Вступ

Автомобільні бензини є наймасовішим продуктом нафтохімічної промисловості. Близько 50% нафти, що видобувається в світі, перетворюються в бензин, що є основним видом палива для автомобільного транспорту. Тобто, використання бензинів та інших палив є тією силою, що розвиває нафтопереробну промисловість. Причому постійно зростають вимоги до якості палив. Палива на нафтовій основі будуть і у майбутньому відігравати одну із головних ролей у задоволенні енергетичних потреб усього світу. На думку більшості сучасних фахівців поставки нафти обмежені, і в майбутньому на нафтовому ринку може скластися напружена ситуація.

Найбільшим споживачем бензину в світі є США, споживаючи щорічно близько 40 % всього бензину світу. Країни Азії та Океанії споживають приблизно 21,6 % світового бензину, трохи менше половини цього споживання доводитися на Китай і стільки ж на Японію. На Західну і Східну Європу, включаючи країни СНД, - припадає близько 17% світового споживання бензину. Зважаючи на таку велику потребу бензину за кордоном, каталітичний риформінг став одним із провідних світових процесів нафтопереробки по виробництву високооктанових компонентів автомобільних бензинів [1]. http://www.samoupravlenie.ru/40-10.php

Безперервне зростання потреби в бензинах і змінення вимог, що пред'являються до їх складу і якості, багато в чому визначають науково-технічний прогрес в технології переробки нафти. Основні його напрямки – збільшення частки деструктивних процесів для підвищення виходу світлих продуктів і створення нових процесів з облагороджування одержуваних кінцевих продуктів, що в першу чергу пов'язане зі зростаючими вимогами до екологічних властивостей вироблюваних моторних палив. У той же час реальні можливості нафтопереробної галузі щодо забезпечення зростаючої потреби в бензинах вимагають певної оптимізації їх якості.

В Україні поглиблена переробка нафти повинна починатися з

удосконалення та модернізації технологічно відсталих головних установок первинної перегонки нафти. Це дасть нам змогу збільшити вихід бензину та дизельного палива без істотних витрат, за рахунок підвищення існуючого рівня відбору світлих нафтопродуктів – 90 - 92% до світового рівня - 98%, а також розширити ресурси сировини для вторинних установок, таких як каталітичний крекінг і риформінг, для забезпечення базових компонентів високооктанових бензинів, що в сполученні з екстракцією, ректифікацією й іншими методами поділу вуглеводнів забезпечить одержання бензолу, толуолу й ксилолів [2].

На сучасних нафтопереробних заводах каталітичний риформінг є також джерелом водню, який використовується для гідроочищення бензинів, реактивних та дизельних палив. Відомо, що кількості водню, котрий одержують при каталітичному риформінгу 1 т прямогонного бензину, досить для гідроочищення відповідної кількості сировини риформінгу й приблизно 2 т керосино-дизельних фракцій.

Побічними продуктами каталітичного риформінгу є - паливний газ, який складається в основному з метану та етану, а також зріджений газ - пропан-бутанова фракція.

Частка процесу риформінгу в обсязі переробки нафти на НПЗ миру становить у середньому 14 %. У товарних бензинах які випускаються в США міститься у середньому 35 % риформату, а в країнах Західної Європи – приблизько 50 % [2].

http://www.energoatom.kiev.ua/ru/about/strategy/oil\_and\_gas\_industry/

Прямогонні бензинові фракції, зміст яких у нафті становить звичайно 15 - 20% (мас.), мають через свій хімічний склад низьку детонаційну стійкість. Продукт же процесу - риформат має високу детонаційну стійкість у результаті протікання цілого ряду хімічних реакцій, які приводять до зміни його хімічного складу. Таким чином, з ресурсної точки зору головним питанням є переробка прямогонних бензинів та вакуумного газойлю й збільшенням виходу світлих нафтопродуктів.

1 Стислий аналітичний огляд з обґрунтуванням методу виробництва

1.1 Сучасний стан процесу каталітичного риформінгу

Каталітичний риформінг, один з найважливіших базових процесів сучасної нафтопереробної промисловості, призначений для виробництва високооктанового компоненту моторних палив, ароматичних вуглеводнів, а також водню. Рівень технології даного процесу, його технічна й економічна ефективність багато в чому визначають ефективність нафтопереробки в цілому. Із цих причин зрозуміла та увага, що приділяється в провідних країнах миру вдосконалюванню технології процесу риформінгу й розробці ефективних каталізаторів.

Основними продуктами каталітичного риформінгу є високооктанові бензини з октановими числами більше 80 одиниць по моторному методу і їх компоненти, індивідуальні ароматичні вуглеводні, в тому числі бензол, ксилол, толуол, а також цінний воденьвмісткий газ з вмістом понад 70 об'ємних відсотків чистого водню [3]. library.ziyonet.uz/uz/book/download/77605

Область застосування даної продукції очевидна - попит на високоякісні моторні палива для автомобілів і техніки на базі двигунів внутрішнього згоряння на сучасному ринку практично безмежний, і з кожним роком виявляє тенденцію до зростання. Крім того, зростають вимоги до якостей бензинів, найбільш важливе з яких - октанове число, що пов'язано, перш за все, з підвищенням ступеня форсування двигунів, а отже і видаваної потужності при колишніх габаритах або їх зменшенні. Індивідуальні ароматичні вуглеводні широко застосовуються як в лакофарбової промисловості в якості розчинників, так і в промисловості органічного синтезу, в якості сировини при виробництві полімерів, вибухових, лікарських речовин і цілого ряду найцінніших продуктів, що мають широке застосування. Вимоги до якості індивідуальних ароматичних

вуглеводнів при використанні в якості сировини дуже різні і описуються в регламенті конкретного виробництва. Воденьвмісткий газ знаходить застосування на інших установках нафтопереробного заводу, таких як установка гідроочищення, гідрокрекінгу і ін [3].

У дійсній роботі даний аналіз сучасного стану технології риформінгу, включаючи характеристику каталізаторів останнього покоління, і представлений досвід промислової технології виробництва й експлуатації нових каталізаторів риформінгу різних серій [4].

Сучасний процес риформінгу здійснюється на установках потужністю більше 1 млн. т, що дає великі економічні переваги у порівнянні з більш дрібними установками, що застосовувалися раніше. Так, наприклад, установка риформінгу Л-35-11/1000-95 потужністю по сировині 1 млн. т / рік в порівнянні з установкою Л-35-11/600-95, переробною потужністю 600 тис. т/рік, дозволяє на 18% знизити капітальні витрати, на 3% зменшити собівартість продукції, на 65% підвищити продуктивність праці. В цілому по підрахункам річний економічний ефект від укрупнення установки становить 1,2 млн. доларів США.

Виходячи із таких підрахунків світових фахівців, нові потужності каталітичного риформінгу повинні створюватися і вже створюються за кордоном не у вигляді локальних установок, а в комплексі комбінованих систем, які об'єднують в єдине ціле взаємопов'язані процеси і дають змогу отримувати більший вихід якісних продуктів [3].

Частка каталітичного риформінгу щодо обсягу первинної переробки нафти в Україні становить 11% й поступається провідним країнам миру. Слід зазначити, що на заводах США й деяких інших країн переробляються легкі нафти, експортовані із країн Близького Сходу. Крім того, на установках риформінгу як сировина використаються не тільки прямогонні бензини, але й бензини гідрокрекінгу, каталітичного крекінгу, коксування (після відповідної підготовки). Тому частка потужностей каталітичного риформінгу перевищує середньосвітову й становить 13-19% від потужностей первинної переробки нафти.

У той же час збільшення потужностей каталітичного риформінгу не є самоціллю - обсяг продукції риформінгу повинен відповідати кількості бензинової фракції, отриманої з нафти. Для більш ефективної реалізації виробничих потужностей риформінгу, у якості сировини корисно використати

бензини вторинного походження (після відповідної підготовки), а застарілі установки переводити на процес ізомеризації легких фракцій (н-бутана, пентан-гексановій фракції). На жаль, в Україні дане рішення не знаходить застосування через недосконалість технологічних схем переробки нафти на більшості заводів. [4]. <http://www.chemnet.ru/rus/jvho/2007-4/60.pdf>

1.2 Вибір і обґрунтування методу виробництва продукції

Найбільша кількість ароматичних вуглеводнів в світі і значна частка високооктанових бензинів виробляється в даний час методом каталітичного риформінгу.

