

## **Задание с 27.04 по 30.04**

- 1 Изучить практическую работу;
- 2 заполнить таблицу 1;
- 3 Ответить на вопросы по тексту (можно использовать мой конспект).

### **Практическое занятие № 28**

#### **Измерение и регулировка параметров процесса каталитического риформинга**

**Цель занятия:** ознакомление с технологической установкой каталитического риформинга, параметрами процесса.

#### **Пояснения**

Одним из процессов, позволяющим улучшить качество бензинов, является каталитический риформинг, широко распространенный в современной нефтепереработке. В настоящее время работают в основном установки каталитического риформинга на платиновом катализаторе, так называемый платформинг.

Назначение процесса — Установка каталитического риформинга предназначена для производства высокооктанового компонента автомобильного бензина.

Сырьем установки является прямогонные бензиновые фракции с установок АВТ-9,11 и бензин гидроочистки фракции 80-180°C. Нет смысла подвергать риформингу бензин у которого температура кипения ниже 60°C, т.к он не содержит (циклоалканов и алканов) которые могут превращаться в ароматические у-в. Содержание нафтеновых углеводородов в сырье должно быть не менее 70%.

Продуктами является компонент автомобильного бензина (катализат стабильный) Ок.ч 83-93.

Важным продуктом также является ВСГ с содержанием водорода не менее 70% и углеводородных газов 20% часть которого откачивается на гидроочистку.

Сера, содержащаяся в сырье, вызывает отравление (дезактивацию) катализатора, поэтому платформингу обычно предшествует гидроочистка сырья. Минимальная степень дезактивации катализатора достигается при использовании сырья, содержащего 0,01 % (масс.) серы.

На гидроочистке используется Алюмокобальт(никель)молибденовый катализатор, обладающий гидрирующими свойствами, каталитическим ядом для которого является влага.

Катализаторами риформинга являются небольшие кристаллы платины или платиновых сплавов с рением или оловом, нанесенные на пористый промотированный оксид алюминия. Эти катализаторы считаются

бифункциональными, поскольку активную роль играют как металлический, так и оксидный компоненты. Металлические центры отвечают за реакции дегидрирования, а оксидные за реакции циклизации. НА УСТАНОВКЕ ИСПОЛЬЗУЮТ КАТАЛИЗАТОР РБ-35-ЮКА В КОТОРОМ СОДЕРЖИТСЯ 0,25 ПЛАТИНЫ И 0,4 ОЛОВА. Обработка алюоплатинового катализатора газообразными хлорорганическими соединениями, это делается для повышения активности катализатора.

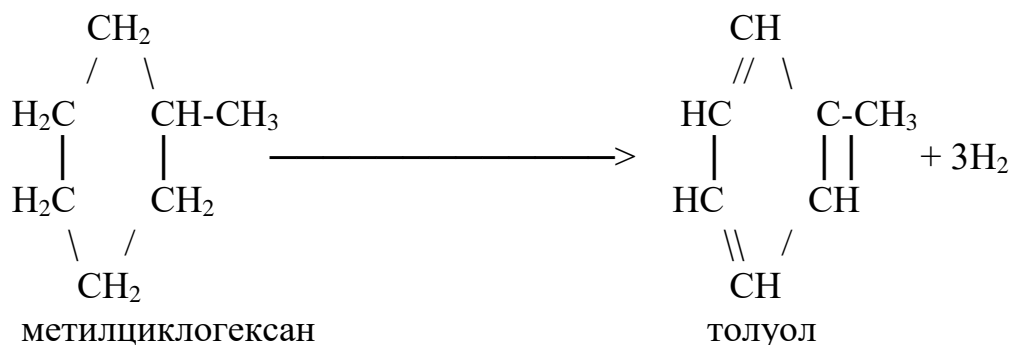
В процессе используется алюмо-платиновый катализатор чувствительный к каталитическим ядам (Смолы, сернистые соединения, непредельные углеводороды, азотистые соединения и кислородосодержащие и влага)

, поэтому проводят предварительную гидроочистку после которой содержание микропримесей в сырье составляют: хлор - 2 ppm, азота и серы – 0,5 ppm и влаги – 10 ppm.

