

*Презентация выпускной квалификационной  
работы на тему:*

«Проект установки каталитического  
риформинга мощностью 1200 тыс. тонн»

*Выполнил: студент группы 2561  
направления подготовки  
«Химическая технология»*

Старикова Светлана Михайловна

*Дипломный руководитель:*

*Фроловский М.Ю.*

*Рязань, СТУ - 2017 г*

Одними из наиболее распространенных процессов нефтепереработки являются процессы каталитического риформирования, с помощью которых можно получать высококачественные автомобильные топлива и ароматические углеводороды – бензол, толуол, ксилолы.

Назначение этого процесса – получение высокоароматизированных бензиновых дистиллятов, которые используются в качестве высокооктанового компонента (более 80 единиц) или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов. Кроме того, важное значение имеет побочный продукт процесса – водородсодержащий газ, который широко используют в процессах гидроочистки нефтяных дистиллятов.

В целом годовой экономический эффект от укрупнения установки составляет 1,2 млн. долларов США. В данной работе предлагается проект установки каталитического риформинга мощностью 1,2 млн. т/год по сырью, то есть на 200 тыс. тонн больше мощности базовой установки. Ряд изменений произведены и в технологическом процессе.

Основными изменениями, внесенными в технологический процесс являются: использование в первом реакторе катализатора со сбалансированным соотношением Re и Pt (0,89-1,12), а в остальных реакторах катализатора с несбалансированным соотношением Re и Pt (0,47-0,64): проведение процесса

Сырьем для риформинга служат бензиновые фракции прямой перегонки нефти с различными пределами выкипания: для получения бензола – фракция 62 – 85°С, толуола – фракция 85 – 105°С, ксилолов – фракция 105 – 140 или 120 – 140°С. При риформинге широкой фракции 62 – 140°С получают смесь различных ароматических углеводородов.

Первоначально процесс риформинга проводился на алюмомолибденовых катализаторах, которые обеспечивали в основном только дегидрирование. Выход ароматических углеводородов был очень низким – от 25 до 30%. Затем перешли к использованию платиновых катализаторов на алюмооксидных носителях (с содержанием платины 0,4 – 0,65%), эти катализаторы были бифункциональными: оксид алюминия вследствие амфотерности способствует реакциям изомеризации и гидрокрекинга, платина же – катализатор дегидрирования.

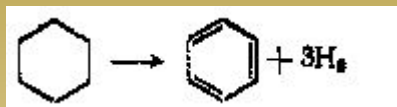
Дальнейший прогресс процесса риформинга связан с использованием полифункциональных би и триметаллических катализаторов.

Биметаллические катализаторы более активны и стабильны. В их присутствии селективность дегидроциклизации парафинов повышается до 70%, что значительно увеличивает выход ароматических углеводородов. Высокая стабильность катализаторов позволяет проводить процесс при меньшем давлении (0,8 – 1,5 МПа). В промышленном масштабе наибольшее распространение получили платинорениевые и платиногерманиевые катализаторы. Наличие второго металла в составе катализатора препятствует агломерации платины на поверхности носителя и снижению ее дегидрирующей активности.

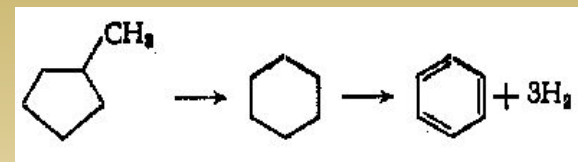
# Основы химических процессов каталитического риформинга

Основой процесса служат три типа реакций. Наиболее важны перечисленные ниже реакции:

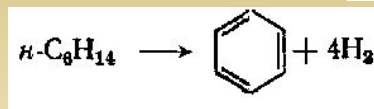
Дегидрирование шестичленных нафтенов:



Дегидроизомеризация пятичленных нафтенов:

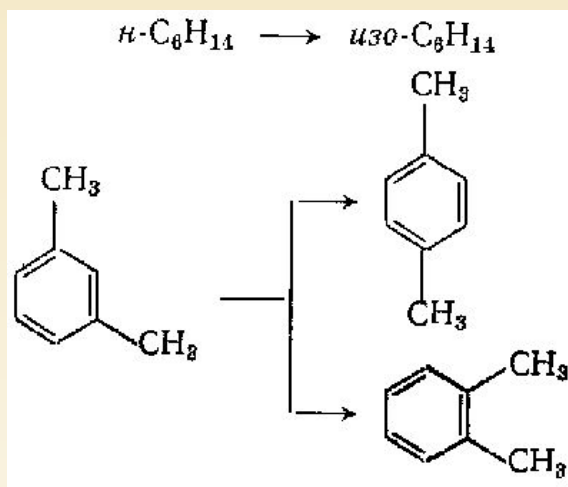


Ароматизация (дегидроциклизация) парафинов:



## Изомеризация углеводородов

- другой тип реакций, характерных для ароматизации нефти. Наряду с изомеризацией пятичленных и шестичленных нафтенов, изомеризации подвергаются как парафины, так и ароматические углеводороды:



## Катализаторы

### риформинга

Полиметаллические катализаторы обладают следующими преимуществами:

- высокий выход катализата;
- повышенная термостабильность;
- высокая селективность;
- продолжительный срок службы.