Промисловий процес каталітичного риформінгу протікає при 430 - 550° С. У цих умовах все вуглеводні, присутні у вихідній сировині, зазнають ті або інші перетворення. Ароматичні вуглеводні утворюються переважно внаслідок реакції дегідрування шестичленних циклоалканових вуглеводнів і дегідроізомерізаціі п'ятичленних алкілованих циклоалканових вуглеводнів. В меншому ступені ароматизація є наслідком дегідроциклізації парафінових вуглеводнів. Одночасно протікають і інші реакції, що впливають на склад утворюваного каталізату риформінгу і на технологічний процес. Так, в процесі риформінгу утвориться деяка кількість ненасичених вуглеводнів, які ускладнюють подальше виділення в чистому вигляді ароматичних вуглеводнів. Внаслідок ряду реакцій на поверхні каталізатора відбувається відкладення коксу і каталізатор деактивується. З метою зменшення закоксовування каталізатора і збільшення тривалості його міжрегенераційного пробігу, риформінг ведуть в середовищі воденьвмісткого газу під тиском.

Вихід і склад продуктів риформінгу залежать від властивостей каталізатора і вихідної сировини, а також від таких параметрів процесу, як температура, тиск, об'ємна швидкість подачі сировини, кратність циркуляції воденьвмісткого газу по відношенню до сировини.

Сировиною для риформінгу служать бензинові фракції прямої перегонки нафти з різними межами википання: для отримання бензолу - фракція 62 - 85 °С, толуолу - фракція 85 - 105 °С, ксилолів - фракція 105 - 140 або

120 - 140 °С. При риформінгу широкої фракції 62 - 140 °С отримують суміш різних ароматичних вуглеводнів.

Спочатку процес риформінгу проводився на алюмомолібденових каталізаторах, які забезпечували в основному тільки дегідрування. Вихід ароматичних вуглеводнів був дуже низьким - від 25 до 30 %. Потім перейшли до використання платинових каталізаторів на алюмооксидних носіях (з вмістом платини 0,4 - 0,65%), ці каталізатори були біфункціональними: оксид алюмінію внаслідок амфотерності сприяє реакціям ізомеризації і гідрокрекінгу, платина ж - каталізатор дегідрування. Для посилення кислотної функції алюмоплатинові каталізатори промотували добавкою фтору або хлору. Перехід на платинові каталізатори дозволив частково залучити до переробку парафіни, посиливши реакції дегідроциклізації; вихід ароматичних вуглеводнів при цьому підвищився до 35 - 40%. На вітчизняних установках набули поширення платинові каталізатори АП-56 і АП-64, які були промотовані відповідно фтором і хлором.

Використання платинових каталізаторів вимагає більш ретельної підготовки сировини, так як наявність домішок викликає швидке зниження активності і селективності каталізатора. Азотовмісні речовини сповільнювали реакції гідрокрекінгу, дегідроціклізаціі і в меншій мірі дегідрування. Вода, що міститься в сировині, вимивала з каталізатора галогени, знижуючи його кислотність, що також порушувало нормальну роботу.

Подальший прогрес процесу риформінгу пов'язаний з використанням поліфункціональних бі- і триметалічних каталізаторів, в яких поряд з платиною міститься також один або два інших метали, наприклад, олово, літій, германій, іридій, вісмут, реній і ін. Вміст платини в таких каталізаторах знижено до 0,4% і менш. Введення іншого металу замість частини платини, як правило, знижує вартість каталізатора (більш ніж на 20%).

Біметалічні каталізатори більш активні і стабільні. В їх присутності селективність дегідроциклізації парафінів підвищується до 70%, що значно збільшує вихід ароматичних вуглеводнів. Висока стабільність каталізаторів

дозволяє проводити процес при меншому тиску (0,8 - 1,5 МПа). У промисловому масштабі найбільшого поширення набули платиноренієві і платиногерманієві каталізатори. Наявність другого металу в складі каталізатора перешкоджає агломерації платини на поверхні носія і зниження її дегідруючої активності.

Застосування поліфункціональних каталізаторів вимагає ще ретельнішої підготовки сировини: такими є осушення, очищення від сірчистих сполук і ін. Також розроблено серію вітчизняних біметалевих каталізаторів риформінгу КР, що дозволяють працювати в більш жорстких температурних умовах і істотно підвищити вихід ароматичних вуглеводнів.

Іншим важливим показником, який визначає активність поліметалічних каталізаторів риформінгу, є вміст сірки в сировині, що контактує з цими каталізаторами. Зі зменшенням вмісту сірки підвищуються вихід бензину і його

октанове число, збільшується міжрегенераційний цикл. При погіршенні показників роботи блоку гідроочищення для підтримки необхідного октанового числа необхідно підвищувати температуру в реакторах риформінгу з більшою швидкістю, що обумовлює дезактивацію каталізатора.

Усі платиноренієві каталізатори риформінгу умовно поділяють на дві групи в залежності від співвідношення Pt, і Re в їх складі. Каталізатори зі збалансованим співвідношенням містять рівні масові частки платини і ренію, в каталізаторах з незбалансованим співвідношенням величина відносини Re / Pt може бути як менше, так і більше 1. У випадку використання "незбалансованих" каталізаторів з ставленням Re / Pt більше 1 їх активність вище, однак при підвищеному вмісті сірки в сировині блоку риформінгу (більше 0,5 ррм) стабільність роботи каталізатора різко падає зважаючи на високу спорідненість ренію до сірки. У той же час при збалансованому співвідношенні металів, що дорівнює 1 +/- 0,1, каталізатор риформінгу працює більш стабільно.

Все частіше використовуються установки каталітичного риформінгу з виділенням суміші ароматичних вуглеводнів з каталізата методом рідинної

екстракції. Це робить установку більш гнучкою і дає можливість отримання суміші ароматичних вуглеводнів в чистому вигляді без парафинового баласту, яка в подальшому може бути використана як компонент високооктанового бензину, а також легко перероблена на індивідуальні ароматичні вуглеводні такі як толуол, бензол, ксилоли є цінними розчинниками і сировиною для органічного синтезу.

Крім того в зв'язку з посиленням екологічних вимог на бензин, а також зі збільшенням автомобільного парку, в світі змінилися обмеження, які накладаються на якість товарного бензину. Виникла необхідність істотної зміни технології виробництва бензинів. Вимоги, що пред'являються сьогодні до високооктанових моторних палив, передбачають перехід до випуску тільки неетилованих бензинів, а також обмеження на вміст ароматичних (в особливості бензолу) і ненасичених вуглеводнів. У подібних умовах особливого значення набуває вдосконалення роботи каталітичних установок (риформінгу, ізомеризації) з визначенням оптимального компонентного складу моторних палив для досягнення необхідного рівня детонаційної стійкості при їх мінімальної собівартості. Проміжне ж виділення ароматичних вуглеводнів дає можливість отримувати високооктанові бензини зі зниженим вмістом ароматичних вуглеводнів шляхом заміни їх частини іншими не ароматичними високооктановими компонентами.

Протягом останніх років патентна література відбила прагнення поліпшити каталізатори риформінгу за рахунок переходу від біметалевих до поліметалічних каталітичних систем. Здебільшого такі системи містять, поряд з платиною, ще два елементи, з яких один належить до першої групи, а інший - до другої. Так, якщо алюмоплатіновий каталізатор промотують ренієм, то в каталізатор вводять ще один з наступних металів: мідь, срібло, кадмій, цинк, індій, рідкоземельні елементи - лантан, церій, неодим і ін.

В Україні, незважаючи на введення більше м'яких екологічних вимог до якості бензину, існує потреба у риформаті з октановим числом 95 (ДМ), а в майбутньому 98 - 100. Таке положення справ у галуз і пояснюється тим, що

більшість установок будувалося в 1960-70-і роки, і згодом вони морально й фізично застаріли [2].