Температура на блоке гидроочистки составляет 360. На блоке риформинга 530, при повышении температуры увеличиваются реакции дегидрирования, гидрокрекинга и уплотнения. Вследствие чего увеличивается содержание ароматики и повышается октановое число, но уменьшится выход бензина и увеличивается закоксованность катализатора.

Давление: 20-40 атм. Оно создается ВСГ, кратность циркуляции которого составляет 900 объемов к 1 объему сырья. Благодаря этому срок службы катализатора составляет 18 месяцев без регенерации, но при этом подавляются реакции дегидрирования и увеличиваются реакции гидрокрекинга.

Основной реакцией процесса каталитического риформинга является реакция дегидрирования нафтеновых у/в, в результате этой реакции образуется водород, который используется в процессе для снижения коксообразования на катализаторе.



Эта реакция эндотермическая, поэтому для ее поддержания необходим постоянный подвод тепла. Температура процесса лежит в пределах 470-525°C. Понижение температуры ведет к увеличению выхода бензина, уменьшения выхода газа и коксообразования, но одновременно к понижению количества ароматических углеводородов (понижению ок.ч). Объемная скорость составляет 1-2ч<sup>-1</sup>. Её понижение приводит к уменьшению выхода бензина, но увеличению ок.ч. Его увеличение приводит к газо- и коксообразованию. В

процессе используется полиметаллический катализатор марки РБ-35ЮКА (цилиндрической формы). Он представляет собой сбалансированную композиция платины и рения а также промоторов равномерно распределённых по поверхности носителя- активного оксида алюминия. Он является бифункциональным так как оксид алюминия обладает крекирующим свойством, а платина и рений гидрирующим свойством. Его особенностью является высокая активность (70%) и высокая селективность (избирательность) Каталитическими ядами являются тяжелые металлы, влага, CO<sub>2</sub>, азотистые и сернистые соединения.

Технологическая схема установки риформинга со стационарным слоем катализа приведена на рисунке 1.

### **Технологическая схема**

Установка состоит из трех основных блоков:

- блок предварительной гидроочистки сырья;
- блок каталитического риформинга;
- блок стабилизации катализата.

Сырье насосом 12 под давлением (4,7 МПа) подается на смешение с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородсодержащим газом риформинга. Эта газосырьевая смесь подогревается в отдельной секции печи 16 (до 425°С) и поступает в реактор гидроочистки 15. В реакторе на алюмо-кобальтмолибденовом катализаторе разрушаются присутствующие в сырье соединения серы, которые удаляются затем в виде сероводорода. Одновременно происходит очистка сырья от соединений азота и кислорода.

Из реактора 15 парогазовая смесь выходит снизу, охлаждается в кипятильнике 10 и холодильнике 14 и с температурой 35°С поступает в газосепаратор 8. Здесь смесь разделяется на жидкий гидрогенизат и циркуляционный газ. Газ поступает в абсорбер 2 снизу на очистку от сероводорода с помощью раствора моноэтаноламина (МЭА), затем компрессором 11 сжимается до давления 4,7—5,0 МПа и возвращается в систему гидроочистки. Избыток циркуляционного газа сжимается компрессором 1 до давления 6 МПа и выводится с установки.

Гидрогенизат из сепаратора 8 охлаждается в теплообменнике 9 и поступает в отпарную колонну 7. С верха колонны выводятся сероводород, углеводородные газы и водяные пары, которые после конденсации и охлаждения в аппарате 6 направляются в сепаратор 4. С низа сепаратора 4 конденсат забирается насосом 5 и возвращается в колонну 7. Головной продукт (сероводород и углеводородные газы) из сепаратора поступает в колонну 3, где он очищается от сероводорода с помощью раствора МЭА. С верха колонны 3 пары направляются во фракционирующий абсорбер 27.

