ВСТУП

Широкий розвиток автомобільного і авіаційного транспорту вимагає значного випуску світлих нафтопродуктів, що може бути досягнуто застосуванням вторинних методів переробки нафти, заснованих на розкладанні (деструкції) продуктів прямої перегонки.

В даний час підвищені вимоги до асортименту і рівню якості нафтопродуктів зробили вирішальний вплив на технологічний процес виробництва нафтопродуктів, на створення більш досконалих комплексів.

У схемі сучасного нафтопереробного заводу одним з найважливіших процесів є каталітичний риформінг, що забезпечує отримання високооктанового компонента палив, індивідуальних ароматичних вуглеводнів - сировина для органічного синтезу і технічного водню.

 Бензини є одним з основних видів пального для двигунів сучасної техніки, а їх виробництво - провідною галуззю нафтопереробної промисловості.

На даний момент створено велику кількість процесів і технологій для виробництва бензинів з нафти і газового конденсату. Розвиток виробництва бензинів йде в бік поліпшення його технічних і експлуатаційних характеристик. У цій ситуації зростає споживання високооктанових бензинів. Застосування високооктанових бензинів сприяє не тільки підвищенню паливної економічності, а й зниження металоємності двигунів внутрішнього згоряння, збільшення їх потужності та тривалості міжремонтного періоду.

Сумарна потужність каталітичного риформінгу найбільш розвинених країн становить ~ 270 млн. тонн на рік по сировині. установки каталітичного риформінгу є майже на всіх вітчизняних та зарубіжних нафтопереробних заводах.

Для підвищення конкурентоспроможності компаніям так само необхідно розвивати кількість малотоннажних установок для забезпечення конкретних регіонів. В цьому випадку можна знизити частку витрат, пов'язаних зі зберіганням і транспортуванням бензинів, що в кінцевому випадку призведе до зростання прибутку.

1 Стислий аналітичний огляд з обґрунтуванням методу виробництва

 Основні види продукції нафтопереробних заводів:

- неетилований автомобільний бензин марок А-80, А-92, А-95, А-98;

- дизельне паливо з вмістом сірки до 0,2%, 0,05% і 50 ppm;

- зимове дизельне паливо з вмістом сірки до 0,2%, 0,05% і 0,005%;

- паливо для реактивних двигунів марки ТС-1;

- мазут топковий марки М-100;

- поліпропілен марки ЛІПОЛ від А-1 до А-11;

- газ вуглеводневий скраплений паливний для загального споживання марок СПБТ (суміш пропан-бутан технічна) і БВ (бензин важкий);

- дорожні та будівельні бітуми.

 Сучасна промисловість вимагає більше якісних нафтопродуктів, тому виробництво стає ще більш важливим, складним і дорогим, а технологіям, які покрашують якість бензинів приділяється все більша увага.

 Каталітичний ріформінг є невід'ємним елементом нафтопереробного заводу. Основним призначенням даного процесу є отримання високооктанового компонента автомобільного палива з прямогонних низькооктанових бензинових фракцій за рахунок їх ароматизації.

В процесі риформінгу виходить 80-85% бензину риформата з октановим числом 80-90, досліджуючи по моторному методу.

Ще одним стимулом до розвитку риформінгу є потреба хімічної промисловості в ароматичних вуглеводнях - толуолі, бензолі, етилбензолі та ксилолі.

Особливістю каталітичного риформінгу є те, що він протікає в середовищі воднемісного газу при високих температурах, порівняно низькому тиску і з застосуванням спеціальних високоактивних каталізаторів. При цьому утворюється надмірна кількість водню, яке виводиться з системи у вигляді воднемісного газу (в ньому міститься до 85% об. водню). цей водень в 10-15 разів дешевше водню, одержуваного на спеціальних установках. Безперервність отримання водню слід віднести до додаткових плюсів процесу, так як дозволяє поєднувати цей процес з гідроочищення або з іншими процесами, які є споживачами водню.

Історія розвитку процесу

У 1940 році була запущена перша промислова установка каталітичного риформінгу. В якості каталізатора використовували окис хрому або окис молібдену, осаджені на окису алюмінію. Каталітичний риформінг дозволив отримувати з низькооктанових лігроїнових фракцій бензин з октановим числом близько 80.

Величезне значення в розвитку процесу зіграла та обставина, що в роки Другої світової війни застосування його дозволило вирішити проблему постачання хімічної промисловості толуолом для його подальшого нітрування в нітротолуол. У перші повоєнні роки установки гідроформінгу перейшли на режим отримання високооктанових бензинів, так як потреба в толуолі різко впала. У зв'язку зі зниженням потреби в паливі інтерес до процесу риформінгу дещо впав. У 1949 р була споруджена перша установка платформінга. Збільшення частки низькооктанових бензинів в промисловості і потреба в автомобільному паливі підштовхнув процес платформінга на перше місце. Іншою не менш важливою причиною успіхів платформінга стало розвиток промисловості органічного синтезу. частина установок платформінга призначалася для виробництва концентратів ароматики: бензолу, толуолу і т.д [2].

Надалі було розроблено безліч проектів установок каталітичного риформінгу, які працювали при меншому тиску в системі, з періодичної, а останнім часом і з безперервною регенерацією каталізатора. На зміну моноплатіновому каталізатору з'явилися біметалеві (в основному платіно-реніевих) і поліметалічні каталізатори [16].

Для здійснення сучасних технологічних процесів у нафтопереробній і нафтохімічній промисловості потрібні високоефективні апарати, до яких пред'являються високі вимоги по економічності, надійності, технологічності та ергономіки. Одним з етапів, що реалізують дані вимоги в частині забезпечення їх надійної роботи, є етап, пов'язаний з конструюванням апаратів і машин.

Об'єктом проектування є стабілізаційна колона блоку стабілізації установки каталітичного риформінгу бензинових фракцій.

При виконанні даної роботи були використані правила, методи вибору і розрахунку на міцність елементів теплообмінних і колонних апаратів. Були визначені конструктивні розміри колонного і теплообмінного апарату.