Застарілі установки необхідно реконструювати (заміна способу аксіального введення сировини в реакторах на радіальний, монтаж додаткового реактора риформінгу, використання ефективного каталізатора й ін.) при невеликих витратах здатні виробляти риформат з октановим числом 95-97 (ДМ).

Таким чином, удосконалення процесу каталітичного риформінгу в Україні більшою мірою визначається модернізацією існуючих установок з періодичною регенерацією каталізатора й із пріоритетним використанням сучасних вітчизняних каталізаторів.

1.3 Теоретичні основи процесів, що протікають у реакторі риформінгу

Розглянемо будову класичної установки каталітичного риформінгу та фізико-хімічні закономірності, які визначають саме процес риформінгу низькооктанових вуглеводнів у високооктанові.

Установка каталітичного риформінгу складається з наступних систем:

- попереднього гідроочищення сировини,

- каталітичного риформінгу,

- стабілізації каталізату.

Крім того, установка включає допоміжні системи - приготування та подачі хлорорганіки і сіркохлорорганіки, регенерації молекулярних сит 4а, охолодження насосів, факельну систему, систему дренажу, блок очищення зрідженого вуглеводневого газу.

1.3.1 Попереднє гідроочищення бензину

Процес гідроочищення ґрунтується на реакції гідрогенізації, в результаті якої органічні сполуки сірки, кисню та азоту перетворюються на вуглеводні з виділенням сірководню, води і аміаку.

Зазначені органічні сполуки є отрутами поліметалевого платинового каталізатору риформінгу, тому реакції їх руйнування є основними реакціями гідроочищення.

У процесі гідроочищення одночасно з реакціями сірчистих сполук протікають численні реакції вуглеводнів. До таких реакцій відносяться: ізомеризація парафінових вуглеводнів, насичення ненасичених, гідрокрекінг.

При підвищених температурах йдуть реакції часткового дегідрування нафтенів і дегідроциклізації парафінових.

Мікродомішки металів, що містяться в сировині, в умовах гідроочищення практично повністю відкладаються на каталізаторі [13].

1.3.2 Реакція сірчаних сполук

Залежно від будови сірчистоїсполуки,меркаптани, сульфіди, дисульфіди і прості тіофени перетворюються в парафінові або ароматичні вуглеводні з виділенням сірководню[13].

1 Меркаптани

**RSH + H2 RH + H2S [13]**

2 Сульфіди:

а) ациклічні

**RSR΄ + 2H2 RH + R΄H + H2S [13]**

б) моноциклічні

**СН2 СН2**

**+ 2Н2 СН3 − СН2 −СН2 −СН3 + Н2S [13]**

**СН2 СН2**

**S**

3Дисульфіди

**R − S − S − R + 3H2 2RH + 2H2S [13]**

4Тіофени

**СН СН**

**+ 4Н2 СН3 − (СН2)2− СН3 + Н2S [3]**

**СН СН**

**S**

5 Бензотіофени

**CH СН**

**HC C CH HC C − CH2 − CH3**

**+3H2  + H2S [13]**

**HC С CH HC CH**

**CH S CH**

Встановлено, що з усіх сірчистих сполук найлегше гідруються аліфатичні (меркаптани, сульфіди і інші) і найважче тіофени.

Зі збільшенням молекулярного ваги і температури кипіння фракцій, зменшується швидкість гідрознесірення, що визначається типом сірчистих сполук [13].

Реакції кисневих і азотних сполук:

1 Фенол

**OH СН**

**HC CH HC CH**

**+H2 + H2O [13]**

**HC СH HC CH**

**CH CH**

2Піридин

**N**

**HC CH**

**+ 5H2 CH3 - (CH2)3 - СH3 + NH3[3]**

**HC СH**

**CH**

Всі описані реакції можуть відбуватися за таких умов роботи гідроочищення, передбачених проектом [13]:

Таблиця 1.1.

Робочі параметри реактору каталітичного риформінгу

|  |  |
| --- | --- |
| 1 Температура в реакторі, ° К | 730-810 |
| 2 Тиск в реакторі, МПа (кгс/см2) | 3,2–4,0(32,0 - 40,0) |
| 3 Об'ємна швидкість подачі сировини, об/об каталізатора на годину | 2,5 |
| 4 Каталізатор алюмокобальтмолібденовий і алюмонікельмолібденовий |  |
| 5 Кратність подачі воденьвмісткогогазу з урахуванням часткової циркуляції воденьвмісткого газу гідроочищення, нм3/м3 сировини | 220, не менше |
| 6 Термін служби каталізаторів, | 48 |

1.3.3Вплив основних параметрів процесу

Глибина очищення вихідної сировини від сірки, азоту та інших мікродомішокзалежить від температури процесу, кратності подачі воденьвмісткого газу, тиску і об'ємної швидкості подачі сировини [13].

1.3.4 Температура процесу

Зі збільшенням температури, інтенсивність реакцій гідрознесірення, гідрування ненасичених збільшується. Однак, при температурах вище 420 ° С, інтенсивність реакції гідрознесірення і особливо гідрування ненасичених вуглеводнів знижується. Це пов'язано зі зростанням інтенсивності реакції гідрокрекінгу. При гідрокрекінгу знижується вихід рідких продуктів, збільшується відкладення коксу на каталізаторі і скорочується тим самим, термін його служби [13].

Процес гідроочищення бензину протікає з виділенням незначної кількості тепла, яке витрачається на компенсацію теплових втрат у навколишнє середовище.

Підбір оптимальних температур гідроочищення залежить від складу сировини.При гідроочищенні бензинових фракцій оптимальними межами температур є 280 – 400 ° C [13].

1.3.5 Кратність подачі воденьвмісткого газу

Зі збільшенням кратності подачі воденьвмісткого газу, збільшується парціальний тиск водню в системі, що в свою чергу сприяє збільшенню глибини очищення бензинових фракцій і зменшення закоксовування каталізатора [13].

В даній установці на попереднє гідроочищення надходить весь надлишковий воденьмісткий газ риформінгу.

У зв'язку з тим, що продуктивність поршневого компресора перевищує кількість що утворюється в процесі риформінгу воденьвмісткого газу, частина воденьвмісткого газу гідроочищення повертається з продуктового сепаратора на прийом компресора.

Кратність подачі воденьвмісткогогазу при цьому становить 220 м3/м3 сировини.

Концентрація водню в ВСГ риформінгу може коливатися в межах від 75 до 85% об'ємних, в залежності від характеру сировини і ступеня відпрацювання каталізатора риформінгу [13].

При проведенні режиму "м'якого" риформування, можливе підвищення концентрації водню в газі гідроочищення до 90% об [13].

1.3.6 Тиск

Підвищення загального тиску в системі сприяє збільшенню глибини сіркоочищення і зростанню терміну служби каталізатора. Це пов'язано з підвищенням концентрації реагентів в одиниці об'єму (збільшення числа ефективних зіткнень реагуючих молекул).

Для даної установки технологічний тиск в реакторі складає 3,2-4,0 МПа (32,0- 40,0 кгс/см2), що при об'ємній швидкості 2,5 годину-1 забезпечує глибину гідроочищення сировини риформінгу до необхідних кількостей – 0,0001% вагових (1 ppm) і менше [13].

1.3.7 Об’ємна швидкість подачі сировини

Об'ємною швидкістю називають відношення обсягу сировини, що подається в реактори на годину, до обсягу каталізатора. Об'ємна швидкість вимірюється в м3/ м3год або годину-1.

При визначенні обсягу сировини приймається щільність, віднесена до стандартних умов, тобто d20 / 4 [13].

Зі збільшенням об'ємної швидкості зменшується час перебування сировини в реакторі, тобто час контакту сировини з каталізатором. При цьому зменшується глибина гідрознесірення сировини. У разі зменшення об'ємної швидкості (збільшення часу контакту сировини і каталізатора), збільшується глибина знесірення, але знижується продуктивність установки.

Залежно від хімічного фракційного складу сировини і необхідної глибини гідроочищення, об'ємні швидкості процесу можуть бути в межах від 1,5 до 5,0 год-1.

