

**Казанский Федеральный Университет**  
**Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов**  
**Kazan Federal University,**  
**Department of high-viscosity oils and natural bitumen**

**Анализ процесса изомеризация лёгких бензиновых фракций**  
**Analysis of the process of isomerization of light gasoline fractions**

Алфаяд Ассим Гани Хашим, Alfayyadh Assim Gheni Hashim <sup>b</sup>

Валиев Динар Зиннурович, Valiev Dinar Zinnurovich <sup>a</sup>

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich <sup>a</sup>

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich <sup>a</sup>

магистрант группы 03-018 <sup>b</sup>

старший преподаватель <sup>a</sup>

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов,  
Член Экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная» <sup>a</sup>  
доктор технических наук, профессор кафедры высоковязких нефтей и природных битумов <sup>a</sup>

Казань, Россия

E-mail: [assemalfayad@gmail.com](mailto:assemalfayad@gmail.com)

**Аннотация:** В статье представлен результат математического расчета параметров процесса изомеризации, таких, как материальный баланс, тепловой баланс, расчет реакторного блока и гидравлический расчет реактора. В работе приведен теоретический анализ и сравнение данных, полученных на промышленных установках процесса изомеризации. С помощью введенных математических расчетов изомеризации можно сравнить эффективность работы различных установок изомеризации и выбрать более подходящий вариант оптимизации процесса для данного сырья. В статье приведены примеры расчетов для схемы процесса изомеризации с производством 13888 кг/ч.

**Abstract:** The article presents the result of mathematical calculation of the parameters of the isomerization process, such as material balance, heat balance, calculation of the reactor block and hydraulic calculation of the reactor. The paper presents a theoretical analysis and comparison of data obtained at industrial installations of the isomerization process. With the help of the introduced mathematical calculations of isomerization, it is possible to compare the efficiency of the operation of various isomerization units and choose a more suitable option for

optimizing the process for a given feedstock. The article provides examples of calculations for the scheme of the isomerization process with a production of 13888 kg / h.

**Keywords:** Key words in the work: catalyst activity, catalyst, reforming, isomerization, hydroisomerization, octane number, computer simulation system, commercial gasoline.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость улучшения качества автомобильных бензинов в России связана с ростом потребления высокооктановых бензинов и повышением экологических требований к ним. Вступление России в ВТО определяет необходимость введения соответствующих (европейских) стандартов на качество автомобильных топлив, модернизации НПЗ и использования конкурентоспособных катализаторов и технологий переработки нефтяных фракций.

Согласно принятому Правительством Российской Федерации Техническому регламенту «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» от 27 февраля 2008 года к товарным бензинам ужесточаются требования по содержанию серы, бензолу, ароматическим и олефиновым углеводородам [1].

Процесс изомеризации парафиновых углеводородов предназначен для повышения октанового числа пентан-гексановых фракций бензинов, выкипающих до 70°C, и получения индивидуальных парафиновых углеводородов - изобутана и изопентана - из *n*-бутана и *n*-пентана с целью увеличения ресурсов сырья при синтезе изопренового каучука, для процесса алкилирования и получения изобутилена при синтезе метил-трет-бутилового эфира. Изопентаны и изогексаны используются как компоненты автомобильного бензина [2].

Возможность изомеризации парафиновых углеводородов на хлориде алюминия была впервые обнаружена в 1933 г. К. Ненитцеску и А. Драганом. В 1935 г. Б.Л. Молдавский открыл возможность промотирования реакции изомеризации хлористым водородом, что предопределило практическое

применение этой реакции. Ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из *n*-бутана на хлористом алюминии при мягком температурном режиме (90-120 °С). Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали изооктан.

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука [10]. Высокая эффективность процессов изомеризации заключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти – фракции н.к.-62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *n*-пентан и *n*-гексан. Это сырье (а также фракции C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub>, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов.

Нормальный пентан, который характеризуется октановым числом 62 (ИОЧ), превращается в изопентан, ИОЧ которого 92. В случае гексана изменение ИОЧ в результате изомеризации еще более значительно от 25 до, примерно, 75. Стандартная смесь, содержащая нормальные и изо-пентаны, и гексаны, облагораживается в этом процессе (ИОЧ меняется от 73 до 91) [3].

