

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему «Модернизация установки риформинга прямогонного бензина на
Сызранском НПЗ»

Студент

О.А. Голубева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

О.С. Авдякова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Допустить к защите

Заведующий

кафедрой

д.х.н.,

профессор

Г.И.

Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » 2019г.

Тольятти 2019

АННОТАЦИЯ

Выпускная квалификационная работа 54 с., 7 рисунков, 16 таблиц, использовано 28 источников, 6 л. графического материала.

ПРЯМОГОННЫЙ БЕНЗИН, РИФОРМИНГ, КАТАЛИЗАТОРЫ, ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, ВЫСОКООКТАНОВЫЙ БЕНЗИН.

Объектом исследования является установка каталитического риформинга АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод».

Цель работы – поиск путей модернизации установки каталитического риформинга с получением высокооктанового бензина.

Графическая часть выполнена на 6 листах и включает химизм превращений при каталитическом риформинге, сравнительную характеристику процессов каталитического риформинга на различных катализаторах, технологическую схему установки каталитического риформинга и схему реактора, таблицу параметров процесса.

В теоретической части рассмотрены физико-химические основы каталитического риформинга, разновидности технологических схем, применяемые катализаторы. Проведена сравнительная характеристика различных катализаторов. Выбраны наиболее эффективные катализаторы и оптимальные параметры процесса, что обеспечит более устойчивую работу установки и приведет к увеличению выхода высокооктанового бензина.

Проведены расчеты материального и теплового баланса установки каталитического риформинга при оптимальных параметрах работы.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	5
1.1 Физико-химические основы процесса риформинга.....	9
1.2 Катализаторы риформинга.....	9
1.3 Технологические решения осуществления каталитического риформинга.....	12
1.4 Патентный поиск.....	18
2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	23
2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.....	23
2.2 Модернизации установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600.....	28
2.3 Описание технологической схемы процесса.....	32
3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ.....	41
3.1 Материальный баланс модернизированной установки	41
3.2 Тепловой баланс реакторного блока	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	52

ВВЕДЕНИЕ

Для большинства нефтеперерабатывающих заводов России базовым процессом производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов является процесс каталитического риформинга. В среднем по России мощности по риформированию составляют около 11% от мощности первичной переработки нефти, а на некоторых НПЗ это значение достигает 17-24%.

В связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автобензина значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке растет с каждым годом. В настоящий момент каталитический риформинг является наиболее дешевым и традиционным способом облагораживания прямогонной бензиновой фракции 85-180⁰С.

Цель работы – поиск путей модернизации установки каталитического риформинга с получением высокооктанового бензина.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Рассмотрение теоретических аспектов процесса риформинга прямогонных бензинов.
2. Анализ литературных источников и патентной информации по модернизации процесса каталитического риформинга.
3. Выбор направления по модернизации установки риформинга прямогонного бензина АО «Сызранский НПЗ».
4. Расчет материального и теплового баланса на увеличенный выход риформата.
5. Технологический расчет основного оборудования.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Физико-химические основы процесса риформинга

Риформинг - это вторичный процесс переработки нефтепродуктов, осуществляемый с целью получения отдельных ароматических углеводородов (бензол, толуол и ксилолы), водорода или бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Первоначально использовался термический риформинг и комбинированный процесс легкого крекинга тяжелого сырья (мазута, полугудрона и гудрона) и термического риформинга бензина прямой перегонки. Однако из-за низких технико-экономических показателей термический крекинг был вытеснен каталитическим процессом. Поэтому в данной работе рассматривается процесс каталитического риформинга.

Каталитический риформинг – представляет собой сложный химический процесс, при этом происходит преобразование углеводородного состава бензиновых фракций. Основой процесса служат следующие основные типы реакций [1-3].

Дегидрирование шестичленных нафтен



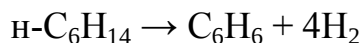
(Циклогексан) (бензол)

Дегидроизомеризация пятичленных нафтен :



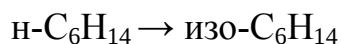
(Метилциклопентан) (Циклогексан) (Бензол)

Дегидроциклизация парафинов:



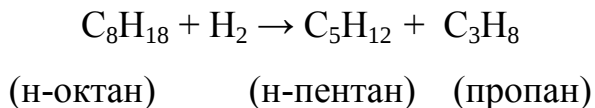
(н-Циклогексан) (бензол)

Изомеризация парафинов:



(н-Циклогексан) (изо-Циклогексан)

Гидрокрекинг парафинов:



Кроме того, в той или иной степени протекают реакции гидродеалкилирования, превращения шестичленных нафтенов в парафины, гидрогенолиза и др.

Реакции конденсации приводят к образованию кокса, осаждаемого на поверхность катализатора и дезактивирующего его. Для уменьшения осаждения кокса процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Однако увеличение давления водорода смещает равновесие реакций дегидроциклизации и дегидроциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов.

Превращения углеводородов в риформинге описываются уравнением реакции 1 порядка: $U = \kappa_{cp}(a-x)$,

где κ_{cp} — усредненная константа скорости.

Тепловое воздействие процесса зависит от удельного веса в нем эндотермических реакций ароматизации (ΔH_1) и, следовательно, от содержания в сырье нафтенных и экзотермических реакций гидрокрекинга (ΔH_2). Соотношение таково, что суммарный эффект термического риформинга $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 < 0$.

Установлено, что скорость реакций дегидрирования циклоалканов во много раз превышает скорость дегидроциклизации алканов [3]. Это наглядно демонстрирует рисунок 1.1.

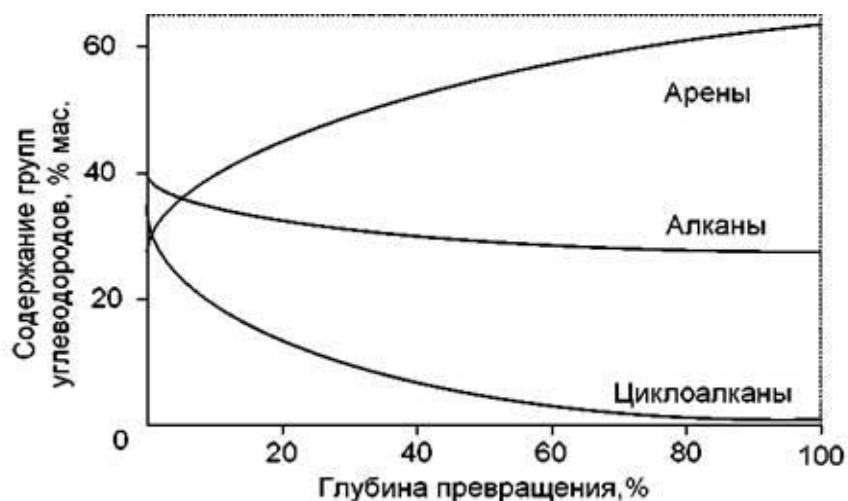


Рисунок 1.1 – Изменение содержания групп углеводородов в процессе каталитического риформинга.

На рисунке 1.2 показано изменение степени ароматизации компонентов углеводородного сырья: циклогексана, циклопентана и алкана в ходе каталитического риформинга. Как видно из рисунка 1.2, на первой стадии на 90% происходит превращение циклогексана, затем скорость ароматизации снижается. На второй и третьей стадии преобладают реакции превращения циклопентана и гексана, хотя максимальная степень их превращения составляет соответственно лишь 70% и 40%. [3].

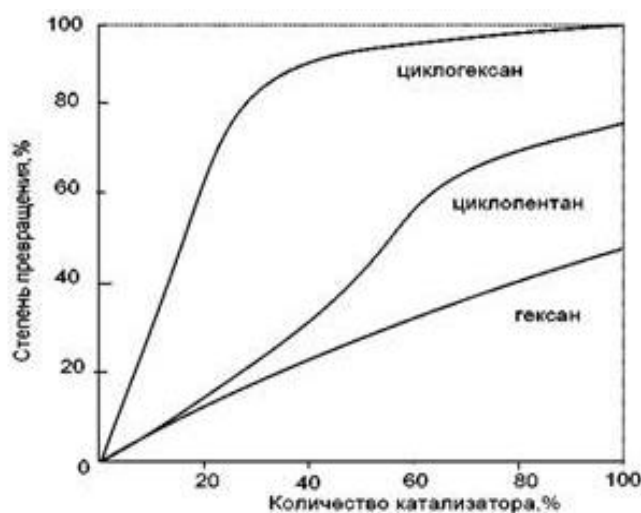


Рисунок 1.2 – Зависимость степени превращения углеводородов C_6 от массы катализатора в процессе риформинга.

На рисунке 1.3 показано, как протекает изменение фракций C_6 - C_8 . Циклизации на 80% подвержен октан (C_8), тогда как алканы C_7 или C_6 имеют степень превращения меньше 30%. [3].

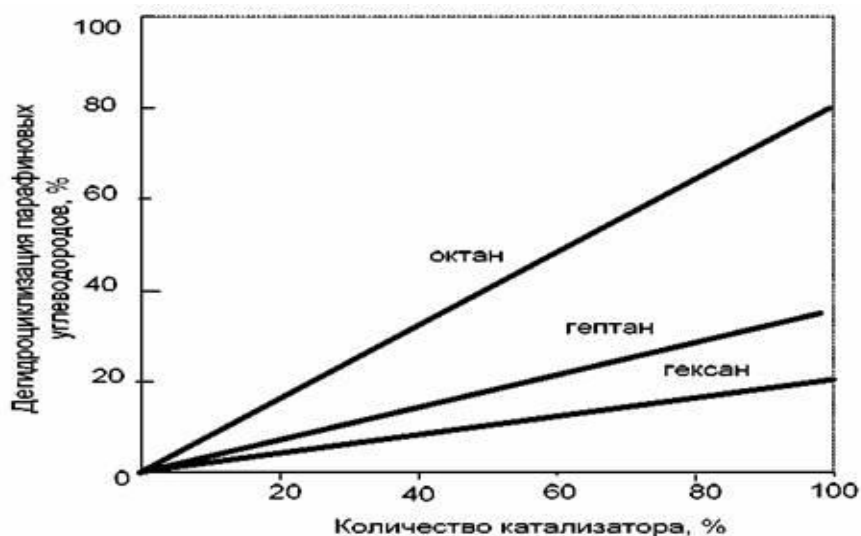


Рисунок 1.3 – Зависимость степени превращения парафиновых углеводородов C_6 - C_8 от массы катализатора в процессе риформинга.

