырьё движется в том же направлении, что и поток катализатора: сверху вниз. Конструктивно прямоточный реактор (рис. 3.5) выполняется в виде цилиндрического аппарата из углеродистой стали диаметром около 4 м и объёмом реакционной зоны 30+50 м³. днища реактора эллиптические. В центре верхнего днища имеется штуцер для подачи катализатора из бункера, смонтированного над реактором. Далее катализатор попадает в верхнее распределительное устройство и равномерно стекает по преточным трубам в зону реакции. В верхнюю часть реактора через штуцеры вводятся пары сырья. Под реакционной зоной находится сепарационное устройство для вывода продуктов реакции – гирлянда патрубков с прорезями, защищёнными колпачками от попадания катализатора (рис. 3.6). Все патрубки нижним открытым концом соединяются со сборной камерой, из которой через штуцеры пары продукта удаляются из реактора. Ниже сборной камеры имеется зона отпарки катализатора водяным паром.

Закоксованный катализатор выводится из реактора через выравниватель потока катализатора. В реакторах прямоточного типа, также как и в противоточных, газовые гидравлические затворы создаются путём подачи уплотняющих агентов в граничные зоны инертного газа – в зону распределения катализатора и перегретого пара – вниз реактора. Несмотря на большую теоретическую эффективность противотока прямоточные реакторы быстро вытеснили реакторы противоточного типа. Этот кажущийся парадокс объясняется рядом технологических преимуществ прямоточного реактора:

прямоточные реакторы (при соответствующей конструкции секции распределения сырья) пригодны для эффективной переработки как паров, так и парожидких смесей. Реакторы же противоточного типа пригодны только для переработки полностью испарённого сырья.

избыточное тепло регенерированного катализатора в прямоточном реакторе рационально расходуется на дополнительный нагрев сырья, повышение температуры эндотермического процесса в отличие от противоточного реактора, где это тепло расходуется главным образом на перегрев выходящих из реактора газов и паров;

температуру процесса крекинга в прямоточном реакторе можно повышать путём нагрева как сырья, так и катализатора; в противоточном только нагревом сырья, что нежелательно из – за образования низкооктанового бензина термкрекинга до поступления сырья в реактор;



3.5. Схематический продольный разрез реактора каталитического крекинга:

1 — верхнее распределительное устройство; 2 — разделительное устройство; 3 — выравниватель потока; 4 и 5 — штуцеры; 6 — зона отпарки; 7 — бункер; 8 — вход регенерированного катализатора; 9 — катализаторохранилище; 10 — ввод инертного

газа; 11 – ввод водяного пара; 12 – коллектор; 13 – выход
стработанного катализатора до поступления сырья в реактор;

отдувка менее тяжёлых углеводородов водяным паром от катализатора в прямоточном реакторе более эффективна, чем отдувка более тяжёлых углеводородов в противоточном реакторе;

в прямоточном реакторе водяной пар не проходит балластом с крекируемым сырьём через зону реакции;

противоточный реактор оказался непригодным для использования тепла сгорания кокса (путём увеличения циркуляции катализатора).

3.2.2. Регенератор с циркулирующим шариковым катализатором.

Образовавшийся на поверхности катализатора кокс в процессе крекинга выжигают в регенераторе в потоке воздуха, пропускаемого через слой закоксованного катализатора.

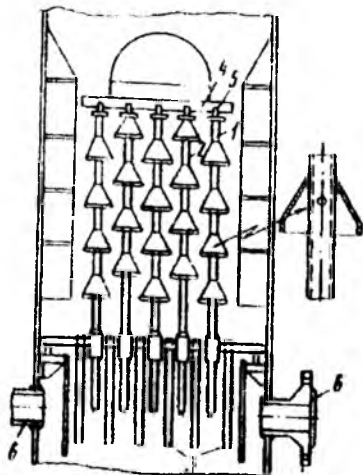


Рис. 3.6. Секция для отделения продуктов реакции от катализатора:
1 и 2 – два типа сборных труб для газов и паров; 3 – переточные
трубы; 4 – распорная планка; 5 – удерживающая планка; 6 –
штуцеры для отводимых продуктов реакции.

Катализатор регенерируют в строго определённом интервале температур $710 \div 850$ К. Верхний предел температур ограничен механической прочностью металлических конструкций внутри регенератора и способностью катализатора сохранять стабильность, нижний - замедлением реакции горения с понижением температуры. С целью работы регенератора в указанном интервале температур регенератор по высоте разбит на ряд последовательных зон с чередующимися змеевиками (падение температуры) (рис.3.7). Такое устройство позволяет приблизить работу аппарата к изотермическому. Регенератор — аппарат квадратного сечения, выполненный из углеродистой стали с внутренней футеровкой огнеупорным кирпичом. Размеры регенератора определяются мощностью установки, конструкцией его внутренних устройств, количеством выжигаемого кокса, кратностью циркуляции катализатора и т.д. Регенераторы такого типа имеют примерно следующие размеры: сечение от $3 \div 3$ до 7×7 м, высота от 15 до 30 м, в зависимости от краткости циркуляции число зон регенератора колеблется от $2 + 3$ при кратности циркуляции $3,5 \div 7$ и до 8 при краткости циркуляции 2.

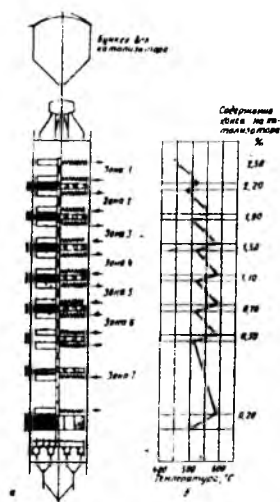


Рис.3.7. Схема регенератора с семью зонами нагрева и восемью зонами охлаждения (а) и график изменения температуры и содержания кокса по высоте регенератора (б).

В каждой зоне находятся устройства для подвода воздуха, вывода дымовых газов и змеевика для отвода теплоты. Циркулирующая в змеевиках вода частично испаряется и направляется в котёл – утилизатор. Промежутки между внутренними горизонтальными элементами (между желобами коллекторов и трубками змеевиков) выбирают с учётом свободного продвижения катализатора через аппарат (обычно не менее 60 мм). Внутренние устройства регенератора, так же как и реактора, несут вертикальную нагрузку, величина которой зависит от высоты слоя катализатора. Для возможности расширения при нагреве жёлоба и полые балки жёстко не закрепляют. На входе и выходе катализатора, также как и в реакторе, имеется распределитель и выравниватель потока. Слой катализатора опускается в регенераторе со скоростью $0,003 + 0,004$ м/с (считая по свободному поперечному сечению наиболее широкий участок). С повышением скорости увеличивается абразивный износ внутренних элементов и футеровки регенератора. Внутренние устройства для распределения воздуха и сбора газов регенерация изготовлены из легированной хромолибденовой стали, а трубы охлаждающих змеевиков из низколегированной хромистой стали. Производительность регенератора характеризуется величиной коксосоёма в кг/чм^3 – количеством кокса, выжигаемого в единицу времени на единицу реакционного объёма ($12+14\text{кг/чм}^3$).

3.2.3. Реактор с циркуляцией пылевидного (или микросферического) катализатора

Первая промышленная установка каталитического крекинга с циркуляцией пылевидного алюмосиликатного катализатора была введена в эксплуатацию в 1942 г. В настоящее время разработан ряд конструкций установок как с отдельными, конструктивно независимыми реакторами и регенератором, так и установок с комбинированными, объединяющими конструктивно оба аппарата. В случае установок с отдельными аппаратами реактор представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из углеродистой стали с внутренней защитной футеровкой (рис.3.8). В

реакторе можно выделить три основные зоны; реакционную (2), отпарную (1) и отстойную (3).