Для легких нафтопродуктів, більш термостійких, зменшення глибини гідроочищення при підвищених об'ємних швидкостях компенсується за рахунок підвищення температур.

Для даної установки прийнята об'ємна швидкість 2,5 годину-1[13].

1.3. 8 Активність каталізатору

Чим вище активність каталізатора, тим з більш високою об'ємною швидкістю можна проводити процес при забезпеченні заданої глибини очищення сировини.

Для визначення активності каталізатора порівнюють знесірюючу здатність еталонного зразка.Випробування ведуть на пілотній установці за спеціальною методикою.Індекс активності розраховують за формулою[13]:

**Uо= (Sо – Sк/ Sо-Sэ)· 100**

де:

|  |
| --- |
| Sо **–** вміст сірки у вихідному зразку сировини; |
| Sэ – вміст сірки в гідрогенізаті, який очищений на еталонному каталізаторі; |
| Sк – вміст сірки в гідрогенізаті, який очищений на випробовуваному каталізаторі. |

Свіжий каталізатор повинен мати індекс активності не нижче 95%. Якщо активність свіжого каталізатора не досягає максимальної величини, каталізатор активують протягом декількох годин воднем при температурі вище 300 ° С.

При цьому окис молібдену відновлюється. Молібден змінює свою валентність від вищої до каталітично більш активної нижчої. Остаточне

підвищення активності до максимуму відбувається протягом першої доби роботи на сировину, після чого окисний каталізатор переходить в більш активну сульфідну форму.

Згодом активність каталізатора спадає за рахунок відкладення коксу на поверхні каталізатора. Часткову регенерацію каталізатора можна провести гідруванням коксових відкладень при циркуляції водню і температурі 400 ° С.

Однак така регенерація не вдається, якщо коксоутворення відбулося при падіннях тиску в системі, перевищення температур вище допустимих. Тому навіть короткочасне зниження тиску в системі, перевищення температури процесу, припинення циркуляції водневмісного газу неприпустимо.

Для відновлення активності каталізатор піддається газоповітряній регенерації [13].

1.3.9 Каталітичний риформінг

Процес каталітичного риформінгу ґрунтується на реакціях дегідроциклізації парафінових вуглеводнів, дегідрування та дегідроізомеризації нафтенових, ізомеризації парафінів на поліметалічному каталізаторі під тиском водню.

В результаті зазначених реакцій в сировині (бензинової фракції) збільшується вміст ароматичних та ізопарафінових вуглеводнів.

Нижче наведені схеми деяких основних і побічних реакцій процесу[13].

1 Дегідрування нафтенових

**CH2 СН**

**H2C CH2 HC CH**

**+ 3H2[13]**

**H2C СH2 HC CH**

**CH2 CH**

2 Дегідроциклізація алканів і алкенів утворенням ароматичних вуглеводнів

**СН**

**HC C− CH2**

**CH3 − (CH2)5 − CH3 + 4H2[13]**

**HC CH**

**CH**

3 Ізомеризація п'ятичленних нафтенів з подальшим дегідруванням

**СН**

**H2C CH − CH3 HC CH**

**+ 3H2[13]**

**H2C СH2 HC CH**

**CH2 CH**

4 Ізомеризаціяалканів

**CH3 − (CH2)4 − CH3 C2H5 − CH − C2H5 [13]**

**CH3**

5 Гідрування сірчистих сполук

**CH3**

**НС С − С2Н5**

**+ 4H2 C2H5 − C − С2Н5 + Н2S [13]**

**НC СН**

**Н**

**S**

6 Гідрокрекінг

**C8H18+H2 C3H8 +C5H12[13]**

**C8H18+H2 2C4H10[13]**

Гідрокрекінгу піддаються парафінові вуглеводні і меншою мірою – нафтенові.

Реакція протікає на кислотних центрах каталізатора, однак початкова і кінцева стадії процесу - утворення олефінів та гідрування продуктів розпаду протікають на металевих ділянках каталізатора, яким властиві дегідруюча і гідруюча функції [13].

1.3.10 Гідрогеноліз

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

**С8Н18 + Н2 С7Н16 + СН4 [13]**

Гідрогеноліз протікає на металевих ділянках каталізатора. Реакції гідрокрекінгу і гідрогенолізу є небажаними з точки зору створення перешкод протіканню основних реакцій дегідрування нафтенів і дегідроциклізації парафінів. Крім того, викликаючи ускладнення циркулюючого водневмісного газу, знижує техніко-економічні показники процесу [13].

Таблиця 1.2.

Режими при яких відбувається реакція процесу каталітичного риформінгу

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Температура на вході в реактори, °С | 810, не вище |
| 2. Тиск на виході з третього реактору, МПа (кгс/см2) | 3,5 (35) |
| 3.Об’ємна швидкість, об’єм сировини/наоб’єм каталізатору в годину (година-1) | 1,5 |
| 4. Мольне співвідношення водень – сировина | 6:1 |
| 5. Кратність циркуляції водневмісного газу, нм3/м3 сировини | 1000÷1200, не менше |
| 6. Каталізатор – поліметалічний |  |

1.3.11Вплив основних умов процесу

Основні технологічні параметри процесу каталітичного риформінгу:

- температура на вході в реактори;

- тиск;

- об'ємна швидкість подачі сировини;

- кратність циркуляції водневмісного газу.

Зміною зазначених параметрів з урахуванням якості сировини, що переробляється підбирається жорсткість процесу, що забезпечує задану октанову характеристику одержуваного каталізату[13].

1.3.12 Температура процесу

Температура введення газо-сировинної суміші в реактори є основним регулюючим параметром процесу, що визначає жорсткість процесу і отримання каталізату заданої характеристики.

На всіх етапах експлуатації каталізатора температура введення в реактори повинна підтримуватися на мінімально можливому рівні, відповідному ступеня активності каталізатора, що визначає тривалість міжрегенераційного циклу.

Підвищення температури на одну операцію не повинно бути вище 2 °С. Перед зменшенням завантаження сировиною температура введення знижується, після підвищення завантаження сировиною температура також повинна бути підвищена. Найбільш чутливі до температури реакції дегідроциклізації парафінів і гідрокрекінгу [13].

При нормальній швидкості підйому температури в реакторах щільність циркулюючого водневмісного газу зростає плавно і є критерієм активності каталізатора при інших рівних умовах його експлуатації.

Розподіл температур введення газо-сировинної суміші в реактори (по вхідної, вихідної або рівномірно) передбачено проектом і має підбиратися c урахуванням забезпечення рівномірної обробки каталізатора і в залежності від якості сировини, що переробляється.

Температурний перепад по реакторах першого, другого і третього ступенів визначається груповим складом сировини, селективністю каталізатора і може зменшуватися в міру відпрацювання каталізатора і розвитку реакції гідрокрекінгу [13].

Проектний перепад за ступенями риформування складає:

|  |  |
| --- | --- |
| Iступінь | мінус 70 |
| IIступінь | мінус 40 |
| IIIступінь | мінус 15 |

Зазначені перепади не включають різниці температур введення при висхідному розподілі їх від першої сходинки до останньої [13].

1.3.13 Кратність циркуляції воденьвмісткого газу

Кратність циркуляції воденьвмісткого газу визначає концентрація водню в ньому, а отже, і мольне відношення «водень: сировина» в системі. Цей параметр є визначальним інтенсивності коксоутворення, тривалості міжрегенераційного циклу і терміну служби каталізатора [13].

При зменшенні мольного співвідношення «водень: сировина» коксовідкладення на каталізаторі збільшуються, що призводить до скорочення терміну служби каталізатора.

Для даної установки проектом передбачено мольне відношення 6: 1, що в перерахунку на кратність циркуляції воденьвмісткого газу становить 1000 ÷ 1200 м3/м3 сировини в залежності від концентрації водню в циркулюючому газі [13].

Мольне відношення (М) пов'язане з кратністю циркуляції водневмісного газу (w, нм3/м3 сировини)

**М = 4,46/10-4 (wCн2m/r),**

де:

Cн2 −концентрація водню, % об’ємних;

m−середня молекулярна маса сировини;

r−густина сировини, кг/м3.

