

# ×ÀÑÒÛ Ì ÐÎ ÖÃÑÇÛ ÕÈÌ È×ÃÑÊÎ É Ï ВÒÀВ Ì ÅÐÅÐÀÁÎ ÒÊÈ Í ÅÔÒВÍ Î ÃÎ ÑÛÐÛВ

---

## ÃËÀÃÀ Ì ÑÍ Î ÃÍ ÛÀ ÇÀÊÎ Í Î Ì ÅÐÍ Î ÑÒÈ XXIII Ì ÅÔÒÅÕÈÌ È×ÃÑÊÈÕ Ì ÐÎ ÖÃÑÑÎ Ã

---

ÊÐÀÒÊÀВ ÕÀÐÀÊÒÅÐÈÑÒÈÊÀ ÀÀÆÍ ÅÉØÈÕ  
ÕÈÌ È×ÃÑÊÈÕ Ì ÐÎ ÖÃÑÑÎ Ã Ì ÅÐÅÐÀÁÎ ÒÊÈ  
Í ÅÔÒВÍ Î ÃÎ ÑÛÐÛВ

В нефтеперерабатывающей промышленности для получения ряда важнейших нефтепродуктов и повышения их качества широко применяют химические процессы. Использование химических процессов обеспечивает более глубокую переработку нефти с получением светлых нефтепродуктов в количествах, превышающих их содержание в исходной нефти в 1,5–2 раза.

Химические процессы позволяют получать сырье для многих нефтехимических производств, в частности, непредельные углеводороды — этилен, пропилен, бутены, бутадиен, ароматические углеводороды — бензол, толуол, этилбензол, ксилолы, изопропилбензол и др. На базе такого сырья осуществляется производство пластмасс, синтетических каучуков, синтетических волокон, моющих средств и других ценных продуктов.

Использование ряда химических процессов позволяет повышать качество светлых нефтепродуктов и масел — обеспечивать обессеривание, повышение антидетонационных свойств и стабильности, снижение коксуемости, улучшение цвета и т.д.

Перечислим некоторые основные химические процессы, используемые при переработке нефти и получившие широкое распространение.

**Каталитический риформинг** бензиновых фракций, применяемый для получения высокооктановых бензинов, выделения товарных ароматических углеводородов (бензола, толуола, этилбензола, ксилолов) и производства технического водорода.

Процесс осуществляется с циркуляцией газа, содержащего 70–80 % (объемн.) водорода при температуре 450–530 °С и давлении 1,5–4,0 МПа, в присутствии различных катализаторов, главным образом, платинового.

При риформинге получают также газ с высоким содержанием водорода, используемый для гидроочистки при обессеривании нефтепродуктов.

**Каталитический крекинг** различных видов дистилятного и остаточного сырья с целью получения высокооктановых бензинов и газа с высокой концентрацией пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. Процесс протекает при температуре 420–550 °С и давлении 0,1–0,3 МПа в присутствии алюмосиликатных, цеолитсодержащих и других катализаторов.

**Изомеризация** нормальных углеводородов (пентан, бутан, бензиновая фракция) для получения изобутана, используемого для алкилирования или изопентана — сырья для получения синтетического каучука и высокооктановых компонентов бензина. Катализатором изомеризации служит хлористый алюминий. Процесс ведут при температуре 120–150 °С и давлении до 1 МПа.

**Гидроочистка** — для обессеривания нефтяных фракций, а также для насыщения водородом непредельных углеводородов, содержащихся в продуктах вторичной переработки. Этот процесс используется также для завершающей очистки масел и парафинов. Процесс осуществляется при температуре 300–420 °С и при давлении 3–4 МПа.

**Гидрокрекинг** высококипящих дистилятных фракций для получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов. Процесс осуществляется при температуре 370–420 °С и давлении 14–20 МПа.

Путем гидрокрекинга высокосернистых мазутов может быть обеспечено значительное снижение содержания серы в котельном топливе с целью уменьшения загрязнения воздушного бассейна двуокисью серы.

**Коксование** нефтяных остатков и высококипящих дистилятов вторичного происхождения, используемое для получения малозольного нефтяного кокса. Получаемые коксовые дистиляты вовлекаются в дальнейшую переработку для получения светлых нефтепродуктов. Коксование ведут при давлении 0,1–0,3 МПа и температуре 480–540 °С.

**Пиролиз** нефтяных дистилятов (бензин, керосин) или газа (этан, пропан) служит основным процессом производства важнейшего сырья нефтехимии — непредельных углеводородов (этилен, пропилен, бутадиен).