В данном дипломном проекте рассматривается использование в первом по ходу сырья реакторе платинорениевого катализатора со сбалансированным соотношением Re и Pt (0,89 – 1,12), содержащий 0,34 – 0,38 массовых долей Pt и 0,34 – 0,38 массовых долей Re, нанесенные на хлорированный оксид алюминия, в остальные два реактора загружают платинорениевый катализатор с несбалансированным соотношением Re и Pt (0,47 – 0,64), содержащий 0,34 – 0,38 массовых долей Pt и 0,18 – 0,22 массовых долей Re, нанесенные на хлорированный оксид алюминия.

# Влияние параметров процесса на сам процесс и его результат

## Влияние температуры на состав катализата

Показатели	Температура в реакторе, °С				
	470	480	490	500	510
Образование аренов, % (масс.)	34,5	38,3	42,4	45,2	47,4
в том числе из нафтеновых	22,9	24,2	24,9	25,2	25,2
из парафиновых	11,6	14,1	17,5	20,1	22,2
Степень превращения парафинов $C_{7+}$ , % (масс.)	54,4	68	83,4	92	95,3
Глубина ароматизации парафинов $C_{7+}$ , % (масс.)	24,4	29,9	37,1	42,6	47

## Влияние давления на состав катализата

Показатели	2,5 МПа		1,5 МПа	
	500	510	500	510
Образование аренов % (масс.)	41	43,1	45,2	47,4
в том числе из нафтеновых	24,9	25,1	25,2	25,2
из парафиновых	16,1	18,1	20	22,2
Степень превращения парафинов $C_{7+}$ , % (масс.)	88	93,5	92	95,3
Глубина ароматизации парафиновых $C_{7+}$ , % (масс.)	34,1	38,3	42,6	47,7

## Сырье и продукты процесса

### Содержание фракций в сырье и их характеристика

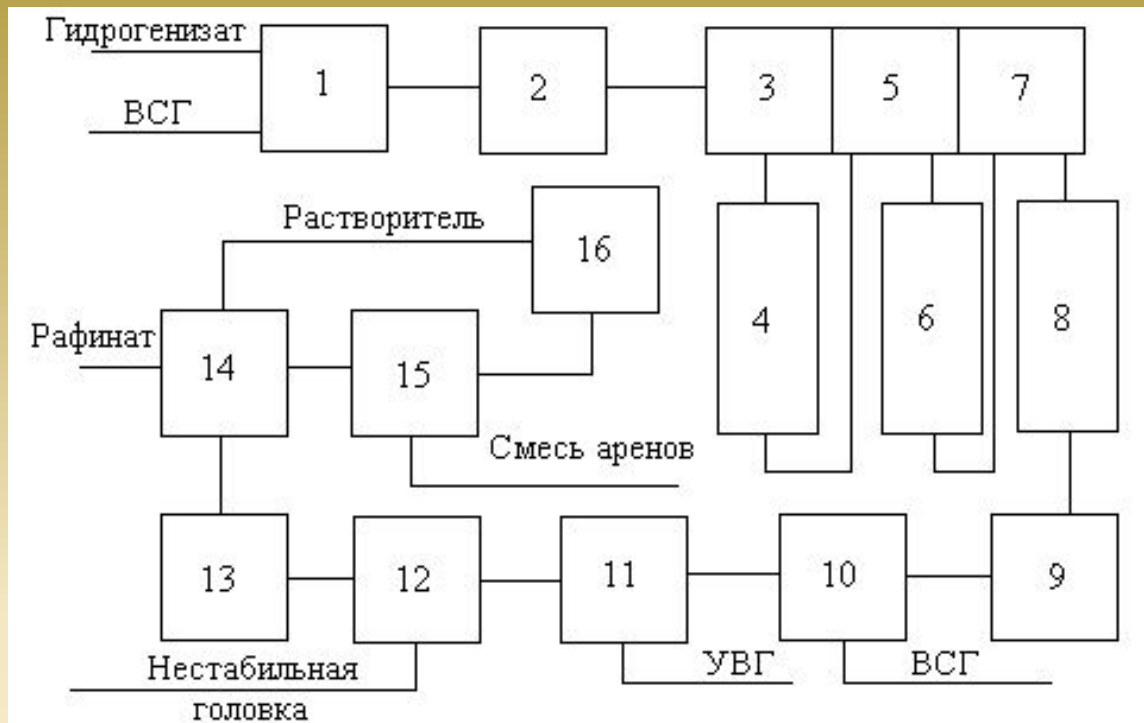
Показатели	Фракции				
	до 85	85-105	105-120	120-140	140-180
Содержание в сырье, % (масс.)	7,1	22	14,6	25,6	30,7
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	696	722	735	751	751
Фракционный состав,					
н.к.	49	92	111	125	145
10 % (об.)	54	94	112	126	148
50 % (об.)	67,5	95	113	128	150
90 % (об.)	74,5	97	116	131	159
к.к.	83	104	120	137	180
Средняя молекулярная масса	85	98	107	113	125
Углеводородный состав, % (масс.):					
ароматические	7,8	8,7	12,5	15,8	13,6
нафтеновые	29,3	32,8	29	30,5	25,3
парафиновые	62,9	58,5	58,5	53,7	61,1
Октановое число (ММ)	69,2	51	-	44,2	27