На рисунке 1.4 показана картина циклизации пятичленных нафтеновых углеводородов. При этом, чем больше атомов углерода в их молекулах, тем выше скорость их превращения [3].

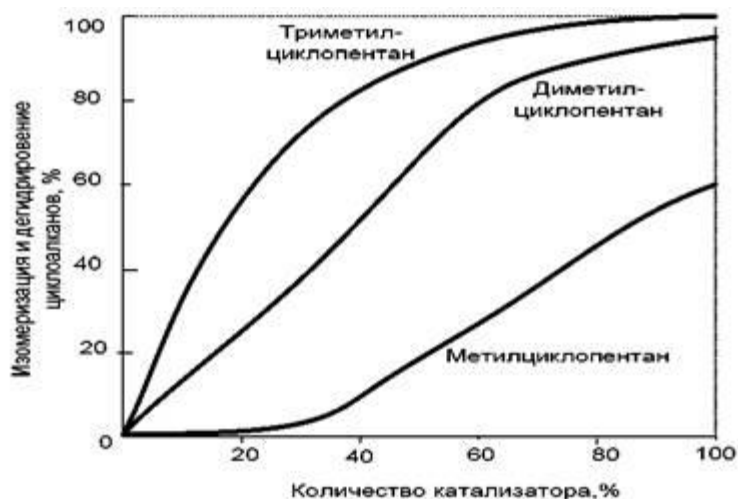


Рисунок 1.4 – Зависимость степени превращения циклопентанов C_6 - C_8 от массы катализатора в процессе риформинга.

Таким образом, состав углеводородного сырья оказывает большое влияние на состав катализатора риформинга и его октанового числа.

1.2 Катализаторы риформинга

Первоначально в процессах риформинга использовались монометаллические катализаторы типа оксида хрома или молибдена. Однако такие катализаторы быстро закоксовывались и их приходилось часто регенерировать [2].

Затем перешли к бифункциональным платиновым катализаторам. На носитель (окись алюминия или алюмосиликат), который обладает кислотными центрами, тонко диспергируется платина. Кислотные центры носителя катализируют реакции изомеризации нафтеновых колец и гидрокрекинг парафинов. Платина способствует протеканию реакций дегидрирования и дегидроциклизации.

Активность носителя повышают добавлением галогена (хлор или фтор), который вводят на его поверхность при регенерации катализатора или подают вместе с сырьем. Предпочтение отдают хлору, так как в его присутствии замедляются реакции крекинга. При этом галогена подается количество, равное содержанию в катализаторе платины.

В качестве носителя для приготовления алюмоплатиновых катализаторов риформинга применяют γ - или η - модификации оксид алюминия. Обе модификации Al_2O_3 получают путем дегидроксилирования гидроокисей алюминия при 500°C . Катализаторы, приготовленные на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают большей термической стабильностью, поэтому именно эта форма чаще используется как носитель [4]. Недостатком моноплатиновых катализаторов является их дороговизна и высокая чувствительность к действию некоторых ядов, особенно сернистых.

Более активными катализаторами оказались би- и полиметаллические, например платино-ренийевые. Рений поддерживает

состояние активных центров платины. Платино-рениевый катализатор позволяет вести процесс при 470-500 °С и 1,4-2,0 МПа. Кроме рения, в качестве второго металла используют германий, иридий, родий, олово, свинец, галлий и германий [2]. Использование бифункционального катализатора позволяет повысить октановую характеристику бензина на 40-50 пунктов [4].

Катализаторы могут содержать более 2 металлов, т.е. являться полиметаллическим. Такие катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата. Срок их службы составляет 6-7 лет. Использование дополнительного металла позволяет снизить содержание платины, и как правило облегчает регенерацию катализатора.

Также, катализаторы полиметаллические отличаются от катализатора монометаллических большими удельной поверхностью и прочностью. Кроме того, они выгодно отличаются пониженным содержанием платины. Процесс в присутствии этих катализаторов можно вести при более низких температурах с получением бензина такого же качества и количества.

В настоящее время отечественной промышленностью вырабатываются три типа катализаторов риформинга: монометаллические (АП-56 и АП-64), биметаллические (КР-101 и КР-102) и полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платиноэрионитовый СГ-ЗП) [5].

Среди зарубежных катализаторов нашли широкое распространение биметаллические катализаторы следующих типов: R-16, R-20, R-22, R-56, R-72 и R-86 (UOP, США); RG – 482, RG - 582 RG - 682 (Франция);

Опыт эксплуатации катализаторов R-56 (UOP), RG-482 + RG-582 (Procatalys) показал неоспоримое преимущество этих катализаторов по стабильности [6,7], что позволило российским нефтепереработчикам эксплуатировать установки в жестком режиме

(ОЧ катализатора 95-97 пунктов) с течением 1-2 лет без регенерации.

При эксплуатации полиметаллических катализаторов ПР-50 и ПР-51 на установках со средним давлением получен высокооктановый бензиновый компонент с ОЧ = 95-96 (по исследовательскому методу). После незначительной реконструкции типовых установок риформинга со снижением давления до 1,3-1,5 МПа возможно получение риформата с ОЧ = 98-100 [8].

Модернизация катализаторов продолжается постоянно и идет по пути снижения содержания в них платины и рения с одновременным повышением качества носителя.

1.3 Технологические решения осуществления каталитического риформинга

Назначение процесса каталитического риформинга, а также требования, предъявляемые к целевому продукту, требуют гибкой установки. Требуемое качество продукта достигается подбором сырья, катализатора и технологического режима.

В зависимости от цели процесса существует два типа каталитического риформинга:

- ароматизация — получение индивидуальных ароматических углеводородов;
- переработка бензина — получение бензина с высоким содержанием ароматических углеводородов и высоким октановым числом.

В данной работе рассматриваем процессы с получением высокооктанового бензина.

Каталитический риформинг протекает в присутствии катализатора. В соответствии с природой катализатора различают следующие виды процесса риформинга:

платформинг (катализатор — платина),

рениформинг (катализатор — рений),
риформинг на молибденовом катализаторе.

Из-за низкой активности молибденовых катализаторов они в настоящее время не используются в промышленности. Полиметаллические катализаторы, содержащие платину, кадмий и рений, обладают более высокой активностью и селективностью. Все катализаторы на основе платины чувствительны к каталитическим ядам, к которым относятся соединения серы, азота и некоторых металлов. Поэтому сырье перед подачей на операцию риформинга подвергается гидрообработке и сушке.

Процесс риформинга сопровождается закоксованностью катализатора, при этом интенсивность осаждения кокса на катализаторе зависит от давления водорода: она незначительна при высоком давлении и очень значительна при низком давлении. Процесс риформинга может осуществляться в двух технологических вариантах:

без регенерации катализатора и
с регенерацией катализатора (ультраформинг).

Существуют три технологические разновидности процесса каталитического риформинга, отличающиеся по способу проведения регенерации катализатора) [9]:

- в реакторах со стационарным слоем и с периодической остановкой установки для регенерации катализатора,
- с циклической регенерацией,
- с непрерывной регенерацией катализатора.

Наиболее распространены установки риформинга с периодической регенерацией катализатора. Установки постоянно совершенствуются за счет изменения конструкции аппаратов и применения более эффективных катализаторов.

Платиновые катализаторы очень чувствительны к содержанию в сырье сернистых соединений, поэтому сырье для стадии риформинга подвергают дистилляции и гидроочистке. При ректификации извлекают

определенные фракции бензинов. При гидроочистке удаляются примеси серы, азот и другие.

Установки каталитического риформинга состоят из трех блоков: предварительной гидроочистки сырья; платформинга очищенного сырья (гидрогената) и стабилизации бензина (катализата). Платформинг осуществляют либо в стационарном слое катализатора, либо в движущемся слое катализатора.

На рисунке 1.5 представлена принципиальная схема платформинга для получения облагороженного бензина со стационарным слоем катализатора. Процесс риформинга осуществляется в 4 реакторах (13).. Подогрев исходного сырья и промежуточных продуктов для восполнения потерей тепла из-за эндотермического эффекта реакций происходит в трехсекционной печи 12. В схеме предусмотрена циркуляция водородсодержащего газа, подаваемого компрессором 10 на смешение с сырьем [10].