При пиролизе получают также ароматические углеводороды (бензол, толуол) и пироконденсат. Процесс осуществляется при давлении ниже 0,01 МПа и температуре 650–900 °С.

**Алкилирование изопарафиновых углеводородов** непредельными осуществляется с целью получения высокооктановых компонентов бензинов. В качестве непредельных углеводородов используют пропилен, бутилены, амилены, в качестве изопарафиновых углеводородов — изобутан или изопентан. Так, при алкилировании изобутана бутиленом получают изоктан.

Реакция алкилирования осуществляется при температуре от 0 до –10 °С, если в качестве катализатора используется серная кислота, или при 25–30 °С в присутствии катализатора — фтористоводородной кислоты.

**Алкилирование бензола** непредельными углеводородами (этилен, пропилен). Катализатором служит фосфорная или серная кислоты, хлористый алюминий, алюмосиликаты и др. Процесс протекает при температуре от 50 до 450 °С и давлении от 1 до 3 МПа в зависимости от конкретного

катализатора. Продукты алкилирования бензола используют для производства синтетического каучука и ряда химических продуктов.

**Дегидрирование** — процесс, сопровождающийся отщеплением водорода от молекул, предназначается для получения непредельных углеводородов из предельных, например бутилена из бутана, бутадиена из бутилена, изоамилена из изопентана, изопрена из изоамилена. Процесс протекает на хромоалюминиевых катализаторах при температуре 530–600 °С и давлении атмосферном или ниже атмосферного. В результате дегидрирования из этилбензола получают стирол, а из изопропилбензола — *а*-метилстирол.

**Полимеризация** — процесс получения высокомолекулярного вещества — полимера в результате взаимодействия низкомолекулярных веществ — мономеров. Этот процесс используется для получения пластмасс, синтетических каучуков, масел и других продуктов. Так, полимеризацией пропилена в присутствии катализатора — фосфорной кислоты получают тетрамер пропилена, используемый в производстве моющих средств.

Полимеризацией пропилена получают высококачественную пластмассу — полипропилен. Полимеризацией изобутилена получают твердый полиизобутилен (молекулярная масса около 200 000) или жидкий полиизобутилен (молекулярная масса около 10 000).

Из приведенной краткой характеристики важнейших химических процессов следует, что химические реакции, используемые в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, существенно различаются по режиму (давление от атмосферного до 200 МПа, температура от 100 до 700 °С) и используемым катализаторам. Подобное многообразие обуславливает необходимость использования различной аппаратуры и методов расчета, и поэтому в данной главе излагаются основные положения и понятия, относящиеся к реакционным аппаратам, наиболее распространенным при переработке нефтяного сырья.

## І ЊІ І ÂŨ ÊÊÀÑÑÊÔÊÊÀÖÊÊ ÔÊİ Ê×ĂÑÊÊÖ İ Đİ ŐĂÑŊİ Â Ê ĐĂĂÊŐİ Đİ Â

Аппарат, в котором осуществляется тот или иной химический процесс, называют *реакционным устройством* или *реактором*. В ряде случаев такой аппарат называют иначе, учитывая особенности химического процесса или его назначения; так, например, на установке каталитического крекинга аппарат, в котором осуществляется реакция окисления (горения) кокса, отложившегося на катализаторе, носит название *регенератора*, так как его назначение — восстановить активную способность катализатора, т.е. регенерировать его. Общепринятой классификации химических процессов и реакторов нет, поэтому отметим некоторые наиболее существенные ее признаки.

**Химические процессы** подразделяются на каталитические и некаталитические, гомогенные и гетерогенные, экзотермические и эндотермические.

**Каталитические реакции** осуществляются в присутствии тех или иных катализаторов, ускоряющих химическое превращение и позволяющих провести его в более легких условиях, например, при более низкой

температуре; способствующих протеканию реакции в желательном направлении, получению более высоких выходов основных целевых продуктов и сокращающих скорость протекания побочных реакций.

**Некаталитические реакции** протекают под воздействием высокой температуры; к ним относятся пиролиз жидкого и газообразного углеводородного сырья, коксование, термический крекинг и т.д.

**Гомогенные реакции** протекают в одной фазе, например только в газообразной.

**Гетерогенные реакции** характеризуются наличием двух или большего числа фаз. К гетерогенным относятся реакции, протекающие в паровой фазе на твердом катализаторе.