Гидрогенизат выводится из колонны 7 снизу и после кипятильника 10 и теплообменника 9 направляется насосом 13 в блок платформинга, предварительно смешиваясь с циркулирующим водородсодержащим газом.

Газопродуктовая смесь подогревается вначале в теплообменнике 20, затем в соответствующей секции печи /бис температурой 500 —520°С поступает в реактор 19. Последующий ход смеси — реакторы 18 и 17, причем перед каждым из реакторов она подогревается в змеевиках печи 16. Наконец, из последнего реактора 17 газопродуктовая смесь направляется в теплообменник 20 и холодильник 21, где охлаждается до 30°С, и поступает в сепаратор от катализатора.

Циркуляционный газ под давлением 5 МПа компрессором 24 возвращается в систему платформинга, а избыток его — в систему гидроочистки.

Нестабильный катализат из сепаратора 22 поступает в сепаратор низкого давления 23 (давление 1,9 МПа). Выделившийся из катализата углеводородный газ выходит с верха сепаратора и смешивается с углеводородным газом гидроочистки перед входом во фракционирующий абсорбер 27. В этот же абсорбер насосом 25 подается и жидкая фаза из сепаратора 23. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). В абсорбере 27 при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165°С и вверху 40°С отделяется сухой газ.

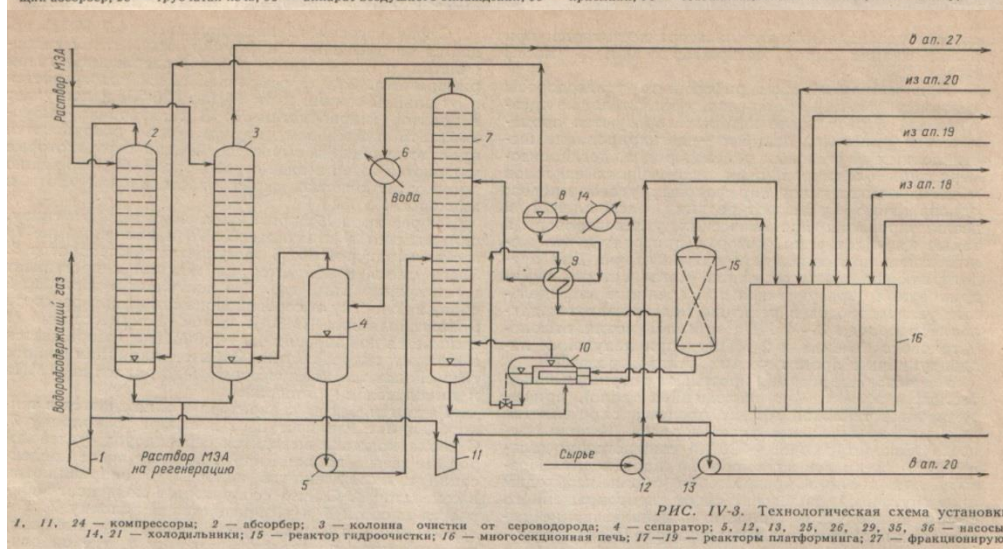
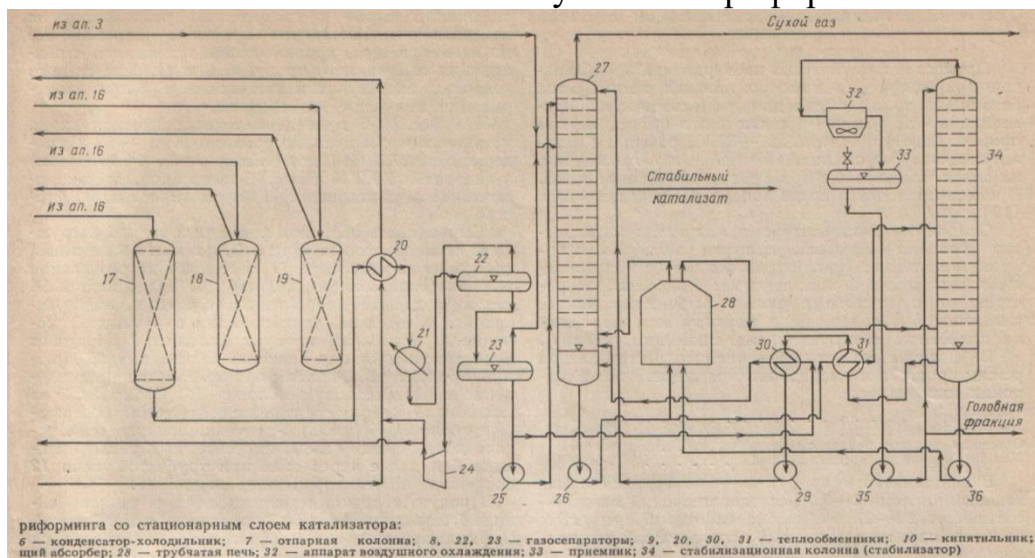
Нестабильный катализат насосом 26 прокачивается через теплообменник 31 и подается в колонну 34, где и происходит его стабилизация. Часть продукта для поддержания температуры низа в аппаратах 27 и 34 циркулирует через соответствующие секции печи 28. Головная фракция стабилизации после охлаждения и конденсации в аппарате 32 поступает в приемник 33, откуда насосом 35 частично возвращается в колонну на орошение, а избыток выводится с установки.