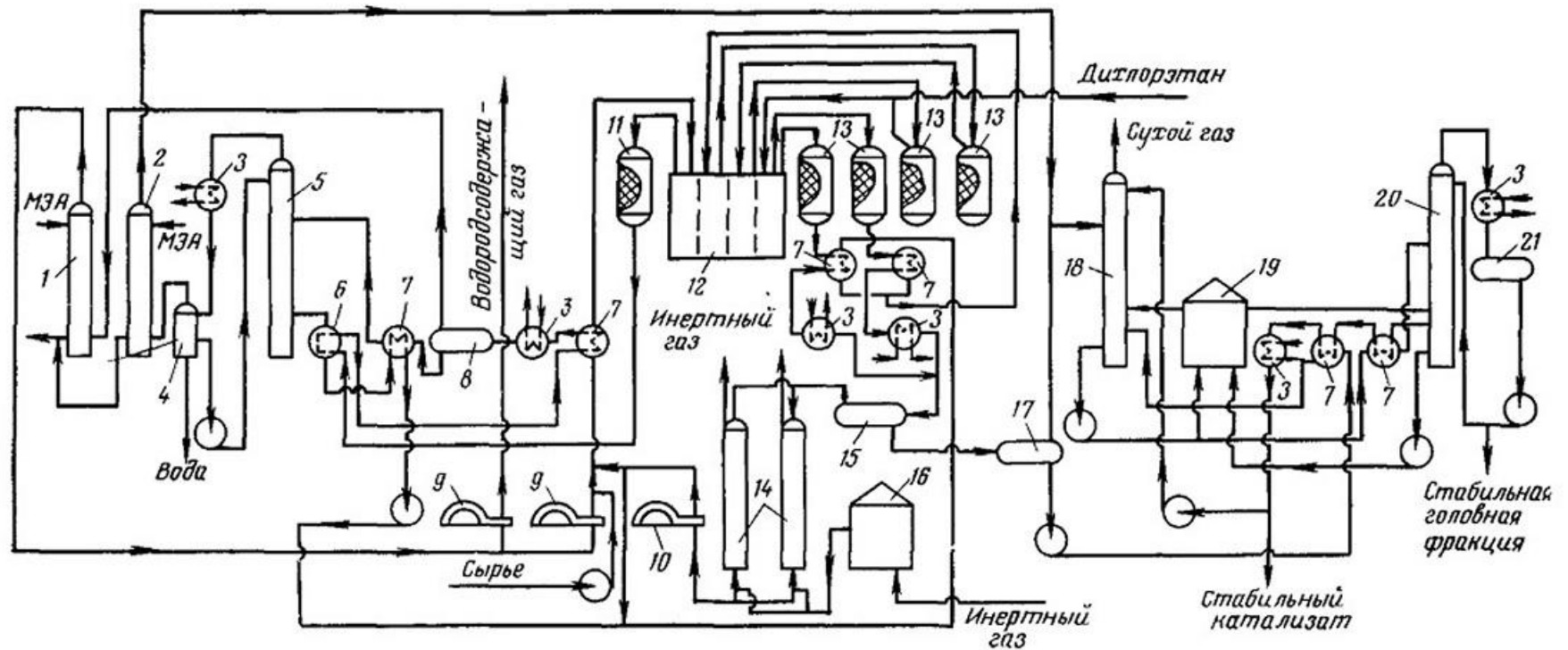


Рисунок 1.5 - Принципиальная схема установки типа Л-35-11/600 со стационарным слоем катализатора:
 1,2 – колонны очистки газа от H_2S ; 3- холодильник; 4 – сборник водоотделитель; 5, 20 – стабилизационные колонны; 6 – кипятыльник; 7 – теплообменники; 8, 15, 17 – газосепараторы, 9,10 – компрессоры, 11 – реактор гидроочистки; 12, 16,19 – печи; 13 – реакторы риформинга; 14- адсорберы; 18 – газофракционирующая колонна; 21- емкость отгона стабилизации.

На установках каталитического риформинга с периодической регенерацией катализатора применяются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора. Применяемые первоначально реакторы аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси были заменены на реакторы с радиальным движением потоков преимущественно от периферии к центру.

Описаны схемы с регенерацией без выгрузки в конце каждого цикла. Рабочее давление 1,2–2,5 МПа, катализатор RG 582, RG 682. Продукт имеет ОЧ (ИМ) 90-100 [11,12]. Схема с непрерывной регенерацией катализатора при рабочем давлении 0,35 кПа включает три рядом стоящих реактора с подвижным слоем высокостабильного и селективного катализатора и регенератор.

На рисунке 1.6 изображена технологическая схема каталитического риформинга с движущимся катализатором [13].

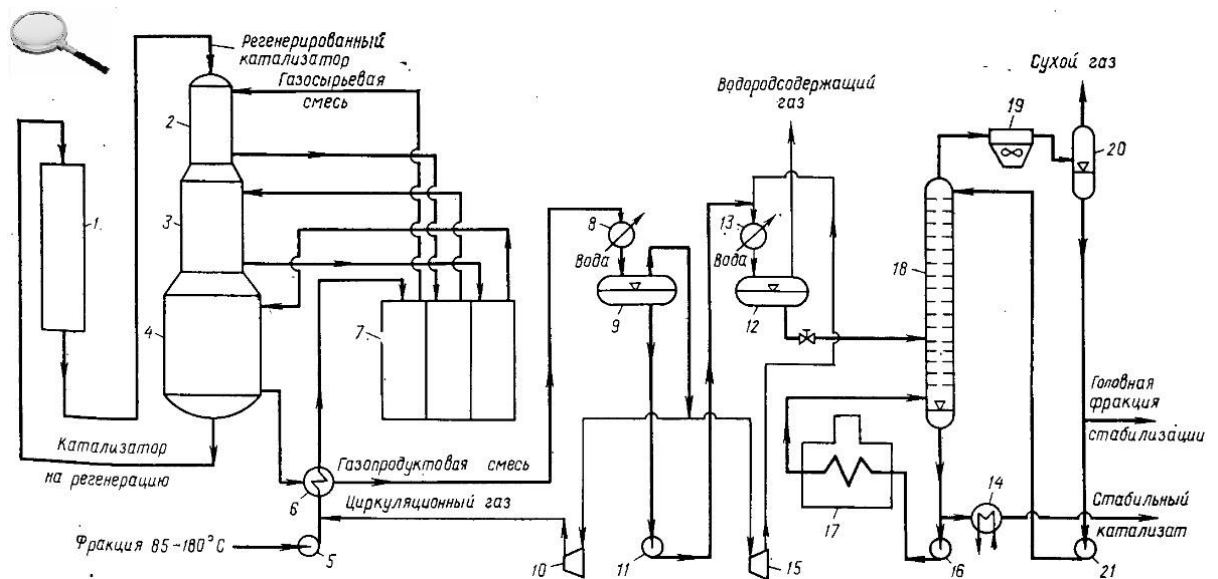


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема платформинга с движущимся катализатором: 1- регенератор; 2,3,4 – реакторы риформинга; 5,11,21 – насос, 6 теплообменник, 7 – многосекционная печь; 8 –водяной холодильник; 9 – газосепаратор низкого давления (1 МПа); 10-компрессор; 12 – газосепаратор высокого давления (1,5 МПа); 13 – холодильник; 14 – аппарат для выведения стабильного катализатора; 15 – компрессор; 18 – колонна стабилизации; 19 – конденсатор; 20 – газосепаратор.

В процессе платформинга с движущимся катализатором катализатор циркулирует между реактором и регенератором. Три реактора платформинга 2,3,4 расположены друг над другом и выполнены в виде одного колонного аппарата, разного диаметра по высоте. Катализатор из первого (верхнего) реактора перемещается во второй, а из второго в третий. Из нижнего реактора катализатор транспортируется в регенератор.

Газосырьевая смесь перед каждым из реакторов нагревается до 520°C в одной из секций в многосекционной печи 7. Из реактора 4 отработанный катализатор транспортируется в секцию регенерации 1, где и происходит последовательный выжиг кокса, оксихлорирование (для разукрупнения кристаллитов платины) и добавление хлоридов (промоторов). Регенерированный катализатор после охлаждения подается на верх реактора 2.

Сравнительная характеристика процессов каталитического платформинга на различных катализаторах дана в таблице 1.1.

На установках с монометаллическим катализатором поддерживают высокое давление (3,5 МПа) и высокую кратностью циркуляции водородсодержащего газа для подавления процесса коксообразования.

Поскольку высокостабильные полиметаллические катализаторы очень чувствительны к каталитическим ядам, потребовалась более глубокая очистки сырья от серы, азота и влаги [9].

Стабильность платиновых катализаторов увеличивается при введении дополнительных металлов – рения, олова, ванадия. При этом содержание платины уменьшается, а длительность межрегенерационного цикла может увеличиваться. При работе на таких катализаторах рабочее давление на блоке платформинга можно снизить до 1,5 МПа, а выход riformата увеличивается на 6–8 % масс.

До настоящего времени происходит поиск и внедрение более стабильных и активных катализаторов с целью повышения октанового числа бензина.

Таблица 1.1 - Сравнительная характеристика процессов каталитического риформинга на различных катализаторах.

Тип катализатора	Содержание платины в катализаторе, %	Содержание серы в сырье	Давление, МПа	Максимальная температура, °С	Октановое число риформата
Монометаллический алюмо-платиновый катализаторов на основе фторированного оксида алюминия (АП-56) в стационарном слое катализатора	0,55	0,1–0,15%	3,5	520–530	75 (ММ)
		20–50 мг/кг			76-80 (ИМ)
Хлорсодержащий алюмоплатиновый катализатор (АП-64) в стационарном слое катализатора	0,62	5–10 мг/кг	3,5	520–530	92–95 (ИМ)
Биметаллический катализатор (нерегенеративный метод)	0,36	5–10 мг/кг	1,4- 2	490—510	92–95 (ИМ)
Полиметаллический катализатор на установках с неподвижным слоем катализатора	0,26	менее 1 мг/кг	1,5–2,5	470—520	95 (ИМ)
Полиметаллический катализатор на установках с движущим слоем катализатора	0,26		0,6–1,2	470—520	95-97(ИМ)

В процессе платформинга с непрерывной регенерацией движущегося катализатора есть возможность поддерживать более высокий средний уровень активности катализатора, чем в системах со стационарным катализатором. Именно такая технологическая схема и принята для дальнейшего рассмотрения.

1.4 Патентный поиск

Для определения технического уровня разрабатываемой выпускной работы проведен патентный поиск глубиной 10 лет, предметом которого явилось модернизация процесса каталитического риформинга.