Бензинові фракції, одержувані прямою перегонкою нафти на установках АВТ, а також бензинові фракції, що утворюються під час коксування нафтових залишків, при термічному крекінгу і піролізу, характеризуються малою детонаційної стійкістю - мають низькі октанові числа (40-66 пунктів по моторному методу). Такі бензинові фракції необхідно піддавати риформуванню - перетворення з метою збільшення октанового числа, або змішання з високооктановими фракціями.

Антидетонаційні властивості бензинів обумовлюються в основному їх хімічним складом. Як відомо, нафтові бензинові фракції складаються з трьох основних груп вуглеводнів: парафінових і ізопарафінових, нафтенових і ароматичних. Найменшим октановим числом володіють парафінові вуглеводні нормальної будови, найбільшим – ізопарафінові та ароматичні, а нафтенові вуглеводні займають проміжне положення.

Каталітичний риформінг призначений для перетворення низько октанових бензинових фракцій в високооктанові, які використовують в якості компонента при приготуванні товарних бензинів. Сутність каталітичного риформінгу полягає в ароматизації бензинових фракцій, що протікає в результаті реакцій каталітичного перетворення нафтенових і парафінових вуглеводнів, в зв'язку з чим октанове число значно зростає.

Бензини є одним з основних видів пального для двигунів сучасної техніки. Автомобільні і мотоциклетні, човнові і авіаційні поршневі двигуни споживають бензини. В даний час виробництво бензинів є одним з головних в нафтопереробній промисловості і в значній мірі визначає розвиток цієї галузі.

Розвиток виробництва бензинів пов'язано з прагненням поліпшити основну експлуатаційну властивість палива - детонаційну стійкість бензину, оцінювану октановим числом.

Каталітичний риформінг бензинів є найважливішим процесом сучасної нафтопереробки і нафтохімії. Він служить для одночасного отримання високооктанового базового компонента автомобільних бензинів, ароматичних вуглеводнів - сировини для нафтохімічного синтезу - і водневомісного газу - технічного водню, що використовується в гідрогенізаційних процесах нафтопереробки. Каталітичний риформінг є в даний час найбільш поширеним методом каталітичного облагородження прямогонних бензинів. Установки каталітичного риформінгу є практично на всіх вітчизняних і зарубіжних нафтопереробних заводах.

До складу установки включені наступні технологічні блоки.

 1. Попереднє гідроочищення сировини від сірчаних та азотних з’єднань у середовищі водню.

 2. Каталітичний риформінг.

 3. Стабілізація каталізата.

До складу блоку попереднього гідроочищення входять:

* гідроочищення сировини «на проток» з незначною подачею циркулюючого водневмісного газу;
* стабілізація гідрогенізату;
* очистка зрідженого вуглеводневого газу;
* подача лужного розчину для нейтралізації кислих газів під час газоповітряної регенерації каталізатору гідроочищення.

 До складу блоку риформінгу відносяться[16]:

* каталітичне риформування;
* стабілізація каталізату;
* подача хлорорганіки до системи риформінгу;
* зволоження та осушення циркулюючого газу.

Сировиною каталітичного риформінгу служать бензинові фракції з початком кипіння не нижче 60-62℃, оскільки в найлегших фракціях бензину не містяться вуглеводні з шістьма атомами вуглецю і присутність легких фракцій в сировині викликає непотрібне газоутворення. Зазвичай риформінгу піддають фракцію, з кипінням в межах 85-180℃. Підвищення кінця кипіння сприяє коксоутворенню і тому небажано. З підвищенням початку кипіння зростає вихід бензину, так як більш важкі нафтенові і парафінові вуглеводні легше піддаються ароматизації. Однак фракції з початком кипіння 105℃ або 140℃ застосовують зазвичай в тих випадках, коли легші фракції направляють на окрему установку риформінгу для отримання індивідуальних ароматичних вуглеводнів.

Вирішальне значення має вуглеводневий склад вихідного бензину: чим більша сума нафтенових і ароматичних вуглеводнів в бензині, тим селективний процес, тобто тим більше вихід каталізата і відповідно менше вихід продукту побічних реакцій гідрокрекінгу - вуглеводневого газу.

Підготовка сировини риформінгу включає ректифікацію і гідроочищення. Ректифікація використовується для виділення певних фракцій бензинів залежно від призначення процесу. При гідроочистці з сировини видаляють домішки (сірка, азот та ін.), отруйні каталізатори риформінгу, а при переробці бензинів вторинного походження піддають також гідруванню ненасичені вуглеводнів [15].

Елементарні стадії ряду наведених реакцій зумовлюються біфункціональним характером каталізаторів риформінгу. З одного боку, вони містять один метал (платину) або кілька металів (наприклад, платину і реній, або платину і іридій), які каталізують реакції гідрування і дегідрування. З іншого боку, носієм служить промотируванний галогенами оксид алюмінію, що володіє кислими властивостями і каталізує реакції, властиві каталізаторам кислотного типу. Тому різні елементарні стадії реакції можуть протікати на різних ділянках поверхні каталізатора: металевих або кислотних.

Утворені при дегідруванні ненасичені вуглеводні (олефіни, циклоолефіни і ін.) Можуть перетворюватися в більш високомолекулярні з'єднання і тим самим сприяти утворенню коксу на каталізаторі, а отже його дезактивації.

Сировину каталітичного риформінгу зазвичай піддають гідрогенізаційному очищенню, після чого в ньому залишається вкрай незначна кількість домішок, зокрема сірчано- і азотовмісних сполук, що є каталітичними отрутами. В умовах каталітичного риформінгу вони піддаються гідрогенолізу з відщепленням сірководню і аміаку. наприклад:

RSR + 2H2  2RH + H2S

RNHR + 2H2  →2RH + NH3

Основи хімізму процесу

Процес каталітичного риформінгу є складним хімічним процесом. Це обумовлено тим, що до складу вихідної сировини процесу входять різноманітні бензинові фракції. У них входить більше 150 вуглеводнів. Це вуглеводні трьох основних груп: парафінові, нафтенові і ароматичні вуглеводні.

Процес каталітичного риформінгу заснований на реакціях дегідроциклізації парафінових вуглеводнів, дегідрування та дегідроізомерізації парафінів на поліметалевому каталізаторі під тиском водню.

 В результаті вказаних реакцій в продукті (бензиновії фракції) збільшується кількість ароматичних та ізопарафінових вуглеводнів.