Стабильный бензин с низа колонны 34 после охлаждения в теплообменниках 31 и 30 насосом 29 подается во фракционирующий абсорбер 27; избыток его выводится с установки.

Таблица 1

Режим работы установки	Рабочие параметры
Температура, °С	
Давление, МПа	
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> сырья	

Рис. 1. Технологическая схема установки риформинга со стационарным слоем катализатора



катализатора:

1, 11, 24 — компрессоры, 2 — абсорбер, 3 — колонна очистки от сероводорода, 4 — сепаратор, 5, 12, 13, 25, 26, 29, 35, 36 — насосы, 6 — конденсатор-холодильник, 7 — отпарная колонна, 8, 22, 23 — газосепараторы, 9, 20, 30, 31 — теплообменники, 10 — кипятильник, 14, 21 — холодильники, 15 — реактор гидроочистки, 16 — многосекционная печь, 17-19 — реакторы платформинга, 27 — фракционирующий абсорбер, 28 — трубчатая печь, 32 — аппарат воздушного охлаждения, 33 — приёмник, 34 — стабилизационная колонна (стабилизатор).

### Техника безопасности.

Для безопасной работы на установке каталитического риформинга л-35-11/300 необходимо учитывать следующие особенности технологии процесса: высокая температура, высокое содержание водорода и ароматики, запыленность воздуха катализаторной пылью, сложность аппаратного оформления, наличие токов высокого напряжения, обслуживание высокорасположенной арматуры, открытое пламя в печи, высокое давление, статическое электричество.

ВСГ вызывает удушье.

Сероводород – вызывает паралич нервных клеток.

Ароматические – оказывают влияние на центральную нервную систему.

Предельно допустимые концентрации газов:

Водород – 300 мг/м<sup>3</sup>

Сероводород – 10 мг/м<sup>3</sup>

Бензол – 5 мг/м<sup>3</sup>

Ксилол – 50 мг/м<sup>3</sup>

Толуол – 50 мг/м<sup>3</sup>

Поэтому для защиты от вредных веществ на организм человека необходимо использовать средства индивидуальной защиты. Для защиты кожного покрова необходимо применять специальную одежду с водоотталкивающей пропиткой, для защиты рук необходимо применять рукавицы или перчатки. Для защиты ног предназначена специальная обувь – кожаные ботинки. Для защиты органов дыхания служат противогазы, в случае значительной загазованности необходимо применять шланговые противогазы ГШ-1 или ПШ 2-57.