Процессы изомеризации парафиновых углеводородов играют значительную роль в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Наличие установки изомеризации на НПЗ позволяет увеличить долю высокооктановых бензинов с 60 до 86%. Лёгкий изомеризат, с экологической точки зрения, гораздо менее вреден, чем ароматика и различного рода присадки, повышающие детонационную стойкость. Также наличие лёгких фракций в автобензинах определяет стабильную работу двигателей внутреннего сгорания на стадии пуска, особенно при пониженных температурах в зимних условиях эксплуатации.

Высокая детонационная стойкость и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C<sub>5</sub> и C<sub>6</sub> обуславливают их исключительную

ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

В настоящее время в России и за рубежом работает более 100 установок изомеризации парафиновых углеводородов с использованием различных бифункциональных катализаторов. В последние годы изомеризация легких бензиновых фракций становится, по существу, стратегическим «бензиновым» процессом, обеспечивающим октановые характеристики суммарного бензинового фонда [3].

Ввод в эксплуатацию установки изомеризации одновременно решает следующие задачи:

- снижение доли автомобильного бензина с низким октановым числом в «бензиновом пуле» с 41,7 до 9,8% масс.;
- снижение содержания бензола в тяжелом риформате до 1 % масс.;
- производство стабильного изомеризата с ОЧ=86 пунктов и использование его в качестве компонента автомобильных бензинов с улучшенными характеристиками;
- организация производства экологически чистых автобензинов по нормам Евро-4 и Евро-5 в объеме 90,2 % масс. [4].

Целью работы является эффективность применения процесса изомеризации для получения высокооктановых изокомпонентов автобензинов.

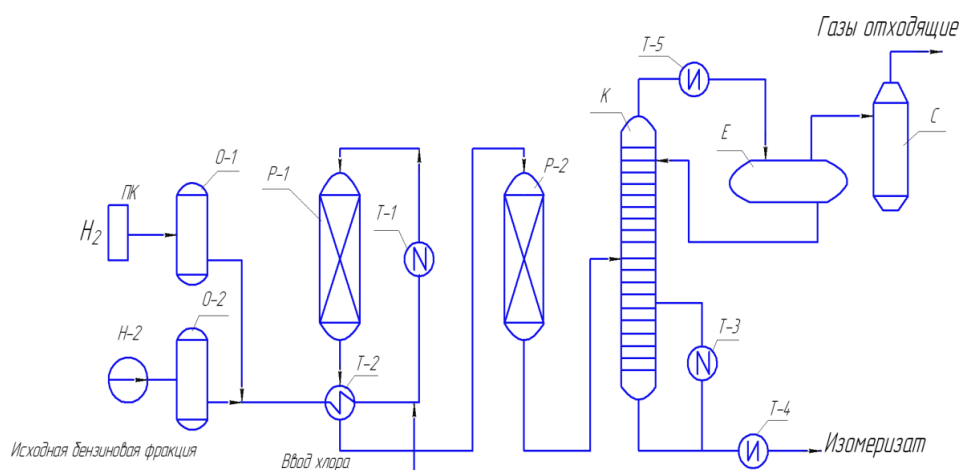
Задачи:

1. Провести анализ и сравнить данные, полученные на промышленных установках процесса изомеризации;
2. Рассчитать материальный баланс процесса изомеризации;
3. Рассчитать тепловой баланс процесса изомеризации;
4. Провести расчет реакторного блока;
5. Провести гидравлический расчет реактора.

Изомеризация пентана и гексана происходит в реакторах с неподвижным слоем в присутствии водорода, добавленного для минимизации отложений углерода на катализаторе. Чтобы удалить

потенциальные загрязнения катализатора, исходный и пополняющий газ проходят стадии предварительной обработки, такие как соответствующая гидроочистка и осушители с использованием молекулярных сит [2]. Схема процесса изомеризации представлена на рис.1.

Исходная светлая фракция и водород предварительно проходят стадию осушки в аппаратах (0-1 и 0-2) затем смешиваются, к полученной смеси вводится хлор, полученная фракция проходит через теплообменный аппарат (Т- 1), после в реактор (Р-1), где происходит изомеризация светлой фракции далее изомеризат выводится из аппарата и проходит через теплообменный аппарат (Т-2) и направляется на 2 стадию изомеризации в реактор (Р-2), где происходит завершение процесса изомеризации.