Реакционная зона заполнена слоем псевдоожиженного катализатора высотой 5-6 м и плотностью $400\div 450 \text{ кг/м}^3$. В реакторах такого типа часто используется микросферический катализатор РСГ - 2 Ц (насыпная плотность 790 кг/м^3 ; размер частиц $20 + 150 \text{ мкм}$).

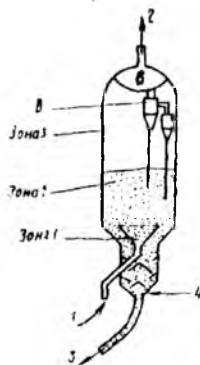


Рис.3.9.Схема реактора с циркуляцией микросферического катализатора: 1-ввод смеси паров сырья с катализатором; 2-вывод продуктов реакции; 3-вывод отработанного катализатора; 4-ввод водяного пара в отпарную секцию; 5 -циклоны; 6 -сборная камера.

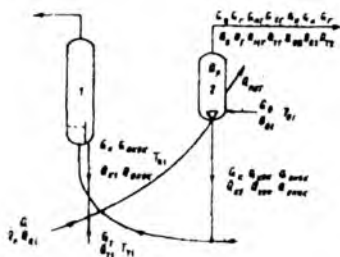
Для создания кипящего слоя в нижней части секции имеется распределительная решётка. Отпарная секция расположена ниже кипящего слоя, имеет меньший диаметр, чем весь реактор, и снабжается перегородками в виде уголков, приваренных в шахматном порядке для улучшения контакта пара и катализатора. Время пребывания катализатора в отпарной секции примерно 180 с. Отпарная секция может быть также выносной. Отстойная зона расположена над кипящим слоем. Здесь происходит отделение паров продукта от унесённого катализатора.

В верхней части отстойной зоны располагаются циклонные сепараторы. Пары продуктов крекинга, покидая реактор, проходят

циклонные сепараторы, окончательно освобождаясь от катализатора. Из циклонов унесенный катализатор возвращается в кипящий слой. Обычно устанавливается несколько параллельно работающих циклонов одно- или двухступенчатых. С уменьшением высоты отстойной зоны, а также с увеличением скорости и плотности потока газов нагрузка циклонных сепараторов возрастает. Обычно принимают высоту отстойной зоны не меньше 4,5 м. Линейная скорость газопарового потока продуктов реакции, отнесённая к свободному сечению реактора, составляет 0,45 м/с. Реактор обычно не имеет внутренних или внешних устройств для подвода или отвода тепла. Необходимое тепло эндотермической реакции крекинга восполняется теплом катализатора, приносимым из регенератора. Температура кипящего слоя главным образом зависит от кратности циркуляции катализатора, его температуры при поступлении в узел смешения с сырьём и степени предварительного нагрева и испарения сырья до ввода его в этот увел. Постоянная температура в реакторе поддерживается путём регулирования кратности циркуляции катализатора и степени предварительного нагрева сырья. Изготовленный из углеродистой стали корпус реактора иногда откладывают изнутри листами легированной стали толщиной 3 мм. Толщина стенок корпуса реактора диаметром 5-8 м равна 32÷40 мм. Массовая скорость, предопределяющая объём и размеры реактора, составляет от 0,8 до 3-х т. доходного сырья на тонну находящегося в реакционной зоне реактора катализатора. Массовая кратность циркуляции катализатора составляет $K = 15$, температура в зоне реактора 630 - 780°C.

Рассмотрим далее основные этапы проектного варианта расчёта реактора каталитического крекинга вакуумного дистиллята, работающего на микросферическом катализаторе с производительностью реактора $G > \text{кг/с}$ на свежее сырьё.

Целью расчёта является определение основных размеров реактора [10]. В качестве схемы принимаем раздельно стоящие на одном уровне реактор и регенератор, работающие в режиме псевдооживленного катализатора (рис.3.9).



Рас.3 10. Схема установки
(материальные и тепловые потоки);
1- регенератор 2 – реактор.

I этап. Учитывая доступность богатого материала практической эксплуатации установок с кипящим слоем, выбираем основные технологические показатели, исходя из практики работы подобных установок. Коэффициент рециркуляции каталитического газойля – $K=27-30$ масс. % на свежее сырьё. Температура крекинга $T=750$ К. Массовая кратность циркуляции катализатора по свежему сырью $N=7:1$. Массовая скорость $U_m=(323-5283) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. По лабораторным или заводским данным принимаем состав сырья и выход продуктов реакции.

2 этап. Зная производительность (G_F) реактора по свежему сырью и выходы продуктов крекинга в долях от свежего сырья» найдём часовое количество газа, бензина, лёгкого и тяжелого газойлей, кокса. С учётом рециркулирующего газойля определяем загрузку реактора:

$$G = G_f(K + 1). \quad (3.5)$$

Результаты расчёта сведём в таблицу. По кратности циркуляции катализатора N определим количество циркулирующего катализатора:

$$G_k = NG. \quad (3.6)$$

Расход водяного пара составит

$$\mathbf{G}_0 = \mathbf{G}_T + \mathbf{G}_0 \quad (3.7)$$

где G_r - расход пара для регулирования плотности смеси паров сырья с катализатором в транспортной линии;

$$G_T = G_f(0,02 + 0,06) , \quad (3.8)$$

(0,02+0,06) – удельный расход пара на разрыхление шихты;
 G_0 - расход пара на отпарку катализатора:

$$G_0 = G_{\text{ек}} * 7 , \quad (3.9)$$

(7) - удельный расход пара на 1 т. накоксованного катализатора:

$$G_{\text{нк}} = G_K + G_{0\text{КОК}} + G_{\text{КОК}} , \quad (3.10)$$

где $G_{0\text{КОК}}$ - остаточный кокс на катализаторе после регенерации

$$G_{0\text{КОК}} = G_K(0,002 + 0,005), \quad (3.11)$$

$G_{\text{КОК}}$ - количество образующегося кокса (выход кокса).

3 этап. Зная материальные потоки и их теплофизические характеристики, составим тепловой баланс реактора, из которого определим температуру сырья на входе в узел смешения с катализатором обеспечивающую заданный температурный режим крекинга. Уравнение теплового баланса реактора в общем виде

$$Q_F + Q_{R1} + Q_{K1} + Q_{T1} + Q_{O1} + Q_{0\text{КОК}} = Q_r + Q_B + \\ + Q_F + Q_{T1} + Q_{K2} + Q_{\text{КОК}} + Q_{O2} + Q_{T2} + Q_P + Q_{\text{ПОТ}} . \quad (3.12)$$

Левая часть уравнения характеризует приход тепла; Q_F - с сырьём; Q_{K1} - с рециркулирующим газойлем; Q_{K1} - с циркулирующим катализатором; Q_{T1} — с водяным паром, подаваемым в транспортную линию; Q_{O1} - с водяным паром, подаваемым на отпарку углеводородов с катализатора; $Q_{0\text{КОК}}$ - с остаточным коксом.

Правая часть уравнения характеризует расход тепла; Q_r - с образовавшимися газами крекинга Q_B - с парами бензина; Q_{T1} - с парами лёгкого газойля; Q_{T1} - с парами тяжёлого газойля; Q_{K2} -циркулирующим катализатором; $Q_{\text{КОК}}$ - с образовавшимся при крекинге коксом; Q_{R2} - с рециркулирующим газойлем;

Q_{O2} - с водяным паром, подаваемым на отпарку углеводородов с катализатора; Q_{T2} - с водяным паром, подаваемым в транспортную линию; Q_P - на реакции

каталитического крекинга; $Q_{\text{пот}}$ - потери тепла в окружающую среду.