 Нижче приведені схеми деяких основних та побічних реакцій процесу.

 Дегідрування нафтенових вуглеводнів:

 СН2 СН

 Н2С СН2 НС СН + 3Н2

 Н2С СН2 НС СН

 СН2 СН

 Дегідроциклізація алканів та алкенів з утворенням ароматичних вуглеводнів:

 СН

 СН3 – (СН2)5 – СН3 НС С – СН3 + 4Н2

 НС СН

 СН

 Ізомеризація п’ятичленних нафтенів з послідуючим дегідруванням:

 Н2С СН – СН3 СН

 НС СН + 3Н2

 Н2С СН2 НС СН

 СН2 СН

 Ізомеризація алканів:

 СН3 – (СН2)4 – СН3 С2Н5 – СН – С2Н5

 |

 CН3

 Гідрування сірчаних з’єднань:

 СН3

 НС С – С2Н5 |

 + 4Н2 С2Н5 - СН - С2Н5 + Н2S

 НС СН

 S

Гідрокрекінгу підвергаються парафінові вуглеводні та в меншому ступені – нафтенові. Реакція протікає на кислотних центрах каталізатора, однак початкова та кінцева стадія процесу – утворення олефінів та гідрування продуктів розпаду, протікає на металевих участках каталізатору, яким властива дегідруюча та гідруюча фракції.

 В деяких випадках в процесі риформінгу отримує розвиток реакція гідрогенолізу, яка приводить на відміну від гідрокрекінгу до переважного утворення метану у газоподібних продуктах.

Ароматизація бензинів при риформінгу здійснюється за рахунок дегидрогенизации шестичленних нафтенов і деrндроціклізаціі парафінів Основний реакцією, що протікає при каталітичному ріфоpмінгу найбільш повно і вибірково, є деrідрогенізація шестичленних нафтенов. Здатність цих нафтенов в прісутності нікелю і металів платинової групи практично на справу перетворюватися в відповідні ароматичні вуглеводні при 300 ° С була відкрита Н.Д. Зелінським ще в 1911 р дегідроrенізації піддаються тільки шестичленні нафтени, які можуть перетворюватися при цьому в ароматичні кут логексан, метілціклогексан і ін. З діметілціклогeксана виходить відповідний ізомер ксилолу:



гем-Діметілціклогексан в зазначених вище умов не дегідрується



хоча пізніше було показано, що на сучасних каталізаторах може відбуватися перегрупування метильних груп з подальшим дегідруванням молекули Реакція дегідрування оборотна. При 300 ° С ізобарно-ізотермічний потенціал освіти циклогексана дорівнює 185 кДж / моль, а для бензолу 178 кДж / моль; при цих умовах реакція йде тільки в сторону дегідрування, що супроводжується зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. З підвищення температури рівновага все більше зсувається вправо: при 500 С ізобарно-ізотермічні потенціали освіти циклогексана і бензолу складають відповідно 302 і 216 кДж / моль, т. е. різницю цих величин зростає з 7 до 86 кДж / моль пятічленниє нафтени, що містяться в бензинах, непосредст - венно НЕ дегидрируются, але в присутності платинових, платино-ренієві і інших активних каталізаторів риформінгу пятічленниє нафтени, що містять алкільні групи, ізомеризуються до відповідних шестичленні, здатні далі до дегидрогенизации. Наприклад, метілціклопентан ізoмерізуется в циклогексан



Причому рівновагу зсувається вправо зі зниженням температури (Межа термодинамічної можливості протікання реакції 0 ° С) ізомеризація алкілціклопентанов в алкілціклогексанн при підвищених температурах промислового риформінгу пояснюється тим, що швидкість перетворення утворилися алкілціклогексанов в ароматичні вуглеводні значно більше, ніж швидкість зазначеної ізомеризації.

Другою важливою реакцією ароматизації є дегидроциклизация парафінів. При облагороджування низькооктанових бензинів в присутності оксиду хрому і деяких інших каталізаторів при 500-550 С парафінові вуглеводні перетворюються в ароматичні (В. І. Каржи). Було встановлено (Б.Л. Мовляв давскій і Г.Д.Kамушер), що є прямий зв'язок між вихідним парафіном і утворюється ароматичним углеводоро- будинок, а також що олефіни циклизующихся легше, ніж парафіни, і є, очевидно, проміжним ступенем при циклізації парафінів. Деrідроціклізація протікає Надкамі при 300-310 в присутності платинованого вугілля (Б. А. Казанський, А. Ф. Плате). Так, н-октан утворює о-ксилол і етилбензол



а з 2,5 деметилгексана виходить n-ксилол



В цілому ж дегидроциклизация парафінів протікає значи тельно менш глибоко, ніж дегідрогенізація на фтенов. Ароматичні вуглеводні утворюються не тільки з нормальних парафінів, але і з парафінів изостроения, причому також із з'єднань з числом вуглецевих атомів в основному ланцюзі менш шести (напри заходів, з 224-триметилпентана). Для пояснення механізму такої реакції було висловлено припущення, що спочатку утворюється пятічленний нафтен, який потім ізoмерізуется в шестичленна і деrідріруется в ароматичний вуглеводень. Відомо так само, що в промислових умовах aлкілціклопентани ароматизируются значно легше, ніж парафіни. Якщо число атомів вуглецю в парафінах більше десяти швидкість дегидроциклизации ізoпарафінов вище, ніж для н-парафінів.

Дегідроциклізація парафінів (з числом атомів С не менше шести) відбувається через стадію утворення олефіна, його подальшу циклізапію до нафтена і дегідрування нафтена в ароматичний вуглеводень. Незважаючи на те що при температурах промислового риформінгу (А-500 'С) ця реакція, здавалося б, термодинамічно малоймовірна, освіту навіть малих концентрацій нафтенов викликає їх швидке перетворення в арома тичні вуглеводні. Однак в цілому дегідроциклізація парафінів протікає значно повільніше і менш селективно, ніж дегідрогенізація нафтенов, і супроводжується крекінгом (точніше гідрокрекінгом) вихідних молекул так як утворені олефіни насичуються воднем. Утворені легкі парафіни С-С6 частково також піддаються ізомеризації, однак для цієї реакції сприятливі нижчі температури.