## Характеристики полученного катализата

Показатели	Фракции				
	до 85	85-105	105-120	120-140	140-180
<b>Выход риформата % (масс.)</b>	<b>78,2</b>	<b>79,7</b>	<b>81,7</b>	<b>86</b>	<b>85,1</b>
<b>Выход водорода % (масс.)</b>	<b>1,2</b>	<b>2,3</b>	<b>2,7</b>	<b>2,4</b>	<b>2,4</b>
<b>Плотность риформата, кг/м<sup>3</sup></b>	<b>728</b>	<b>786</b>	<b>807</b>	<b>811</b>	<b>806</b>
<b>Фракционный состав, °С:</b>					
<b>н.к.</b>	<b>46</b>	<b>72</b>	<b>58</b>	<b>68</b>	<b>76</b>
<b>10 % (об.)</b>	<b>56</b>	<b>83</b>	<b>94</b>	<b>109</b>	<b>101</b>
<b>50 % (об.)</b>	<b>67</b>	<b>102</b>	<b>125</b>	<b>138</b>	<b>155</b>
<b>90 % (об.)</b>	<b>95</b>	<b>122</b>	<b>139</b>	<b>150</b>	<b>175</b>
<b>к.к.</b>	<b>120</b>	<b>144</b>	<b>159</b>	<b>173</b>	<b>197</b>
<b>Углеводородный состав, % (масс.):</b>					
<b>ароматические</b>	<b>49,6</b>	<b>68,2</b>	<b>79,8</b>	<b>81,6</b>	<b>79,2</b>
<b>непредельные</b>	<b>1,2</b>	<b>0,8</b>	<b>0,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,6</b>
<b>парафиновые</b>	<b>49,2</b>	<b>31</b>	<b>19,4</b>	<b>17,7</b>	<b>20,2</b>
<b>Октановое число (ИМ)</b>	<b>84</b>	<b>96,8</b>	<b>99,5</b>	<b>100,5</b>	<b>101,8</b>
<b>Октановое число (ММ)</b>	<b>81</b>	<b>85,8</b>	<b>88</b>	<b>89,2</b>	<b>90,9</b>



## Блок-схема основных процессов каталитического риформинга



На базовом производстве используется катализатор одинакового состава во всех трех реакторах, хотя условия и химизм протекающих реакций в последовательно расположенных реакторах отличаются.

Комбинирование нескольких катализаторов производится путем загрузки их в разные реакторы блока риформинга.

- Использование в первом реакторе катализатора со сбалансированным соотношением Re и Pt (0,89-1,12), а в остальных реакторах катализатора с несбалансированным соотношением Re и Pt (0,47-0,64) повышает выход стабильного катализата до 84 % масс., а также делает его более устойчивым к отравлению соединениями серы.
- Другим важным усовершенствованием процесса, является проведение экстракции ароматических углеводородов из катализата, что дает возможность сделать установку более гибкой.

## Количество и состав

Компоненты	сырья Мольная доля	Количество сырья кмоль/ч
Ароматические	0,127	125,06
Нафтеновые	0,382	376,15
Парафиновые	0,491	483,48
сумма	1,000	984,69

### Данные по составу циркулирующего водородсодержащего газа

Циркуляцию ВСГ поддерживают в интервале 900-1850 м<sup>3</sup> при нормальных условиях на 1 м<sup>3</sup> сырья. Примем кратность циркуляции газа по данным производства равной 1400 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. Содержание водорода в ВСГ достигает 70 – 91 об.%.