Температуры потоков принимаются из полного технологического расчёта установки или по литературным и заводским данным. Принимается следующий порядок температур; $T_{R1} = 550$ К - температура рециркулирующего газойля; $T_{K1} = 870$ К - температура катализатора; $T_{T1} = 870$ К - температура перегретого водяного пара, подаваемого в транспортную линию (с давлением $p=0,46$ МПа); $T_{O1} = 783$ К - температура перегретого водяного пара, подаваемого в отпарную зону реактора при давлении 0,46 МПа.

Исходя из состава крекинг - газа по правилу смешения, определяется энтальпия газа как сумма энтальпий компонентов. Состав газа берётся по экспериментальным или литературным данным. Энтальпии компонентов газа берутся по литературным данным (примерный состав крекинг – газа, энтальпии компонентов газа приведены в табл. 3.1).

Путём интерполяции можно определить энтальпию газа при промежуточных температурах.

Энтальпии углеводородных паров и жидких углеводородов определяются по табличным данным или эмпирическим уравнениям для паров:

$$I_i'' = 209,2 - 130,25\rho_{288}^{288} \pm (0,543 - 0,134\rho_{288}^{288})T \pm (0,00234 - 0,00059\rho_{288}^{288})T^2 \quad (3.12)$$

Для жидкостей:

$$I_T^{\text{ж}} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{288}^{288}}} (0,0017T^2 + 0,762T - 334,3) \quad (3.13)$$

где ρ_{288}^{288} - относительная плотность жидкого углеводорода;

T - температура потока, К.

Энтальпия катализатора и кокса подсчитывается по уравнению

$$I_T^K = cT, \quad (3.14)$$

где c - теплоёмкость соответственно катализатора или кокса.

Теплоёмкость катализатора равна $1,05 \div 1,13$ кДж/кг К,

Таблица 3.1

Примерный состав и энтальпии компонентов крекинг - газа [10]

Компоненты	Состав C _i масс %	Энтальпия, кДж/кг			
		673 К		773К	
		I	I C ₁	I	I C ₁
H ₂	4,8	432,2	20,74	548,3	26,3
H ₂	1,13	5798,0	65,50	7255,0	82,0
CH ₄	13,07	1127,0	147,20	1495,0	195,4
C ₂ H ₄	3,22	858,6	27,66	1143,0	36,8
C ₂ H ₆	7,07	984,0	69,82	1323,0	93,5
C ₃ H ₆	18,22	853,8	155,60	1339,0	207,4
C ₃ H ₈	13,76	967,3	133,00	1293,5	177,8
C ₄ H ₈	22,26	896,0	199,7	1193,0	266,2
C ₄ H ₁₀	16,45	967,3	159,20	1290,0	212,2
Сумма	100,00	---	~ 978,4	---	~ 1297,6

Теплоёмкость кокса $1,65-4 \div 2,51$ кДж/кг·К.

Энтальпия водяного пара определяется по I-S диаграмме или по таблицам ВТИ.

Суммарный тепловой эффект реакций каталитического крекинга зависит от глубины превращения и определяется по экспериментальной дальней кривой (рис. 1.3).

Из теплового баланса определяется Q_F , энтальпия сырья составит

$$I_F = \frac{36000 Q_F}{G_F} \quad (3.15)$$

Чтобы по найденной энтальпии определять температуру сырья, необходимо знать его фазовое состояние. Интервал температуры, в которое сырьё будет испаряться внизу реактора,

$$\Delta T = T_p - T_F \quad (3.16)$$

Величина интервала температуры определится из формулы

$$I - e = 10^{-4} \cdot (140\Delta T - 0,33\Delta T^2), \quad (3.17)$$

где e - доля испарённости сырья (доля отгона).

Температура сырья в промышленных установках находится в пределах

$$T_p = (473 - 633)K . \quad (3.18)$$

4 этап. Приняв реакционную зону в виде цилиндра, задавшись

массовой скоростью U_m и зная загрузку реактора G по сырью, определим массу катализатора, находящуюся в реакционной зоне.

$$g_k = \frac{G}{U_m} . \quad (3.19)$$

В этом случае объём реакционного слоя составят

$$V_k = \frac{g_k}{\rho_{nc}} , \quad (3.20)$$

где ρ_{nc} - плотность псевдоожиженного слоя катализатора, обычно равняя $450 \div 500 \text{ кг/м}^3$.

5 этап. Площадь поперечного сечения реакционного пространства определится из условий допустимой скорости паров в свободном сечении реактора.

Допустимая скорость в свободном сечения рассчитывается из условий псевдоожижения слоя. В случае установки каталитического крекинга её величина составляет $0,5 \text{ м/с}$ до $0,89 \text{ м/с}$.

Площадь поперечного сечения реактора составит

$$S = \frac{G_v}{3600V} , \quad (3.21)$$

где $G_v \text{ м}^3/\text{с}$ - объём паров, проходящих через свободное сечения реактора:

$$G_v = \frac{22,4 \Sigma \frac{G_i}{M_i} T_p \cdot 0,1 \cdot 10^6}{273\rho} , \quad (3.22)$$

где $\Sigma G_i / M_i$ - количество паровой смеси, кмоль/с;

T_p - температура в реакторе;

p - абсолютное давление в реакторе.

Диаметр реактора

$$D = 1,128\sqrt{S} \quad . \quad (3.23)$$

На существующих промышленных установках применяются реакторы диаметром от 2,5 до 12 м.

Высота псевдооживленного слоя

$$h = V_k/S, \quad (\text{обычно } 4.5 + 7\text{м}), \quad (3.24)$$

если расчётная величина не укладывается в эти пределы, следует изменить массовую скорость.

Полная высота реактора (3.11):

$$h_n = h + h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_5, \quad (3.25)$$

где h_1 - высота переходной зоны от кипящего слоя до зоны отпарки;

h_2 - высота зоны отпарки (принимается 6 н);

h_3 - высота сепарационной зоны;

h_4 - часть высоты аппарата, занятая циклонами (- 6м);

h_5 - высота верхнего полушарового днища, равная $h_5 = 0.5D$.

Высота переходной зоны

$$h_1 = h'_1 + h_k \quad , \quad (3.26)$$

h'_1 - высота цилиндрической части;

h_k - высота конической части.

Величины h'_1 и h_k определяются после определения диаметра десорбера.

Площадь поперечного сечения десорбера.

$$S_0 = \frac{G_d}{3600 V_d}, \quad (3.27)$$

G_d - объём паров в десорбере;

V_d - линейная скорость (0,3+0,9 м/с).