Исследуемая тема индексируется согласно международной патентной классификации (МПК) по следующим классам:

C10G 59/00 - Обработка бензино-лигроиновых фракций только путем двух или более процессов риформинга или путем по крайней мере одного процесса риформинга и по крайней мере одного процесса, не изменяющего существенно интервал кипения бензино-лигроиновой фракции;

C10G 35/00 - Риформинг бензинолигроиновых фракций,

C10G 35/04 - Каталитический риформинг,

C10G 35/095 - Риформинг бензинолигроиновых фракций - содержащими кристаллические алюмосиликаты, например молекулярные сита.

C10G 61/00 - Обработка бензино-лигроиновых фракций путем по крайней мере одного процесса риформинга и по крайней мере одного процесса очистки в отсутствие водорода,

Патентный поиск и анализ технических решений проводился для обоснования актуальности выбранной темы, поскольку процесс риформинга эксплуатируется более 50 лет.

Проведенный патентный поиск показал, что исследования по модернизации процесса каталитического риформинга актуальны до настоящего времени. Выявленные технические решения приведены в таблице 1.2.

Способ каталитического риформинга бензиновых фракций [14] предлагает вести процесс с использованием платиновых эрионитсодержащих катализаторов. Процесс осуществляется в блоке из пяти последовательных реакторов. В первый реактор (форконтатор) для предварительного дегидрирования циклогексановых углеводородов загружают галогенсодержащий платиновый катализатор, содержащий в качестве галоида смесь фтора и хлора. В последующих реакторах используют катализаторы с постепенным увеличением содержания эрионита в модификациях катализаторов. Так во втором и третьем реакторах содержание эрионита в катализаторе составляет 0,5-3,0 мас.%, а четвертом и пятом 2,5-3,7 мас.%.

Предлагаемый способ пригоден для процесса со стационарным слоем катализатора, осуществить его в процессе непрерывного риформинга практически невозможно.

Способ получения высокооктанового базового бензина [15] описывает двухстадийный процесс контактирования: в первой стадии при температуре 220-480°C, давлении от 0,1 до 7,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5-5,0 час⁻¹, а во второй стадии проводят при температуре 250-550°C, давлении от 0,1 до 7,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 10-2500 час⁻¹. Продукты контактирования первой и второй стадий проходят совместно стабилизацию и фракционирование с выделением целевого продукта - высокооктанового базового бензина, а непревращенное сырьё подается на первую стадию, тогда как углеводородные газы подаются на вторую стадию.

Способ не подходит для модернизации рассматриваемой установки, так как требует новой обвязки и замену оборудования.

Таблица 1.2 – Патентная документация

Предмет поиска (объект исследования)	Страна выдачи, вид и номер охранного документа. Классификационный индекс	Заявитель (патенто-обладатель), страна. Номер заявки, дата приоритета, дата публикации	Название изобретения. Цель и сущность изобретения.
1	2	3	4
Модернизация каталитического риформинга	РФ, патент № 2391326, МПК: C10G 59/02 C10G 35/095	ООО «Газпромпереработка», Кассий Б.В, Козлова Е.Г., Сорокин И.И. и др. Публ. 10.01.2013	Способ каталитического риформинга бензиновых фракций [14]. Изобретение относится к области каталитического риформинга и может быть использовано на предприятиях нефтеперерабатывающей, нефтехимической и газовой промышленности в процессе риформинга бензиновых фракций с применением различных каталитических композиций. Задача увеличения эффективности переработки, в частности октанового числа и выхода целевых продуктов, в первую очередь решается за счет повышения эффективности каталитических процессов, к которым относится каталитический риформинг. Увеличение октанового числа продукта достигается как путем модифицирования катализаторов, в том числе введения в их состав цеолитов, так и за счет оптимизации состава и расположения в разных реакторах катализаторов различного состава.

1	2	3	4
	РФ, патент № 2518184, МПК: C10G 35/04 C10G 35/095 C10G 65/14	Открытое акционерное общество «Всероссийский научно- исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») (RU) Алаторцев Е. И., Леонтьева С. А., Едренкин Г.С., Пугач И. А. Публ. 10.06.2014	Способ получения высокооктанового базового бензина [15]. Основной задачей, решаемой настоящим изобретением, является создание способа совместной переработки прямогонных бензиновых фракций и насыщенных углеводородных газов, характеризующегося максимальной выработкой базового бензина, который отличается улучшенными экологическими показателями (содержание серы не более 150, 50 или 10 мг/кг, ароматических углеводородов «Не более 35%», к том числе бензола «Не более 1%»), при высокой глубине использования углеводородного сырья, с максимальным преобразованием углеводородного газа в высокооктановые компоненты бензина - углеводороды C₅ и выше. Предлагаемый способ отличается использованием дополнительного катализатора с гидрирующими свойствами, сформованного в виде цилиндров и загруженного на выходе продуктов из реактора вместо инертной насадки, обеспечивающего полный расход реакционного водорода. Систему катализаторов загружают в один реактор или в последовательно работающие реакторы. Механическая прочность цилиндров катализатора с гидрирующими свойствами должна соответствовать прочности основного катализатора или системы катализаторов.

1	2	3	4
	РФ, патент № 2572601, МПК: C10G 61/02 C10G 59/02 C10G 35/04	ЮОП ЛЛК (US) МОЗЕР Марк Д. (US), СЭДЛЕР Клейтон К. (US), ЛАПИНСКИ Марк П. (US) Публ. 20.01.2016	Установка высокотемпературного платформинга [16] Настоящее изобретение представляет собой способ получения ароматических соединений из потока углеводородного исходного сырья. Способ включает пропускание потока углеводородного исходного сырья в установку риформинга, которую эксплуатируют при температуре, большей чем 540°C, и в которой на внутренние поверхности реактора нанесено покрытие из незакоксывающегося материала, для получения технологического потока, содержащего ароматические соединения. Увеличения вследствие повышенных температур делают возможными увеличенные производительности или увеличенные скорости подачи сырья и приводят к получению большего количества ароматических продуктов при меньших затратах.

2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика сырья, полупродуктов и готовой продукции.

В процессе каталитического риформинга образуются газы и жидкие продукты (риформат). Риформат может быть использован в качестве высокооктанового компонента автомобильного и авиационного бензина, а образующийся при риформинге газ подвергается разделению. Выделяющийся при этом водород частично используется для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа и гидроочистки исходного сырья, но большая часть водорода удаляется из установки.

Такой водород намного дешевле, чем специально произведенный. Этим объясняется его широкое применение в процессах, потребляющих водород, особенно при гидроочистке нефтяных дистиллятов. Помимо водородсодержащего газа из газов каталитического риформинга выделяются сухой газ ($C_1 - C_2$ или $C_1 - C_3$) и сжиженные газы ($C_3 - C_4$), в результате чего образуется стабильный дебутанизированный бензин.

Характеристика сырья, гидрогенизата и риформата представлена в таблице 2.1 [17] .

Таблица 2.1 - Характеристика исходного сырья, катализаторов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции

№№ п/п	Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Номер государстве нного или отраслевого стандарта, технических условий, стандарта предприятия	Показатели качества, обязательные для проверки	Норма по нормативному документу	Примечание
	2	3	4	5	
1	Сырье:				
1.1	Смесь прямогонных бензиновых фракций 70-140оС и 140-180оС, получаемых на ЭЛОУ-АВТ-6	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	1. Фракционный состав, оС:		Смесь прямогонных бензиновых фракций 70- 140оС и 140-180оС, получаемых на ЭЛОУ- АВТ-6, и /или прямогонный бензин установки ЭЛОУ-АВТ-5
			-температура начала кипения, не ниже	85	
			-температура конца кипения, не выше	180	
			2. Содержание серы, % мас, не более	0,2	
			3. Содержание воды, ppm мас.	200	
			4. Содержание хлорорганических соединений, ppm мас.	1,0	
			5. Содержание механических примесей	отсутствие	
			6. Содержание ВКЩ	отсутствие	
2	Получаемые продукты:				
2.1	Катализат стабильный-	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	1. Плотность при 15 оС, кг/м3, не выше	805	Сырьё блока выделения бензолсодержащей фракции
			при 20 оС, кг/м3, не выше	800	
			2. Октановое число, не менее:		
			-по моторному методу	84,0	
			-по исследовательскому методу	94,0	
			3. Фракционный состав, оС		
			-температура начала перегонки (лето), не ниже	35	

№№ п/п	Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Номер государстве нного или отраслевого стандарта, технических условий, стандарта предприятия	Показатели качества, обязательные для проверки	Норма по нормативному документу	Примечание
	2	3	4	5	
			-конец кипения, не выше	215	
			4. Объемная доля бензола, % не более	5,0	
			5. Испытание на медной пластинке	выдерживает	
2.2	Гидрогенизат	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	1. Плотность при 20.оС, кг/м3	не нормируется	Сырье блока каталитического риформинга
			1. Фракционный состав, оС температура начала кипения, не ниже	90	
			2. Массовая доля серы, % мас, не более:	0,00005	
			3. Содержание хлорорганических соединений, ppm	0,5	
			4. Содержание азота, ppm, не более	0,5	
			5. Испытание на медной пластинке	выдерживает	
			6. Содержание воды, ppm мас., не более	5	
2.3	Бензол содержащая фракция (фр. 62- 85 оС)	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	1. Плотность при 20°С, кг/м3, не более	730	
			2. Фракционный состав, °С температура начала кипения, не ниже	50	
			температура конца кипения, не выше	115	
			3. Углеводородный состав: содержание бензола, % мас., не менее	20	
			4. Испытание на медной пластинке	выдерживает	
2.4	Отбензоленный	П1-02.02	1. Плотность при 20 оС, кг/м3, не более	810	