**Рис. 1. Технологическая схема процесса изомеризации [3].**

Изомеризат из аппарата направляется на стабилизацию в колонну (К) сверху которой удаляются легкие вещества, которые конденсируются в теплообменном аппарате (Т-5) и перетекают в сепарационный аппарат (Е), где разделяются углеводороды, часть которых возвращается в колонну стабилизации (К) в виде флегмы, все остальные вещества попадают в скруббер (С) на нейтрализацию. Товарный изомеризат выводится снизу колонны и охлаждается в теплообменном аппарате (Т-4) и направляется на объединение с легкими фракциями изомеризат с октановым числом 88 [1, 4].

## 2. Материалы и методы исследования

Работа выполнена в соответствии со стандартными методами теоретических, а также со стандартными и разработанными методиками проведения расчетов процесса изомеризаций. Обработка данных проводилась с помощью методов математической статистики использованием компьютерных программ MathCAD и Excel.

## 3. Термодинамика.

Изомеризация легких парафинов — это слегка экзотермическая реакция. Таким образом, выходу изоалканов термодинамически способствует низкая температура реакции. С другой стороны, согласно закону Аррениуса, повышение температуры всегда соответствует увеличению скорости реакции, более высокая температура улучшает активность катализатора [2]. Необходимо найти компромисс между активностью катализатора и термодинамическим равновесием или селективностью (рис. 2). Состав продуктов может быть близким к химическому равновесию в случае очень большого времени пребывания и низких скоростей потока. На практике на производственном предприятии это невозможно реализовать. Но есть некоторые оптимальные температуры для каждого типа катализатора, когда конверсия близка к термодинамически возможной (таблица 2).

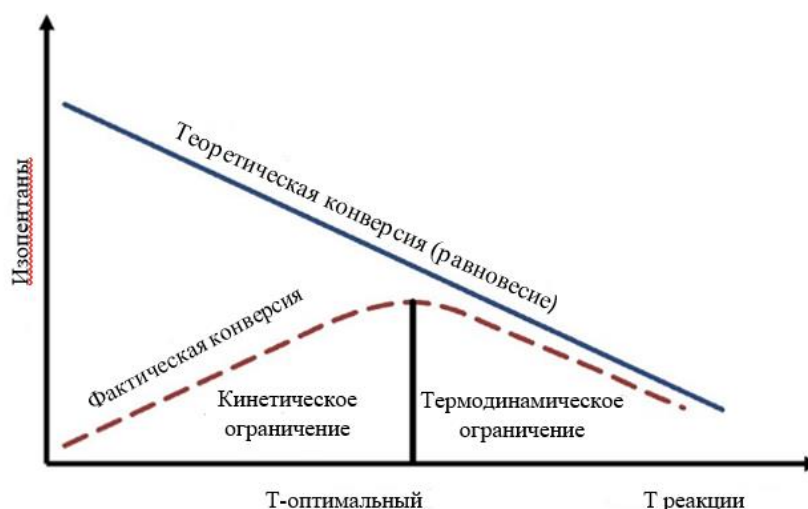


Рис. 2. Зависимость конверсии n-парафинов от температуры реакции.

Катализаторы, которые в настоящее время используются в промышленном процессе изомеризации, — это хлорированный оксид алюминия (Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CCl<sub>4</sub>), цеолитные катализаторы (Pt / цеолит) и сульфатированный диоксид циркония (Pt / SO<sub>4</sub> – ZrO<sub>2</sub>). Типичные рабочие условия для упомянутых выше катализаторов изомеризации приведены в таблице 1.

Таблица 1– Результаты процесса изомеризации предельных ациклических соединений на различных катализаторах [3]

Показатели	Pt на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt на цеолите	Pt+ZrO <sub>2</sub> +SO <sub>4</sub>
1	2	3	4
Температура эксплуатации °С	95-195	240-330	160-190
Состав пентанов изомеризата, % масс:	71-77	52-63	70-74
Изопентаны			
Н-пентаны	23-31	37-46	30-26
Октановое число (Моч) C <sub>5</sub>	84-85	78-81	84-85
Состав изомеризата, % масс			
2,2-диметилбутан	31-37	11-15	21-27
2,3-диметилбутан	11-12	9-9,5	9-11
2-метилпентан	31-33	29-33	29-32
3-метилпентан	11-16	21-23	17-21
Н-гексан	5-9	19-23	10-14
Октановое число	79-80	69-70	73-74

#### 4. Кинетика процесса изомеризации C<sub>5</sub> / C<sub>6</sub>.

Сырьем для промышленного процесса изомеризации является легкая прямогонная нефтя (температура кипения в диапазоне 27–70 ° С), которая в основном состоит из н-парафинов: н-пентана и н-гексана. Для того чтобы получить формализованную схему реакции промышленного процесса изомеризации, необходимо проанализировать состав сырья и продукта

(представленного в таблице 2, полученного на промышленной установке) [2].