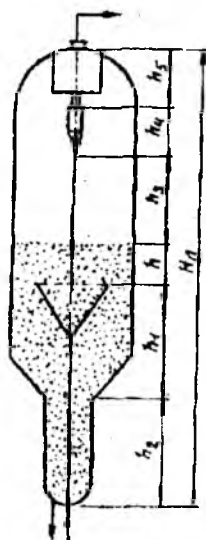


Рис.3.11. Схема для расчета рабочей высоты реактора

$$G\partial = \frac{22,4 \sum \frac{G_i}{M_i} T_p \cdot 0,1 \cdot 10^6}{273 p_B}, \quad (3.28)$$

p_B - давление в верхней части десорбера, равное давлению в реакторе:

$$\sum \frac{G_i}{M_i} = \frac{G_n}{M_n} + \frac{G_{01}}{18}, \quad (3.29)$$

G_n и M_n - масса и средний молекулярный вес углеводородных паров;

G_{01} - масса водяного пара, подаваемого в десорбер:

$$G_n = Y_n G_{ж}, \quad (3.30)$$

Y_n - доля углеводородных паров.

$$Y_n = \frac{\rho_k - \rho_{nc}}{\rho_{nc} \rho_k} \rho_n, \quad (3.31)$$

ρ_n - плотность адсорбированных

паров.

$$\rho_n = \frac{M_f}{22,4} \cdot \frac{T_0 \rho_a}{T_a \rho_0}, \quad (3.32)$$

$$\rho_a = \rho + (h + h_1) \rho_n \cdot 9,81. \quad (3.33)$$

Диаметр десорбера

$$D_\partial = 1,128 \sqrt{S_\partial}. \quad (3.34)$$

Зная диаметр десорбера и диаметр реактора к приняв угол образующей конуса 45° , найдём h_k и $h'_1 = h - h_k$.

Высота сепарационной зоны рассчитывается по формуле

$$h_3 = 0,85 V^{1,2} \cdot (7,33 - 1,2 \lg V),$$

V - скорость паров в свободном сечении реактора.

При известной высоте реактора можно подсчитать давление у основания десорбера (зоны отпарки)

$$\rho_n = \rho + (h + h_1 + h_2) \rho_{nc} \cdot 9,81, \quad (3.35)$$

ρ - давление над псевдооживленным слоем.

Чтобы определить температуру катализатора на входе в реактор, необходимо знать температуру закоксованного катализатора на выходе из десорбера. Поступающий в десорбер перегретый водяной пар отдаёт тепло катализатору, следовательно,

$$\Delta T_1 = \frac{G_{01} (I_{ax} - I_{вых})}{G_k c_k}, \quad (3.36)$$

I_{ax} и $I_{вых}$ - соответственно энтальпия водяного пара на входе и выходе из отпарки.

$$T_k = T_p + \Delta T_1, \quad (3.37)$$

T_k - температура выходящего из зоны отпарки отработанного катализатора.

Суммарное живое сечение распределителей подбираем, исходя из условия сохранения величины линейной скорости, подводимого потока; обычно оно составляет 1-2,5 % от сечения реактора. Конструктивно распределитель может быть оформлен в виде трубного пучка или в виде горизонтальных решёток (рис.3.12). Площадь, занимаемая решётками, должна составлять 60±70 % поперечного сечения реактора. Площадь решёток будет равна

$$S_p = (0,6 + 0,7) S. \quad (3.38)$$

Площадь одной решётки

$$S'_p = \frac{S_p}{n}. \quad (3.39)$$

где n - число решёток.

Диаметр решётки

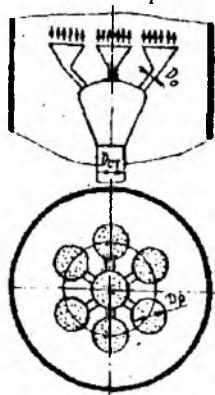
$$D_p = 1,128 \sqrt{S'_p} \quad (3.40)$$

К показателям конструкции газораспределительной решётки относятся: диаметр отверстий, площадь живого сечения, толщина, шаг размещения отверстий. Конструкция газораспределительной решётки существенно влияет на качество псевдооживления катализатора. Размеры, определяющие конструкцию решётки, задаются по опытным данным и после этого проверяется перепад давления на решётке (3400 ÷ 4800 Па).

Если перепад давления, полученный расчётом, не укладывается в указанные пределы, то необходимо изменить среднюю скорость газов в свободном сечении реактора (не превышая 0,9 м/с). Если после этого Δp не укладывается в рекомендуемые пределы, то надо изменить массовую скорость подачи сырья или кратность циркуляции. (Расчёт гидравлического сопротивления решёток).

3.2.4. Регенератор с циркулирующим микро-сферическим катализатором.

Рис.3.12. Схема распределителя катализатора



На крекинг установке регенератор является самым крупным аппаратом: его объём значительно превышает объём реактора. Регенератор -цилиндрический аппарат диаметром 12 м и высотой 30 м, с коническими днищами. Корпус изготовлен из стальных листов толщиной 22 – 30 мм. Изнутри корпус облицовывают либо термостойким бетоном с армирующей сеткой, либо огнеупорным кирпичом (рис.3.13). Регенератор состоит из тех же зон, что и реактор. На каждый килограмм кокса, выжигаемого с поверхности катализатора, в регенераторе расходуется $12 \div 15$ кг воздуха. Примерно 20 % воздуха подаётся

вместе с катализатором по пневмоподъёмнику; остальной воздух, необходимый для сжигания кокса, подаётся непосредственно под решётку кипящего слоя. Сжигание кокса ведут с недостатком в воздухе, поэтому в дымовых газах содержится большое количество углерода. Этот приём даёт возможность увеличить скорость выжига, сократить подачу воздуха в регенератор, снизить выделение тепла при сгорании кокса, улучшать отвод избыточной теплоты и уменьшить площадь поперечного сечения аппарата.

Рис. 3.13. Регенератор установки каталитического крекинга в псевдоожиженном слое: 1 – первая зона; 2 – вторая зона; 3 – цилиндрическая перегородка; 4 – третья зона; 5 – распределительная решётка; 6 – четвертая зона; 7 – пятый зонд; 8 – циклоны

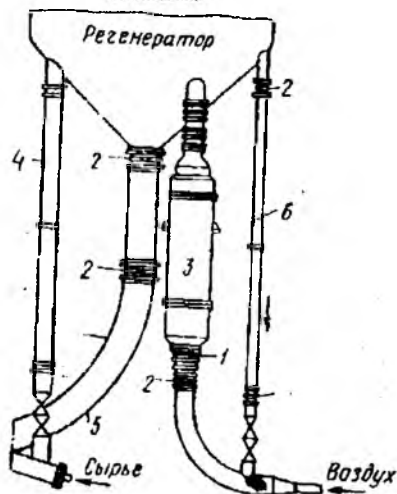
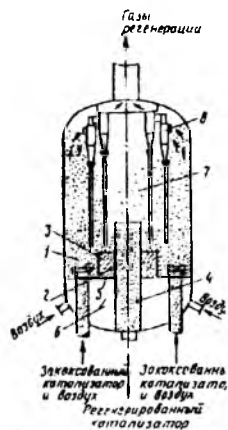


Рис 3.14. Схема присоединения холодильника и нижних трубопроводов к регенератору:

1 – компенсаторы универсального типа; 2 – компенсаторы специальной конструкции; 3 – трубочатый холодильник для охлаждения катализатора; 4 – стояк регенератора; 5 – транспортная линия регенератора; 6 – стояк для циркулирующего через холодильник катализатора

Над кипящим слоем расположена отстойная зона с циклонами. Дымовые газы, проходя через циклоны, освобождаются от унесённого катализатора. Тепло дымовых газов, а также тепло, получаемое в результате сгорания CO до CO_2 , используется в котле-утилизаторе для получения водяного пара. Температура регенерации регулируется:

изменением интенсивности циркуляции катализатора с одновременным регулированием температуры подогрева сырья перед смешением его с катализатором; путём отвода части тепла у регенераторов выносных холодильников (рис.3.14); путём отвода

части тепла через располагаемые внутри регенератора змеевики.

Наиболее распространённым является первый способ. Эффективность работы регенератора оценивается степенью снижения содержания кокса на катализаторе, удельным расходом воздуха, абсолютным количеством сжигаемого кокса в единицу времени, процентным содержанием кислорода в продуктах сгорания.