№№ п/п	Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Номер государстве нного или отраслевого стандарта, технических условий, стандарта предприятия	Показатели качества, обязательные для проверки	Норма по нормативному документу		Примечание
	2	3	4	5		
	стабильный катализат (смесь легкого и тяжелого бензинов)	СП-0250 ЮЛ-039	при 15 оС, кг/м3	не нормируется		
			2. Фракционный состав, оС: начало кипения (летняя марка), не ниже- конец кипения, не выше	35 215		
			3. Октановое число, ИМ, не менее	95		
			4. Испытание на медной пластинке	выдерживает		
			5. Содержание бензола, % об., не более	1,0		
2.5	Сухой газ С-606	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	5. Содержание, % мас., не более содержание Σ С4 содержание Σ С5	30,0 1,0		
2.6	Рефлюкс каталитического риформинга	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	Массовая доля компонентов, не более:	ГФУ, КУПВ	II ГБ	
			-содержание Σ С2	1,1	2,0	
			-содержание Σ С5 и выше	0,5	отс	
2.7	Газ водородсодержащ ий циркулирующий	П1-02.02 СП-0250 ЮЛ-039	1. Содержание водорода, не менее, % об:	80		
			2. Содержание сероводорода, не более, ppm	1,0		
			3. Содержание воды, в пределах	15 - 25		
			4. Содержание хлора, в пределах	0,2 - 2,0		
3	Катализаторы					
3.1	Катализатор риформинга ПР-	ТУ 2177-040-	1. Диаметр гранул, мм	1,6÷0,2		Реакторы блока
			2. Массовая доля компонентов			

№№ п/п	Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, изготавливаемой продукции	Номер государстве нного или отраслевого стандарта, технических условий, стандарта предприятия	Показатели качества, обязательные для проверки	Норма по нормативному документу	Примечание
	2	3	4	5	
	81 марки D (АЗК и ОС)	46693103- 2008 с изм. 1-6	катализатора в пересчете на прокаленный при 850 оС продукт, %		каталитического риформинга Р-802,803, 804
			- платины	0,3±0,02	
			- рения	0,3±0,02	
			- хлора	1,0±0,3	
			3. Массовая доля примесей в пересчете на прокаленный при 850 оС продукт, %		
			- оксида натрия, не более	0,02	
			- железа, не более	0,02	
			4. Массовая доля потери при прокаливании при 850 оС, %м не более	4,0	

2.2 Модернизации установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600

Изначально установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 Сызранского нефтеперерабатывающего завода включала три последовательных реактора со стационарным слоем катализатора и аксиальным вводом сырья. Внедрение радиального ввода сырья позволило добиться максимальной её работоспособности. После перехода с аксиальных на радиальные входы загрузка катализатора в реакторы сократилась до 40,3 тонн.

Была оптимизирована система гидроочистки, после чего содержание серы в сырьевом потоке снизилось до 0,5 ppm, что позволило перейти на полиметаллические катализаторы и эксплуатировать блок риформинга на пониженном давлении 2,2-2,6 МПа. Для этого в работу были включены два циркуляционных компрессора [18].

В связи с физическим износом оборудования, появлением новых катализаторов и технологий встала задача реконструирования действующей установки [19]. С появлением процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора в 1971 году, этот вид риформинга стал предпочтительным выбором для переработки нефти в высокооктановый компонент бензина.

В 2016 году установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600 была переделана в установку с непрерывной регенерацией. Непрерывный выжиг кокса с поверхности катализатора позволяет значительно увеличить межремонтный пробег. Осуществление процесса при более низком давлении, приводит к снижению доли реакций гидрокрекинга и повышению выхода водорода и октанового числа риформата.

В таблице 2.2 дана сравнительная характеристика технологий риформинга.

Таблица 2.2– Сравнительная характеристика технологий риформинга

Параметр	Установка ЛЧ-35-11/600 с неподвижным слоем катализатора с периодической регенерацией [10]	Возможности установок с неподвижным слоем катализатора с периодической регенерацией [20]	Установка ЛЧ-35-11/600 с движущимся слоем катализатора с непрерывной регенерацией [17]	Возможности установок с движущимся слоем катализатора с непрерывной регенерацией [20]
Давление, МПа	2,25-2,7	1,2-2,0	1,3 -2,5	0,35-0,7
Температура, °С	490-513	470-520	490-512	500-550
Мольное отношение водород/сырье		5-8	6,9	2-5
Октановое число риформата, ИМ	95,5	95-98	95-98	100-106
Содержание аренов в риформате, масс. %	До 70	До 70	70	До 82
Содержание бензола в риформате, масс. %	5	5	3-5	3
Выход риформата на сырье, масс. %	79,2	83-88	84-86	88-92
Выход водорода на сырье, масс. %	4,4	2,2-2,6	2,5-3,0	3-4
Межрегенерационный цикл работы	1 год	1-2 года	-	От 5 суток до 1 месяца
Тип катализатора	RG-682 ½	ПР-81	ПР- 81D	ШПР-2
Срок службы катализатора	5-8 лет	До 10 лет	6-7	6-8

На сегодняшний день возможности повышения эффективности работы установок каталитического риформинга с помощью традиционных исполнений реакторов практически исчерпали свой ресурс. Остаются методы, предложенные в патентных исследованиях по изменению технических условий, и более эффективные катализаторы..

Представляет интерес изобретение [16] , согласно которому первую ступень риформинга эксплуатируют при температуре от 500°C до 540°C, а вторую при температуре, большей, чем 540°C. При этом на внутренние металлические поверхности реактора наносят покрытие из незакоксовывающегося материала. Предлагаемый катализатор содержит один или несколько благородных металлов из группы VIII (например, платина, иридий, родий или палладий) в количестве 0,01% до 2% (масс.) на носителе и имеет уменьшенное содержание хлорида. Катализатор также может включать элемент промотора из группы IIIA или группы IVA (например, галлий, германий, индий, олово, таллий и свинец). Технический результат - предотвращение увеличения термического крекинга и предотвращения увеличения закоксовывания.

В первый реактор загружают минимальное количество катализатора и поддерживают невысокую температуру для подавления побочных реакций гидрокрекинга нафтен. В последующих реакторах преобладают реакции дегидроциклизации и изомеризации, которым способствует высокая температура. Количество загрузки катализатора в реакторах возрастает от первого к последнему. Температура в первых реакторах постоянная, а в последнем выше, чем в остальных, и повышается в ходе процесса для компенсации падения активности катализатора.

Для технологии риформинга с непрерывной регенерацией постоянно разрабатываются новые катализаторы. Представляет интерес платино-оловянный шариковый катализатор со сниженным содержанием платины, увеличенной насыпной массой, максимальной термостабильностью и увеличенным выходом целевого продукта (R-160, R -170, R – 230, R – 260,

R – 270, CR-700, AR-500) [20].

Отечественные полиметаллические, приготовленные на основе системы Pt-Sn/Al₂O₃, катализаторы серии ШПР (разработка Института проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск) [21]. Для оловосодержащего катализатора характерна гораздо меньшая интенсивность газообразования, так как олово наряду с модифицированием электронного состояния платины снижает число сильноокислых центров оксида алюминия, предотвращая реакции с образованием прочно адсорбированных поверхностных соединений.

Химический состав шариковых катализаторов марки ШПР представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика шариковых катализаторов марки ШПР.

Марка	Содержание, % мас.			Носитель	Диаметр (мм)	Насыпная плотность, кг/м ²
	платины	олова	хлор			
ШПР-2А	0,38	0,25	-	γ-Al ₂ O ₃	1,5-1,8	700
ШПР-2Б	0,60	0,40	-	γ-Al ₂ O ₃	1,5-1,8	700
ШПР-8	0,25	0,17	1,0	γ-Al ₂ O ₃	1,5-1,8	700

Проведенные опытные испытания катализатора ШПР-8 и сравнение показателей с зарубежным катализатором (фирмы UOP марки R) и показало, что катализатор ШПР-8 обладает более высокой дегидроцилизующей (25,43 вместо 20,35) и изомеризующей (74 вместо 68) степенью, что позволяет увеличить ОЧ получаемого продукта в одинаковых технологических условиях.

На рисунке 2.1 представлены результаты модельных расчётов ОЧ продукта в зависимости от температуры в реакторе с использованием эксплуатируемого и исследуемого катализаторов [21]. Благодаря высокой активности и изомеризующей и дегидроциклизирующей способности катализатора, получаемый продукт содержит высокое количество целевых компонентов — ароматических соединений, т.е. возрастает ОЧ продукта.

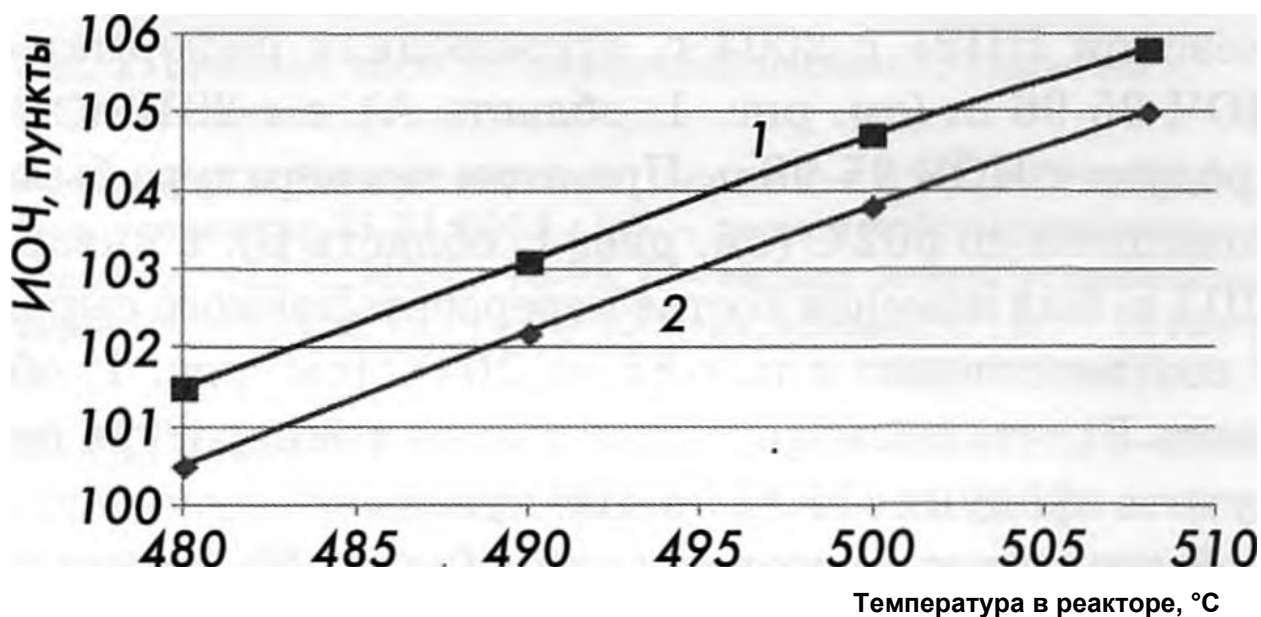


Рисунок 2.1 - Зависимость ИОЧ продукта от температуры в реакторе (расчёты на модели): 1 — ШПР-8; 2 — зарубежный катализатор