Всякая химическая реакция сопровождается тепловым эффектом. Реакция, протекающая с поглощением тепла, называется *эндотермической*, а с выделением тепла — *экзотермической*. При сложных химических превращениях могут одновременно протекать реакции, противоположные по тепловому эффекту, поэтому для технологического оформления процесса важна итоговая величина — общий тепловой эффект.

**Реакционные устройства** классифицируются по следующим признакам: по характеру действия — периодические и непрерывные; в зависимости от направлений потоков реагентов или катализаторов — прямоточные, противоточные и ступенчато-противоточные; в зависимости от гидродинамических особенностей — аппараты идеального вытеснения, идеального смешения и частичного смешения; по термодинамическим признакам — реакторы изотермические, адиабатические и политропические; по назначению — реакторы риформинга, каталитического крекинга, гидрокрекинга, регенераторы, коксовые камеры, реакционные змеевики печи пиролиза и т.д.

**В периодически действующих реакторах** исходное сырье и полученные продукты реакции соответственно загружаются и разгружаются периодически.

**В непрерывно действующих реакторах** исходное сырье — реагент или катализатор — поступают в аппарат и удаляются из него непрерывно. В непрерывно действующих реакторах потоки сырья и катализатора проходят через аппарат либо прямоточно, т.е. в одном и том же направлении, либо в противотоке.

**В ступенчато-противоточных реакторах** катализатор последовательно перемещается от одной ступени к другой в противотоке с исходным сырьем.

Для оценки эффективности реактора непрерывного действия важным показателем является характер направления движения частиц реагирующего сырья и катализатора.

**В аппаратах идеального вытеснения** частицы движутся в одном направлении без перемешивания, и поэтому продолжительность пребывания любых частиц в зоне реакции одинакова. Такой характер движения можно наблюдать в трубчатом реакторе, длина трубы которого значительно превышает ее диаметр, а скорость потока сравнительно высока.

**В аппаратах идеального смешения** поступающий поток практически мгновенно перемешивается, а образовавшаяся смесь состоит из частиц сырья и продуктов реакции, а также свежего и отработанного катализатора. Продолжительность пребывания различных частиц в проточных аппаратах идеального смешения неодинакова, для одних она превышает

среднее значение, для других не достигает его. Примером может служить аппарат с мешалкой непрерывного действия, реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора и др.

Для аппаратов, используемых в промышленных условиях, обычно характерен режим, занимающий промежуточное место между идеальным вытеснением и идеальным смешением, это *режим частичного перемешивания*.

В термодинамическом отношении работа реакторов может протекать в изотермических условиях, т.е. когда в любой части аппарата температура одинакова. Такие условия обеспечиваются в реакторах, работающих в режимах, близких к режиму идеального смешения. В зависимости от знака теплового эффекта реакции при изотермическом режиме обеспечивается равномерный подвод или отвод тепла.

Во многих случаях реакторы работают в адиабатических условиях, при которых химический процесс протекает без теплообмена с внешней средой. В этом случае при экзотермической реакции температура реагирующего потока повышается и на входе в аппарат она меньше, чем на выходе из него. При эндотермической реакции имеет место обратное явление.

Для предотвращения значительного изменения температуры в реакторе, которое может иметь место при повышенном тепловом эффекте реакции, обеспечивается теплообмен реактора с внешней средой, т.е. осуществляется *политропический* процесс.

В таких процессах теплообмен с внешней средой может осуществляться непрерывно (поверхность теплообмена размещается непосредственно в зоне реакции) или ступенчато (теплообменная поверхность размещается вне зоны реакции в специальных межсекционных устройствах).

К теплотехническим классификационным признакам, влияющим на конструктивное оформление реактора, относятся также типы теплоагентов, которые могут быть:

а) посторонними — осуществляющими теплообмен через поверхность (например, испаряющаяся вода в реакторе для гидрогенизации изооктена);

б) теплоагентами смешения, которыми являются компоненты исходной реагирующей сырьевой смеси, используемые также для отвода или подвода тепла (например, холодный водород, подаваемый в различные части реактора гидрогенизации);

в) твердыми, не участвующими в процессе, или катализаторами (например, катализаторы каталитического крекинга, кокс процессов непрерывного коксования).

## 0ÄĬ ĖĬ ÄĬ É ŸÔÔÄĖÒ ŐĖĬ Ė×ÄŇĖĬ É ÐÄÄĖÖĖĖ

Химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. В соответствии с первым законом термодинамики тепловой эффект химической реакции  $Q$  при постоянном давлении равен изменению внутренней энергии системы  $\Delta U$  и работы  $A$ , совершаемой системой при изменении ее объема (расширение или сжатие) в результате химической реакции:

$$Q = \Delta U + A.$$

Если химическая реакция протекает при постоянном давлении без изменения объема, то работа  $A = 0$  и

$$Q = \Delta U.$$

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме, численно равный изменению внутренней энергии системы, принято называть *теплотой реакции*.