### **Пожаробезопасность на установке.**

На установке присутствуют взрывоопасные вещества такие как водород, сероводород, бензол и бензин

Поэтому важным условием для безопасной эксплуатации установки является точное соблюдение норм ведения технологического процесса. Главным образом соблюдение температурного режима и обеспечение герметичности оборудования.

Способы тушения: охлаждение – водой, углекислотными огнетушителями, разбавление – водяным паром, тонко распыленной струей воды, изоляция - воздушно – химической пеной.

К первичным средствам пожаротушения относятся огнетушители порошковые ОЦ-Ю, ящик с песком, кошма, асбестовые одеяла, лопаты и совки, носилки. В насосных стоят лафетные стволы и оповещатели.

### **Борьба с коррозией**

При эксплуатации установок каталитического риформинга очень важно защищать аппаратуру и оборудование от коррозии.

Коррозию на установке риформинга вызывают:

- 1) Водород который вызывает обезуглероживание стали
- 2) Минеральные соли в основном хлориды. При нагреве соли разлагаются и образуется хлористый водород, который в присутствии влаги обладает высокой коррозионной активностью.
- 3) Серосодержащие соединения, при переработке сернистых бензинов, выделяется большое количество коррозионноактивных веществ – сероводорода и меркоптана.
- 4) Хлороорганические соединения разрушаются при нагреве в печах установок риформинга с образованием хлористого водорода.

Наиболее интенсивно процессы коррозии протекают в конденсаторах, холодильниках, верхней части ректификационных колонн, печных трубах.

## **Для эффективной борьбы с коррозией на установках риформинга применяют следующие меры:**

- 1) Бензин подвергается гидроочистке.
- 2) Вводятся нейтрализующие вещества и ингибиторы коррозии.
- 3) Оборудование изготавливается из коррозионностойких материалов. Чтобы увеличить срок службы оборудования, на наиболее опасных его участках используют стойкие против коррозии стали X5M 0X13, латунь, сплав никеля и меди, называемой монель – металлом. Некоторые виды аппаратуры изготавливают из двухслойного проката: внутренняя поверхность подверженная действию вредных соединений, делается из легированных металлов, а наружная – из углеродистой стали. Введение нейтрализующих добавок снижают коррозию на 70-80%. Более эффективное уменьшение коррозии достигается применением специальных веществ –ингибиторов коррозии типа ИКБ. Ингибиторы коррозии представляют собой органические соединения, которые образуют на поверхности металла тонкую защитную пленку.

### **Работа в аудитории**

1. Нарисовать реакторный блок установки каталитического риформинга, подписать наименование технологических потоков (задание 1).
2. Заполнить таблицу 1 (задание 2).
3. Определить факторы, влияющие на выход и качество получаемых продуктов.
4. Почему установка каталитического риформинга работает на лёгком сырье ?
5. Какие реакции являются желательными, а какие нежелательными в процессе каталитического риформинга ?
6. Применение продуктов процесса.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое октановое число, температура вспышки?
2. Опасности на установке
3. Напишите формулы химизма зашлакачивания.
4. Дайте характеристику катализатора.
5. Устройство и принцип действия реакторов
6. Напишите свойства ВСГ .
7. Каково должно быть количество нафтеновых.
8. Что такое полиметаллический катализатор?
9. Как регенерирует катализатор?
10. Почему реакция эндотермическая?
11. На установке риформинга образуется ВСГ, куда он идет?

12. Опасности на установке.
13. Что является каталитическими ядами для кат риформинга.
14. Катализатор – **РБ-35-ЮКА** из каких частей состоит и за что отвечает?
15. Что такое полиметаллический катализатор (кроме платины добавляют: медь, олово, цирконий)
16. Что такое сульфидирование и для чего оно нужно?
17. Что вызывает коррозию и защита от нее.