2.3 Описание технологической схемы

Рассматриваемый процесс каталитического риформинга с движущимся слоем цеолитного катализатора осуществляется в трех реакторах РР 1-3, которые расположены друг над другом и выполнены в виде одного аппарата, разного диаметра по высоте. Катализатор циркулирует между реакторами и регенератором: из первого (верхнего) реактора Р1 перемещается во второй Р2, а из второго в третий Р3. Из нижнего реактора Р3 катализатор транспортируется в регенератор СР. Сырье насосом Н1 подается в теплообменник Т1, продукт, предварительно смешивается с циркуляционным водородсодержащим газом, а затем поступает в змеевик первой секции многосекционной печи МП. Газо-сырьевая смесь, нагретая до 500°C, вводится в реактор Р1.

Промежуточный нагрев реакционной смеси осуществляется в змеевиках соответствующих секций печи МП. Продукты реакции на выходе из реактора Р3 снизу проходят систему рекуперации тепла (теплообменник 1 и холодильник х-1). В отличие от обычных схем

разделения жидкой и газовой фазы, газовый сепаратор ГС1 имеет низкое давление (1 МПа).

Газ из ГС1 сжимается компрессором К2 до давления 1,5 МПа, смешивается с жидкой фазой, подаваемой насосом Р2, смесь охлаждается в холодильнике Х2 и отделяется в газовом сепараторе высокого давления ГС2. Эта последовательность разделения, вызванного низким давлением в реакционной зоне, уменьшает унос бензина с водородсодержащим газом и повышает содержание водорода в Газе. Водородсодержащий газовый компрессор К1 подается в агрегат гидроочистки сырья для циркуляции в смесительном агрегате с сырьем риформинга перед теплообменником Т1. Оставшееся количество водорода удаляется из установки.

Стабилизация катализата осуществляется в колонке СС. Головная фракция стабилизации после охлаждения и конденсации в аппарате АВО (воздушного охлаждения) отделяется в газоотделителе ГС3 от сухого газа и перекачивается на орошение Н4 стабилизатором КС, а переносное количество выводится в установку. Для подвода тепла к нижней части стабилизационной колонны КС служит трубчатая печь ТП. Нижний продукт колонны КС - стабильный катализат – удаляется из установки через теплообменник Т2.

Из реактора Р3 снизу вся масса отработанного катализатора транспортируется в секцию регенерации СР, где происходит последовательное сжигание кокса при температуре не более 600°C газовой смесью азота и воздуха. Регенерированный катализатор после охлаждения подается в верхнюю часть реактора Р1. Водород используется в качестве транспортирующего газа восстанавливает катализатор после его пребывания в окислительной среде регенератора. При необходимости система регенерации может быть отключена от реактора без нарушения работы установки.

Характеристика основного оборудования блока риформинга дана в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Краткая характеристика технологического оборудования блока риформинга

№ п/п	Наименование оборудования, назначение	Номер позиции по схеме	Техническая характеристика
1	2	3	4
Реакторы			
1.	Реактор риформинга-вертикальный цилиндрический сосуд с полушаровыми днищами из двухслойной стали, ввод радиальный	P-1	Давление –36,6 кгс/м ² Температура –535 ⁰ С Общая высота аппарата – 10050 мм Наружный диаметр-2340 мм Объем – 23,3 м ³ Объем катализатора-11,8 м ³ Толщина стенки- 90 мм
2.	Реактор риформинга-вертикальный цилиндрический сосуд с полушаровыми днищами, из двухслойной стали, ввод – радиальный	P-2	Давление – 36,7 кгс/м ² Температура – 535 ⁰ С Общая высота аппарата -12145 мм. Наружный диаметр- 2700 мм Объем – 40,5 м ³ Объем катализатора- 22,6 м ³ Толщина стенки- 90 мм
3.	Реактор риформинга – вертикальный цилиндрический сосуд с полушаровыми днищами, из двухслойной стали, ввод – радиальный	P-3	Давление – 36,7 кгс/см ² Температура - 535 ⁰ С Общая высота аппарата- 14525мм Наружный диаметр - 3276 мм Объем -77,1 м ³ Объем катализатора – 48,2 м ³ Толщина стенки-108 мм
Колонные аппараты			
4.	Стабилизационная колонна – вертикальный цилиндрический аппарат, тарелки однопоточные, клапанные «Зульцер» количество- 40 штук	КС	Давление - 24 кгс/см ² Температура – 290 ⁰ С Температура низа – 280 °С Температура верха – 80 °С Общая высота - 40285 мм Наружный диаметр – 2800/2000мм Толщина стенки – 26/20 мм Объем – 158,971 м ³

№ п/п	Наименование оборудования, назначение	Номер позиции по схеме	Техническая характеристика
1	2	3	4
	Аппараты емкостные		
5.	Сепаратор высокого давления риформинга-горизонтальный цилиндрический аппарат	ГС	Давление – 47 кгс/см ² Температура - 40 ⁰ С Диаметр – 2400 мм Длина – 8265 мм Толщина стенки – 50 мм Объем – 32 м ³
Аппараты теплообменные			
6.	Теплообменник риформинга - горизонтальный цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса, крышек, трубных пучков, плавающих головок, одноходовые и двухходовые по трубкам, два сдвоенные. Теплообменник подогрева риформата.	Т-1	Межтрубное пространство: Давление - 24 кгс/см ² Температура – 290 °С Трубное пространство: Давление - 47,5 кгс/см ² Температура – 200°С Диаметр корпуса – 634 мм Длина - 7295 мм Кол-во трубок- 4х236 шт. Диаметр и длина трубок 25х2,5х6000 мм Поверхность : 4х111=444 м ²
7.	Дохладитель риформата с газом – горизонтальный цилиндрический аппарат, состоящий из корпуса; трубных пучков, крышек, плавающих головок, распределительных камер, одноходовой по корпусу и 2-х ходовой по трубкам, один сдвоенный	Х	Межтрубное пространство: давление – 47,5 кгс/см ² , температура- 60°С Трубное пространство: давление – 4 кгс/см ² , температура – 40°С Диаметр – 1106 мм, длина – 7268 мм Кол-во трубок – 2 ^х 743шт. Диаметр и длина трубок 25 ^х 3 ^х 6000 мм Поверхность 2 ^х 348=696 м ²
Печи			
8.	Цилиндрическая вертикальная печь, предназначена для поддержания температуры низа КС, состоит из камеры конвекции с	ТП	Поверхность нагрева конвекции – 59,0 + шипы м ² , гладкие трубы-14,8 м ² Поверхность нагрева радиации – 138,5 м ² Теплопроизводительность печи- 4,1х10 ⁶ ккал/час.

№ п/п	Наименование оборудования, назначение	Номер позиции по схеме	Техническая характеристика
1	2	3	4
	горизонтальным расположением труб и камеры радиации с вертикальным расположением труб. Змеевик камеры конвекции и радиации двухходовой по входу и выходу		Температура расчетная вход/ выход-250 ⁰ С/270 ⁰ С. Температура рабочая вход/выход 221/233 °С Давление-18,5 кгс/см ² . Трубы конвекции оребренные. Количество – 40 шт., из них 8 труб без оребрения, 32 трубы с оребрением Диаметр 168 ^x 8 мм Диаметр труб радиации-168 ^x 8 мм Количество – 32 шт. Форсунки типа HPN-S-98/145 типа-ZH-A Количество форсунок-6 шт.
9.	Шахтовая печь риформинга – предназначена для нагрева газопродуктовой смеси в камере конвекции и в 3-х радиантных секциях, I, II и III ступени при цикле риформинга, а также для регенерации катализатора, состоит из 2-х горизонтальных секций, находящихся над секцией радиации и 3-х радиантных секций, с входными и выходными коллекторами, находящимися на полу печи, с вертикальными У- образными трубами	МП	
10.	Камера конвекции	МП	Поверхность нагрева: ошпированные трубы 362,2 + шпы м ² , гладкие трубы-90,8 м ² Температура рабочая на входе –

№ п/п	Наименование оборудования, назначение	Номер позиции по схеме	Техническая характеристика
1	2	3	4
			435⁰С Температура на выходе – 512 °С Температура расчетная 540 °С Давление на входе – 36,7 кгс/см² Давление на выходе – 36,7 кгс/см² Количество труб – 120 шт., из них 96 с оребрением, 24 трубы без оребрения Диаметр труб конвекции 152 x 8 шт. Тепловая нагрузка – 8,7^х10⁶ ккал/час
11.	I радиантная секция	МП	Поверхность нагрева – 326,1 м² Температура рабочая на входе – 435 °С Температура рабочая на выходе – 512 °С Температура расчетная 540 °С Давление- 36,7 кгс/см² Диаметр коллектора входа – 508х26 мм Диаметр коллектора на выходе- 612х51 мм Кол-во труб У-образных – 41 x 2 шт. Диаметр труб – 60 x 6 мм Тепловая нагрузка – 8,3 x 10⁶ ккал/ч Кол-во форсунок – 12 штук.
12.	II радиантная секция	МП	Поверхность нагрева – 342,1 м² Температура рабочая на входе – 475°С Температура рабочая на выходе – 512°С Температура расчетная 540 °С Давление - 36,7 кгс/см² Диаметр коллектора входа – 508x 26 мм Диаметр коллектора на выходе- 612 x 51мм