Алкилароматичні вуглеводні, що містяться в сировині і утворюються в результаті ріформінгу можуть піддаватися ізомеризації деaлкілірованю. Наприклад, м-кcілол частково переходить в о- і n-ксилоли та толуол. Ароматичні вуглеводні здатні також до реакцій конденсації з утворенням поліциклічних ароматичних. Аналіз каталізата, отриманого при риформінгу бензинової фракції 85-180 ° С на платиновому каталізаторі, свідчив, що в ньому містилося до 1,1% (на сировину) фракцій, википають вище 2056 a мас-спектральний аналіз цих фракцій показав, що вони на 64% (0,7% на сировину) складалися з конденсованих ароматичних вуглеводнів (алкілнафталіни, алкіліндани і ін.).

Розробку промислової каталітичної ароматизації бензинів проводили спочатку на відносно малоактивних і малоселектівних каталізаторах типу оксидів хрому і молібдену. Це зажадало високих температур (до 540 що викликало посилення побічних реакцій крекінгa. Для придушення реакцій ущільнення утворюються продуктів розпаду було запропоновано проводити процес під тиском циркулюючого водню, незважаючи на те, що тиск перешкоджає цільовим реакцій вплив тиску пояснюється двома причинами:

1) зміщенням рівноваги оборотних реакцій дегідрування і дегидроциклизации в небажаному напрямку;

2) протіканням цих цільових реакцій зі збільшенням обсягу, чому сприяє (по принципу Ле-Шательє) знижений тиск.

При роботі на малоактивному і малоселектівному промисловому алюмо-молібденовому каталізаторі в системі поддержіваля щодо невисокий тиск (1,4 МПа), каталізатор доводилося perенеріровать через кожні 6-8 год і кожен реактор потрібно було дублювати при цьому невисока активність каталізатора дозволяла розраховувати тільки на більш- менш повну дегідрогенізаціі нафтеновой частини сировини і на досить мале перетворення парафінів [19].

Внаслідок швидкого перебігу дегідрогенізації нафтенов при високих температурах каталітичного риформінгу значну роль набуває дифузія реагентів до поверхні каталізатора. Тому стосовно дегідрогенізації нафтенов кращі результати отримані на каталізаторах з великим середнім радіусом пор.

***Каталізатори***

Каталізаторами риформінгу є невеликі кристали платини або платинових сплавів, нанесення на пористий промотувати оксид алюмінію. Ці каталізатори вважаються біфункціонального, оскільки активну роль відіграють як металевий, так і оксидний компоненти. Для риформінгу характерно протікання реакції через ряд елементарних стадій. На металевих центрах каталізатора йдуть реакції дегідрірування, гідрогенолізу і частково дегідроциклізації. Оксидний компонент каталізує ряд реакції, до числа яких відносяться реакції ізомеризації, гідрокрекінгу і частково дегідроциклізація.

Вітчизняним каталізатором риформінгу є оксид алюмінію, промотування фтором або хлором, з рівномірно розподіленими по всьому об'єму таблеток платиною (каталізатори серії АП) або платиною і металевими промоторами (каталізатори серії КР).

Для придушення реакції гідрогенолізу каталізатори осерняются. Каталізатори серії АП і деякі з серії КР осерняюттом при виготовленні.

До основних експлуатаційними характеристиками каталізаторів риформінгу слід віднести активність, селективність і стабільність.

Активність каталізатора повинна забезпечувати необхідну глибину перетворення сировини при заданих об'ємних швидкостях його пропускання через каталізатор. Показником активності при вибраних умовах процесу служить октанове число каталізата або утримання в ньому ароматичних вуглеводнів.

Вимоги максимальної селективності стосовно до каталізатору риформінгу зводяться до забезпечення найбільших виходів рідких продуктів і водню. Це означає, що з максимальною глибиною повинні протікати реакції ароматизації і мінімальної повинна бути активність каталізатора в реакціях гідрокрекінгу і гідрогенолізу, що призводять до збільшення вмісту газоподібних вуглеводнів і зменшують вихід цільових продуктів.

Стабільність каталізатора характеризується здатністю зберігати первинну активність і селективність в часі, тобто мати достатню тривалість міжрегенераційного циклу і загальний термін служби.

Про переваги каталізаторів риформінгу по їх основних властивостей можна судити за результатами їх випробувань в особливо жорстких умовах. Випробування проводилися на пілотній установці за прискореною методикою, яка передбачає підвищення температури в міру зниження активності каталізатора з метою збереження октанового числа бензину риформінгу. Стабільність каталізатора в цих умовах характеризувалася швидкістю підйому температури протягом доби, а селективність - величиною зниження виходу бензину за добу.

Таким чином, характерна особливість каталізаторів серії КР полягає в тому, що в міру падіння їх активності селективність знижується слабо.

Важливою експлуатаційної характеристикою каталізаторів є також їх механічна міцність, яка виражається стійкістю до роздавлювання і стирання. У разі невідповідності каталізатора заданим вимогам міцності в процесі експлуатації утворюються осколки і пил, які накопичуються в апаратах і трубопроводах, ускладнюють рух газової суміші і викликають збільшення перепаду тиску в системі. Зазвичай індекс міцності на розколювання промислових каталізаторів риформінгу становить 0,97-1,05 кг / мм.

Важлива також хороша для регенерації каталізаторів, т. Е. Здатність каталізатора відновлювати свої первинні властивості (активність, селективність і стабільність) після проведення окисної регенерації, а також Здатність його до багаторазових регенерації.

Активність каталізаторів риформінгу в ході експлуатації поступово знижується через відкладення коксу, зменшення дисперсності платини, а в деяких випадках і внаслідок накопичення видаляються каталізаторних отрут. Перші дві причини дезактивації каталізатора можуть повністю або в значній мірі усунені шляхом окисної регенерації з наступним диспергіруванням платини (обробка хлорорганічним з'єднанням при високій температурі в окислювальному середовищі - оксихлорування).