Середня молекулярна маса сировини визначається за формулою:

**m = 60+0,3t50 + 0,001t250,**

де:

t50− температура відгону 50 % об’ємних сировинизаДСТУ 2177-82[13].

Мінімально допустима кратність, що відповідає закладеному в проект мольному відношенню, повинна витримуватися на всіх етапах експлуатації установки.

1.3.14 Тиск

Проектом даної установки передбачається різке зниження тиску в системі каталітичного риформінгу до 1,2 – 1,5 МПа (12,0 – 15,0 кгс / см2) в останньому реакторі в порівнянні з експлуатованими установками.

При зниженні тиску посилюються реакції ароматизації (дегідрування нафтенів і дегідроциклізації парафінів) при одночасному збільшенні коксоутворення. Використання високо-стабільного поліметалічного каталізатора дозволяє звести коксоутворення до мінімуму.

Тиск на вході в реактор I-го ступеня визначається гідравлічним опором системи між ним і реактором III-го ступеня і може підвищуватися в міру дезактивації каталізатора, зростання коксовідкладень і щільності циркулюючого водневмісного газу. Однак коливання тиску повинні бути мінімальними, а тиск на всіх етапах експлуатації каталізатора має підтримуватися на мінімально можливому рівні, оскільки при підвищенні тиску посилюється реакція гідрокрекінгу і придушуються реакції ароматизації [13].

1.3.15 Об’ємна швидкість подачі сировини

Об'ємна швидкість подачі сировини на каталізатор визначає глибину перетворення сировини і отримання каталізату заданої октанової характеристики. При збільшенні об'ємної швидкості вище проектної, збільшується вихід каталізату, а ступінь його ароматизації зменшується.

Досягнення необхідного ступеня ароматизації можливо в цьому випадку підвищенням температури реакції, що в кінцевому підсумку призведе до скорочення міжрегенераційного циклу. Зменшення об'ємної швидкості нижче проектної сприяє також посиленню реакцій гідрокрекінгу і коксоутворення.

При зменшенні об'ємної швидкості, температура реакції повинна знижуватися з метою придушення реакцій гідрокрекінгу. Об'ємна швидкість подачі сировини за проектом становить 1,5 год-1[3].

2 Характеристика сировини, напівфабрикатів, готової продукції

Джерело постачання сировини – Західносибірська нафта.

Труопровід – Західна Сибір – Лисичанськ.

Постачання пропілену йде із Російської Федерації (РФ).

Споживачі основної продукції – Схід України і південь Російської Федерації ( Ростовська область, Краснодарський край).

Таблиця 2.1.

Характеристика вихідної сировини, матеріалів, реагентів, каталізаторів, напівфабрикатів і продукції, що виготовляється