№ п/п	Наименование оборудования, назначение	Номер позиции по схеме	Техническая характеристика
1	2	3	4
			Кол-во труб У-образных – 43 х 2 шт. Диаметр труб - 60 х 6 мм Тепловая нагрузка – $8,8 \times 10^6$ ккал/ч Кол-во форсунок – 12 штук.
13.	III радиантная секция	МП	Поверхность нагрева – $196,0 \text{ м}^2$ Температура на входе – 475°C Температура на выходе – 512°C Давление - $36,7 \text{ кгс/см}^2$ Диаметр коллектора на входе - 550 х 25 мм Диаметр коллектора на выходе - 600 х 50 мм К-во У-образных труб - 29 шт. Диаметр труб – 102 х 8 мм Тепловая нагрузка – $3,5 \times 10^6$ ккал/ч Форсунки типа ГП-2,5И с зажигающей форсункой типа ПГ-28КП Кол-во форсунок – 6 штук.
14.	Цилиндрическая вертикальная печь, предназначена для поддержания температуры низа КС, состоит из камеры конвекции с горизонтальным положением труб и камеры радиации с вертикальным расположением труб, змеевик камеры конвекции и радиации 2-х ходовой по входу и выходу	ТП	Поверхность нагрева конвекции – $67,6 \text{ м}^2$ + шипы Поверхность нагрева радиации - $165,2 \text{ м}^2$ Температура расчетная на входе – 250°C Температура расчетная на выходе – 285°C Температура рабочая на входе 216°C Температура рабочая на выходе 247°C Давление – $23,5 \text{ кгс/см}^2$ Трубы конвекции - 40 шт., из них 32 шт. с оребрением. Диаметр труб конвекции $168 \times 8 \text{ мм}$, Камера радиации Количество - 36 шт.

№ п/п	Наименование оборудования, назначение	Номер позиции по схеме	Техническая характеристика
1	2	3	4
			Форсунки типа HPN-S-98/140 с зажигающей форсункой типа ZHA. Количество форсунок - 6 шт. Тепловая нагрузка - 6×10^6 ккал/час

Параметры технологического режима процесса каталитического риформинга приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Нормы технологического режима блока риформинга

№ пп	Наименование стадии, процесса, аппарата, показатели режима	Единица измерения	Допустимые пределы по регламенту
1	2	3	4
1	Количество сырья, подаваемого на смешение с циркуляционным газом, в пределах	м ³ /час	65÷ ÷110
2	Давление на блоке риформинга, в пределах	кгс/см ²	13,5÷÷26
3	Температура продукта на выходе из камеры конвекции печи МП, не более	°С	495
4	Температура продукта на выходе из I радиантной секции печи МП, не более	°С	512
5	Давление на входе в реактор Р- 1, не менее	кгс/см ²	14,0
6	Температура продукта на входе во II радиантную секцию печи МП, в пределах	°С	400÷ 480
7	Давление на выходе из реактора Р-1, не менее	кгс/см ²	13,5
8	Температура продукта на выходе из II радиантной секции печи МП, не более	°С	512
9	Давление на входе в реактор Р- 2, не менее	кгс/см ²	12,5
10	Температура продукта на входе в III радиантную секцию печи МП, не более	°С	510
11	Давление на выходе из реактора Р-2, не менее	кгс/см ²	12,0
12	Температура продукта на выходе из III радиантной секции печи МП, не более	°С	512
13	Давление на входе в реактор Р- 3, не ниже	кгс/см ²	11,5
14	Температура на выходе из реактора Р-3, не более	°С	512
15	Давление на выходе из реактора Р-3, не ниже	кгс/см ²	11,5

3 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Материальный баланс модернизированной установки

Технологические расчеты проведены с использованием литературных источников [22-28].

В результате модернизации производительность реакторного блока установки каталитического риформинга возрастает на 3%.

Таким образом, производительность проектируемого реакторного блока соответствует:

$$П' = П \cdot 1,03,$$

где $П'$ – производительность проектируемой установки, т/г;

$П$ – существующей установки, т/г.

$$П' = 600000 \cdot 1,03 = 618000 \text{ т/г}$$

Переводим в кг/ч:

$$П' = \frac{618000 \cdot 1000}{24 \cdot 330} = 78030,30 \text{ кг/ч}$$

где $n=330$ – Число рабочих дней в году.

Схема материальных потоков процесса риформинга представлена на рисунке 3.1.

Исходные данные к расчету:

1. Сырьем процесса является смесь прямогонных фракций 70-140°C и 140-180°C;
2. Состав потока G2 представлен в таблице 3.1.

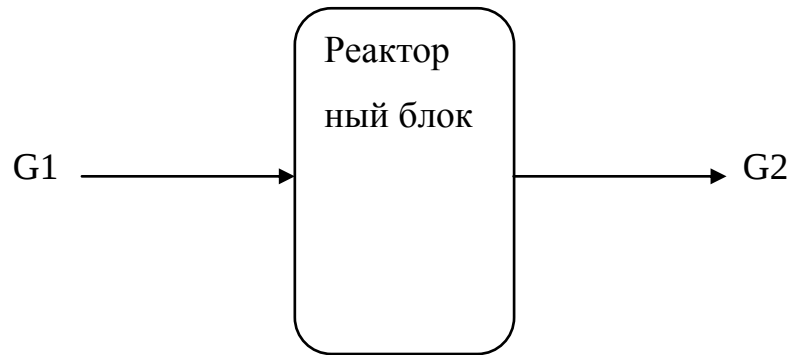


Рисунок 3.1 – Схема материальных потоков реакторного блока установки каталитического риформинга

Таблица 3.1 – Состав потока G2

Компонент	Содержание, % мас.
Риформат	79,5
Рефлюкс C ₃ -C ₄	5,4
Сухой газ	10,6
ВСТ	4,5

Количество сырья, подаваемого на установку:

$$G_1 = \Pi'$$

$$G_1 = 78030,30 \text{ кг/ч}$$

Состав прямогонных фракций с химико-физическими свойствами представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Характеристика сырья процесса

фр. °С	Содержание, % масс	ρ_4^{20}
70-105	31,79	0,7003
105-120	9,83	0,7268
120-140	16,18	0,7414
140-180	42,20	0,7638

Молекулярная масса фракции рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{фр}} = \frac{44,29 \cdot \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность нефтяных фракций.

Взаимный пересчет ρ_4^{20} и ρ_{15}^{15} производится по формуле:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 0,0035 / \rho_4^{20}$$

Расчет молекулярной массы сырья процесса приведен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Расчет молекулярной массы исходно сырья

Пределы выкипания	ρ_4^{20} , кг/м ³	ρ_{15}^{15} , кг/м ³	$M_{\text{фр}}$, кг/моль
70-105	0,7003	0,6416	96,20
105-120	0,7268	0,7670	108,60
120-140	0,7414	0,7708	116,41
140-180	0,7638	0,8251	130,08

Расчет количественного состава исходной бензиновой фракции сведен в таблице 3.4.

Для расчета использовались формулы:

- массовый расход

$$G_i = G_1 \cdot \frac{W_i}{100},$$

где W_i – массовое содержание компонента, % масс.

- мольный расход

$$g_i = \frac{G_i}{M_i}$$

Таблица 3.4 – Состав исходного бензина

Пределы выкипания	% мас.	кг/ч	кг/кмоль	кмоль/ч
70-105	31,79	24805,83237	96,2	257,856885
105-120	9,83	7670,37849	108,6	70,6296362
120-140	16,18	12625,30254	116,41	108,455481
140-180	42,2	32928,7866	130,08	253,142578
	100	78030,3		690,084581

Расчет состава потока, покидающего реактор представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Состав продукта

Компонент	Содержание, % мас.	кг/ч
Риформат	79,5	62034,09
Рефлюкс C ₃ -C ₄	5,4	4213,64
Сухой газ	10,6	8271,21
ВСГ	4,5	3511,36
Итого:	100	78030,3

Среднюю молекулярную массу риформата примем равной средней молекулярной массе исходной фракции. Средняя молекулярная масса сухого газа равно 16-20; Средняя молекулярная масса рефлюкса примем 50 кг/кмоль;

Состав ВСГ представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Состав ВСГ

Компонент	% масс.	кг/ч	кг/кмоль	кмоль/ч
H ₂	29,4	1032,34	2	516,17
CH ₄	19,4	681,20	16	42,58
C ₂ H ₆	26,0	912,95	30	30,43
C ₃ H ₈	15,2	533,73	44	12,13
C ₄ H ₁₀	10,0	351,14	58	6,05
Итого:	100	3511,36	5,78	607,36

Материальный баланс реакторного блока процесса риформинга представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Материальный баланс процесса риформинга

Компонент	Приход			Компонент	Расход		
	кг/ч	кмоль/ч	% масс.		кг/ч	кмоль/ч	% масс.
- прямогонный бензин							
70-105	24805,83237	257,856	31,79	Риформат	62034,09	585,23	79,5
105-120	7670,37849	70,629	9,83	Рефлюкс C ₃ -C ₄	4213,64	84,27	5,4
120-140	12625,30254	108,455	16,18	Сухой газ	8271,21	459,51	10,6
140-180	32928,7866	253,142	42,2	ВСТ, в т.ч.	3511,36	607,36	4,5
				H ₂	1032,34	516,17	
				CH ₄	681,20	42,58	
				C ₂ H ₆	912,95	30,43	
				C ₃ H ₈	533,73	12,13	
				C ₄ H ₁₀	351,14	6,05	
ИТОГО:	78030,3		100	ИТОГО:	78030,3		

3.2 Тепловой баланс реакторного блока

Для расчета теплового эффекта риформинга используется формула:

$$q_p = - 335 \cdot b$$

где b — выход водорода в расчете на исходное сырье, масс. %.