До не видаляючих каталізаторних отрут відносяться сполуки миш'яку, міді і свинцю, які можуть міститися в сировині. Накопичуючись на поверхні каталізатора, ці сполуки вступають у взаємодію з платиною, порушуючи гідріруючу-дегідріруючу функцію каталізатора. Каталізатори, отруєні металами, швидко закоксовуються н після регенерації не відновлюють свою активність. Допустимий вміст сполук миш'яку, міді і свинцю - не більше 0,3 мг / кг сировини.

Сполуки сірки та азоту також є каталізаторними отрутами. Сполуки сірки гидруються на каталізаторах з утворенням сірководню, адсорбція якого призводить до пригнічення гідріруючої-дегідріруючої функції каталізатора і його швидкому закоксовування. При нетривалому впливі з'єднанні сірки можлива повна реактивация каталізатора. Допустимий вміст сполук сірки диференційовано для кожного типу каталізатора і становить 20 мг / кг для АП56, 10 мг / кг для АП64 і менше 1 мг / кг для серії КР.

Сполуки азоту перетворюються на алюмоплатінових каталізаторах в аміак, який, адсорбовуючись, знижує кислотні функції каталізатора. При нетривалому впливі з'єднанні азоту на каталізатор можлива повна реактивація каталізатора. Допустимий вміст сполук азоту становить менше 1 мг / кг сировини.

 Хлор є необхідною складовою частиною каталізаторів риформінгу (АП64 і КР), яка вводиться для посилення і регулювання кислотної функції носія і підтримується в певних межах додаванням хлорорганічних сполук [зазвичай від 0,6 до 1% (мас.)]. Неконтрольоване надходження сполук хлору з сировиною призводить до розвитку реакцій гідрокрекінгу, а високий вміст води, в зоні реакції - до виносу хлору і придушення ізомеризується і крекирующей функції каталізатора. Фактичне зміст води як в циркулюючому водородсодержащего газі, так і в сировині контролюється. Штучне підвищення вмісту вологи використовується в деяких випадках для регулювання активності каталізатора.

*Вимоги до каталізаторів.*

Каталізатори риформінгу повинні володіти високою активністю в реакціях ароматизації; достатньою активністю в реакціях ізомеризації парафінів; помірною або низькою активністю в реакціях гідрокрекінгу; високу селективність (показником якої може служити вихід риформата при заданому октановим числом або заданому виході ароматичних вуглеводнів); високою активністю гідрування продуктів ущільнення; термічної стійкістю і можливістю відновлення активності шляхом регенерації безпосередньо в реакторах; стійкістю до дії сірчистих і азотистих сполук, кисню, вологи, солей важких металів та інших домішок; стабільністю (здатністю зберігати первинну активність протягом тривалого терміну роботи); невисокою вартістю.

Сировина каталітичного риформінгу.

В якості сировини для каталітичного риформінгу зазвичай використовують бензинові фракції первинної перегонки нафти. Межі википання цих фракцій коливаються в широкому інтервалі - від 60 до 210°С. Для отримання ароматичних вуглеводнів в більшій частині використовують фракції, що википають при 60 - 105°С або при 60 - 140°С, а для отримання високооктанових автомобільних бензинів - фракції 80 - 180 °С. Іноді широку фракцію, що виділялася установці первинної перегонки нафти, додатково розганяють на більш вузькі фракції на установках вторинної перегонки.

З великим навантаженням сировини в межах 85 - 140 ° С зменшується вміст ароматичних вуглеводнів і кілька знижується октанове число бензинів. Важливо підкреслити, що між виходом бензину при риформінгу і його октановим числом існує певна залежність - з підвищенням октанового числа вихід бензину зменшується.

Однак роздільний риформінг бензинових фракцій має деякі переваги: ​​велика тривалість роботи каталізатора без регенерації, найкраща маневреність в роботі і т. Д. Тому вибір того чи іншого варіанту отримання високооктанового бензину визначається з урахуванням конкретних умов роботи нафтопереробного заводу. Дуже важливо враховувати можливість і доцільність отримання ароматичних вуглеводнів.

Якість сировини

Легкі фракції мають незначний вміст нафтенов і ароматики та високий вміст парафінів С6. Циклізація парафінів С6 в ароматику складніша, ніж циклізація парафінів С7 або С8. чим нижче початкова точка кипіння сировини, тим нижче вихід ароматики і водню. Для підтримування певного октанового числа при полегшенні сировини параметри процесу повинні бути жорсткіше. Важкі фракції мають високий вміст нафтенових і ароматичних вуглеводнів, тому для отримання хороших виходу не потрібний жорсткий режим роботи. Але ці фракції містять більше поліциклічних сполук, що збільшують відкладення коксу на каталізаторі.

Продукти каталітичного риформінгу.

В процесі каталітичного риформінгу утворюються гази і рідкі продукти (риформат). Риформат можна використовувати як високооктановий компонент автомобільних і авіаційних бензинів або направляти на виділення ароматичних вуглеводнів, а газ, що утворюється при риформінгу, піддають поділу.

Вивільняється при цьому водень частково використовують для поповнення втрат циркулюючого воднемісного газу і для гідроочищення вихідної сировини, але більшу ж частину водню з установки виводять.

Такий водень значно дешевше спеціально одержуваного. Саме цим пояснюється його широке застосування в процесах, які споживають водень, особливо при гідроочистки нафтових дистилятів.

Крім воднемісного газу з газів каталітичного риформінгу виділяють сухий газ (C1 - С2 або С1 - С3) і зріджені гази (С3 - С4); в результаті отримують стабільний дебутанізований бензин.

У ряді випадків на установці (в стабілізаційної секції) отримують стабільний бензин з заданим тиском насичених парів. Це має значення для виробництва високооктанових компонентів автомобільного чи авіаційного бензину. Для отримання товарних автомобільних бензинів бензин риформінгу змішують з іншими компонентами (компаундують). Змішання викликано тим, що бензини каталітичного риформінгу містять 60 - 70% ароматичних вуглеводнів і мають більш важкий склад, тому в чистому вигляді вони непридатні для використання. Як компаундуючих компонентів можуть застосовуватися легкі бензинові фракції прямої перегонки нафти, ізомеризат і алкілат. Тому для збільшення виробництва високооктанових палив на основі бензинів риформінгу необхідно розширювати виробництва високооктанових ізопарафінових компонентів.