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Найменування вихідної сировини, матеріалів, реагентів,полу-фабрикатів, продукції що виготовляється.** | **Міждержавний,**  **національний або галузевий стандарт,**  **технічні умови**  **або методика** | **Показники якості, обов’язкові для перевірки**  **(Найменування і одиниця виміру)** | **Норма (допустимі межі) за нормативними документами** | **Область використання** |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
| **а) вихідна сировина [13]** | | | | |
| 1 Сировина на гідроочищення прямогонна бензинова фракція 80 – 180оС | Технологічний регламент установки ЭЛОУ-АВТ-8 №2 | 1 Густина при 20оС,кг/м3 | Не нормується | Подається на блок гідроочищення для отримання гідроочищеної бензинової фракції |
| 2 Фракційний склад, оС |  |
| - температура початку кипіння | 80, не нижче |
| - температура кінця кипіння | 180, не вище |
| 3 Октанове число за моторним методом | Не нормується |
| 4 Масова частина води | Не нормується |
| 5 Масова концентраціяорганічно зв’язаного хлору, мкг/г | Не нормується |
| 6 Сумарний вміст вугдеводнів, % масс. |  |
| - масова доля парафінових вугдеводнів | Не нормується |
| - масова доля ізопарафінових вуглеводнів | Не нормується |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
|  |  | - масова доля нафтенових вуглеводнів | Не нормується |  |
| в т. ч. МЦП + ЦГ |  |
| - масова доля ароматичних вуглеводнів | Не нормується |
| в т.ч. масова доля бензолу, % |  |
| Сумарний вміст, % масс. |  |
| - вуглеводнів С5 | Не нормується |
| - вуглеводнів С6 | Не нормується |
| - вуглеводнів С7 | Не нормується |
| 7 Масова доля сірки, % | 0,05, не більше |
| 2 Водневмісний газ гідроочищення | Технологічний регламент установки ЛЧ-35-11/1000 №2 | 1 Об’ємна доля водню, % | 75,0, не менше | Подається на блок гідроочищення для отримання гідроочищеної бензинової фракції |
|  | 2Об’ємна доля вуглеводнів, % | Не нормується | Подається на блок гідроочищення для отримання гідроочищеної бензинової фракції |
| 3Об’ємна доля сірководню, % | 0,2, не більше |
| 4Об’ємна доля азоту і кисню, % | Не нормується |
| 5 Густина за н.у., кг/м3 | Не нормується |
| 3 Водневмісний циркуляційний газ риформінгу | Технологічний регламент установки ЛЧ-35-11/1000 №2 | 1Об’ємна доля водню,  % | 75,0, не менше | Подається на блок гідроочищення для отримання гідроочищеної бензинової фракції, а надлишок направляється в загальнозаводську мережу ВВГ. |
| 2Об’ємна доля вуглеводнів, % | Не нормується |
| 3Об’ємна доля сірководню, % | 0,0001, не більше |
| 4Об’ємна доля азоту і кисню, % | Не нормується |
| 5 Густина за н.у., кг/м3 | Не нормується |
| 6 Вміст вологи  (температура точки роси) | Не нормується |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
| **б) матеріали, реагенти [13]** | | | | |
| 1 Тетрахлоретилен | ТУ 6-01-956-86 | Масова доля хлорорганічних домішок, % | Відповідність сертифікату якості | Використовується в якості промотора для підтримки активності каталізатора |
| Зовнішній вигляд |
| 2 Диметилдисульфід | За специфікацією | Зовнішній вигляд | Відповідність сертифікату якості | Використовується для придушення активності каталізатора після регенерації |
| 3 Моноетаноламін | ТУ 6-09-2447-86, ТУ 6-02-915-84, згідно зі специфікацією | 1 Масова доля моноетаноламіну, % | 99,0 (95,0), не менше | Використовується для очищення скрапленого газу від сірководню |
| 4 Етиленгліколь | ГОСТ 19710-83 | Приймається за сертифікатом якості | Відповідність сертифікату якості | Використовується для прокачування приладів КВП в зимових умовах |
| 5 Кальцинована сода | ГОСТ 5100-85 | Na2CO3, % об. | 99,4, не менше | Використовується для очищення газів регенерації від оксидів сірки |
| NaCl, % об. | 0,2, не більше |
| Fe2O3, % об. | 0,003, не більше |
| Na2SO4, % об. | 0,04, не більше |
| Насипна густина, г/см3 | 1,1, не менше |
| 6 Розчин соди каустичної (NaOH) | ГОСТ 2263-79 | Масова доля гідроксиду натрію, % | 15 – 20 | Застосовується для очищення зрідженого газу (з АВТ) від меркаптанової сірки. |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
| 7 Тринатрійфосфат | ГОСТ 201-76 | P2O5, % об. | 18,5 | Застосовується для зменшення жорсткості води котла |
| pH 1%-вого водного розчину | 11,5 – 12,5 |
| 8 Азот технічний | ДСТУ ГОСТ 9293:2009 | 1Об’ємна доля азоту, % | 99,964 – 99,600 | Використовується для  продувки устаткування, систем, трубопроводів |
| 2Об’ємна доля O2, аргону % | 0,4, не більше |
| 3Об’ємна доля СО2, % | Відсутність |
| 9 Повітря КВП | ГОСТ 17433-80 | Точка роси, оС | мінус 40 | Використовується для КВП |
| 10 Водяна параіз сіті заводу | Інструкція з безпечної експлуатації пароперетворюючої установки  котлотурбінногоцеху ТЭЦ | Показники якості не контролюються |  | Застосовується для пропарювання обладнання, для пожежогасіння і в технології при пуску установки |
| 11 Масло Кп-8с | ТУ 13932946.011-96 | 1В’язкість кінематична при 40оС, мм/с | 41,4–50,6 | Мастило турбокомпресора  **ТК-101** |
| 2 Зольність, % масс | 0,005, не більше |
| 3 Масова доля механічних домішок, % | Відсутнє |
| 4 Масова доля води, % | Відсутнє |
|  | 5 Температура спалаху, визначена у відкритому тиглі, оС | 200, не нижче |
|  | 6 Кислотне число мг КОН на 1 г масла | 0,05, не більше |
| 12 Масло И-50А | ГОСТ 20799-88 | 1В’язкість кінематична при 40оС, мм/с | 90 – 110 | Мастило поршневого компресора**ПК-101/1,2** |
| 2 Зольність, % масс | 0,005,не більше |
| 3 Масова доля механічних домішок, % | Відсутнє |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
|  |  | 4 Масова доля води, % | Відсутнє |  |
| 5 Температура спалаху, визначена у відкритому тиглі, оС | 225, не нижче |
| 6 Кислотне число мг КОН на 1 г масла | 0,05, не більше |
| **в) каталізатори [13]** | | | | |
| 1 Каталізатор  блокугідроочищення ТНК-2000 (модифікований ГО-70) | ТУ 2177-002-44912618-00 | Приймається за паспортом заводу-виробника | | Використовується в якості каталізатора гідроочищення (реактор  **Р-101)** |
| 1 Масова доля компонентів каталізатора, % |  |
| триоксиду молібдену (MoO3) | 15,0 – 18,0 |
| оксиду кобальту (CoO) | 4,0 – 5,0 |
| 2 Масова доля домішок, % |  |
| оксиду натрію (Na2O) | 0,08, не більше |
| оксиду заліза (Fe2O3) | 0,08, не більше |
| 3 Насипна густина каталізатору, г/см3 | 0,67 – 0,81 |
| 2 Каталізатор блоку гідроочищення ГО-70 | ТУ 38.1011111-96 | Приймається за паспортом заводу-виробника | | Використовується в якості каталізатора гідроочищення (реактор **Р-101)** |
| 1 Масова доля компонентів каталізатора, % |  |
| триоксида молібдену(MoO3) | 12,0 – 15,0 |
| оксиду кобальту (CoO) | 4,0 – 5,0 |
| 2 Масова доля домішок, % |  |
| оксиду натрію (Na2O) | 0,08, не більше |
| оксидузаліза (Fe2O3) | 0,08, не більше |
| 3 Насипна густина каталізатору, г/см3 | 0,67 – 0,85 |
| 3 Каталізатор блоку гідроочищення АКМ | ТУ 38.101194-96 | Приймається за паспортом заводу-виробника | | Використовується в якості каталізатора гідроочищення (реактор  **Р-101)** |
| 1 Масова доля компонентів каталізатора, % |  |
| триоксиду молібдену (MoO3) | 12,0 |
| оксиду кобальту (CoO) | 4,0 |
| 2 Масова доля домішок, % |  |
| оксиду натрію (Na2O) | 0,08, не більше |
| оксидузаліза (Fe2O3) | 0,10, не більше |
| 3 Насипна густина каталізатору, г/см3 | 0,64 – 0,74 |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
| 4 Каталізатор блоку гідроочищення ТНК-2100 | ТУ 2177-006-44912618-00 | Приймається за паспортом заводу-виробника | | Використовується в якості каталізатора гідроочищення (реактор  **Р-101)** |
| 1 Масова доля компонентів каталізатора, %  триоксиду молібдену(MoO3)  оксиду нікеля (NiO)  2 Масова доля домішок, %  оксиду натрію (Na2O)  3 Насипна густина ката-лізатору, прожареного при (550±10) оС, г/см3 |  |
| 3,0 – 5,0  1,0 – 2,0  0,06, не більше  0,45 – 0,55 |
| 5 Каталізатор  риформінгу поліметалічний ПР-71 | ТУ 2177-016-44912618-2004 | Приймається за паспортом заводу-виробника | | Застосовується в реакторі  **Р-102,**  **Р-103,**  **Р-104** блоку риформінгу |
| 1 Масова доля ком- понентів каталізатору у перерахунку на прожарений при (850±10) оС, % |  |
| платини | 0,25±0,02 |
| ренію | 0,30±0,02 |
| цирконію | 0,3±0,1 |
| оксиду натрію | 0,02, не більше |
| заліза | 0,02, не більше |
| хлора | 1,0±0,3 |
| 2 Насипна густина каталізатору, прожареного при (550±10) оС, г/см3 | 0,69 |
| 6 Каталізатор  Риформінгу поліметалічний ПР-51/04 | ТУ 2177-008-635339913-94 | Приймається за паспортом заводу-виробника | | Застосовується в реакторі  **Р-102,**  **Р-103,**  **Р-104** блоку риформінгу |
| 1 Масова доля компо-нентів каталізатору у перерахунку на прожарений при (850±10) оС, %  платини  ренію  цирконію  оксиду натрію  заліза  хлора  2 Насипна густина каталізатору, прожареного при (550±10) оС, г/см3 | 0,25±0,02  0,30±0,02  0,3±0,1  0,02, не більше  0,02, не більше  1,0±0,3  0,69 |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | | **2** | **3** | **4** | **5** |
| 7 Молекулярні сита 4а | | Згідно зі специфікацією | 1 Зовнішній вигляд  2 Насипна густина, г/мл | Відповідність сертифікату якості | Для осушення від вологи циркулюч  ого газу блоку риформінгу |
| **г) готова продукція [13]** | | | | | |
| 1 Каталізат стабільний | Технологічний регламент установки ЛЧ-35-11/1000 №2 | | 1 Густина при 20оС, кг/м3  2 Фракційний склад, оС,  (для всіх марок)  - температура початку кипіння  - температура кінця кипіння  3 Детонаційна стійкість:  - октанове число за дослідницьким методом  А-92  А-95  А-98  - октанове число за моторним методом  А-92  А-95  А-98  4 Тиск насиченої пари, кПа  5 Сумарний вміст вуглеводнів, % мас.  - масова доля парафінових вуглеводнів  - масова доля ізопарафінових вуглеводнів  - масова доля нафтенових вуглеводнів,  в т. ч. МЦП + ЦГ  - масова доля ароматичних вуглеводнів,  в т. ч. масова доля бензолу  Сумарний вміст, % мас.  - вуглеводнів С5 | 789, не більше  30, не нижче  215, не вище  92,0, не менше  95,0, не менше  98,0, не менше  82,5, не менше  85,0, не менше  88,0, не менше  Не нормується  Не нормується  Не нормується  Не нормується  Не нормується  Не нормується | Використовується в якості компонента автобензину |

Продовження табл. 2.1

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **1** | **2** | **3** | **4** | **5** |
|  |  | - вуглеводнів С6  - вуглеводнів С7  6 Органічно зв’язаний хлор, мкг/г  7 Масова доля води, %  8 Сумарний вміст ароматичних вуглеводнів, % мас.  9 Масова доля бензолу, % | Не нормується  Не нормується  Не нормується  Не нормується  Не нормується  Не нормується |  |
| 2 Нестабільна головка | Технологічний регламент установки ЛЧ-35-11/1000 №2 | 1 Густина при 20оС, кг/м3  2 Масова доля компонентів, %  - сума С1, С2  - сума С3, С4  - сума С5 | Не нормується  2,0, не більше  Не нормується  2,0, не більше | Компонент побутового газу зрідженого |
| 3 Газ стабілізації із  **Е-102** | ТР ЛЧ-35-11/1000 | 1 Густина при н.у., кг/м3  2 Компонентний склад:  - об’ємна доля водню, %  - об’ємна доля вуглеводнів, %  - об’ємна доля сірководню, % | Не нормується  Не нормується  Не нормується  Відсутнє | Направляється в систему паливного газу установки, а надлишок в заводську мережу паливного газу. |
| 4 Зріджений газ із ємності**Е-102а** | ТР ЛЧ-35-11/1000 | 1 Масова доля сірководню і меркаптанової сірки, %  в тому числісірководню, % мас. | 0,013, не більше  0,003, не більше | Компонент побутового газу |

3 Опис технологічної схеми

3.1 Опис технологічної схеми стадії каталітичного риформінгу суміщений з блоком гідроочистки

Блок гідроочищення

Сировина - суміш прямогонних бензинових фракцій 100-185оC з резервуарів промпарку Е-1, Е-2 c температурою 5 - 45 °C і тиском 0,01 -0,07 МПа, пройшовши фільтри для очищення від механічних домішок, надходить на всмоктування насосів Н-101/1,2,3 і подається на змішання з циркуляційним водневмісним газом блоку гідроочищення [13].