Очевидно, что для разработки детализированной кинетической модели достаточно моделирование только каскада реакторов. Состав газопродуктовой смеси после реакторного блока рассчитывается из данных по продуктам после блока стабилизации, имеющейся в наличии [5].

Начальным этапом математического описания объекта является составление схемы реакций углеводородов в ходе процесса. Следует отметить, от степени детализации химических превращений напрямую зависит точность расчетов и адекватность математической модели реальному процессу. Поэтому схема превращений должна в достаточной степени отражать физико-химическую сущность процесса.

Таблица 2 - Составы сырья и продукта в процессе изомеризации (полученные на промышленной установке) [5].

Компонент	Сырье, % мас.	Изомеризат, % мас.
2,2-ДМС4	0.36	21.13
2,3-ДМС4	2.15	6.57
2-МС5	19.32	19.58
3-МС5	14.73	11.23
Бензол	1.25	-
Изопентан	10.75	23.56
Метилциклопентан	2.7	0.12
Н-гексан	18.19	7.27
Н-пентан	30.81	7.80
Изобутан	-	1.04
н-Бутан	-	0.87
Пропан	-	0.61
Этан	-	0.13
Метан	-	0.09

Известно, что реакции в процессе изомеризации в присутствии бифункциональных катализаторов протекают по карбонийонному механизму. При этом основу составляет термодинамика процесса. Результатом термодинамического анализа является список реакций, которые



вероятно протекают в заданных условиях. Вероятность протекания реакций при технологических условиях процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции (температура – 150 °С (423 К) и давление – 3.2МПа) была оценена по значению энергии Гиббса  $\Delta G$  (табл. 3). Из табл. 3 видно, что реакции изомеризации, дегидроциклизации, превращения нафтенов, дегидрирования являются обратимыми. Тогда как реакции гидрокрекинга – необратимыми [2-5].

Таблица 3 - Уравнения реакций процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции и значения термодинамических характеристик [5].

Реакция	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль
1. <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> ↔ <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-8.22	-5.76
2. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ↔ 2-МП	-6.98	-3.77
3. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ↔ 3-МП	-4.44	-7.60
4. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ↔ 2,2-ДМБ	-18.53	-5.60
5. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ↔ 2,3-ДМБ	-10.93	-0.99
6. 2-МП ↔ 3-МП	-2.54	-3.02
7. 2,2-ДМБ ↔ 2,3-ДМБ	-7.61	-4.61
8. БЗ + H <sub>2</sub> ↔ ЦГ	-213.94	-52.65
9. БЗ + H <sub>2</sub> ↔ МЦП	-197.03	-53.83
10. ЦГ ↔ МЦП	-112.34	49.10
11. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ↔ ЦГ + H <sub>2</sub>	8.57	7.82
12. 2-МП ↔ МЦП + H <sub>2</sub>	-66.96	-29.59
13. 3-МП ↔ МЦП + H <sub>2</sub>	-64.42	-26.58
14. 2,2-ДМБ ↔ МЦП + H <sub>2</sub>	-78.51	-31.43
15. 2,3-ДМБ ↔ МЦП + H <sub>2</sub>	-70.91	-26.82
16. МЦП + H <sub>2</sub> → 3-МП	-64.42	-26.58
17. <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-44.49	-49.96
18. <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> → <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + CH <sub>4</sub>	-56.57	-61.66
19. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> + H <sub>2</sub> → 2C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-37.94	-48.88
20. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> + H <sub>2</sub> → <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-45.91	-51.80
21. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> + H <sub>2</sub> → <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + CH <sub>4</sub>	-56.14	-47.34
22. <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> + H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + CH <sub>4</sub>	-64.35	-66.71
23. 2-МП + H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-47.38	-49.82

24.3-МП + H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +CH <sub>4</sub>	-59.91	-65.95
25.2,3-ДМБ +H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-43.44	-52.63
26.2,3-ДМБ +H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +CH <sub>4</sub>	-53.43	-65.71
27. <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> + H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> + CH <sub>4</sub>	-56.82	-57.71
28.2,2-ДМБ + H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-35.83	-48.05
29.2,2-ДМБ + H <sub>2</sub> → <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +CH <sub>4</sub>	-45.82	-61.11

Изомеризация алканов с прямой цепью до их разветвленных изомеров является слегка экзотермической реакцией (несколько ккал/моль).