Тепловой эффект реакции зависит от агрегатного состояния исходных и конечных продуктов реакции, а также от температуры. Если в результате химической реакции изменяется агрегатное состояние, то в значение теплового эффекта реакции входит значение теплоты фазового перехода (теплоты испарения или конденсации, плавления или затвердевания).

В справочной литературе тепловой эффект реакции обычно относят к стандартным условиям. Тепловой эффект химической реакции рассчитывают на единицу образующихся продуктов реакции, а иногда это значение относят к единице количества исходного или превращенного сырья.

Тепловой эффект химической реакции может быть найден экспериментально либо вычислен в соответствии с законом Гесса.

*Закон Гесса*, являющийся следствием первого начала термодинамики, формулируется следующим образом. Тепловой эффект химической реакции простых веществ зависит от исходного и конечного состояний системы и не зависит от пути, по которому протекает реакция.

Тепловой эффект химической реакции может быть вычислен по закону Гесса как разность сумм теплот образования из элементов продуктов реакции и исходных веществ:

$$Q = \Delta H = \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{пр}} - \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}} \quad (\text{XXIII.1})$$

или как разность сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции:

$$Q = \Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{пр}}. \quad (\text{XXIII.2})$$

При расчетах по уравнениям (XXIII.1) и (XXIII.2) теплоты образования и сгорания для стандартного состояния могут быть найдены в справочной литературе.

Значение теплового эффекта реакции химических процессов, используемых в нефтяной промышленности, колеблется в широких пределах, например, для эндотермического процесса пиролиза бензина она составляет от 1400 до 2000 кДж/кг, считая на превращенное сырье, а для экзотермического выжига кокса с катализатора крекинга — от 28 000 до 32 000 кДж/кг.

Как уже отмечено ранее, некоторые процессы представляют собой сочетание химических реакций, имеющих разные знаки теплового эффекта, и поэтому конечный тепловой эффект зависит от глубины процесса. В качестве примера на рис. XXIII-1 приведены данные по значению теплового эффекта  $Q$  реакции каталитического крекинга в зависимости от глубины превращения  $x$  для фракции дизельного топлива. Из графика

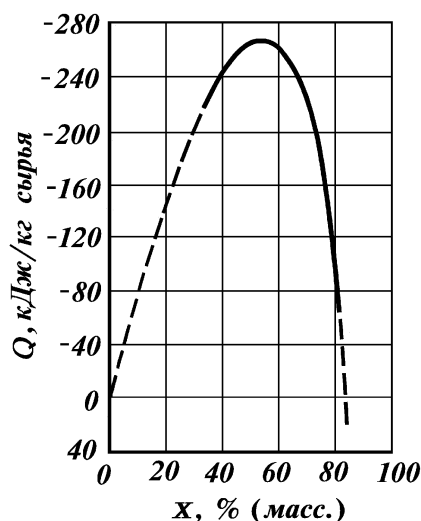


Рис. XXIII-1. Зависимость теплового эффекта реакции каталитического крекинга легкого сырья от глубины превращения

следует, что теплота реакции первоначально с возрастанием глубины превращения сырья увеличивается, а затем уменьшается; максимальное значение теплоты реакции соответствует глубине превращения сырья 55 %.

Важной характеристикой химического процесса является степень превращения (конверсии) исходного сырья, под которой понимают относительное количество исходного сырья, прореагировавшего в данной реакции, измеренное в долях единицы или процентах. Так, если степень превращения равна  $x$ , то количество непрореагировавшего сырья составит  $1 - x$ , или  $100 - x$ .

Для осуществления любой химической реакции с заданной степенью превращения необходимо, чтобы в течение определенного времени участвующие в реакции вещества находились в реакторе при определенных температуре и давлении. Чем выше скорость химической реакции, тем меньше время, необходимое для ее осуществления, и тем меньше будет объем реактора.

Под скоростью реакции подразумевают количество вновь образующихся продуктов в единицу времени.

Для простейшей мономолекулярной гомогенной реакции скорость реакции определяется уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = K(1 - x),$$

где  $K$  — коэффициент пропорциональности, носящий название константы скорости реакции.