Рассмотрим основные этапы проектного расчёта регенератора. Целью расчета является определение основных размеров регенератора. В качестве исходных данных используются результаты расчёта реактора, в паре с которым работает регенератор, и опыт работы установки аналогов. Таким образом принимают [10]:

G_K - количество циркулирующего катализатора;

ρ_{nc} - плотность псевдоожиженного слоя катализатора
(2500 кг/м³);

T_K - температура на выходе из реактора (755 K);

$G_{КОК}$ - количество кокса, поступающего в регенератор с катализатором ;

$G_{0,КОК}$ - количество кокса на регенерированном катализаторе;

G_n - количество водяного пара, адсорбированного катализатором;

T_p - температура регенерации (873 K);

p - давление над псевдоожиженным слоем (0,23 МПа);

T_v - температура воздуха.

1 этап. Кинетика процесса. Зная по лабораторным данным элементарный состав кокса, в зависимости от избытка воздуха, условий процесса сжигания, качества и степени обработанности катализатора в газах регенерации, определяют соотношение CO_2/CO . (В случае отсутствия кинетических кривых соотношением CO_2/CO за

даются по практическим данным, равным $1,8 \div 1,9$).

2 этап. Материальные потоки. Учитывая принятую схему, зная

отношения CO_2/CO в газах регенерации и зная элементарный состав кокса из стехиометрических соотношений находят массовые и объёмные количества продуктов окисления кокса.

Принимая содержание избыточного кислорода в газах регенерации (1,3 объём %), находят массовые и объёмные количества газов регенерации; определяют теоретический и действительный расходы воздуха; рассчитывая массовое количество газов регенерации, определяют расход водяного пара на пропарку (из расчёта подача 5-10 кг на тонну катализатора), составляют материальный баланс регенератора (примерный баланс см, табл.3.2).

Таблица 3.2

Материальный баланс регенератора [10].

Потоки	Обозначение	Количество, кг /ч
Приход		
Катализатор	G_k	2578000
Кокс	$G_{\text{кок}}$	20000
Воздух	G_B	181600
Водяной пар, адсорбированный на катализаторе	G_n	4130
Водяной пар на отпарку газов: регенерации с катализатора	G_0	12890
Сумма		2796620
Расход		
Катализатор	G_k	2578000
Остаточный кокс	$G_{0\text{-кок}}$	5160
Влажные газы регенерации	$G_{\text{вг}}$	196440
Водяной пар, адсорбированный на катализаторе	G_n	4130
Водяной пар на отпарку газов регенерации с катализатора	G_0	12890
Сумма		2796620

3 этап. Тепловые потоки. Из теплового баланса регенератора определяют избыточное тепло, подлежащее отводу из регенератора с помощью охлаждающих устройств. Для составления тепловых балансов регенератора и его основных зон необходимо знать энтальпию каждого технологического потока при соответствующей температуре и количество тепла, выделяющегося при сгорании кокса. Энтальпию влажного газа в пределах давлений обычных для регенератора можно принять по энтальпии

компонентов влажного газа только в зависимости от температуры (энтальпия влажного газа при известном его составе определится по правилу аддитивности), Количество тепла при сжигании кокса определяется из тепловых эффектов реакций окисления всех его составляющих (углерода, водорода, серы).

4 этап. Конструкция реакционного пространства. Реакционное пространство может быть принято одно- или многозонным. Наиболее часто применяется двухзонная схема регенератора. В этом случае катализатор обрабатывают воздухом в две стадии (рис.3.13): прямоточная продувка воздухом, при которой выгорает $75 \div 80$ % всего кокса, подлежащего выжигу; противоточная продувка воздухом, при которой полностью выжигаются остальные $20 \div 25$ % кокса; тепло, выделяющееся на этой стадии, во избежание перегрева катализатора отводится и используется для производства водяного пара.

5 этап. Объем основных зон регенератора определяется аналогично определению объема реакционного пространства реактора: объем катализатора в зонах определяется его количеством g_{kl} и плотностью слоя ρ_{nc} :

$$V_1 = \frac{g_{kl}}{\rho_{nc}}.$$

Величина

$$g_{kl} = \frac{X_1}{u_{mp}},$$

где X_1 - количество кокса, сжигаемого в данной зоне, кг/с;
 u_{mp} - массовая скорость регенерации 1 т катализатора, кг/тч;
 $u_{mp} = (50 - 115)$ кг/тч (меньшее значение относится к зонам прямоточной продувки, большее – к противоточной).

6 этап. Размеры реакционного пространства вспомогательных устройств. Основные размеры регенератора и вспомогательных устройств определяются из условий гидродинамики потоков аналогично их определению в реакторе.

3.2.5. Конверторные установки.

Как отмечалось, в конверторных установках реактор и регенератор объединены в один аппарат. Процессы крекинга сырья и сжигания кокса осуществляются в кипящем слое пылевидного или микросферического катализатора. Конструктивно конверторные установки существенно отличаются от установок с отдельными реактором и регенератором..

Конвертор модели А (рис.3.15) представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат общей высотой $30 \div 35$ м. Он разделён вогнутой перегородкой на две части: нижнюю - большего диаметра и верхнюю - меньшего диаметра. Верхняя часть - реактор с боковой отпарной секцией, а нижняя - регенератор. Отпарная секция, отделена от реактора вертикальной перегородкой с несколькими рядами прямоугольных прорезей. Из зоны крекинга отработанный катализатор поступает через эти прорези в секцию отпарки, где он обрабатывается перегретым водяным паром, который вместе с удалёнными из катализатора углеводородами присоединяется к потоку продуктов реакций. Освобождённый от углеводородов катализатор по стояку внутри аппарата опускается в регенератор. Внизу регенератора расположен цилиндрический колодец высотой 1-2 м с круговым распределителем водяного пара для избегания слеживания вне катализатора и удаления из него газов регенерация. Выходящий с большей скоростью из клапана поток сырья засасывает катализатор из колодца и подаёт его в реактор через распределительную решётку. Корпус конвертора и многие его внутренние детали и устройства (решётки, трубы, циклоны, крепления) изготавливаются из углеродистой стали. Легированная сталь применяется для изготовления болтов и некоторых подвесок. Регенератор изнутри облицован теплоизоляционным материалом.

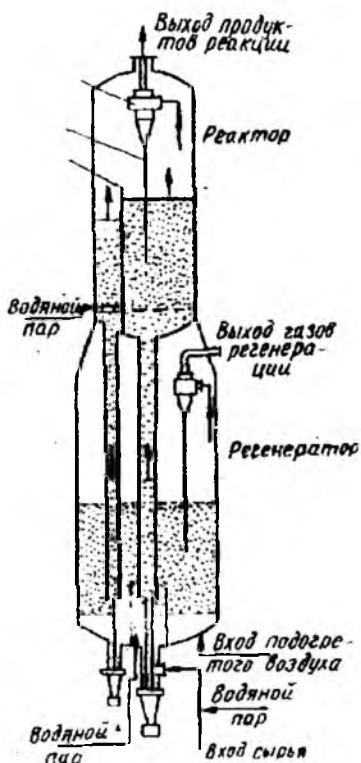


Рис.3.15. Схема конвертора установки оргофлоу модели А

В конверторе модели (рис.3.16) регенератор расположен над реактором. В результате этого рабочее давление в нём меньше, а в реакторе выше, чем в соответствующих зонах конвертора модели А. В результате этого в конверторе В имеется меньший расход энергии на нагнетание воздуха в регенератор, уменьшенные размеры реактора и пониженные расходы энергии на сжатие крекинг-газа, направляемого на газофракционирование. Вместе с тем уменьшение рабочего давления в регенераторе приводят к снижению скорости выжига кокса и увеличению зоны регенерации.