Таким образом, выход продукта термодинамически благоприятствует низкой температуре реакции. С другой стороны, при более высокой температуре будет легче достичь равновесного выхода из-за более высокой скорости реакции. Таким образом, при более высокой температуре выход изоалканов ограничен термодинамическим равновесием и при более низкой температуре ограничивается низкой скоростью реакции (кинетическое ограничение). Результаты оценки содержания изопарафинов в катализате для различных типов катализаторов изомеризации приведены в [8,9]. Конверсия *n*-парафинов на катализаторах из хлорированного оксида алюминия и сульфатированных оксидах металлов выше, чем на цеолитных катализаторах, из-за высокого равновесного содержания изокомпонентов в смеси продуктов. Следовательно, выход изомеризата напрямую зависит от типа катализатора, используемых рабочих условий и концентрации линейных парафинов.

Механизм изомеризации алканов обсуждается в течение многих лет и кажется установленным. Однако детали механизма все еще не решены. Согласно [6,7], основные проблемы, которые необходимо решить, включают способ образования ионов карбения, требования к кислотности катализаторов и роль различных промотеров и водорода во время изомеризации.

Большинство недавних работ, посвященных процессу изомеризации легких алканов, посвящено синтезу и экспериментальному исследованию новых катализаторов [2], механизма каталитической изомеризации, также

много внимания уделяется явлению распространения водорода на различных типах катализаторов [2].

## 5. Результаты и обсуждение

Пример расчета процесса изомеризации приведен в таблице 3. Спецификации рабочих условий для процессов изомеризации с использованием различных катализаторов представлены в таблице 1.

Таблица 3 – Состав сырья блока изомеризации

Сырьё	% масс.	кг/ч	т/сут	тыс. т/г
пропан	0,904	125,556	3,013	0,904
i-бутан	6,024	836,667	20,08	6,024
n-бутан	14,971	2079,306	49,903	14,971
i-пентан	37,425	5197,917	124,75	37,425
n-пентан	25,265	3509,028	84,217	25,265
2,2-ДМБ	1,497	207,917	4,99	1,497
ц-пентан	4,104	570	13,68	4,104
i-гексаны	5,083	705,972	16,943	5,083
n-гексан	1,762	244,722	5,873	1,762
ц-гексан	0,091	12,639	0,303	0,091
бензол	1,491	207,08333	4,97	1,491
толуол	0,992	137,778	3,3067	0,992
C <sub>7+</sub>	0,391	54,306	1,3033	0,391
Всего	100	13888,889	333,333	100

Результаты моделирования, полученные с помощью нашей модели, сравниваются со значениями, полученными на промышленной установке изомеризации (табл. 2). Полученные результаты моделирования октанового числа изомеризата очень хорошо согласуются с реальными данными, полученными на промышленной установке.

Используя математическую модель изомеризации, можно также сравнить эффективность работы различных установок изомеризации и выбрать более подходящий вариант оптимизации процесса для данного сырья [10]. Ниже будет приведен пример расчёта материального баланса реактора. Аналогично по данным с существующих установок принимаем,

что блок подготовки сырья изомеризации обеспечивает выделение фракции, содержащей 90,32% н-пентана. Состав сырья реактора представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Состав сырья реактора

Состав	Массовые доли	кг/ч	М, г/моль	моль/ч	Мольные доли
і-пентан	0,016	62,038	72	861,64	0,0153
н-пентан	0,903	3509,028	72	48736,497	0,864
і-гексан	0,061	236,52	86	2750,234	0,049
н-гексан	0,018	69,792	86	811,544	0,0144
ВСГ	0,002	7,755	2,4	3231,149	0,057
Всего	1,000	3885,134		56391,064	1