Из этого уравнения после интегрирования имеем

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x}.$$

Решив данное уравнение относительно продолжительности реакции  $\tau$ , получим

$$\tau = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-x}.$$

Для реакций других типов константы скорости реакций или время реагирования определяются другими, более сложными уравнениями или кинетическими кривыми.

Если известна продолжительность реакции  $\tau$ , необходимая для осуществления данного химического процесса с заданной степенью превращения, то требуемый объем реакционного пространства

$$V_p = V\tau/\varepsilon,$$

где  $V$  — объем реагирующих веществ при температуре и давлении реакции, м<sup>3</sup>/с;  $\tau$  — продолжительность реакции, с;  $\varepsilon$  — доля свободного объема реакционного пространства (для некаталитических процессов  $\varepsilon = 1$ ).

Использование этого простого уравнения во многих случаях затруднительно. Для многих нефтехимических реакций не представляется возможным определить продолжительность реакции, и, кроме того, существенные затруднения представляет определение объема реагирующих веществ  $V$ . Многие реакции протекают со значительным изменением объема вследствие образования продуктов реакции, объем которых существенно отличается от объема исходных продуктов, поэтому для определения объема реагирующих веществ необходимо располагать зависимостью количества образующихся веществ от длительности реакции.

Многие реакции протекают при высоких температурах и давлениях, поэтому осложняется определение объема газообразных и парообразных продуктов реакции, так как в этих условиях наблюдаются значительные отклонения от законов идеальных газов.

Учитывая отмеченное, при расчете объема реакционных аппаратов используют экспериментально найденное значение объемной или массовой скорости. Объемная скорость  $n_v$  есть производительность единицы реакционного объема, измеряемая для жидкого сырья как объем холодного сырья, подаваемого в 1 ч на единицу объема реакционной зоны. Эта величина выражается в м<sup>3</sup>/(м<sup>3</sup>·ч) или ч<sup>-1</sup>. При газообразном сырье объемная скорость выражается в кубометрах исходного газа при нормальных условиях.

Массовая скорость  $n_g$  равна массе сырья, поступающего в 1 ч на единицу массы катализатора или теплоносителя, находящегося в зоне реакции. Единица измерения этой величины кг/(кг·ч) или ч<sup>-1</sup>.

Отметим, что величина, обратная объемной ( $1/n_v$ ) или массовой скорости ( $1/n_g$ ), пропорциональна длительности реакции и называется *фиктивным временем реакции*  $\tau_f$ . Так, если при неизменных прочих условиях объемная или массовая скорость увеличена в 2 раза, то продолжительность реакции уменьшается также в 2 раза, хотя абсолютное значение длительности реакции в обоих случаях остается неизвестным.

С использованием объемной или массовой скорости объем реакционной зоны определяется по следующим уравнениям:

$$V_p = V_c/n_v = V_c\tau_f;$$

$$V_p = G_c/n_g\rho_n = G_c\tau_f/\rho_n, \quad (\text{XXIII.3})$$

где  $V_c$  — объем исходного сырья, м<sup>3</sup>/ч;  $G_c$  — масса исходного сырья, кг/ч;  $\rho_n$  — плотность слоя катализатора (теплоносителя) в реакторе, кг/м<sup>3</sup>.

Как отмечалось ранее, для сложных химических процессов, отличающихся образованием ряда продуктов реакции, зависимость степени превращения и выходов продуктов реакции для данного сырья  $x$ , катализатора и температуры процесса от длительности реагирования представляют в виде кинетических кривых.



В качестве примера на рис. XXIII-2 приведены кинетические кривые для каталитического газойля при конкретных условиях в зависимости от фиктивной длительности реагирования  $\tau_{\phi} = 1/n_g$ .

В общем случае зависимость константы скорости химической реакции от температуры выражает уравнение Аррениуса:

$$\lg K = -\frac{E}{RT} + \ln C, \quad (\text{XXIII.4})$$

где  $C$  — постоянная интегрирования;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура процесса;  $K$ ;  $E$  — энергия активации.

Энергией активации называют избыток энергии реагирующих молекул над средним значением энергии всех молекул реагирующей системы при данной температуре. Значение энергии активации определяется из уравнения (XXIII.4) на основании экспериментально найденной константы скорости реакции при двух температурах.

Чем выше энергия активации, тем меньше скорость химической реакции. При осуществлении химической реакции в присутствии положительного катализатора энергия активации снижается, поэтому скорость реакции увеличивается. Этим и объясняется возможность понижения температуры процесса при осуществлении реакции в присутствии катализатора.