В конверторе модели А катализатор перемещается снизу вверх потоком сырья, а в конверторе потоком воздуха. Катализатор выводится из кипящего слоя регенератора и поступает через два стояка и клапаны вниз реактора.

Уровень слоя катализатора в реакторе поддерживают на достаточной высоте для достижения желательной глубины крекинга. Предварительно нагретое сырьё, равномерно распределяемое форсунками по нижнему сечению реактора, полностью испаряется и крекируется за счёт тепла горячего катализатора. Вместе с сырьём в реактор вводится водяной пар. Отпарная секция расположена в центре реактора, в нижней его поло-

вине. Катализатор поступает на отпарку через прорези цилиндрического стакана, отделяющего собственно реактор от секции отпарки. по центральному трубопроводу опущенному в отпарную секцию, катализатор перемещается вверх потоком воздуха. Пройдя распределительную решётку, катализатор поступает в псевдоожиженный слой. Вокруг решетки размещён перфорированный распределитель воздуха кольцевой формы. Через распределитель нагнетается основная масса воздуха, необходимого для регенерации катализатора.

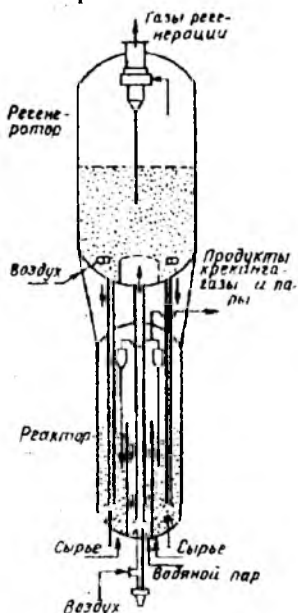


Рис.3.16. Схема конвертора Модели В крекинг – установки ортофлю

В последнее время для увеличения средней активности катализатора предложен метод контактирования фаз в "полусквозном" потоке. В отличие от кипящего слоя, где частицы катализатора совершают многократное движение в различных направлениях реакционной зоны, в полусквозном потоке они движутся в основном снизу вверх вместе с парами реагирующей смеси. Продукты реакция отделяются от катализатора в отдельном

аппарате большого объёма или в расширенной верхней части реактора. Способ контактирования частиц катализатора с парами сырья и газами в полусквозном потоке позволяет избежать проскока реагирующей смеси. Полусквозной поток уменьшает среднюю закоксованность катализатора (т.е. повышается его активность) и уменьшает вероятность вторичных превращений. Подобный реактор имеет общую высоту около 30 м. Однако для каталитического крекинга в полусквозном потоке желательно раздельное крекирование менее стойких и более стойких компонентов сырья, которое можно проводить в оптимальном режиме для каждого из этих компонентов. Благодаря очень простому устройству полусквозного реактора вполне возможно иметь два реактора, т.е. фактически иметь двухступенчатый каталитический крекинг.

4. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ И РАСЧЁТА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ТРАНСПОРТА И ОЧИСТКИ КАТАЛИЗАТОРА

Для обеспечения нормальной работы реактора необходимо проводить ряд вспомогательных операций. К таким операциям следует отнести транспорт катализатора и поддержание его заданных параметров. Ниже рассмотрены некоторые из вспомогательных устройств и их узлов, применяемых в реакторных установках с движущимся катализатором.

4.1. Транспорт катализатора сверху вниз.

В процессах нефтепереработки широко применяются различные сыпучие материалы (катализаторы, адсорбенты, теплоносители и т.д.). Сыпучий материал представляет собой в общем случае механическую смесь твёрдых частиц различной формы и крупности. Важным свойством сыпучего материала является подвижность его частиц. Это свойство используется для транспорта сыпучего материала. Обычно при транспорте сверху вниз сыпучий материал перемещается под действием силы тяжести частиц и подобно жидкости может перетекать по трубам. Скорость истечения сыпучих материалов из отверстий и трубопроводов является функцией диаметра отверстия и не зависит от высоты слоя сыпучего материала над отверстием. Для свободного течения гранулированного материала по трубам соотношение диаметров

трубы и наиболее крупных частиц должно быть не меньше 6.

Для расчёта истечения сыпучего материала из отверстий трубопроводов с достаточной для практических целей точностью можно пользоваться формулой Лукьянова

$$G_v = 0,344 \sqrt{r} (r^2 - 1,9dr + 1,66d^2) \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (4.1)$$

где G_v - расход сыпучего материала, $\text{м}^3/\text{ч}$;

r - радиус отверстия или трубы, см;

d - диаметр частицы, см;

0,344 - эмпирический коэффициент.

В контактных аппаратах (реакторах) нередко приходится направлять по трубам катализатор из аппарата с меньшим давлением в аппарат с более высоким давлением. В этом случае вес столба сыпучего материала должен преодолеть разность давлений между аппаратами. В противном случае сыпучий материал не будет высыпаться из трубы и зависнет в ней. Следовательно, при наличии разность давлений и высота катализаторопровода (стояка) зависят от перепада давления и от насыпной плотности материала. Для нормального движения материала по трубе должно соблюдаться неравенство

$$h\rho_n \cdot 9,81 > \Delta p, \quad (4.2)$$

где h - высота стояка; ρ_n - насыпная плотность; 9,81 - ускорение силы тяжести, Δp - разность давлений по концам стояка.

Учитывая изменение пористости материала (α , следовательно, и насыпной массы) при его движении и фильтрации газа через трубу, необходимая высота стояка оказывается больше и учитывается соответствующим эмпирическим коэффициентом k , т.е.

$$h \rho_n \cdot 9,81 = k \Delta p. \quad (4.3)$$

Рекомендуется принимать $k = 1,3$ для гранулированных материалов, $k = 1,9 \div 2$ - для порошкообразных и мелкозернистых материалов, истекающих в кипящий слой; $k = 3 \div 5$ для спускных стояков циклонов. Во избежание слеживания или зависания сыпучего материала в стояки вводится небольшое количество водяного пара или инертного газа.

4.2. Транспорт катализатора снизу вверх

Перемещение катализатора снизу вверх может осуществляться тремя принципиально различными способами: механическим, пневматическим и в плотном слое. Наиболее распространённый механический способ - подъём ковшовым элеватором. Однако механические подъёмники плохо работают в условиях высоких температур. В этих условиях происходит быстрый износ трущихся деталей вследствие трудности организации смазки и потери прочности материалом деталей. В отличие от механического транспорта пневматический позволяет транспортировать сыпучие материалы различного гранулометрического состава при достаточно высоких температурах (до 900 К и более). Этот вид транспорта основан на перемещении по трубопроводу материала во взвешенном состоянии в потоке воздуха, водяного пара или любого другого газа или паров.

Надёжный транспорт материала по трубам возможен в том случае, если скорость транспортирующего агента больше скорости витания наиболее крупных частиц. Скоростью витания называется скорость транспортирующего газа, при которой изолированная частица переходит во взвешенное состояние. Скорость витания находится из условий равенства подъёмной силы, действующей на изолированную частицу, весу этой частицы [5]

$$C \operatorname{Re}^2 = \frac{4}{3} Ar, \quad (4.4)$$

где $\operatorname{Re} = \frac{Vd}{\nu}$ - критерий Рейнольдса;

$$Ar = \frac{gd^3}{\nu^2} \cdot \frac{\rho_{\Gamma} - \rho_{\Gamma}}{\rho_{\Gamma}} - \text{критерий Архимеда};$$

ρ_{Γ} и ρ_{Γ} - соответственно плотность твердой частицы и газа;

g - ускорение силы тяжести;

ν - вязкость газа;

V - скорость газа;

d - диаметр частицы.