Из материального баланса реактора следует, что в результате риформинга получен водород в количестве:

$$G_{H_2} = 1032,34 \text{ кг/ч}$$

Тогда:

$$b = \frac{1032,34}{78030,3} \cdot 100\% = 1.323 \%$$

Тепловой эффект реакции:

$$q_p = - 335 \cdot 0,01323 = - 4,43 \text{ кДж/кг.}$$

Тепловой эффект реакции:

$$Q_p = - 4,43 \cdot 1032,34 = -4573,26 \text{ кДж/ч}$$

Процесс риформинга эндотермичен. Уравнение основного теплового баланса процесса выглядит следующим образом:

$$Q_1 + Q_{т/н} = Q_2 + Q_p + Q_{потерь}$$

где Q_1, Q_2 — физическое тепло материальных потоков процесса;

Q_p — тепло реакции, кДж/ч;

$Q_{потерь}$ — потери тепла в окружающую среду;

$Q_{т/н}$ – подвод тепла с теплоносителем.

Физическое тепло компонентов смеси рассчитывается по формуле:

$$Q_i = g_i \cdot C_i \cdot t,$$

или

$$Q_i = G_i \cdot c_i \cdot t,$$

где Q_i – теплота i -го компонента, кДж/ч;

g_i – мольный расход i -го компонента, кмоль/ч;

G_i – массовый расход, кг/ч;

C_i молярная теплоемкость i -го компонента, кДж/кмоль·град;

c_i – удельная теплоемкость, кДж/кг·град.

t – температура, °С.

Для определения теплоемкости нефтей и фракций любого состава предложена следующая формула:

$$C_{pi} = 1,5072 + \frac{T - 223}{100} \cdot (1.7182 - 1.5072 \cdot \rho_4^{20})$$

Результаты расчета теплоемкостей и физического тепла компонентов органических компонентов сырья и продуктов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Расчет физического тепла компонентов

Компонент:	ρ_4^{20}	C_{pi}	кг/ч	Q_i
Приход				
70-105	0,7003	4,75	24805,83	57735569,33
105-120	0,7268	4,56	7670,37	17138674,73
120-140	0,7414	4,45	12625,30	27529466,65
140-180	0,7638	4,29	32928,78	69219588,44
ИТОГО:				171623299,1
Расход				
Риформат	0,703	4,66	62034,09	144539429,7
Рефлюкс C ₃ -C ₄	0,609	5,57	4213,64	11734987,4
Сухой газ		4,317	8271,21	17853406,79
ВСГ, в т.ч.		5,67	3511,36	9954705,6
ИТОГО:				184082529,5

Количество потерь тепла примем равными 3% :

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot (Q_2 + Q_p + Q_{\text{потерь}})$$

$$Q_{\text{потерь}} = 0,03 \cdot (184082529,5 + 4573,26 + Q_{\text{потерь}})$$

$$Q_{\text{потерь}} = 5693415,55 \text{ кДж/ч}$$

Тогда количества требуемого тепло от теплоносителя:

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{т/н}} &= 184082529,5 + 4573,26 - 5693415,55 - 171623299,1 \\
 &= 6770388,11 \text{ кДж/ч}
 \end{aligned}$$

Тепловой баланс процесса представлен в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Тепловой баланс

Приход	кДж/ч	%	Расход	кДж/ч	%
Тепло от сырья	171623299,1	96,20	Тепло с продуктом	184082529,5	97,00
Тепло от теплоносителя	6770388,11	3,80	Тепло от реакции	4573,26	0,00
			Теплопотери	5693415,55	3,00
Итого:	178393687,2	100	Итого:	178393687,2	100,00

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы.

Рассмотрены физико-химические основы и другие теоретические аспекты процесса риформинга.

Проведен анализ литературных источников и патентной информации по модернизации процесса каталитического риформинга.

Дальнейшая модернизация установки риформинга прямогонного бензина с непрерывной регенерацией АО «Сызранский НПЗ» возможна за счет ужесточения технологических условий и применения более эффективного катализатора.

Предложен более высокий температурный режим: на первой ступени от 500°C до 540°C, а на второй температура выше, чем 540°C. При этом на внутренние металлические поверхности реактора необходимо нанести покрытие из незакоксуывающегося материала. Ведение процесса при повышенных температурах делает возможным увеличение производительности или скорости подачи сырья и приведет к получению большего количества ароматических продуктов при меньших затратах.

Предлагается замена платиново-рениевого катализатора на платино-оловянный шариковый катализатор, что позволит получать продукт с высоким количеством ароматических соединений, т.е. с более высоким ОЧ продукта.

Проведен расчет материального и теплового баланса на увеличенный выход риформата.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. «Каталитический риформинг бензинов: «Химия и технология», Химия, Ленинградское отделение, 1985. - 221 с.
2. Ахметов А.С. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – Уфа: Гилем, 2002.- 672 с.
3. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и нефтяных фракций. Курс лекций. Часть 2 // <http://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-tkachevtehnologiya-pererabotki-nefti-i-gazach22006>
4. Сорокин Ю.Б., Енгулатова В.П. Эффективность катализатора риформинга.// Химия и технология топлив и масел. - 1996.- №5.- С.30.
5. Рукье А., Почиталофф А., Прадель К. и др. Опыт эксплуатации катализаторов RG-482 фирмы Прокатализ на установке Л-35-11/1000 в АО «Салаватнефтеоргсинтез»././ Нефтепереработка и нефтехимия. – 1997.- №10.-С.11.
6. Крачилов Д.К., Крачилов Д.Д. Анализ эффективности работы некоторых зарубежных и отечественных катализаторов риформинга на промышленных установках России.// Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005.-№1.-С.21.
7. Шакур А.Н., Федорова М.Л., Дзюба Р.В. и др. Развитие промышленного производства катализаторов риформинга серии REF.// Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004.-№4.-С.52.
8. Луговской А.И., Ващенко П.М., Логинов С.А. и др. Опыт эксплуатации полиметаллических катализаторов риформинга ПР-50 и ПР-51.// ХТТМ. – 2000.-№5.-С.27.
9. Компьютерное прогнозирование работы промышленных катализаторов процессов риформинга и изомеризации углеводородов бензиновой

- фракции: учебное пособие / А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Е.С. Шарова, Н.В. Чеканцев, Д.С. Полубоярцев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 129 с.
10. ТР-05766586-17-2005. Технологический регламент ОАО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод». Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600. Цех №15. Сызрань. 2006 г.-209 с.
 11. Refining Processes // Hydrocarbon Processing, 2004, Сайт: Analytical Instrumentation & Maintenance Systems
 12. Refining Processes // Hydrocarbon Processing, 2008, Сайт: Hydrocarbon Processing
 13. [http proofoil.ru/Oilrefining/Oilrefining23.html](http://proofoil.ru/Oilrefining/Oilrefining23.html)
 14. Патент РФ № 2391326. Способ каталитического риформинга бензиновых фракций. Кассий Б.В, Козлова Е.Г., Сорокин И.И. и др./ ООО «Газпромпереработка». Публ. 10.01.2013.
 15. Патент РФ № 2518184. Способ получения высокооктанового базового бензина. Алаторцев Е. И., Леонтьева С. А., Едренкин Г.С., Пугач И. А./ ОАО «ВНИИ НП». Публ. 10.06.2014.
 16. Патент РФ № 2572601. Установка высокотемпературного платформинга.
МОЗЕР Марк Д., СЭДЛЕР Клейтон К., ЛАПИНСКИ Марк П./ ЮОП ЛЛК (US). Публ. 20.01.2016
 17. ПР 02.02ТР-0017-2018ЮЛ-039. Технологический регламент АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод». Установка каталитического риформинга ЛЧ-35-11/600. Цех №15. Сызрань. 2018 г.
 18. Луговской А.И., Ващенко П.М., Логинов С.А., Макеев С.А. Опыт модернизации установок риформинга// ХТТМ – 2000.-№5.-С.21.
 19. Кононова В.Л. Реконструкция установок каталитического риформинга.// Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005.-№5.-С.27.

20. Белый А.С. Современное состояние и перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций нефти.//Катализ в промышленности.- 2014.-№5.- С.23.
21. Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С., Белый А.С. Анализ эффективности замены катализатора на установке каталитического риформинга Л-35/11-1000.//Нефтепереработка и нефтехимия.-2013.-№10, с.18-23.
22. Абрамова, Л.И., Наволокина Р.А., Данов С.М. Материальные расчеты технологических процессов переработки природных энергоносителей. Химические процессы. Учеб. пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология». — Нижний Новгород: Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева., 2015. — 204 с.
23. Загидуллин С.Х., Ложкин И.Г., Беляев А.В.Основное технологическое оборудование нефтеперерабатывающих заводов: Учебное пособие / Перм. гос. техн. ун-т – Пермь, 2010. – 117 с.
- 24.Методические указания к курсовому и дипломному проектированию «Каталитический риформинг»./ Сост.: Л.И. Заботин, Е.А. Андреев. – Самара 2004, - 54 с.
- 25.Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов: Учебное пособие/ В.Г. Власов; Самара, 2003, 140 с.
26. Рудин М. П., Драбкин А. Е. Краткий справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1989 – 464с.
27. Танатаров М.А., Ахметшина М.Н., Волошин Н.Д. и др. Технологические расчеты установок переработки нефти. М.: Химия, 1987. – 352 с.
28. Кузнецов А.А., Кагерман С.Г., Судаков Е.Н. Расчет процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1986. – 344 с.