По принятым степеням конверсии и выходу побочных продуктов рассчитаем состав продуктов процесса:

$$G(iC_5) = G(iC_5)_{\text{сыр}} + G(nC_5) \cdot k(C_5), \quad (1)$$

где  $G(iC_5)$  – суммарный выход изопентана, кг/ч;  $G(iC_5)_{\text{сыр}}$  – содержание изопентанов в сырье, кг/ч;  $G(nC_5)$  – содержание н-пентанов в сырье, кг/ч;  $k(C_5)$  – степень конверсии н-пентанов.

$$G(iC_6) = G(iC_6)_{\text{сыр}} + G(nC_6) \cdot k(C_6), \quad (2)$$

где  $G(iC_6)$  – суммарный выход изогексанов, кг/ч;  $G(iC_6)_{\text{сыр}}$  – содержание изогексанов в сырье, кг/ч;  $G(nC_6)$  – содержание н-гексанов в сырье, кг/ч;  $k(C_6)$  – степень конверсии н-гексанов. Состав продуктов реактора представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав продуктов реактора

Состав	Массовые	кг/ч	$\rho_{4}^{20}$
Газы до $C_4$	0,0213	82,579	0,5
і-пентан	0,874	3395,928	0,659
Н-пентан	0,014	54,244	0,62
і-гексан	0,076	295,066	0,656
Н-гексан	0,00023	0,876	0,659
ВСГ на регенерацию	0,001928	7,492	-
Газы выше $C_7$	0,0126	48,797	0,7
Потери	$3,86 \cdot 10^{-05}$	0,15	-
Всего	1,000	3885,134	0,654

Основная задача расчета теплового баланса заключается в нахождении температуры сырья на входе в реактор. Так как процесс изомеризации происходит с выделением тепла от 6 до 8 кДж/моль, то для поддержания температуры реакции необходимо найти количество тепла, выделавшегося в процессе реакций изомеризации [10].

Примем конечную температуру продуктов изомеризации 130°C, теплоту реакции изомеризации 7 кДж/моль.

Принимая, что в процессе изомеризации подвергаются только пентаны и гексаны, с учетом количества молей углеводородов (таблица 4) общее количество тепла, выделяющееся при изомеризации пентанов и гексанов составит

$$Q_{\text{реак}} = (G_m(C_5) \cdot k(C_5) + G_m(C_6) \cdot k(C_6)) \cdot q_{\text{эф}}, \quad (3)$$

где  $G_m$  – количество углеводорода, поступающего с сырьём, моль/ч;  
 $q_{\text{эф}}$  – тепловой эффект реакции (7 кДж/моль).

$$Q_{\text{реак}} = 48736,5 \cdot 0,984 \cdot 7/1000 + 811,544 \cdot 0,987 \cdot 7/1000 = 335,697 + 5,607 = 341,304 \text{ МДж/ч.}$$

По известным конечной температуре процесса и составу продукта, рассчитаем теплосодержание продукта на выходе из реактора. Теплосодержание жидкой фазы углеводородов определим по уравнению

$$q_{\text{пр}} = (1,689 \cdot t_2 + 0,0017 \cdot (t_2^2)) \cdot ((0,9943 \cdot \rho_4^{20} + 0,00915)^{0,5})^{-1}, \quad (4)$$

где  $t_2$  – конечная температура процесса (130 °C);  $\rho_4^{20}$  – средняя плотность компонентов сырья.

Плотность смеси рассчитаем исходя из массовых долей компонентов (таблица 2.4)

$$\rho_{\text{см}} = \sum r_i \cdot \rho_i, \quad (5)$$

где  $r_i$  – мольная доля  $i$ - компонента.

Тогда

$$q_{\text{пр}} = 305,709 \text{ кДж/кг.}$$

Теплосодержание ВСГ при температуре  $t_2$  определим по формуле

$$q_{\text{ВСГ}} = 10,976 \cdot t_2 + 492,68, \quad (6)$$

$$q_{\text{ВСГ}} = 1919,63 \text{ кДж/кг.}$$

Общее теплосодержание смеси на выходе из реактора

$$Q_{\text{пр}} = q_{\text{ВСГ}} \cdot G_{\text{ВСГ}} + q_{\text{пр}} \cdot G_{\text{пр}}, \quad (7)$$

где  $G_{\text{ВСГ}}$  – расход ВСГ на выходе из реактора, кг/ч;  $G_{\text{пр}}$  – расход смеси углеводородов без ВСГ и потерь на выходе из реактора, кг/ч.