Каталітичний риформінг є одним з провідних процесів нафтопереробної та нафтохімічної промисловості.

Каталітичний риформінг бензинових фракцій застосовують для отримання високооктанових бензинів, ароматичних вуглеводнів, а в деяких випадках і скраплених газів. Промислові процеси риформінгу засновані на контактуванні сировини з активним каталізатором, зазвичай містить платину. Останнім часом все ширше застосовують бі- і поліметалічні каталізатори, в яких поряд з платиною містяться інші метали. Для підтримки активності каталізатора його періодично регенерують; регенерацію виробляють тим частіше, чим нижче тиск в системі.

Якість сировини відіграє велику роль в процесі каталітичного риформінгу. З точки зору групового вуглеводневого складу гарною є сировина з високим вмістом циклоалканових (нафтенових) вуглеводнів. Щодо фракційного складу, то оптимальними є бензинові фракції 85-180ºС або 105-180 ºС. Чим вищою є температура початку кипіння, тим нижчою може бути температура процесу риформінгу.

 Помітну роль в ході процесу каталітичного риформінгу відіграє активність каталізатора. Чим більша активність, тим інтенсивніше проходить процес риформінгу і тим вище октанове число каталізату.

 Процес каталітичного риформінгу проводять послідовно у трьох реакторах Р-102, Р-103, Р-104. Оскільки процес риформінгу ендотермічний, то між реакторами необхідно проводити підігрів газопродуктової суміші. Такий підігрів проводять у багатосекційній печі риформінгу П-1. Отже, суміш сировини та ВВГ рухається за схемою:

П-1 → Р-102 → П-1 → Р-103 → П-1 → Р-104

Стабільний каталізат використовується у якості компоненту автобензину.

Водневмісний газ із сепаратору С-101 направляється в загальнозаводську мережу водневмісного газу.

 Нестабільна головка із ємності зрошення Е-102 – компонент побутового газу.

 Головка стабілізації на виході з Е-102 – направляється в систему паливного газу заводу.

 Зріджений газ із ємності Е-102 – компонент побутового газу

 Питанню охорони навколишнього середовища останнім часом приділяється дуже багато уваги, оскільки збільшилась переробка сірчаних нафт, яка супроводжується виділенням великої кількості сірководню та продуктів згорання у вигляді сірчаного газу. Для запобігання забруднення природи продуктами переробки нафти здійснюється комплекс засобів, які істотно впливають на технологію.

 При переробці нафти в атмосферу можуть виділятися шкідливі речовини - вуглеводні, сірководень, оксиди вуглецю та азот, аміак. Основні джерела забруднень - резервуарні парки нафти та нафтопродуктів, зливні-наливні естакади, вузли оборотного водопостачання та очисні споруди, факельні свічі, запобіжні клапани, системи витяжної вентиляції.

 Для боротьби з забрудненням атмосферного повітря необхідно:

1) висока ступінь герметизації всіх вузлів установок та заводу в цілому;

2) висока ступінь розсіювання сірковмісних димових газів за допомогою димових труб висотою більше 150 м, застосування якісних горілок, які забезпечують бездимне горіння всіх видів палив та факелів висотою не менше 75 м;

3) застосування процесів гідроочищення.

 Рідкі відходи НПЗ, потрапляючи у водне середовище, негативно впливають на якість води та санітарні умови життя та водокористування населення.

 Для боротьби з забрудненнями водоймищ на установці каталітичного риформінгу застосовують повітряні холодильники. Стічні води з установки скидаються у дві системи каналізації (І та II) та проходять очистку на очисних спорудах нафтопереробного заводу. Окрім цього для захисту водоймищ від забруднень використовують наступні засоби:

 1) застосування систем оборотного водо-постачання;

 2) запровадження глибокої очистки стоків першої системи з послідуючим поверненням в оборотне водопостачання;

 3) виключення залпових викидів стічних вод.

 При порушенні режиму нормальної експлуатації, герметичності апаратури, трубопроводів, при недотриманні персоналом встановлених норм технологічного режиму і правил техніки безпеки, а також у певних ситуаціях на установці може створитися обстановка, в якій можуть мати місце вибухи, пожежі, отруєння, хімічні та термічні опіки, ураження електричним струмом.

 При порушеннях герметичності апаратури і трубопроводів, пропусках ущільнень насосів та арматури, компресорного устаткування назовні викидаються речовини, які можуть утворювати з повітрям вибухонебезпечні суміші і бути джерелом загазованості приміщень і території установки.

 Інші продукти (індустріальне масло І-50А, КП-8с), що знаходяться в апаратурі, при порушенні герметичності блоків і виході назовні можуть за певних умов спалахнути.

 На установці застосовується електричний струм високої напруги. Електродвигуни на установці працюють під напругою 380 В і 6 кВ. При нормальній роботі систем блокування та сигналізації на електродвигунах, за наявності заземлення на електродвигунах і пускової електроапаратурі, а також при дотриманні персоналом установки встановлених правил електробезпеки, ніяких травм від ураження електричним струмом на установці статися не може. Однак при порушенні одного з цих умов може відбутися травмування персоналу електрострумом , що викликає важкі опіки і ураження нервової системи.

 Процес відноситься до шкідливих для здоров'я обслуговуючого персоналу, так як пов'язаний з переробкою вуглеводневої сировини, де в результаті процесу утворюється бензин, що володіє при підвищеній концентрації сильними отруйними властивостями. Крім цього, у виробництві використовуються в якості реагентів токсичні речовини 1, 2 класу небезпеки: луг, моноетаноламін, тетрахлоретилен, диметилдисульфід.

 З огляду на те, що процес протікає в закритому обладнанні, шкідливий вплив зазначених речовин можливе при аварійних ситуаціях, пропусках.

 Тому для обслуговування технологічного обладнання передбачені майданчики з справним огородженням, а трубопроводи низькою прокладки мають перехідні містки.

 Підкоксування, зміна структури металу труб, перегар футерувальних матеріалів призводить до періодичної зупинці пічного і реакторного устаткування для ремонту, що, у свою чергу, викликає необхідність прийняття спеціальних заходів безпеки з підготовки, ремонту і введенню в експлуатацію окремих агрегатів.