Компоненты	Молекулярная масса	Содержание в сырье мол.доли	Произведение мол. Массы на содерж. сырья	Количество сырья, кмоль/ч
Водород	2	0,76	1,52	6982,51
Метан	16	0,09	1,44	826,88
Этан	30	0,08	2,4	735
Пропан	44	0,05	2,2	459,38
Бутан	58	0,01	0,58	91,88
Пентан	72	0,01	0,72	91,88
Сумма	-	1,00	8,86	9187,51

## Данные расчета по определению состава смеси сырья и водорода

Компоненты	Количество сырья	Содержание сырья в мол. долях	Парциальное давление
Ароматические	125,06	0,0123	$35,67 \cdot 10^3$
Нафтеновые	376,15	0,037	$107,3 \cdot 10^3$
Парафиновые	483,48	0,048	$139,2 \cdot 10^3$
Водород	6982,51	0,686	$1989,4 \cdot 10^3$
Общие парафиновые	2205	0,217	$629,3 \cdot 10^3$
Сумма	10172,2	1,000	$2900 \cdot 10^3$

## Распределение катализатора между реакторами

Номер реактора	Количество катализатора	
	Объем катализатора	Масса катализатора
1	7	4060
2	14	8120
3	28	16240
Сумма	49	28420

Риформинг бензиновых фракций осуществляют в блоке из трех последовательно соединенных реакторов. Катализатор между реакторами распределяют в отношении 1:2:4. Общее количество катализатора первоначально распределим между тремя реакторами в указанном отношении представленных в таблице 8.

# Расчет процессов, происходящих в основном реакторе

## Материальный баланс

### реакций

Количество компонентов вступивших в реакцию, кмоль/ч	Количество продуктов реакции, кмоль/ч
$483,48 C_n H_{2n}$	$483,48 C_n H_{2n-6} + 483,48 \cdot 3H_2$
$1,452 C_n H_{2n+2}$	$1,452 C_n H_{2n} + 7H_2$
$14,42 C_n H_{2n} + 40,9n/3H_2$	$14,42n/15(C_4H_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$
$18,71 C_n H_{2n+2} + 18,71(n-3)/3H_2$	$18,71n/15(C_4H_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + C_5H_{12})$

## Материальный баланс

Компоненты	Компонентов		Средняя м.м.	Количество кг/ч
	Количество кмоль/ч	Содержание мол.долях		
Приход				
$C_n H_{2n-6}$	125,06	0,0123	101,8	12731,1
$C_n H_{2n}$	376,15	0,037	107,8	40549
$C_n H_{2n+2}$	483,48	0,0475	109,8	53086,1
$H_2$	6982,51	0,686		
$C_n H_{2n+2}$	2205,02	0,217	8,86	81401,52
Сумма	10172,22	1,000	-	187767,72
Расход				
$C_n H_{2n-6}$	281,82	0,0243	138,2	30947
$C_n H_{2n}$	206,42	0,0178	144,2	27765,8
$C_n H_{2n+2}$	463,32	0,04	146,2	57737,4
$H_2$	8368,079	0,72		
$C_n H_{2n+2}$	2290,02	0,197	8,244	70865,37
Сумма	11609,659	1,0000	-	187315,57

# Тепловой баланс основного

реактора	Температура, К	Количество кг/ч	Энтальпия кДж/кг	Количества тепла, кВт
<b>Приход:</b>				
$Q_1$	$T_{вх} = 800$	187767,72	2060,7	$107,48 \cdot 10^3$
Сумма:				
<b>Расход:</b>				
$Q_2$	-	107133,75	867,65	$25,82 \cdot 10^3$
$Q_3$	$T_{вых}$		-	$126,3 \cdot 10^3$
$Q_4$	Принимается		-	$1,075 \cdot 10^3$
Сумма:				

## Состав газа покидающего реактор

Компоненты	Молекулярная масса $M_i$	Кол-во кмоль/ч, $n_i$	Содерж. мол.доли	$M_{ш} \cdot y'_i$	Содерж. масс. доли
Водород	2,00	8368,08	0,72	1,44	0,09
Метан	16,00	843,88	0,07	1,16	0,07
Этан	30,00	752,00	0,06	1,94	0,12
Пропан	44,00	476,38	0,04	1,81	0,11
Бутан	58,00	108,88	0,01	0,54	0,03
Пентан	72,00	108,88	0,01	0,68	0,04
$C_nH_{2n-6}$	102,00	281,82	0,02	2,48	0,15
$C_nH_{2n}$	108,00	206,42	0,02	1,92	0,12
$C_nH_{2n+2}$	110,00	463,32	0,04	4,39	0,27
Сумма	-	11609,66	1,00	16,36	1,00