Для ряда нефтехимических процессов значение энергии активации лежит в пределах 60–270 кДж/моль.

Учитывая, что при повышении температуры скорость реакции возрастает, время, необходимое для осуществления реакции, соответственно сокращается. Так, если при температурах  $t_1$  и  $t_2$  константы скорости реакции равны  $K_1$  и  $K_2$ , то продолжительность реакции  $\tau_1$  и  $\tau_2$  при этих температурах обратно пропорциональна константам скорости реакции, т.е.

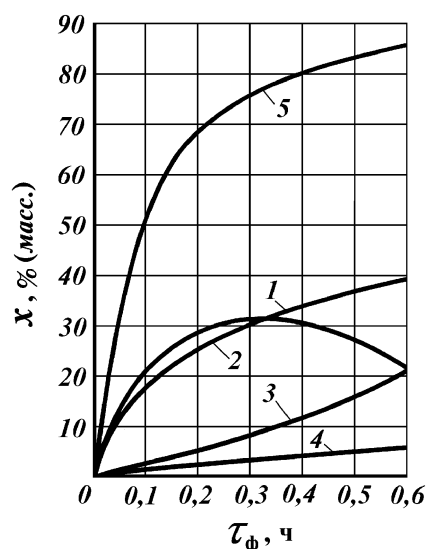


Рис. XXIII-2. Кинетические кривые ступенчато-противоточного каталитического крекинга вакуумного газойля при 475 °С:  
1 — бензин; 2 — легкий газойль; 3 — газ; 4 — кокс; 5 — глубина превращения

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры характеризуется также температурным коэффициентом скорости реакции  $K_t$  или температурным градиентом скорости реакции  $\Delta t$ . Температурный коэффициент  $K_t$  есть отношение констант скорости реакции при двух температурах, отличающихся на 10 °С, т.е. это величина, показывающая, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на 10 °С. Температурным градиентом скорости реакции  $\Delta t$  называют изменение температуры, необходимое для увеличения скорости реакции в 2 раза.

С использованием температурного коэффициента скорости реакции  $K_t$  или температурного градиента  $\Delta t$  взаимосвязь между константами скорости реакции или продолжительностью реагирования при температурах  $t_1$  и  $t_2$  выражается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} K_2 &= K_1 K_t^{0,1(t_2-t_1)}, \\ \tau_2 &= \tau_1 K_t^{-0,1(t_2-t_1)}, \\ \tau_2 &= \tau_1 2^{-\frac{t_2-t_1}{\Delta t}}. \end{aligned} \quad (\text{XXIII.5})$$

Взаимосвязь между температурным коэффициентом скорости реакции  $K_t$  и температурным градиентом  $\Delta t$ , соответствующим удвоению скорости реакции, определяется выражением:

$$K_t = 2^{\frac{10}{\Delta t}},$$

где  $K_t$  — среднее значение температурного коэффициента скорости реакции в интервале температур  $t_1$  и  $t_2$ ;  $\Delta t$  — температурный градиент;  $K_1$ ,  $K_2$  — константы скорости реакции при температурах  $t_1$  и  $t_2$ ;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — продолжительности реагирования соответственно при этих температурах.

Уравнение (XXIII.5) применимо также и для расчета фиктивной длительности реагирования  $\tau_{\phi}$ , т.е.

$$\tau_{\phi 2} = \tau_{\phi 1} K_t^{-0,1(t_2-t_1)}.$$

Приведенные уравнения позволяют вычислить продолжительность реакции при температуре  $t_2$ , если известно это значение продолжительности реакции при температуре  $t_1$ .

Взаимосвязь между значениями массовых или объемных скоростей при изменении температуры также можно вычислить с использованием коэффициента скорости реакции по уравнениям

$$\begin{aligned} n_{g2} &= n_{g1} K_t^{0,1(t_2-t_1)}, \\ n_{v2} &= n_{v1} K_t^{0,1(t_2-t_1)}. \end{aligned}$$

Приведенные уравнения справедливы для изотермического процесса; при адиабатических или политропических процессах продолжительность

реагирования или массовую (объемную) скорость можно рассчитывать по приведенным выше уравнениям, если температуры  $t_1$  и  $t_2$  соответствуют температурам  $t_s$ , эквивалентным средней скорости процесса. Для неизотермического процесса температурой  $t_s$ , эквивалентной средней скорости, является температура, при которой достигается та же скорость процесса, что и в изотермических условиях проведения процесса.