 Продуктами, що визначають вибухонебечність установки, є воднемісний і вуглеводневий гази і пари бензину, які в суміші з киснем повітря утворюють суміші, що вибухають за наявності вогню або іскри. Всі продукти, що застосовуються на установці, є горючими речовинами. Більшість із них має низьку температуру спалаху. Процес каталітичного риформінгу відноситься до шкідливих для здоров’я обслуговуючого персоналу, оскільки пов’язаний з переробкою вуглеводневої сировини, і в результаті процесу утворюється бензин, що володіє при підвищеній концентрації сильними отруйними властивостями. Окрім цього, у виробництві використовуються токсичні речовини 1, 2 класу небезпеки: луга, моноетаноламін, тетрахлоретилен.

 Процес повинен протікати в закритому обладнанні, шкідлива дія вказаних речовин можлива при аварійних ситуаціях, негерметичності обладнання.

 Для захисту обслуговуючого персоналу від попадання їдких речовин при розгерметизації фланцевих з'єднань на трубопроводах транспортування реагентів встановлені металеві кожухи.

 Як засоби пожежогасінні на установці передбачено:

* стаціонарна система парогасіння печей;

 - стаціонарна система парогасіння насосних;

 - стаціонарна система парогасіння зовнішньої апаратури;

 - установка стаціонарного пінного гасіння;

 - стаціонарна система піногасіння гарячої насосної;

 - лафетні установки;

 - сухотруби з кільцевою розводкою води по висоті апаратів колонного типу;

 - дренчерна установка зрошування ємкостей;

 - парова завіса печей;

 - вогнегасники вуглекислотні і порошкові різних марок;

 - ящики з піском; пожежні лопати;

 - пожежні носилки; пожежні парові шланги.

 Стаціонарна установка пінного пожежогасіння обладнана пожежними рукавами із стовбурами ГПС-600. Стояки стаціонарної системи парогасіння обладнані штуцерами для підключення парових шлангів.

 Подача вогнегасного розчину, піноутворювача з ємкостей, з водою здійснюється насосами через інжектор.

 Для гасіння пожеж застосовуються наступні способи:

 а) при загорянні зовнішньої апаратури:

 - припинення подачі до джерела вогню горючої рідини, газу шляхом відключення і звільнення трубопроводу, апарату, вузла в дренажні ємності або в некондицію з подальшим скиданням з них тиску на факел;

 - зрив полум'я за допомогою вогнегасників, парою, сильним струменем

води;

 - покриття вогнища пожежі піною;

 - накриття вогнища пожежі кошмой, азбестовим полотном або засипка піском;

 - охолодження поряд розташованих апаратів водою від кілець зрошування, лафетних стовбурів, сухотрубів з розводкою по апаратах колонного типу від системи оборотного водопостачання;

 б) при загоряннях в приміщенні насосних:

 - припинення подачі до джерела вогню горючої рідини;

 - накриття вогнища пожежі кошмой, азбестовим полотном або засипка піском;

 - подача пари за системою парогасіння при закритих дверях і відключеній системі витяжної та приточнох вентиляції;

 в) при загоряннях в операторній:

 - збиття полум'я за допомогою вуглекислотних вогнегасників, кошми, азбестового полотна;

 г) при загорянні на електроустаткуванні:

 - зняття напруги;

 - збиття полум'я за допомогою вуглекислотних вогнегасників, кошми, азбестового полотна.

 З огляду підвищеної загазованості, пожежної небезпеки, утворення вибухонебезпечних сумішей небезпечними місцями на установці є:

* приміщення компресорної;
* блок реакторів;
* блок печей, а в самих печах – горілочний фронт, змійовики і фланцеві з’єднання;
* відкрита насосна і постамент;
* блок відпарної і стабілізаційної колон;
* місця відбору газоподібних проб для лабораторних аналізів;
* всі колодязі промканалізації та оборотного водопостачання, де можливі скупчення вуглеводневих газів.

З погляду можливості ураження електричним струмом небезпечними місцями є електродвигуни і електропускова апаратура (при порушенні контури заземлення).

Засоби захисту від ураження електричним струмом: пристрої заземлення і занулення; знаки безпеки; захисні пристрої; ізолюючі пристрої і покриття; пристрої автоматичного відключення; пристрої дистанційного керування; запобіжні пристрої; блискавковідводи і розрядники.

Усі виробничі приміщення установки каталітичного риформінгу повинні бути обладнані:

* вентиляцією, що створює в зоні перебування робітників стан повітряного середовища, що відповідає вимогам санітарних норм. Вентиляційні установки повинні працювати в усі часи роботи цеху і забезпечувати проектну ефективність;
* опалювальними пристроями, що відповідають вимогам санітарних і протипожежних норм;
* закритою промисловою каналізацією, яка повинна бути виконана відповідно до вказівок по будівельному проектуванню підприємств, будівель і споруд нафто- і газопереробної промисловості та санітарними нормами проектування промислових підприємств.

Для безпечної роботи працівників на установці каталітичного риформінгу всі робітники повинні забезпечуватися засобами індивідуального захисту: захисний костюм; фартух захисний з полімерних матеріалів; плащ, що не промокає; черевики шкіряні; рукавички з полегшеним захисним покриттям; рукавички трикотажні з точковим покриттям; нарукавники з полімерних матеріалів; окуляри захисні закриті; протишумові вкладиші «Беруши»; каска захисна з підшоломником. В зимовий період всі працівники установки повинні забезпечуватися теплим одягом для захисту від впливу низьких температур.

Для захисту від шкідливих речовин обслуговуючий персонал установки зобов’язаний мати на робочому місці фільтруючі протигази марки «БКФ», для захисту органів дихання від парів вуглеводнів і кислих газів, «КД», що захищає від сірководню. Індивідуальні фільтруючі протигази повинні зберігаються в спеціальних шафах. Передача протигаза однією особою іншому забороняється.

На установці повинні використовуватись шлангові протигази марок ПШ-1 або ПШ-2, що застосовуються при вмісті кисню в повітрі менше 18% об. та вмісті шкідливих парів і газів більше 0,5% об., при роботі всередині апаратів, ємностей, а також в колодязях, лотках та інших заглиблених місцях.