$$Q_{\text{пр}} = 1919,63 \cdot 7,492 + (3885,134 - 0,15 - 7,492) \cdot 305,709 = 1199,767 \text{ МДж/ч.}$$

Зная тепловой эффект реакции, а также энтальпию продуктов на выходе из реактора можно определить теплосодержание сырьевой смеси ( $Q^0_c$ ) поступающей в реактор по формуле

$$Q^0_c = Q_{\text{пр}} - Q_{\text{реак}}, \quad (8)$$

$$Q^0_c = 1199,767 - 341,304 = 858,463 \text{ МДж/ч.}$$

Методом подбора температуры на входе сырья в реактор и рассчитывая значение энтальпии смеси, необходимо добиться, чтобы значение рассчитанной энтальпии было равно ранее полученному, исходя из теплового баланса ( $Q^0_c$ ).

Пусть температура сырья на входе в реактор составит  $t_0 = 93,7^\circ\text{C}$ . Рассчитаем, зная компонентный состав сырья (таблица 4), его теплосодержание при  $t_0$  по формуле (4). Среднюю плотность углеводородов сырья рассчитаем исходя из их массовых долей (таблица 5).

Теплосодержание углеводородной смеси на входе в реактор составит

$$q_{\text{сыр}} = (1,689 \cdot 93,7 + 0,0017 \cdot (93,7^2)) \cdot ((0,9943 \cdot 0,6235 + 0,00915)^{0,5})^{-1} = 218,342 \text{ кДж/кг.}$$

Таблица 6 – Расчёт плотности углеводородов в сырье

Состав	Массовые доли	кг/ч	Плотность относительная
i-пентан	0,016	62,03806	0,659
n-пентан	0,905	3509,028	0,62
i-гексан	0,061	236,5201	0,656
n-гексан	0,018	69,79282	0,659
Сырье		3877,379	0,6235

Теплосодержание ВСГ находим по (6)

$$q_{\text{ВСГ}} = 10,976 \cdot 93,7 + 492,68 = 1521,183 \text{ кДж/кг.}$$

Общее теплосодержание углеводородов с ВСГ с учётом массового расхода рассчитаем по (7)

$$Q^0_c = 218,342 \cdot 3877,379 + 1521,183 \cdot 7,755 = 858,389 \text{ МДж/ч.}$$

Для определения правильности выбранной температуры определим расхождение теплосодержания сырья реактора, рассчитанного по тепловому балансу ( $Q^{\circ}_c$ ), и теплосодержания сырья, рассчитанного по принятой температуре  $t_0$  на входе в реактор ( $Q'^{\circ}_c$ ).

$$\Delta Q = 100\% \cdot (Q^{\circ}_c - Q'^{\circ}_c) / Q^{\circ}_c \quad (9)$$

$$\Delta Q = (858,463 - 858,389) \cdot 100 / 858,463 \approx 0,01\%$$

Таким образом, температура  $t_0$  принята с достаточной точностью и может использоваться для дальнейших расчётов.

Далее проведем гидравлический расчет реактора:

Определяем фактор формы шара, равновеликого по объему грануле катализатора:

$$\varphi_{\text{ср}} := \frac{\pi \cdot d_t \cdot h \cdot t + \frac{(\pi \cdot d_t)}{4}}{\pi \cdot d \cdot t \cdot 2} = 2.518$$

Определяем объем таблетки катализатора, мм<sup>3</sup>

$$V_1 := \frac{(\pi \cdot d \cdot t \cdot 2)}{4} = 30.788$$

Определяем диаметр равновеликого по объему шара, мм:

$$db_{\text{ш}} := \left( \frac{V_1}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = 3.267$$

Определяем эквивалентный диаметр гранулы катализатора:

$$d_3 := \frac{db_{\text{ш}}}{\varphi_{\text{ср}}} = 1.297$$

Определяем средне-эквивалентный объем смеси, м<sup>3</sup>/с, согласно формуле:

$$V_{\text{вх}} := 22.4 \cdot (t + 273) \cdot 0.1 \cdot Z \cdot G_i = 1.37$$

средняя скорость для смеси

$$V_{\text{срэндн}} := 1.5$$

Перепад давления в слое катализатора рассчитываем по формуле Эргуна:

$$\Delta P = \frac{150 \cdot (1 - E)^2 \cdot 0.1 \cdot \mu \cdot u}{E^3 \cdot d^2} + \frac{1.75(1 - E) \cdot \rho \cdot u^2}{E^3 \cdot d \cdot g}$$
$$\Delta P := \frac{150 \cdot (1 - E)^2 \cdot 0.1 \cdot \mu \cdot u}{E^3 \cdot d^2} + \frac{1.75(1 - E) \cdot \rho \cdot u^2}{E^3 \cdot d \cdot g} = 0$$

Таким образом, гидравлический расчет реактора, в результате расчета составил перепад давления в слое катализатора  $\Delta P=0$ .