Для случая ламинарного обтекания ($\operatorname{Re} < 0,2$)

$$C = \frac{24}{Re}$$

подъёмная сила, действующая на частицу, может быть найдена из закона Стокса:

$$Re = \frac{Ar}{18}, \quad (4.5)$$

или

$$V = \frac{1}{18} \cdot \frac{gd^2}{\nu} \cdot \frac{\rho_f - \rho_f}{\rho_f}. \quad (4.6)$$

В переходной области для значений Re от 0,2 до 500 коэффициент лобового сопротивления

$$C = \frac{18,5}{Re^{0,6}}. \quad (4.7)$$

Скорость витания

$$V = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{gd(\rho_f - \rho_f)}{C \rho_f}}. \quad (4.8)$$

Для турбулентного режима ($Re > 500$) коэффициент лобового сопротивления постоянен ($C = 0,44$), а скорость витания

$$V = \sqrt{3,03 \frac{gd(\rho_f - \rho_f)}{\rho_f}}. \quad (4.9)$$

Приведённые уравнения для определения скорости справедливы для частиц сферической формы. Если форма частиц отличается от сферической, то скорость витания такой частицы меньше эквивалентной сферической, так как коэффициент лобового сопротивления больше. Поэтому определение скорости витания частиц неправильной формы по приведённым формулам даёт некоторый запас. Практически линейная скорость превышает скорость витания на 80-100 % и составляет для шарикового катализатора 25-27 м/с и пылевидного - 2-15 м/с. Разность между скоростью газа и скоростью частиц называют скоростью скольжения, а отношение скорости газа к скорости частиц - коэффициентом скольжения. Обычно коэффициент скольжения меняется в пределах от 1,3 до 3. Отношение массового расхода твёрдого материала к массовому или объёмному расходу

транспортирующего агента называется коэффициентом взвеси ;

$$g_G = \frac{G_I}{G_I} \quad \text{кг/кг}, \quad g_V = \frac{G_I}{G_{VT}} \quad \text{кг/м}^3$$

В результате скольжения частиц в пневмостволе, т.е. отставания скорости их движения от скорости транспортирующего агента, концентрация твердого материала в пневмостволе всегда больше коэффициента взвеси и равна коэффициенту взвеси, умноженному на коэффициент скольжения:

$$\rho_{ав} = g_v k_c \cdot \quad (4.10)$$

Значение коэффициента скольжения определяется экспериментально. Потеря напора в транспортном трубопроводе складывается из потери на трение транспортирующего агента о стенки пневмоствола, на преодоление силы тяжести взвеси, на трение транспортируемых частиц о стенки пневмоствола и на разгон транспортируемого материала:

$$\Delta p = \lambda \frac{h_{эав}}{D} \cdot \frac{V^2}{2} \rho_r + \rho_{ав} g h + \lambda_r \frac{h_{эав}}{D} \cdot \frac{V_I^2}{2} \rho_{ав} + \frac{4 G_I V_I}{\pi D^2}, \quad (4.11)$$

где λ - коэффициент гидравлического сопротивления газового потока, равный

$$\lambda = \frac{0,05}{\lg \frac{\text{Re}}{8}}, \quad (4.12)$$

$h_{эав}$ - эквивалентная высота (длина) трубопровода с учётом местных сопротивлений;

h - высота подъёма катализатора;

D - диаметр трубопровода;

V - линейная скорость транспортирующего газа;

g - ускорение силы тяжести;

λ_r — коэффициент трения твёрдого материала о стенку ($\lambda_r = 0,05$);

V_I - скорость движения транспортируемых частиц, равная

$$V_I = \frac{V}{k_c},$$

G_I - массовый расход твёрдого материала.

Из уравнения потери напора следует, что чем больше коэффициент взвеси и концентрация твёрдого материала в пневмостволе, тем больше требуется давление для пневмотранспорта. Однако повышение коэффициента взвеси имеет свои преимущества, так как при этом снижается расход транспортирующего агента, сокращается диаметр трубопровода и снижается линейная скорость газового потока. Кроме того, значительно уменьшается эрозия пневмоствола вследствие упорядочения движения частиц и снижения их линейной скорости. Снижение скорости транспортирующего агента при повышении концентрации твёрдых частиц в пневмостволе возможно вследствие снижения скорости витания. Иначе говоря, скорость витания частиц пневмовзвеси меньше скорости витания одиночной частицы, причём эта разница тем больше, чем больше концентрация твёрдых частиц. Поэтому расчёт пневмотранспорта по скорости витания одиночной частицы допустим только при низких концентрациях твёрдых частиц. Особенно широкое распространение получил транспорт катализатора в потоке высокой концентрации, применяемый для порошкообразного и микросферического материала. Он характеризуется коэффициентами взвеси от 100 до 300 кг/кг и более и линейными скоростями газового потока 2-4 м/с. Для транспорта в потоке низкой концентрации характерны значения коэффициента взвеси от 5 до 70 кг/кг и более высокие линейные скорости.

Типичные схемы пневмотранспорта приведены на рис. 4.1. Нижняя часть пневмоподъёмника шарикового катализатора (рис. 4.2), называемая дозером, служит для попадания катализатора в поток газа. Из дозера поток газа с катализатором поднимается по стояку, верхняя часть которого входит в бункер-сепаратор. Резкое увеличение поперечного сечения ведёт к выпадению частиц катализатора из потока. Из бункера-сепаратора транспортный агент выбрасывается в атмосферу, а катализатор направляется в бункер реактора. На рис. 4.3 показана схематическая конструкция стояка и устройства для захвата пылевидного или микросферического катализатора. Узел захвата в этом случае называется узлом смешения. На одном из узлов смешения (рис. 4.3, в) показана защита облицовка от абразивного износа, который особенно значителен в местах изменений направления потока взвеси.

Для транспортирования крупных гранул и шариков применяется пневмотранспорт сплошным слоем (рис. 4,1 в). Этот метод транспорта заключается в том, что катализатор поступает в переключающиеся шлюзовые питатели, находящиеся под давлением, откуда он выдавливается воздухом (или другим газом) в пневмоствол, причём частицы движутся сплошным слоем. Давление транспортирующего агента в зависимости от высоты транспортной трубы может достигать $0,5 \div 0,6$ МПа. Этот вид транспорта позволяет уменьшить износ катализатора по сравнению с обычными системами и снизить расход транспортирующего агента. Недостатком системы транспорта сплошным слоем является относительная сложность управления процессом (переключение затворов).

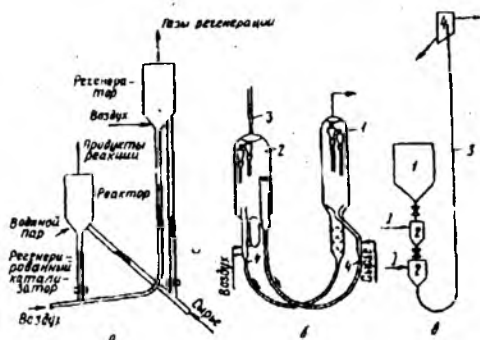


Рис.4.1. Схемы пневмотранспорта:

а – пневмотранспорт в потоке низкой концентрации; *б* – пневмотранспорт в потоке высокой концентрации;

1 - реактор, *2* - регенератор, *3* - дымовая труба,

4 - задвижка на катализаторопроводе;

в – пневмотранспорт сплошным слоем:

1 - аппарат, *2* - бункер, *3* - пневмоствол, *4* - разгрузитель.