Окрім індивідуальних протигазів на установці в спеціальній опломбованій шафі повинні зберігається аварійний комплект газорятувальних засобів захисту: фільтруючі протигази, шлангові протигази. Аварійний запас протигазів береться з розрахунку найбільшої кількості людей, що працюють у зміні.

При роботі з лугами, етаноламіном робітники установки додатково повинні забезпечуватися костюмом для хімічного захисту; чоботами гумовими КСЩ; рукавичками латексними; захисною маскою.

Засоби колективного захисту на установці, залежно від призначення, поділяються на наступні класи:

* засоби нормалізації повітряного середовища і освітлення робочих місць;
* засоби захисту від поразки електричним струмом, від шуму, від статичної електрики, від високих і низьких температур навколишнього середовища і від дії хімічних чинників.

До засобів захисту від високих температур відносяться захисні пристрої, термоізолюючі покриття, пристрої автоматичного контролю, сигналізації та дистанційного керування.

До засобів захисту від дії хімічних чинників відносяться огороджуючі пристрої, герметизуючі, дистанційного керування, знаки безпеки.

На установці повинні використовуватися наступні методи захисту від шуму: для обслуговуючого персоналу компресорної повинно бути передбачено окреме приміщення, вентилятори повинні бути встановлені на віброізолюючі опори. Крім того, для обслуговуючого персоналу компресорної повинно бути передбачені індивідуальні шумофони. Для протипожежного захисту технологічної установки каталітичного риформінгу повинна бути передбачена система протипожежного водопроводу з витратою води 170 л/сек і 50 л/сек – на пересувну техніку.

До цієї системи підключені:

* лафетні стволи (12 шт.) – для гасіння і зрошування обладнання і трубопроводів, розташованих на відкритих майданчиках;
* водяна зрошувальна система колонних апаратів;
* у приміщеннях компресорної та насосної встановлені пожежні крани. На мережі протипожежного водопроводу передбачені гідранти.

Автоматична установка газового пожежогасіння призначена для виявлення, локалізації і швидкого гасіння вогнища пожежі методом «заповнення» парами речовини, яка гасить пожежу, всього об’єму приміщення, що захищається.

Окрім стаціонарних засобів пожежогасіння на установці повинні бути передбачені первинні засоби пожежогасіння. До них відносяться:

* вогнегасники порошкові типу ВП-10 та вуглекислотні ВВК-5, які встановлюються поблизу місць, де можливе виникнення пожежі;
* пісок, азбестова ковдра, кошма.

Розміщення ящиків з піском і лопатами, азбестових ковдр передбачається в безпосередній близькості від пожежонебезпечних місць.

Крім того, по всій установці повинні бути встановлені автоматичні і ручні сповіщувачі виникнення пожежі відповідно до ВНТП 28-79.

Оскільки все технологічне обладнання герметичне, то на виробництві при нормальній роботі відсутні ознаки небезпеки виникнення пожежі або вибуху. Тільки при порушенні герметичності обладнання і трубопроводів може з’явитися небезпека виникнення пожежі або вибуху. Технологічний процес каталітичного риформінгу повинен бути автоматизований, на якому встановлена система блокувань при перевищенні допустимих параметрів виробничого процесу, при цьому спрацьовує блокування по зупинці процесу, що негайно припиняє подачу сировини і палива. На установці каталітичного риформінгу повинно застосовуватися дистанційне включення парової завіси печі з блокуванням, що забороняє подачу пари без попереднього звукового сигналу (30 с), для можливості евакуації персоналу із зони парового захисту.

Токсичні властивості сировини, допоміжних матеріалів та готової продукції наведено в таблиці 8.1.

Пожежо- і вибухонебезпечні властивості сировини, допоміжних матеріалів та готової продукції наведено у таблиці 8.2.

Діяльність нафтопереробних і хімічних підприємств може привести до різних видів порушень охорони природи. Порівняно новим виглядом правопорушень є псування землі. Вона в значній мірі пов’язана з бурхливим розвитком хімічної і нафтопереробної промисловості. Забруднення хімічними речовинами негативно впливає на якість ґрунтового шару.

Порушення технології виробництва в нафтопереробній і хімічній промисловості може спричинити промислове забруднення вод. У таких випадках вода насищається сторонніми речовинами, які розчиняються або утримуються у вигляді суспензій. Це може завдати шкоди здоров’ю людей, ускладнити постачання водою населення і народне господарство. Отже, необхідно підсилити профілактичну роботу, щоб виключити такі порушення, а у разі їх появи повністю ліквідовувати або звести до мінімуму можливі наслідки.

На установці передбачені різноманітні заходи щодо захисту навколишнього середовища від різноманітних відходів.

На установці прийняті наступні заходи щодо захисту навколишнього середовища від забруднення.

1. Для запобігання забрудненню ґрунту від можливої протоки рідких нафтопродуктів вся територія установки має тверде покриття.

2. Для збору дренажних вод, атмосферних опадів передбачена мережа зливної каналізації.

3. При значних забрудненнях стоки прямують в дренажну ємність збору стоків. З цієї ємкості стоки подаються в колону для очищення.

4. Для збору вуглеводнів після спорожнення обладнання також передбачена дренажна місткість, з якої вони відкачуються в промпарк.

6. Викиди із запобіжних клапанів збираються і розділяються в сепараторах.

В ході виконання дипломного проекту розкрито фізико-хімічні основи процесу каталітичного риформінгу, охарактеризовано сировину, готову продукцію та допоміжні матеріали процесу. Розроблено технологічну схему установки, підібрано норми технологічного режиму. Розроблено заходи з охорони праці та навколишнього середовища, що дозволять забезпечити безпечне проведення технологічного процесу на установці каталітичного риформінгу.

Розрахункова частина містить матеріальні баланси установки каталітичного риформінгу та колони стабілізації. Виконано тепловий розрахунок апарату та визначено основні конструктивні розміри колони.

На основі виконаних розрахунків прийнято стабілізаційну колону з діаметром 1600/3200 мм. Висота колони складає 37300 мм.

Графічна частина дипломного проекту представлена трьома кресленнями: технологічна схема установки каталітичного, креслення колони стабілізації (загальний вид) та таблиця матеріального балансу установки

Задачі дипломного проекту виконані.