Циркуляційний ВСГ по з сепаратора гідроочищення С-101, прийнявши частину водневмісного газу з блоку риформінгу, надходить в сепаратор на прийомі компресора С-108, потім на прийом поршневого компресора ПК-101/1,2.

Далі ВСГ, пройшовши сепаратор на нагнітанні компресора С-109, надходить у вузол змішування з сировиною[13].

Суміш сировини і водневмісного газу - газо-сировинна суміш проходить по міжтрубному просторі теплообмінників Т-101/1 ÷ 4, де нагрівається до температури 310оС зворотним потоком, що йде з реактора Р-101 - газо-продуктовою сумішшю. Потім газо-сировинна суміш надходить в 4-х потокову трубчасту піч гідроочищення П-101 для нагріву до температури 280-400оС і далі потрапляє в реактор Р-101, де на алюмонікельмолібденовому і алюмокобальтмолібденовому каталізаторах відбуваються реакції гідрогенізації.

Газо-продуктова суміш гідроочищення надходить в трубний простір теплообмінників Т-101/1 ÷ 4, нагріваючи газо-сировинну суміш, потім охолоджується в апаратах повітряного охолодження Х-101 до температури 55оС і водяному холодильнику Х-105 до температури 45оС, потім надходитьв сепаратор гідроочищення С-101 на сепарацію, де циркуляційний ВСГ відділяється від нестабільного гідрогенізату [13].

Водневмісний газ з сепаратора С-101 розділяється на 2 потоку - надлишок ВСГ виводиться з установки, а циркуляційний ВСГ з сепаратора С-101 повертається на прийом компресора ПК-101 / 1,2 для регулювання тиску на прийомі компресора і сталості потоку в систему гідроочищення.

Нестабільний гідрогенізат із сепаратора С-101 після нагрівання в теплообміннику гідрогенізату Т-102 до температури 250оС зустрічним потоком стабільного гідрогенізатувідпарної колони К-101 і подається в колону К-101, для виділення з нестабільного гідрогенізату розчинених газів і вологи.

З верхньої частини відпарної колони К-101 виводиться вуглеводневий газ відпарки з парами зрошення і вологи.

Після охолодження в повітряному конденсатор-холодильнику ХК-101 і водяному конденсатор-холодильнику ХК-102 суміш розділяється на вуглеводневий газ і зрошення в ємності зрошення Е-101.

УВГ з ємності Е-101, об'єднавшись з УВГ, що йде з ємності Е-102, надходить в трубопровід паливного газу, для використання в якості палива на печах установки, надлишок УВГ виводиться з установки.

З ємності Е-101 зрошення насосами Н-103 / 1,2 подається на 25 тарілку відпарної колони К-101.

Для колони К-101 підбирається температурний режим, що виключає утворення надлишку зрошення і забезпечує мінімальний вміст вологи в гідрогенізаті [13].

Необхідна для відпарки кількість тепла вводиться у відпарну колону К-101 циркуляцією стабільного гідрогенізату через трубчасту піч П-102 насосом Н-102 / 1,2.

Стабільний гідрогенізат з низу колони К-101 з температурою 210-260оС насосами Н-102 / 1,2 подається в трубчасту піч П-102, пройшовши в якій конвекційні і радіантні 4-х потокові змійовики і нагрівшись до 240-280оС, надходить вниз відпарної колони для підтримки її теплового балансу.

Стабільний гідрогенізат з низу колони К-101 після теплообміну в теплообміннику Т-102 з нестабільним гідрогенізатом по трубопроводу подається на блок риформінгу[13].

Блок каталітичного риформінгу

Стабільний гідрогенізат з низу колони К-101 після охолодження в теплообміннику Т-102 через фільтри Ф-101, Ф-102 або крім фільтрів надходить на прийом насоса Н-104 / 1,2 і подається в систему риформінгу на змішання з циркуляційним ВСГ від компресора ТК-101[13].

Газо-сировинна суміш риформінгу проходить двома паралельними потоками теплообмінники Т-103 / 2,1 і Т-103 / 4,3, де нагрівається зустрічним потоком газо-продуктової суміші з реактора Р-104.

Вийшовши з теплообмінника, газо-сировинна суміш надходить в конвекційну камеру печі П-103 з температурою 375-450оС.

Нагрівання газо-сировинної суміші першого ступеня риформінгу здійснюється в конвекційної камері і одній радіантній П-103 / І, що складається з двох послідовно з'єднаних екранів, звідки газо-сировинна суміш риформінгу надходить в реактор Р-102, де на поліметалічних каталізаторі протікають реакції риформування.

Далі газо-продуктова суміш надходить на 2-у сходинку нагріву печі П1-103 / ΙΙ, де нагрівається в двох радіантних камерах ΙΙа і ΙΙб, з'єднаних послідовно і мають кожна по два паралельно працюючих трубних екрану.

Далі газо-продуктова суміш надходить в реактор Р-103.

Після реактора Р-103 газо-продуктова суміш надходить і нагрівається в третього ступеня нагріву печі П1-103 / III, що складається з однієї радіантної камери з двома паралельно працюючими екранами.

Далі газо-продуктова суміш надходить в реактор Р-104.

Після виходу з реактора Р-104, газо-продуктова суміш проходить двома паралельними потоками теплообмінники Т-103 / 1,2 і Т-103 / 3,4, нагріваючи газо-сировинну суміш риформінгу, потім охолоджується в апаратах повітряного охолодження Х-102, в водяних холодильниках Х-106/1,2 і надходить на сепарацію в сепаратор С-102 [13].

У сепараторі С-102 відбувається сепарація газо-продуктової суміші на ВСГ і нестабільний каталізат.

ВСГ риформінгу направляється на осушку молекулярними ситами 4а в адсорбер К-103, К-104.

Надмірна кількість ВСГ з прийому ТК-101 надходить після охолодження в повітряному холодильнику ХВ-110/1,2, водяному холодильнику Х-113 по трубопроводу в сепаратор С-108 на прийом компресора ПК-101 / 1,2.

Осушений циркуляційний газ по трубопроводу (л. 140) надходить в сепаратор С-107 на прийомі компресора ТК-101 і далі повертається в систему циркуляції риформінгу.

Нестабільний каталізат з сепаратора С-102 насосом Н-112 / 1,2 подається в блок стабілізації.Після нагріву в теплообмінниках Т-104, нестабільний каталізат надходить в стабілізаційну колону К-102. У колоні К-102 відбувається стабілізація каталізату. З верхньої частини стабілізаційної колони виводиться газ стабілізації, а також пари «нестабільної» головки і зрошення.

Після охолодження і часткової конденсації в апараті повітряного охолодження ХК-103 і водяному холодильнику-конденсаторі ХК-104 суміш надходить в ємність зрошення Е-102.

Газ стабілізації з ємності зрошення Е-102 по трубопроводу виводиться в паливну мережу установки.

Рідка фаза з ємності Е-102 по трубопроводу повертається в колону К-102 насосом Н-105 / 1,2 в якості зрошення.

Необхідна для стабілізації кількість тепла вводиться в колону циркуляцією стабільного каталізату через трубчасту піч П-104 насосом Н-106/1,2 [13].

Стабільний каталізата, пройшовши 4-потоковий конвекційний і радіантні змійовики печі і нагрівшись до 275оС, надходить в низ стабілізаційної колони К-102.