Температура, эквивалентная средней скорости адиабатического процесса,

$$t_{\text{э.а}} = t_1 + \frac{10}{\ln K_t} \ln \frac{0,1(t_2 - t_1) \ln K_t}{1 - K_t^{-0,1(t_2 - t_1)}}.$$

Температура, эквивалентная средней скорости политропического процесса,

$$t_{\text{э.п}} = t_1 + \frac{10}{\ln K_t} \ln \frac{K_t^{-0,1(t_2 - t_1)} 0,1 - 1}{(t_2 - t_1) \ln K_t}.$$

*Гетерогенная каталитическая реакция* осуществляется в присутствии твердых пористых катализаторов и протекает в несколько стадий: стадии внешней диффузии реагирующих молекул из среды к частице катализатора; внутренней диффузии через поры к поверхности катализатора; адсорбции молекул поверхностью; химической реакции между адсорбированными молекулами; десорбции образующихся продуктов реакции; их диффузии в обратном направлении.

Скорость всего процесса в целом зависит от наиболее медленной стадии реакции, которая и является определяющей. Если определяющей стадией является сам акт химического взаимодействия между реагирующими молекулами, а процесс отвода и подвода компонентов практически не влияет на ее скорость, то такую реакцию называют протекающей в кинетической области. Если определяющей стадией является скорость подвода реагирующих веществ, то реакцию называют протекающей в диффузионной области. Если же скорости как самой реакции, так и процессов диффузии соизмеримы, то скорость всего процесса является функцией кинетических и диффузионных явлений и процесс протекает в переходной области.

Для реакции, протекающей в кинетической области, повышение температуры позволяет значительно увеличить скорость реакции, тогда как для реакции, протекающей в диффузионной области, изменение температуры незначительно влияет на скорость процесса, так как скорость диффузии незначительно изменяется с изменением температуры реакции.

Увеличения скорости реакции, протекающей в диффузионной области, можно достигнуть путем уменьшения гранул катализатора, увеличения размеров поровых каналов катализатора, интенсивным перемешиванием или повышением скорости потока, т.е. осуществлением таких мероприятий, которые способствуют увеличению скорости внутренней и внешней диффузии.

# При осуществлении химического процесса степень превращения исходного сырья можно регулировать следующими способами:

При осуществлении химического процесса степень превращения исходного сырья можно регулировать следующими способами:

- 1) изменением температуры и давления, влияющих на константу равновесия химической реакции;
- 2) изменением продолжительности реакции;
- 3) подбором соответствующего катализатора;
- 4) ведением процесса с рециркуляцией, при которой за однократный пропуск сырья через реакционную зону обеспечивается допустимая степень превращения.

Принципиальная схема процесса с рециркуляцией сырья показана на рис. XXIII-3. Продукты реакции вместе с непрореагировавшим сырьем выводятся из реакционной зоны, а после их разделения непрореагировавшее сырье возвращается в реакционную зону. В процессе с рециркуляцией допустимая степень превращения соответствует умеренному выходу побочных продуктов реакции (например, кокс при каталитическом крекинге).

Осуществление процесса с рециркуляцией непрореагировавшего сырья позволяет повысить конечный выход целевых продуктов реакции на исходное сырье, но оно связано с дополнительным расходом энергии на отделение продуктов реакции от непрореагировавшего сырья, а также обычно требует или увеличения размеров реактора, или сокращения производительности действующей установки по исходному сырью;

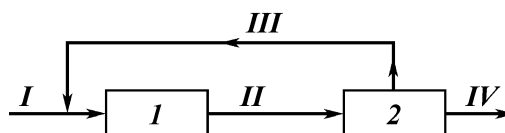
5) изменением концентрации тех или иных компонентов исходного сырья. Так, при алкилировании изобутана или бензола непредельными углеводородами значительное повышение концентрации изобутана (бензола) позволяет осуществить реакцию алкилирования практически полностью, подавляя при этом реакцию полимеризации непредельных углеводородов, которая может одновременно протекать в этих условиях; для реакции алкилирования на 1 моль непредельного углеводорода берется 5—20 молей изобутана или бензола, хотя в реакцию вступает только 1 моль этого компонента. Большой избыток одного из компонентов исходного сырья, целесообразный с точки зрения повышения выхода целевого продукта, связан с необходимостью значительного расхода энергии на его выделение. В этой связи оправданным является ступенчатое осуществление процесса.

Сущность такого процесса и его преимущества поясним на примере трехступенчатого алкилирования изобутана бутиленами.