## 6. Вывод

Выполненные расчеты процесса изомеризации позволило нам понять следующее:

1. Какие фракции расходуются и что получится в процессе изомеризации (состав и расход сырья по группам компонентов, расход и состав газов гидрокрикинга, расход и состав газов изомеризации) результаты представлены в таблицах (3,4,5).

2. Материальный баланс реакторного блока имеет следующий состав: i-пентан, n-пентан, i-гексан, n-гексан, ВСГ и результат представлен в таблице 6.

3. Тепловой баланс реактора в результате расчета составил общее теплосодержание смеси на выходе из реактора ( $Q_{пр}$ ) 1200 мДж/ч, теплосодержание сырьевой смеси ( $Q_c$ ), поступающей в реактор 859 мДж/ч.

4. Гидравлический расчет реактора, в результате расчета составил перепад давления в слое катализатора  $\Delta P=0$ .

## Заключение

Процесс изомеризации является одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых компонентов бензинов с улучшенными экологическими свойствами. Актуальность установок изомеризации также возросла с введением новых сверхжестких ограничений на экологические свойства автомобильных бензинов, включая ограничение



по фракционному составу, содержанию ароматических соединений и бензола. Установки изомеризации позволяют получить топливо с характеристиками, отвечающими жестким стандартам Евро-4 и Евро-5. Интенсивное наращивание мощностей процесса изомеризации осуществляется за счет реконструкции существующих и строительства новых установок. Одновременно проводятся модернизация и интенсификация действующих установок изомеризации под процессы с рециркуляцией непревращенных нормальных парафинов. Сырьём изомеризации являются легкие бензиновые фракции с концом кипения от 62 °С до 85 °С. Повышение октанового числа достигается за счёт увеличения доли изопарафинов. Процесс осуществляется, как правило, в одном или двух реакторах при температуре, в зависимости от применяемой технологии, от 110 до 450 °С и давлении до 35 атм.

#### **Список использованных источников**

1. Мириманян А.А., вихман А.Г., боруцкий П.Н. О повышении качества изокомпонентов для производства перспективных автобензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2007. №7. С.5-14.
2. Chekantsev N.V., Gyngazova M.S., Ivanchina. E.D. Mathematical modeling of light naphtha (C5, C6) isomerization process // Chemical Engineering Journal. 2014. No. 238. P. 120-128. DOI:10.1016/j.cej.2013.08.088
3. Потапов И. А. Разработка совместного процесса изомеризации-гидроочистки бензиновых фракций. URI: <http://hdl.handle.net/123456789/1673>
4. Чёрный И.Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. Москва: Химия, 1983, 334 с.
5. Фасхутдинов А.Г., Ахметов И.В., Губайдуллин И.М., Мусина А.Е. Математическое моделирование процесса каталитической

изомеризации пентан-гексановой фракции // Вестник башкирского университета. 2018. 23(3). С.739-744.

6. Y. Ono, A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes, *Catal. Today* 81 (2003) 3–16.

7. T. Løften, E.A. Blekkan, Isomerisation of n-hexane over sulphated zirconia modified by noble metals, *Appl. Catal. A: Gen.* 299 (2006) 250–257. January 1S7.

8. S. Graeme, J. Ross, Advanced solutions for paraffins isomerization Annual meeting of National petrochemical and refiners association, March 21–23, 2004.

9. E.A. Yasakova, A.V. Sitdikova, A.F. Achmetov, Tendency of isomerization process development in Russia and foreign countries *Oil and gas business*, 2010

10. Евдокимова Н.Г. и др. Расчет реакторов технологических процессов получения компонентов автомобильных бензинов Учебно-методическое пособие. — Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. — 39 с.

11. Иванова А.А., Гильмутдинов А.Т. Исследование низкой среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции // электронный научный журнал нефтегазовое дело. 2013. № (1) С. 341-348.