Линия: *1* - транспортирующий агент.

Эффективность работы пневмотранспорта характеризуется удельной нагрузкой транспортной трубы, которая составляет: в потоке низкой концентрации - до $2000 \text{ т/м}^2 \text{ ч}$; в потоке высокой концентрации - до $8000 \text{ т/м}^2 \text{ ч}$, в сплошном слое - до $10\,000 \text{ т/м}^2 \text{ ч}$.

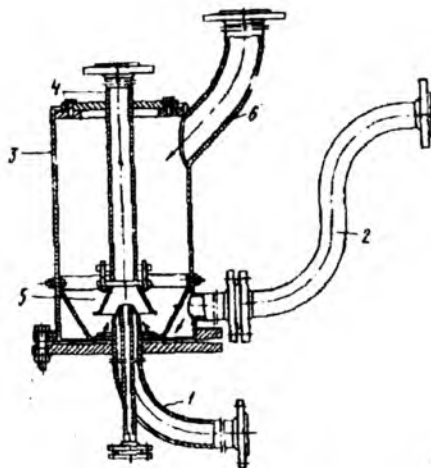


Рис.4.2. Конструкция дозера:

1 - штуцер для первичного газа; 2 - труба для вторично газа; 3 - корпус; 4 - транспортная труба; 5 - корпус; 6 - труба для катализатора

Для предохранения трубопроводов от абразивного износа внутренняя поверхность трубопроводов футеруется износостойчивыми материалами. С этой же целью используются конструктивные приёмы: внутри наклонных катализаторопроводов диаметром $30 \div 46$ см, соединяющих реакционные аппараты с транспортирующими устройствами, крепят невысокие вертикальные серпообразные перегородки.

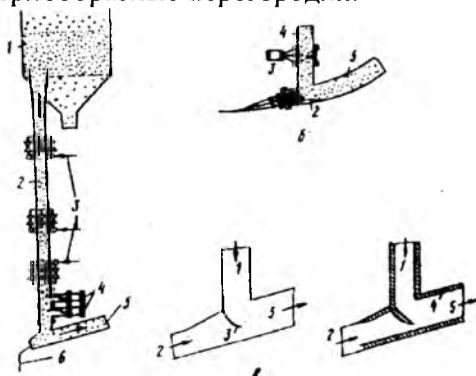


Рис.4.3. Конструкция стояка с двумя задвижками (а):

1 - плотная фаза катализатора; 2 - поток плотной фазы в стояке; 3 - ввод аэрирующего агента; 4 - задвижки; 5 - транспортная линия;

6 - ввод сырья.

Схемы узла для смешения катализатора с воздухом (6):

1 - поток катализатора; 2 - поток воздуха; 3 - козырёк;

4 - защитная облицовка.

Узел смешения сырья с регенерированным катализатором(6):

1 - ввод сырья через сопла; 2 - отражатель; 3 - задвижка; 4 - стояк;

5 - транспортная линия

Последние размещают внизу трубопровода перпендикулярно движению потока. Неподвижный наклонный слой частиц катализатора, заполняющих промежутки между перегородками, предохраняет от истирания нижний участок трубы, выполненный из углеродистой стали. На кромку перегородки наваривают твёрдый металл;

катализаторопроводы небольшого диаметра дополняют в местах, их поворота выступающими карманами. Диаметр кармана больше диаметра противолежащей линии. Находящийся в кармане слой катализатора защищает внутреннюю поверхность, стальной грубы в месте её поворота от прямого удара частицами катализатора;

патрубки для вывода из реактора продуктов реакции сильно изнашиваются под действием газопарового потока, несущего катализаторную пыль и крошку, облицовывают изнутри нержавеющей сталью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корсанов-Богатнов С.М. Химические реакторы как объект математического моделирования. -М.: Химия,1967-223 с.
2. Рейхефельд В.О., Еркова Д.Н. Оборудование производств ООС и СК.Л. -М.: Химия, 1974-438 с.
3. Бояринов А.И., Кафаров Б.В. Методы оптимизации в химической технологии. -М.:Химия,1975-564 с.
4. Справочник нефтехимика. В 2-х т. Под общей редакцией Огородникова С.К. Т.1 –Л.:Химия,1978-495 с.
5. Адельсон С.В. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии. -М.: Гостоптехиздат, 1963-310 с.
6. Бондаренко Б.И. Установки каталитического крекинга. -М.: Гостоптехиздат,1959-304 с.
7. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Л. :Химия, 1977-424 с.
8. Даниэль Ф., Олбертж Р. Физическая химия. М.:Мир, 1978, 645 с.
9. Кафаров В.В. Основы массопередачи. -М.:Высшая школа,1979. -439 с.
10. Кузнецов А.А., Кагерманов С.М., Судаков В.Н. Расчёты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. Л.: Химия,1974-342 с.
11. Основы конструирования и расчета технологического и природоохранного оборудования: Справочник в 3-т. -Калуга, Изд-во Бочкаревой, 2001.
12. Левинтер М.Е., Чак Р.О. Оборудование и основы проектирования нефтеперерабатывающих заводов: Учебное пособие для Вузов. -М.: Химия,1993.
13. www.Rambler.reaktor.ru

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные факторы, определяющие процесс в реакторе.....	3
1.1. Место реактора на нефтеперерабатывающем заводе	3
1.2. Процессы, происходящие в реакторе.....	4
1.3. Основные факторы, определяющие процесс в реак- ционной зоне.....	7
1.3.1. Факторы, определяющие процесс на микроуровне...	7
1.3.2. Факторы, определяющие процесс на макроуровне...	16
1.4. Основные элементы расчёта реакционной зоны.....	21
2. Конструктивные особенности нефтехимических реакторов..	28
2.1. Реакторы для проведения процессов в гомогенной газовой фазе.....	29
2.2. Реакторы для проведения процессов в гомогенной жидкой фазе	32
2.3. Реакторы для проведения процессов в системе газ-жидкость.....	33
2.4. Реакторы для проведения процессов в системе жидкость – жидкость.....	36
2.5. Реакторы для проведения процессов в системе жидкость – твердый катализатор.....	36
2.6. Реакторы для проведения процессов в системе газ- твёрдый катализатор.....	36
2.6.1. Реакторы без циркуляции катализатора.....	37
2.6.2. Реакторы с циркулирующим катализатором.....	41
3. Особенности конструкции и расчёта реакторов термокатали- тических процессов переработки нефтяных фракций	42
3.1. Реакторы риформинга.....	42
3.2. Реакторы каталитического крекинга.....	47
3.2.1. Реактор с циркулирующим шариковым катализатором.....	49
3.2.2. Регенератор с циркулирующим шариковым катализатором..	52
3.2.3. Реактор с циркуляцией пылевидного (или микросферического) катализатора.....	54
3.2.4. Регенератор с циркулирующим микросферическим катализатором.....	65
3.2.5. Конверторные установки.....	70
4. Особенности конструкции и расчёта оборудования для транспорта и очистки катализатора.....	73

4.1. Транспорт катализатора сверху вниз.....	73
4.2. Транспорт катализатора снизу вверх.....	75
Литература.....	82

Редактор Покачалова Н.С.

Подписано к печати 28.01.2007. Формат 60х84 1/16.
Объем 5,5 п.л. Тираж 50. Заказ № 209.

Отпечатано в типографии ТГТУ. г.Ташкент.

ул. Талыбаева 54 тел. 396-63-84