В этом упрощенном примере для каждой ступени реакции приняты следующие усло-

**Рис. XXIII-3. Блок-схема процесса с рециркуляцией непрореагировавшего сырья:**

1 — реактор; 2 — аппаратура для разделения. Поток: I — исходное сырье; II — смесь продуктов реакции с непрореагировавшим сырьем; III — рециркулирующий поток непрореагировавшего сырья; IV — продукты реакции



вия: соотношение числа молей изобутана к бутиленам 10:1; расход изобутана при образовании алкилата 1 моль на 1 моль бутилена, выход алкилата 1 моль на 1 моль бутилена. Блок-схема потоков для этого примера приведена на рис. XXIII-4. Цифры на линиях потоков соответствуют числам молей.

Согласно этой схеме на первую ступень алкилирования поступает 10 молей изобутана и 1 моль бутиленов, а в результате реакции образуется 1 моль алкилата и остается 9 молей непрореагировавшего изобутана, поэтому для сохранения соотношения изобутан – бутилены, равного 10:1, на вторую ступень подается 0,9 молей бутиленов.

На этой ступени образуется 0,9 молей алкилата, а общее количество алкилата, отходящего со второй ступени, равно 1,9. Аналогичные условия осуществлены и на третьей ступени.

Для наглядности на приведенной схеме потоки алкилата и изобутана условно представлены раздельно; в действительности эти потоки образуют раствор.

Из приведенных на схеме данных следует, что, обеспечивая на каждой ступени требуемое соотношение изобутана к бутиленам 10 : 1 при трех ступенях, в целом по установке получим, что общее число молей бутиленов, вовлеченных в реакцию, составит

$$1 + 0,9 + 0,8 = 2,7,$$

а соотношение изобутан-бутилены

$$10 : 2,7 = 3,7.$$

При расчете реакционных устройств материальный баланс процесса может быть составлен, если известны уравнения протекающих химических реакций и могут быть обоснованно приняты коэффициенты избытка участвующих в реакции компонентов (реагентов).

Так, например, материальный баланс регенератора установки каталитического крекинга составляется на основе данных по количеству и составу выжигаемого с катализатора кокса, учитывая, что известны реакции горения составных частей кокса (углерод, водород, сера) и коэффициент избытка воздуха. Однако в большинстве случаев при химической переработке нефтяного сырья происходят сложные химические превращения и поэтому материальные балансы надежно могут быть составлены только на основе экспериментальных данных, полученных на промышленных или опытных установках.

Как уже отмечалось ранее, результаты подобных экспериментальных данных применительно к данному сырью и катализатору могут быть представлены в виде кинетических кривых (см. рис. XXIII-2) или эмпирических уравнений.

На основе обобщения данных о работе промышленных установок для некоторых химических процессов переработки нефтяного сырья были

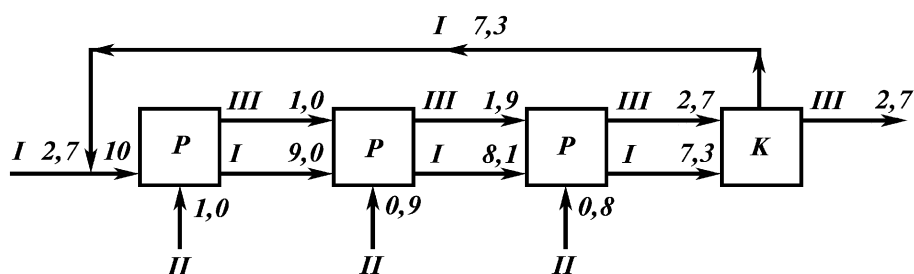


Рис. XXIII-4. Блок-схема потоков для примера трехступенчатого алкилирования изобутана бутиленами:

$P$  — реакционная зона;  $K$  — колонна для отделения изобутана от алкилата. Потоки:  $I$  — изобутан;  $II$  — бутилены;  $III$  — алкилат; цифры на потоках соответствуют числам молей

предложены эмпирические уравнения, позволяющие приближенно определять выходы основных продуктов реакции.

Так, для процесса термического крекинга нефтяного сырья С. Н. Обрядчиков и другие авторы предложили уравнения, позволяющие определять выходы бензина и газа в зависимости от плотности исходного сырья и получаемого крекинг-остатка. Подобные уравнения имеются для расчета процесса коксования нефтяного сырья. Для каталитического крекинга дистилятного сырья на алюмосиликатном катализаторе Б. И. Бондаренко предложил эмпирические зависимости, позволяющие в первом приближении определять выходы сухого газа, бутан-бутиленовой фракции, автомобильного бензина и кокса, в зависимости от степени превращения.