## Технико-экономические показатели установки риформинга

Наименование	Расход на ед. прод. т	Расход на год, т	Цена, руб.	Сумма затрат тыс.руб.
Сырье:				
стабильный гидрогенизат	1	300000	25840	7752000
Вспомогат. материалы:				
катализатор RG-482	0,0000179	5,37	852690	4578,9453
Итого:				7756578,945

## Смета цеховых расходов

Наименование	Расход на ед. прод. т	Расход на год, т	Цена, руб.	Сумма затрат тыс.руб.
Сырье:				
стабильный гидрогенизат	1	300000	25840	7752000
Вспомогат. материалы:				
катализатор RG-482	0,0000179	5,37	852690	4578,9453
Итого:				7756578,945

# Плановая себестоимость продукции с учетом усовершенствований процесса

Статьи затрат	Ед. изм.	Затраты на год		Затраты на ед. прод		
		кол-во	сумма тыс. руб.	кол-во	цена	сумма руб.
1. Сырье и вспомогательные материалы:						
стабильный гидрогенизат	т	340602	8801155,68	1	25840	25840
катализатор RG-482	т	3,84	3274,32	0,000011	852690	9,37
Итого по статье:			8804430,01			25850,91
2. Энергетические затраты:						
электроэнергия	кВт/ч	5100000	45900	17	9	153
пар	Гкал	8100	9720	0,027	1200	32,4
воздух	Нм3	4020000	42853,2	13,4	10,66	142,84
вода оборотная	м3	20520	34,884	0,06	1,7	0,11
вода техническая	м3	10,5	0,11655	0,01	11,1	0,01
инертный газ	Нм3	159	2,50902	0,00053	15,78	0,01
топливо (газ)	т	19290	184315,95	0,0643	9555	614,38
Итого по статье:			282826,65			942,75
3. Заработная плата основных рабочих	руб.		21550,47			71,83
4. Отчисления	руб.		4525,5987			15,08
5. Цеховые расходы	руб.		27153,3			90,51
6. Расходы по содержанию и экспл. оборудования	руб.		85800			286
Итого по всем статьям:			9226286,04			27257,10

риформинга, производительностью 1200 тыс. тонн в год.

Технологическая схема проанализирована с точки зрения контроля и автоматизации.

Выполнены расчеты материального и теплового баланса установки каталитического риформинга, конструктивный расчет трубчатой печи.

Выполнен расчет реакторного блока установки каталитического риформинга над неподвижным алюмоплатиновым катализатором. Производительность реакционного блока по сырью равна 2571,21 т/сут, давление в каждом реакторе -  $2,94 \cdot 10^6$  Па; количество обогащенного циркулирующего газа на выходе из третьего реактора - 120600 кг/ч; количество углеводородов, покидающих третий реактор - 118900 кг/ч; площадь сетки: для первого реактора 2,2 м<sup>2</sup>, для второго реактора - 6,3 м<sup>2</sup>; для третьего реактора - 16,5 м<sup>2</sup>; высота слоя катализатора: для первого реактора - 1,8 м, для второго реактора - 6,25 м, для третьего реактора - 4,68 м; полная высота первого реактора - 7,45 м, второго реактора - 13,1 м, третьего - 13,878 м.

Выполнен расчет вертикальной цилиндрической трубчатой печи. Часовой расход топлива - 75 кг/час, внутренний диаметр печи - 1188 мм, количество труб змеевика - 11.

Был произведен выбор основного и вспомогательного оборудования установки. Выбор основан на проведенных расчетах.

В экономической части дипломного проекта выполнены расчеты производственной мощности, затрат на сырье и вспомогательных материалов, фонда заработной платы обслуживающего персонала, величины амортизационных отчислений, затрат на текущий ремонт и содержание основных фондов, сметы цеховых расходов, плановой себестоимости продукции.

В результате усовершенствования катализатора и усовершенствования распределение его по реакторам возрастает производительность установки на 12 % и увеличивается срок службы катализатора с 5 до 7 лет. Затраты катализатора сокращаются на 2/7 части и составляют 3,84 т.

В результате себестоимость единицы продукции составит 27257.1 руб. за тонну, а суммарные затраты на год возрастут за счет повышения производительности и составят 9226286.038 тыс.