Стабільний дебутанізованийкаталізат з нижньої частини стабілізаційної колони К-102 після теплообміну в Т-104 з нестабільним каталізатом охолоджується в апаратах повітряного охолодження Х-103 і водяному холодильнику Х-104 і виводиться з установки на ТСБ [13].

3.2 Норми технологічного режиму

Таблиця 3.1

Норми технологічного режиму й контроль виробництва

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Найменування стадії, вузла, апарату | Найменування параметра й одиниця виміру | Одиниці виміру | Границі припустимих значень параметрів |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1.  Блок гідроочищення  Цикл реакції  Теплообмінник гідроочищення Т2 | 1.1. Температура сировини - прямогонної бензинової фракції 62-180°C , | 0С | 5÷45 |
| 1.2. Тиск сировини на установку | МПа | 0,01÷0,07 |
| 1.3. Витрата сировини на змішання з ВСГ | м3/ год. | 140-175 |
| 1.4. Температура газо-сировинної суміші на вході | 0С | 150, не више |
| 1.5. Температура газо-сировинної суміші на виході | 0С | 310, не више |
| 1.6. Температура газо-продуктової суміші на вході в трубний простір теплообмінника | 0С | 400, не више |
| 1.7. Температура газо-продуктова суміші на виході із трубного простору теплообмінника | 0С | 150, не више |

Продовження табл. 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 2. Блок гідроочищення  Цикл реакції Трубчаста піч П2 | 2.1. Температура газо-сировинної суміші на вході | 0С | 200÷300 |
| 2.2. Відхилення температура газо-сировинної суміші на виході з печі по окремих потоках | 0С | 20, не више |
| 2.3. Температура на загальному трубопроводі на виході з печі | 0С | 260÷400 |
| 2.4. Тиску паливного газу перед пальниками печей | МПа | 0,2 не меньше |
| 2.5. Температура димових газів на виході з печі | 0С | 500 |
| 2.6. Температура димових газів у радиантной камері | 0С | 850 |
| 2.7. Перепад тиску в газоході | мм.рт.ст | 2–4 |
| 3. Блок гідроочищення  Цикл реакції  Реактор гідроочищення РГ1 | 3.1.Температура в зоні реакції | °С | 400, не више |
| 3.2. Тиск газо-продуктової суміші в реакторі | МПа | 3,6÷4,0 |
| 3.3.Перепад тиску в реакторі | МПа | 0,4 |
| 3.4. Температура газо-продуктової суміші на виході з реактора | °С | 400, не више |

Продовження табл. 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 4. Блок гідроочищення  Цикл реакції Отпарна колона К1 | 4.1. Температура верху | °С | 135, не више |
| 4.2. Тиск верху | МПа | 1,28 |
| 4.3. Температура на 1 тарілці | °С | 255, не више |
| 4.4. Температура на 3 тарілці | °С | 260,не више |
| 5. Блок гідроочищення  Цикл реакції  Повітряний конденсатор-холодильник **Х**1 | 5.1.Температура в на виході | °С | 80, не више |
| 6. Блок риформінга  Цикл реакції  Теплообмінник риформинга Т3 | 6.1. Температура газосировинної суміші на вході | °С | 150, не више |
| 6.1. Температура газосировинної суміші на виході | °С | 440, не више |
| 7. Блок риформінга  Цикл реакції  Трубчаста піч П3 | 7.1. Температура газо-сировинної суміші на вході в конвекційну камеру печі | °С | 375-450 |
| 7.2. Температура димових газів на вході в конвекційну камеру печі | °С  °С | 800, не више |
| 7.3. Температура димових газів на виході з конвекційної камери печі | °С | 530, не више |
| 7.4. Розрідження в печі | мм. вод. ст. | 2-4 |
| 7.5. Температура газо-сировинної суміші на виході з конвекційної камери печі | °С | 430-480 |

Продовження табл. 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  | 7.6. Температура димових газів у радиантной камері печі | °С | 890, не више |
| 7.7. Температура поверхні труб кожного змійовика | °С | 530, не више |
| 7.8. Температура кожного 7-го змійовика | °С | 530, не више |
| 7.9. Температура газо-сировинної суміші на виході з 1-го екрана радиантной камери | °С | 505, не више |
| 7.10. Перепад температур між входом і виходом з першого колектора | °С | 30, не више |
| 7.11. Перепад темпера- тур між виходом з першого колектора й виходом з печі | °С | 25, не више |
| 8. Блок риформінга  Цикл реакції.  Реактор риформінга Р1 | 8.1. Температура газо-сировинної суміші на вході в реактор | °С | 530, не више |
| 8.2. Температура газо-сировинної суміші в реакторі | °С | 530, не више |
| 8.3. Перепад тиску в реакторі | МПа | 0,1 |
| 9. Блок риформінга  Цикл реакції.  Реактор риформінга  Р2 | 9.1. Температура газо-сировинної суміші на вході в реактор | °С | 530, не више |
| 9.2. Температура газо-сировинної суміші в реакторі | °С | 530, не више |
| 9.3. Перепад тиску в реакторі | МПа | 0,15 |

Продовження табл. 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10. Блок риформінга  Цикл реакції.  Реактор риформінга Р3 | 10.1. Температура газо-сировинної суміші на вході в реактор | °С | 530, не више |
| 10.2. Температура газо-сировинної суміші в реакторі | °С | 530, не више |
| 10.3. Перепад тиску в реакторі | МПа | 0,2 |
| 11. Блок риформінга  Цикл реакції Теплообмінник риформінга Т3 | Температура газо-продуктової суміші на виході з теплообмінників | °С | 170, не више |
| 12. Блок риформінга  Цикл реакції Повітряний холодильник риформінга Х4 | Температура газо-продуктової суміші на виході з повітряного холодильника | °С | 55, не више |
| 13. Блок риформінга  Цикл реакції Сепаратор риформінга С2 | 13.1. Тиск у сепараторі | МПа | 1,05÷1,28 |
| 13.2. Рівень нестабільного каталізату в сепараторі | %, шкали | 20÷85 |
| 13.3. Витрата нестабіль- ного каталізату в теплообмінник | м3/год. | 100÷160 |
| 14. Блок риформінга  Цикл реакції Трубчаста піч П4 | 14.1. Витрата циркулюючого стабільного каталізату в піч | м3/ год. | 250÷320 |
| 14.2. Температура циркулюючого стабільного каталізату на вході в піч | °С | 240, не више |
| 14.3. Температура димових газів на перевалі | °С | 850, не више |

Продовження табл. 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
|  | 14.4. Температура димових газів на виході з печі | °С | 440, не выше |
| 14.5. Розрідження димових газів під зводом радиантной камери | мм. вод. ст. | 2-4 |
| 14.6. Зміст у димових газах кисню | % об. | 0,5÷6,0 |
| 14.7. Зміст у димових газах окису вуглецю | % об. | 0,5, не більше |
| 14.8. Відхилення температури стабільного каталізату на виході з печі по окремих потоках | °С | 20, не више |
| 14.9. Температура циркулюючого стабільного каталізату на виході з печі | °С | 275, не више |
| 14.10. Перепад температур по вимірах на вході й виході з печі | °С | 35, не више |
| 15. Блок риформінга  Цикл реакції.  Адсорбер К3 | 15.1. Температура в адсорбері | °С | 380, не више |
| 15.2. Рівень бензину в адсорбері | % шкали | 50, не більше |
| 16. Блок риформінга  Цикл реакції.  Адсорбер К4 | 16.1. Температура в адсорбері | °С | 50, не више |
| 16.1. Тиск в адсорбері | МПа | 3.0 не више |

Продовження табл. 3.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 17. Блок риформінга  Цикл реакції Стабілізаційна колона К2 | 17.1. Тиск у колоні | МПа | 1,28, не більше |
| 17.2. Температура верхнього продукту на виході зі стабілізаційної колони | °С | 80, не више |
| 17.3. Температура на 4-й тарілці | °С | 275, не више |
| 17.4. Температура низу колони | °С | 240, не више |
| 17.5. Рівень стабільного каталізату в стабілізаційній колоні | %, шкали | 20 ÷ 85 |